



BERGISCHE  
UNIVERSITÄT  
WUPPERTAL



## **Korrelationen struktureller und elektronischer Eigenschaften in Kesterit-Dünnschichten, -Nanokristallen und -Solarzellen**

Dem Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der  
Bergischen Universität Wuppertal  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften

eingereichte Dissertation

von Dipl.-Phys. Justus Just  
aus Wuppertal

1. Gutachter: Prof. Dr. Ronald Frahm
2. Gutachter: Dr. Thomas Unold

Wuppertal, den 19.08.2015

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20170413-102655-0

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20170413-102655-0>]

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	1
<b>1 Dünnschichtsolarzellen auf Kesterit-Basis</b>	5
1.1 Solarzellen als photoelektrische Energiewandler . . . . .	5
1.1.1 p-n-Homo- und Heterohalbleiterübergang . . . . .	8
1.1.2 Aufbau und Funktion von Dünnschichtsolarzellen . . . . .	11
1.1.3 Verlustmechanismen in Solarzellen . . . . .	13
1.2 Elektronische und strukturelle Materialanalytik . . . . .	16
1.2.1 Solarzellenkennlinie und Ein-Dioden-Modell . . . . .	16
1.2.2 Defektprofilanalyse . . . . .	17
1.2.3 Photolumineszenzspektroskopie und Ladungsträgerdynamik . . . . .	19
1.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	20
1.2.5 Röntgenfluoreszenzanalyse . . . . .	24
1.3 CZTS(e) als Absorbermaterial . . . . .	25
1.3.1 Kristallstruktur . . . . .	26
1.3.2 Elektronische Struktur . . . . .	28
1.3.3 Herstellungsverfahren und Entwicklungsstand . . . . .	31
1.3.4 Phasen des Cu-Zn-Sn-S-Materialsystems . . . . .	33
1.3.5 Physikalische Gasphasenabscheidung . . . . .	35
<b>2 Elementzusammensetzung von CZTS und CZTSe</b>	39
2.1 Elementzusammensetzung der Gesamtschichten . . . . .	41
2.2 Stabilitätskriterien für nicht-stöchiometrisches CZTS(e) . . . . .	44
2.3 Röntgenabsorptionsfeinstruktur der Chalkogen K-Kanten . . . . .	45
2.4 Quantifizierung von Fremdphasen und Berechnung der tatsächlichen Zusammensetzung der CZTS(e)-Phase . . . . .	51
2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Konsequenzen für Struktur-Funk- tions-Korrelationen . . . . .	58
<b>3 Stöchiometrieabhängigkeit elektronischer Eigenschaften von CZTS</b>	61
3.1 Element- und Phasenzusammensetzungen . . . . .	62
3.2 Ladungsträgertransport: Messung elektronenstrahlinduzierter Ströme . . . . .	65
3.2.1 Analytische Beschreibung elektronenstrahlinduzierter Ströme . . . . .	66
3.2.2 Ladungsträgertransport in CZTS . . . . .	70
3.3 Bestimmung der Ladungsträgerdichte mittels Kapazitätsmessungen . . . . .	77
3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse . . . . .	80

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>4 Tiefenprofilierung von Fremdphasensegregationen in CZTS-Dünnschichten</b>	85
4.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie in Fluoreszenzdetektion . . . . .	87
4.2 Modell zur Simulation von Fluoreszenzspektren . . . . .	90
4.3 Winkelaufgelöste Messungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur . . . . .	97
4.4 Modellanpassung zur Simulation von Total-Yield-Spektren . . . . .	99
4.5 Fremdphasenprofilanalyse von CZTS-Dünnschichten . . . . .	102
4.6 Auswertung der Ergebnisse und thermodynamische Konsequenzen . . . . .	109
<b>5 Wachstum von einphasigen CZTS-Dünnschichten mittels Festkörperreaktionen</b>	119
5.1 3-Stufen Koverdampfungsprozess . . . . .	121
5.2 Festkörperreaktion zur Bildung von CZTS . . . . .	126
5.3 Eigenschaften der Produktschicht . . . . .	134
5.3.1 Strukturelle Eigenschaften . . . . .	134
5.3.2 Elektronische Eigenschaften . . . . .	138
5.4 Herstellung von Solarzellen . . . . .	142
<b>6 Charakterisierung von Nukleation und Wachstum von CZTS-Nanokristallen</b>	147
6.1 Experimentelle Realisierung . . . . .	152
6.2 Ultraschnelles Injektionssystem . . . . .	156
6.3 Zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	158
6.4 Zeitaufgelöste Kleinwinkelstreuung und optische Transmission . . . . .	170
6.5 Reaktionskinetik von Nukleation und Wachstum . . . . .	177
<b>Zusammenfassung</b>	187
<b>Anhang</b>	191
<b>Literaturverzeichnis</b>	197

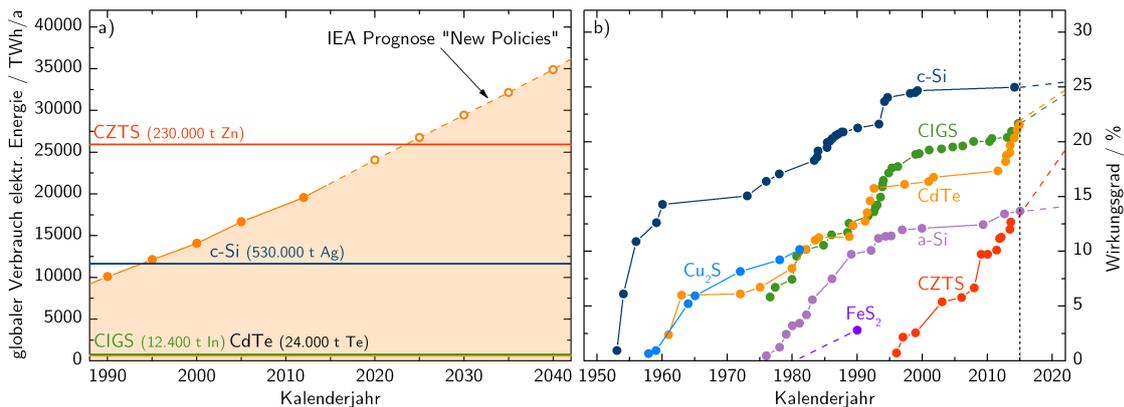
# Einleitung

Elektrische Energie spielt im 21. Jahrhundert eine wesentliche Rolle bei der Befriedigung menschlicher Grundbedürfnisse, gleichwohl etwa 30 % der Weltbevölkerung bislang keinen gesicherten Zugang zu Elektrizität besitzen [1]. Voraussagen beziffern den Bedarf an elektrischer Energie bis 2050 auf über 40.000 *TWh* pro Jahr, was einer Verdopplung innerhalb der nächsten 35 Jahre gleichkäme [1–3]. Eine Limitierung des atmosphärischen  $CO_2$ -Gehaltes ist unter Beibehaltung des derzeitigen Anteils fossiler Energieträger an der Gesamtproduktion elektrischer Energie nicht zu erreichen und macht den Ausbau der Nutzung regenerativer Energieträger zwingend erforderlich [4, 5].

Damit die Photovoltaik eine wesentliche Rolle bei der Bewältigung globaler Energieprobleme spielen kann, muss sie ökonomisch rentabler und konkurrenzfähig werden, insbesondere gegenüber der Nutzung fossiler Energieträger [6]. Die Produktion elektrischer Energie mit einem heutigen polykristallinen Silizium-Solarmodul kostet kumuliert auf dessen Lebensdauer in Deutschland etwa 2-3 mal so viel wie die Produktion durch Verbrennung fossiler Energieträger wie der Braunkohle [7–9]. Die Kosten für konventionelle Photovoltaik ergeben sich zum einen durch den hohen notwendigen Primärenergieeinsatz bei der Herstellung und zum anderen durch zeit- und kostenaufwendige Herstellungsverfahren und einen hohen Materialverbrauch [10].

Die fortschreitende Entwicklung von nicht-waferbasierter Dünnschichtphotovoltaik, die sog. Photovoltaik der 2. Generation, mit Solarzellen basierend auf Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGSe) oder Cadmium-Tellurid (CdTe), stellt eine vielversprechende Alternative mit einer möglichen signifikanten Kostenreduktion dar [11, 12]. Der maximale Produktionsumfang von Photovoltaikmodulen auf einer Terawattskala ist jedoch durch die weltweiten Reserven der verwendeten Mineralien beschränkt: Bei vollständiger Verwendung der global erschlossenen Mineralienreserven ist die Produktion von CdTe- und CIGSe-basierten Photovoltaikmodulen auf eine Gesamtleistung von weniger als 6 % des derzeitigen Verbrauchs elektrischer Energie limitiert (Abb. 1a) [10, 13–16]. Noch weit vor der Erschöpfung der globalen Mineralienreserven wird jedoch ein signifikanter ökonomischer Nachteil durch die Verwendung seltener Rohmaterialien entstehen. Beispielsweise ist der Preis für Indium innerhalb der letzten 5 Jahre, u.a. in Folge der weitreichenden Nutzung von Indium bei der Herstellung von Flachbildschirmen, um knapp 100 % gestiegen [13, 17].

## EINLEITUNG



**Abbildung 1:** a) Zeitliche Entwicklung des globalen Jahresverbrauchs elektrischer Energie - gemessen und prognostiziert - zusammen mit den maximal produzierbaren Photovoltaikleistungen auf Basis verschiedener Absorbermaterialien unter Verwendung der gesamten globalen bislang ökonomisch erschlossenen Rohmaterialreserven [10, 13, 18]. b) Zeitliche Entwicklung der maximal erreichten Laborwirkungsgrade relevanter inorganischer Solarzellen bei terrestrischer Sonnenstrahlung (AM1,5) [19, 20].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit einem neuartigen und vielversprechenden Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen: Kupferzinkzinnsulfid (CZTS) bzw. -selenid (CZTSe), sog. Kesterit<sup>1</sup>. Es besteht ausschließlich aus verhältnismäßig häufig vorkommenden Elementen und weist vergleichbare Materialeigenschaften wie die konventioneller Dünnschichtphotovoltaik auf [13, 21, 22]. Auf Basis der weltweit erschlossenen Rohstoffreserven der enthaltenen Elemente ließen sich bereits mit dem heutzutage erzielten Wirkungsgrad CZTS-Module herstellen, deren Gesamtleistung den derzeitigen Energieverbrauch elektrischer Energie bei weitem übertrifft [13].

CZTS(e)<sup>2</sup> besitzt als direkter Halbleiter mit einer ideal auf das terrestrische Sonnenspektrum anpassbaren Bandlücke zwischen  $1,0\text{ eV}$  und  $1,5\text{ eV}$  und einem Absorptionskoeffizienten von über  $10^4\text{ }\mu\text{m}^{-1}$  bei gleichzeitig hoher chemischer Stabilität hervorragende Eigenschaften für die Anwendung als Absorbermaterial in Solarzellen [23–25].

Seit den ersten Berichten über Solarzellen auf CZTS-Basis und der daraufhin angelaufenen systematischen Erforschung des Materialsystems ist im Verlauf der letzten Jahre eine erhebliche Steigerung des Wirkungsgrades auf aktuelle Werte von 8,4% für CZTS, 9,2% für CZTSe sowie 12,6% für CZTSSe zu verzeichnen (Abb. 1b) [26–30]. Trotz dieser vielversprechenden Entwicklung des Wirkungsgrades sind grundlegende Materialeigenschaften und insbesondere deren komplexe Korrelationen bislang kaum verstanden [31]. Ein Zusammenspiel von vier oder gar fünf Elementen, und der sich daraus ergebende komplexe Phasenraum sowie die Vielzahl thermodynamischer Freiheitsgrade bei der Herstellung, stellt die Erforschung dieses Materialsystems vor große Herausforderungen:

<sup>1</sup>Kesterit bezeichnet ursprünglich die Kristallstruktur von CZTS bzw. CZTSe wird jedoch häufig zur Bezeichnung des Materialsystems synonym verwendet.

<sup>2</sup>CZTS(e) bezeichnet CZTS, CZTSe und deren Mischkristallphase (CZTSSe), siehe S. 26.

Durch theoretische Berechnungen sowie limitierte experimentelle Untersuchungen im thermodynamischen Gleichgewicht existieren zwar bereits Phasendiagramme, jedoch ist der tatsächliche Homogenitätsbereich bei realen Depositionsbedingungen bislang nicht bekannt [25, 32].

Aufgrund struktureller Ähnlichkeiten einiger relevanter Fremdphasen mit CZTS und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei ihrer Identifikation ist die Entstehung von Fremdphasen sowie deren Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der Solarzelle bislang kaum erforscht [33–37].

Für verschiedene Herstellungsprozesse können die elektronischen Eigenschaften von CZTS signifikant voneinander abweichen und zeigen eine hohe Sensibilität auf spezifische Prozessparameter. Die elektronischen Eigenschaften von CZTS korrelieren mit der Elementzusammensetzung, die zu Grunde liegenden Korrelationsprinzipien sind jedoch bislang nur wenig verstanden [31, 38]. Ein fundamentales Verständnis der Bildung intrinsischer Defekte sowie deren Korrelation mit messbaren Materialeigenschaften wie der Ladungsträgerdichte und -lebensdauer ist an dieser Stelle erforderlich, um derzeitige Limitationen zu überwinden [31].

Zusammenfassend lassen sich somit folgende Aspekte definieren, die zur weiteren Entwicklung von CZTS(e) eine entscheidende Rolle spielen [31]:

- Identifikation und Kontrolle von Fremdphasen, Charakterisierung des Phasenraumes
- Charakterisierung und ggf. Passivierung intrinsischer Defekte
- Grenzflächenoptimierung und Untersuchung von Grenzflächenphasen und -vorgängen

Ziel dieser Arbeit ist es, zum fundamentalen Verständnis dieser Aspekte durch eine systematische Untersuchung von Korrelationsprinzipien struktureller und elektronischer Eigenschaften beizutragen. Aufgrund der Komplexität des Materialsystems, insbesondere im Hinblick auf dessen Element- und Phasenzusammensetzung und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Anwendung laborbasierter Analysemethoden, erfordert die Erforschung von CZTS(e) die Entwicklung und Anwendung neuer, spezifisch auf das Materialsystem zugeschnittener Analyseverfahren [31, 39].

Auf Röntgenstrahlung basierende Materialanalytik ist hierzu aufgrund ihres zerstörungsfreien Charakters in Kombination mit der Möglichkeit der Untersuchung von Volumeneigenschaften besonders geeignet und spielt in dieser Arbeit daher eine zentrale Rolle. Während sich durch Röntgenbeugungsexperimente (XRD<sup>3</sup>, SAXS<sup>4</sup>) Kristallstrukturen und morphologische Eigenschaften, wie beispielsweise die Größe und Form von Nanokristallen, untersuchen lassen, ist die Röntgenspektroskopie (XRF<sup>5</sup>, XAS<sup>6</sup>) elementspezifisch und ermöglicht die Bestimmung elektro-

---

<sup>3</sup>engl. X-Ray Diffraction

<sup>4</sup>engl. Small Angle X-ray Scattering

<sup>5</sup>engl. X-Ray Fluorescence

<sup>6</sup>engl. X-ray Absorption Spectroscopy

## EINLEITUNG

nischer sowie struktureller Eigenschaften. Insbesondere die Anwendung synchrotronbasierter Röntgenabsorptionsspektroskopie erlaubt eine elementspezifische Untersuchung von Phasenzusammensetzungen und elektronischen Eigenschaften anhand der Nahkantenfeinstruktur (XANES<sup>7</sup>), während anhand der kantenfernen Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS<sup>8</sup>) strukturelle Eigenschaften auf atomarer Skala untersucht werden können. Unter Nutzung der Selbstabsorption von Röntgenstrahlung und der Verwendung verschiedener Messgeometrien wird das Informationsvolumen dabei gezielt gewählt und ermöglicht eine Tiefenprofilanalyse in Dünnschichten. Zeitaufgelöste Messungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (QEXAFS<sup>9</sup>) erlauben die in-situ Untersuchung von kinetischen Prozessen wie Nukleation und Wachstum von Nanokristallen.

Durch Anwendung und Weiterentwicklung von labor- und synchrotronbasierter Röntgenanalytik in Absorptions-, Emissions- und Beugungsexperimenten und deren Kombination mit weiteren optoelektronischen Methoden (EBIC<sup>10</sup>, C-V<sup>11</sup>, PL<sup>12</sup>, TRPL<sup>13</sup>) werden in dieser Arbeit Struktur-Eigenschafts-Korrelationen in CZTS(e)-Dünnschichten, -Nanokristallen und -Solarzellen systematisch untersucht.

---

<sup>7</sup>engl. X-ray Absorption Near Edge Structure

<sup>8</sup>engl. Extended X-ray Absorption Fine Structure

<sup>9</sup>engl. Quick-scanning EXAFS

<sup>10</sup>engl. Electron Beam Induced Current

<sup>11</sup>engl. Capacitance-Voltage profiling

<sup>12</sup>engl. Photoluminescence

<sup>13</sup>engl. Time Resolved Photoluminescence

# 1

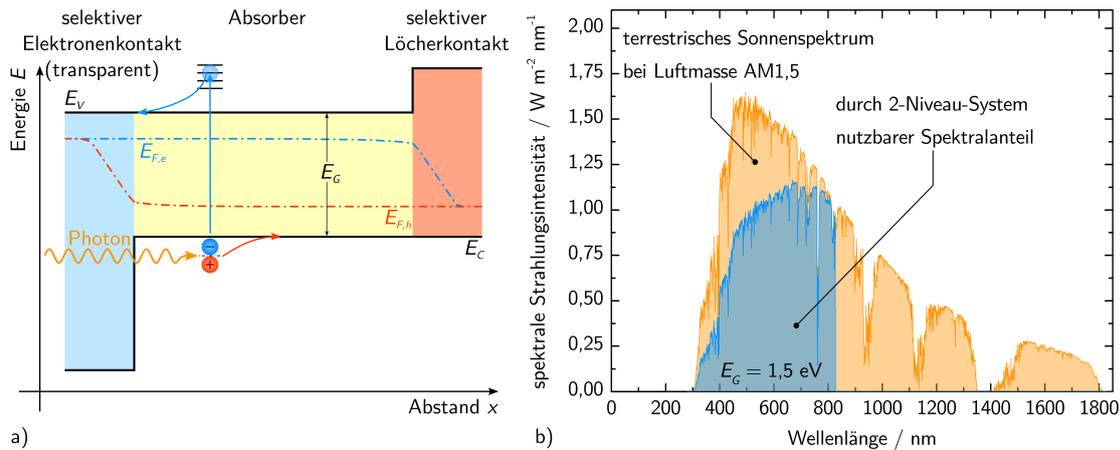
## Dünnschichtsolarzellen auf Kesterit-Basis

### 1.1 Solarzellen als photoelektrische Energiewandler

Im Folgenden Abschnitt sollen für diese Arbeit relevante, grundlegende Aspekte der photovoltaischen Energiewandlung in Festkörpern unter Voraussetzung von Kenntnissen der Halbleiter- und Festkörperphysik zusammenfassend erläutert werden. Ausführliche Beschreibungen der Grundlagen finden sich beispielsweise in [40–47].

Die photoelektrische Energiewandlung basiert auf dem Photoeffekt, der den vollständigen Energieübertrag eines Photons auf ein Elektron beschreibt. Ein Elektron wird als Folge von seinem Grundzustand aus in einen angeregten, energetisch höheren Zustand einer bestimmten Lebensdauer angeregt. Es kann sowohl durch den Umkehrprozess zum Photoeffekt, also die strahlende Rekombination, als auch durch Stöße mit den umgebenden Atomrümpfen seine Energie abgeben und in energetisch tiefer gelegene Zustände zurückfallen. In einem System mit einem energetischen Bereich verbotener Zustände, über den hinweg eine Anregung stattfindet, ist die Lebensdauer eines angeregten Elektrons genügend lang, um es zu elektrischen Kontakten abzuführen und damit dessen Energie nutzen zu können. Ein solches System, beispielsweise in einem Halbleiter mit Bandlücke  $E_g$ , wird im Folgenden als Zwei-Niveau-System bezeichnet, besitzt ein Valenzband  $E_v$ , in dem sich Elektronen im Grundzustand befinden sowie ein Leitungsband  $E_c$  in das die Elektronen durch Photoanregung angehoben werden können und ist in Abb. 1.1a schematisch dargestellt.

Ohne Beleuchtung befindet sich das System im Grundzustand, in dem die Besetzungswahrscheinlichkeit  $W$  von Zuständen der Energie  $E$  durch Elektronen bzw. Löcher durch das Produkt der jeweiligen *Fermiverteilung*  $F_{e,h}(E)$  mit der



**Abbildung 1.1:** a) Schematisches Energie-Banddiagramm einer Solarzelle im Leerlauf unter Beleuchtung basierend auf einem Zwei-Niveau-System mit Ladungstrennung durch selektive Kontakte. b) Terrestrisches Sonnenspektrum bei atmosphärischer Absorption der 1,5-fachen Luftmasse (AM1,5) nach [48] zusammen mit dem davon durch ein 2-Niveau-System aufgrund von Transmissions- und Thermalisierungsverlusten nutzbaren Anteil.

Zustandsdichte  $Z(E)$  gegeben ist:

$$W_{e,h}(E) = F_{e,h}(E) \cdot Z(E), \text{ mit } F_e(E, E_F^e) = \left( e^{\frac{E - E_F^e}{k_B T}} + 1 \right)^{-1} \quad (1.1)$$

und  $F_h(E, E_F^h) = 1 - F_e(E, E_F^h)$ , wobei  $E_F^{e,h}$  das elektrochemische Potential (sog. *Fermienergie*) von Elektronen bzw. Löchern angibt, das durch die Summe des chemischen Potentials  $\mu_{e,h}$  mit dem elektrischen Potential  $\varphi$  gegeben ist, sodass  $F_{e,h}(E_F^{e,h}) = \frac{1}{2}$  gilt. Im Grundzustand kann sowohl die Elektronenverteilung als auch die Löcherverteilung mit der selben Fermienergie  $E_F$  beschrieben werden.

Befindet sich das System unter Beleuchtung, werden Elektronen in Zustände oberhalb des verbotenen Bereiches ins Leitungsband angeregt, während Löcher im Valenzband zurückbleiben. Durch die kontinuierliche Zustandsdichte oberhalb eines verbotenen Bereiches können Elektronen, die in höhere Zustände angeregt wurden, ihre Energie zu einem Teil durch Stöße mit den Atomrümpfen bzw. Phononenemission wieder abgeben, bis sie sich auf dem niedrigsten noch erlaubten und unbesetzten Niveau befinden. Dieser Teilabregungsprozess wird als *Thermalisierung* der Elektronen bezeichnet und findet typischerweise auf Zeitskalen von  $10^{-12} \text{ s}$  statt [47].

Befindet sich das System nach Anregung und Thermalisierung von Elektronen und Löchern in einem Zustand, der durch kontinuierliche Anregung von Elektron-Loch-Paaren (Generation) sowie kontinuierliche Rekombination einen *Quasi-Gleichgewichtszustand* darstellt, kann die Besetzung von Zuständen mit Elektronen und Löchern nicht mehr durch dieselbe Fermienergie beschrieben werden. Stattdessen lassen sich die Verteilungen von Elektronen und Löchern zwar immer noch nach Gleichung 1.1 beschreiben, jedoch mit verschiedenen sog. *Quasifermi-*

energien für Elektronen und Löcher  $E_F^e$  und  $E_F^h$  [40, 41, 47]. Die Differenz der Quasiferminiveaus von Elektronen und Löchern wird dabei als Quasiferminiveaufspaltung (engl. *quasi Fermi level splitting*) bezeichnet.

Durch statistische Diffusion und explizit ohne das Vorhandensein eines elektrischen Feldes, können die generierten, freien Ladungsträger zu den Kontakten diffundieren und dort abgeführt werden, vgl. [49]. Da statistisch gleich viele Elektronen wie Löcher zu einem Kontakt diffundieren, sind *selektive* Kontakte – also Kontakte, die jeweils entweder nur Elektronen oder nur Löcher abführen können – notwendig, um eine Rekombination im Kontakt ohne einen vorherigen Durchgang durch den Verbraucher zu vermeiden. Eine solche Selektivität kann durch eine positive Leitungsbandstufe (engl. *spike*) als Elektronenbarriere sowie eine negative Valenzbandstufe (engl. *cliff*) als Löcherbarriere erreicht werden, vgl. Abb. 1.1a. Zur Funktion eines solchen Systems als Solarzelle muss weiterhin einer der Kontakte transparent sein, damit Photonen lediglich im Absorber, nicht aber bereits im Kontakt Ladungsträgerpaare anregen.

Ein derart konstruiertes Zwei-Niveau-System mit selektiven Kontakten stellt den einfachsten Fall einer funktionsfähigen Solarzelle dar, ohne das Vorhandensein eines elektrischen Feldes zur Ladungstrennung vorauszusetzen. In der Realität weisen Solarzellen jedoch durch deren Realisierung mittels dotierten Halbleitern ein inneres elektrisches Feld auf, welches neben der Ladungstrennung durch selektive Kontakte eine feldunterstützte Ladungstrennung vornimmt.

Die Realisierung einer Solarzelle mittels eines Zwei-Niveau-Systems bringt unter Verwendung eines kontinuierlichen Lichtspektrums fundamentale, nicht zu vermeidende Verluste mit sich: In Abb. 1.1b ist das Spektrum der terrestrischen Sonnenstrahlung unter atmosphärischer Absorption der 1,5-fachen Luftmasse dargestellt [48]. Photonen einer Energie  $h\nu$ , kleiner als der energetische Abstand zwischen Valenz- und Leitungsniveau, können aufgrund der verschwindenden Zustandsdichte für mögliche Endzustände nicht absorbiert werden und durchdringen den Solarzellenabsorber ohne Wechselwirkung. Des Weiteren übertragen absorbierte Photonen zwar ihre gesamte Energie auf das angeregte Elektron, durch schnelle Thermalisierung kann jedoch maximal eine Elektronenenergie genutzt werden, die dem Abstand der Zustände unterhalb und oberhalb des verbotenen Bereiches  $E_g$  entspricht. Die dadurch entstehenden Verluste, die in Form von Wärme an das umgebende Material übergeben werden, bezeichnet man als *Thermalisierungsverluste*. Der so durch ein Zwei-Niveau-System maximal nutzbare Anteil des terrestrischen Sonnenspektrums zur photovoltaischen Energiekonversion ist in Abb. 1.1 exemplarisch für ein System mit einer Bandlücke von  $E_g = 1,5 \text{ eV}$  dargestellt.

### 1.1.1 p-n-Homo- und Heterohalbleiterübergang

Ein Zwei-Niveau-System zur photovoltaischen Energiewandlung wird in Solarzellen meist in Form von Halbleitern realisiert, wobei die selektiven Kontakte durch unterschiedliche Dotierung des Halbleiters erzeugt werden. Zunächst wird im Folgenden ein pn-Homoübergang betrachtet, bevor die Grundlagen auf den für CZTS-Dünnschichtsolarzellen relevanten Heteroübergang erweitert werden.

Bringt man zwei gleiche, jedoch unterschiedlich p- und n-dotierte Halbleiter mit gleicher Elektronenaffinität  $\chi$  in Kontakt, bildet sich durch anfängliche Ladungsträgerdiffusion in der Raumladungszone ein elektrisches Potentialgefälle  $\varphi$  aus, um die unterschiedlichen chemischen Potentiale der Elektronen in den unterschiedlich p- und n-dotierten Halbleitern auszugleichen, sodass das elektrochemische Potential der Elektronen bzw. das Fermienergieniveau  $E_F$  konstant ist, vgl. Abb. 1.2. Die entstandene Raumladung wird dabei durch ortsfeste Atomrümpfe ionisierter Donatorniveaus auf der n-Seite sowie ionisierter Akzeptorniveaus auf der p-Seite gebildet. Der derart ausgebildete elektrische Potentialunterschied zwischen p- und n-Seite (engl. *built-in potential*)  $\varphi$  ist gegeben durch [41]:

$$e\varphi_{bi} = e\varphi(-\infty) - e\varphi(\infty) = E_g - \Delta E_{F,p} - \Delta E_{F,n}, \quad (1.2)$$

wobei  $\Delta E_{F,p}$  die Energiedifferenz zwischen dem Fermienergielevel und dem Valenzbandmaximum im neutralen Bereich der p-Seite und entsprechend  $\Delta E_{F,n}$  die Energiedifferenz zwischen dem Fermienergielevel und dem Leitungsbandminimum im neutralen Bereich der n-Seite beschreibt. Innerhalb der *Boltzmann-Näherung*, also unter der Annahme eines nicht-entarteten Halbleiters, gilt für die Dichten freier Ladungsträger auf der n- sowie der p-Seite  $n$  und  $p$ :

$$n = N_c e^{-\frac{\Delta E_{F,n}}{k_B T}}, \quad (1.3)$$

$$p = N_v e^{-\frac{\Delta E_{F,p}}{k_B T}}, \quad (1.4)$$

$$n \cdot p = N_c N_v e^{-\frac{E_g}{k_B T}} = n_i^2, \quad (1.5)$$

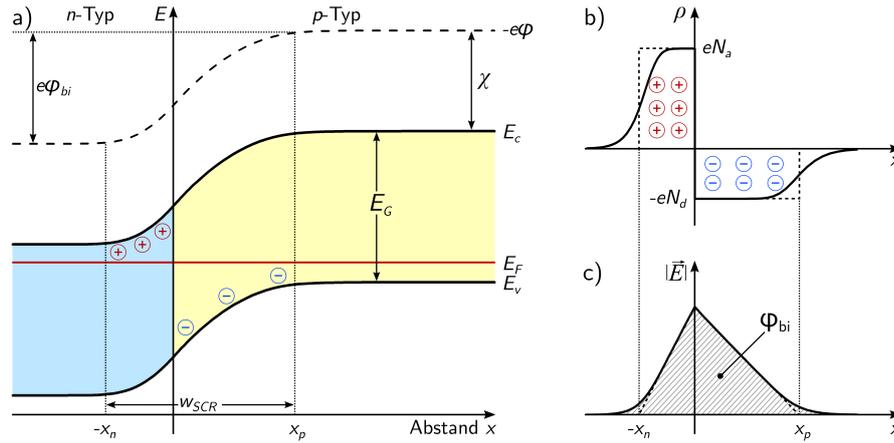
wobei  $N_c$  und  $N_v$  die effektiven Zustandsdichten von Leitungs- und Valenzband angeben und  $n_i$  die intrinsische Ladungsträgerdichte des undotierten Halbleiters bei Temperatur  $T$  ist. Weist die p-Seite eine homogene Akzeptorkonzentration  $N_a$  und die n-Seite eine homogene Donatorkonzentration  $N_d$  auf, die beide näherungsweise vollständig ionisiert sind, ergibt sich damit für  $\varphi_{bi}$ :

$$e\varphi_{bi} = k_B T \ln \left( \frac{N_d N_a}{n_i^2} \right) \quad (1.6)$$

Die tatsächliche Form des Verlaufs des elektrischen Potentials erhält man durch Integration der *Poisson-Gleichung* unter Berücksichtigung der Raumladung  $\rho(x)$ , vgl. Abb. 1.2b, c:

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (1.7)$$

wobei  $\epsilon \epsilon_0$  die absolute elektrische Permittivität des Materials bezeichnet.



**Abbildung 1.2:** Abrupter pn-Homoübergang im thermischen Gleichgewicht für eine Donatordichte im n-Bereich von  $N_d = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und einer Akzeptordichte im p-Bereich von  $N_a = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . a) Energiebanddiagramm des pn-Übergangs eines Materials mit Elektronenaffinität  $\chi$  und Bandlücke  $E_g$ . Zum Ausgleich der verschiedenen chemischen Potentiale der Elektronen der n- und p-Seite bildet sich eine elektrische Potentialdifferenz  $\varphi_{bi}$  durch Verarmung freier Ladungsträger innerhalb der Raumladungszone  $w_{SCR}$  aus. b) Entsprechende Raumladungsverteilung und c) elektrische Feldstärke, jeweils numerisch berechnet (durchgezogen) und in *Schottky*-Näherung (gestrichelt).

Zur Vereinfachung der Betrachtung wird häufig die *Schottky*-Näherung verwendet, die abrupte Änderungen der Raumladungsdichte am Rande der Raumladungszone sowie am Übergang der Materialien berücksichtigt. In Abb. 1.2b und c sind die verwendeten Größen sowohl in *Schottky*-Näherung als auch unter korrekter Betrachtung bei Raumtemperatur dargestellt.

Aufgrund des energetisch großen Abstands des Leitungsbandes sowie des Valenzbandes vom Fermienergieniveau ist der Bereich der Raumladungszone unter Berücksichtigung von Gleichung 1.1 fast vollständig verarmt, d.h. ohne freie Ladungsträger. Die Raumladungsdichten sind daher lediglich durch die Akzeptordichte im p-seitigen Bereich ( $\rho_{p,SCR} = eN_a$ ) und die Donatordichte im n-seitigen Bereich ( $\rho_{n,SCR} = -eN_d$ ) gegeben. Beachtet man die Grenzen der Raumladungszone  $-x_n$  und  $x_p$  ergibt sich durch insgesamt Ladungsneutralität  $N_a x_p = N_d x_n$  unter Berücksichtigung der *Schottky*-Näherung für die Weite der Raumladungszone [41]:

$$w_{SCR} = x_p + x_n = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0\varphi_{bi}}{e} \left( \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right)}. \quad (1.8)$$

Handelt es sich, wie häufig in Anwendung für Solarzellen der Fall, um einen einseitigen, abrupten pn-Übergang (z.B.  $N_d \gg N_a$ ), so erstreckt sich die Raumladungszone nahezu ausschließlich in den Bereich des geringer dotierten Halbleiters und Gleichung 1.8 reduziert sich zu:

$$w_{SCR} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0\varphi_{bi}}{eN}}, \quad (1.9)$$

wobei  $N$  die Ladungsträgerdichte des geringer dotierten Halbleiters angibt. Berücksichtigt man eine nicht vollständige Verarmung über den gesamten Bereich

der Raumladungszone und somit nicht die *Schottky*-Näherung von abrupten Übergängen der Raumladungsdichte, so reduziert sich die effektive Weite der Raumladungszone geringfügig, indem  $\varphi_{bi}$  durch  $(\varphi_{bi} - 2k_B T/e)$  in Gleichung 1.8 ersetzt werden muss [41]. Wenn weiterhin eine äußere Spannung  $U_{\text{bias}}$  an den pn-Übergang angelegt wird, ist die elektrostatische Potentialdifferenz über den gesamten Übergang durch  $(\varphi - U_{\text{bias}})$  gegeben und es ergibt sich insgesamt für die Weite der Raumladungszone:

$$w_{\text{SCR}} = \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN} \left( \varphi_{bi} - U_{\text{bias}} - \frac{2k_B T}{e} \right)}, \quad (1.10)$$

wobei  $U_{\text{bias}}$  positiv ist, wenn eine Spannung in Vorwärtsrichtung angelegt wird.

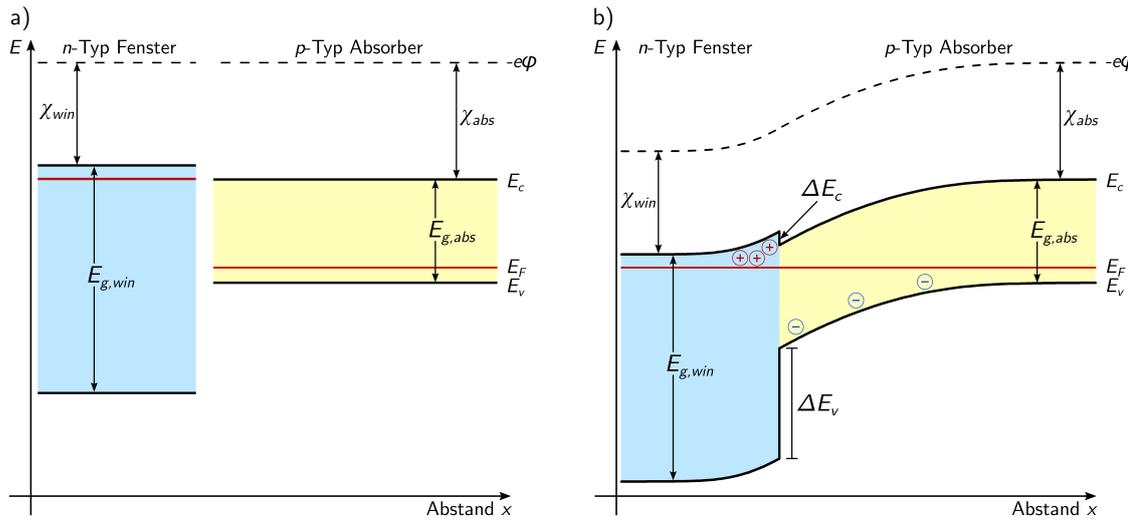
Durch die Ladungsträgerverarmung innerhalb der Raumladungszone bildet sich eine Raumladungszonenkapazität  $C_j$  aus, die vereinfacht durch die geometrische Kapazität wie im Falle eines Plattenkondensators der Fläche  $A$  gegeben ist:

$$C_j = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{w_{\text{SCR}}} = A \sqrt{\frac{e\epsilon\epsilon_0 N}{2} \left( \varphi_{bi} - U_{\text{bias}} - \frac{2k_B T}{e} \right)^{-\frac{1}{2}}}. \quad (1.11)$$

Durch Bestimmung der Übergangskapazität eines einseitigen, abrupten pn-Übergangs, in Abhängigkeit von  $U_{\text{bias}}$  kann somit die Ladungsträgerdichte innerhalb des gering dotierten Halbleiters bestimmt werden, vgl. Abschnitt 3.3.

Homoübergänge werden in der Photovoltaik zur Ladungstrennung nahezu ausschließlich verwendet, wenn ein indirekter Halbleiter zur Anwendung kommt. Aufgrund des in Abb. 1.1 dargestellten Schemas einer Solarzelle sollte einer der selektiven Kontakte, die zur Ladungstrennung verwendet werden, transparent sein, bzw. es werden dort generierte Ladungsträger nicht getrennt und tragen somit nicht zum Strom der Solarzelle bei. Bei Solarzellen, die auf indirekten Halbleitern wie Silizium mit entsprechend geringen Absorptionskoeffizienten basieren, kann der Frontkontakt so dünn gewählt werden, dass dort keine signifikante Absorption stattfindet. Unter Verwendung direkter Halbleiter mit entsprechend hohen Absorptionskoeffizienten von typischerweise  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  muss hingegen ein Material mit größerer Bandlücke verwendet werden, um einen transparenten Kontakt zu erzeugen. Der verwendete pn-Übergang ist also ein Heteroübergang zweier verschiedener Materialien, der im Folgenden betrachtet werden soll.

In einem Heteroübergang zweier unterschiedlicher Materialien mit unterschiedlichen Elektronenaffinitäten  $\chi_{\text{win}}$  und  $\chi_{\text{abs}}$ , unterschiedlichen Bandlücken  $E_{g,\text{win}}$  und  $E_{g,\text{abs}}$  sowie unterschiedlicher Dotierungen  $N_d$ ,  $N_a$  kann unter Vernachlässigung geladener Grenzflächenzustände und Dipole das Bandschema näherungsweise mit dem *Anderson*-Modell beschrieben werden [50]. Im folgenden soll ein Heteroübergang, wie er typischerweise in einer CZTS-Solarzelle näherungsweise zwischen Fensterschicht (win) und Absorber (abs) vorliegt, mit  $E_{g,\text{win}} > E_{g,\text{abs}}$  und  $N_{d,\text{win}} \gg N_{a,\text{abs}}$  betrachtet werden. Die Banddiskontinuitäten der Valenz-



**Abbildung 1.3:** a) Isolierte Banddiagramme verschiedener Halbleiter von n-dotiertem Fenster- und p-dotiertem Absorbermaterial ohne Kontakt zueinander. b) Elektronisches Banddiagramm eines nahezu einseitigen pn-Heteroüberganges zwischen Absorber und Fenstermaterial mit Banddiskontinuitäten am abrupten Übergang.

bandmaxima  $\Delta E_v$  sowie Leitungsbandminima  $\Delta E_c$  sind dann wie folgt gegeben:

$$\Delta E_g = \Delta E_c + \Delta E_v, \quad (1.12)$$

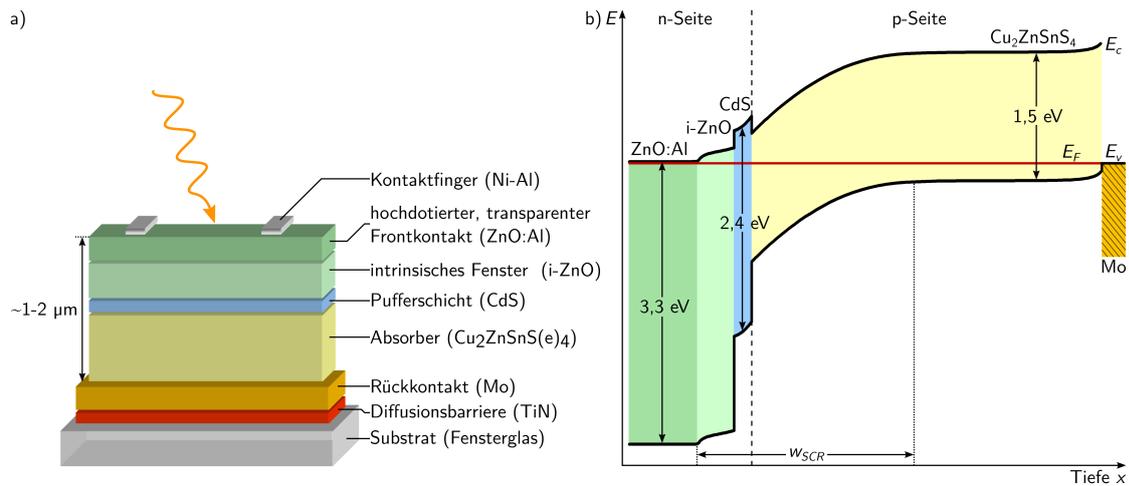
$$\Delta E_c = e(\chi_{win} - \chi_{abs}), \quad (1.13)$$

$$\Delta E_v = e(\chi_{win} - \chi_{abs}) + E_{g,win} - E_{g,abs}. \quad (1.14)$$

In Abb. 1.3 sind elektronische Banddiagramme isolierter Halbleiter von Fenster und Absorber sowie eines pn-Heteroüberganges aus beiden Materialien dargestellt. Die Banddiskontinuität im Leitungsbandminimum bezeichnet man als Bandanpassung oder Leitungsbandoffset und charakterisiert sie aus Richtung des Absorbers. Ist der Leitungsbandoffset positiv, so bezeichnet man die Diskontinuität als (engl.) *Spike*, ist er negativ, wird er als (engl.) *Cliff* bezeichnet. Bei der Auswahl möglicher Materialkombinationen spielt daher die Elektronenaffinität eine wesentliche Rolle, da ein zu großer *Spike* den Elektronentransport in den Fensterkontakt behindert, während ein *Cliff* die mögliche Quasiferminiveaueaufspaltung limitiert und damit die Leerlaufspannung der Solarzelle verringert.

### 1.1.2 Aufbau und Funktion von Dünnschichtsolarzellen

Während konventionelle Solarzellen, auf Basis von Silizium als indirektem Halbleiter, sog. Solarzellen der ersten Generation, nach der Kategorisierung von *M. Green* auf einem pn-Homoübergang basieren und daher bis auf elektrische Kontakte lediglich ein Halbleitermaterial zur Anwendung kommt, bestehen Dünnschichtsolarzellen aus einer Reihe funktionaler Materialien, die spezifisch aufeinander abgestimmt sein müssen. Dünnschichtsolarzellen stellen die sog. zweite Generation von Solarzellen nach der Kategorisierung von *M. Green* dar [12]. Die Schichtstruktur einer Dünnschichtsolarzelle auf CZTS-Basis bzw. Kesterit-Basis leitet sich von typischen Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen ab und ist in Abb. 1.4a dargestellt.



**Abbildung 1.4:** a) Aufbau des Schichtstapels einer typischen Dünnschichtsolarzelle auf CZTS(e)-Basis. b) Idealisierendes Energiebanddiagramm der elektronisch funktionalen Schichten einer Dünnschichtsolarzelle auf Basis von CZTS im thermischen Gleichgewicht ohne Beleuchtung, berechnet mit SCAPS [51].

Zur Herstellung eines solchen Schichtstapels wird das Substrat (Kalk-Natron-Glas) zunächst meist mit einer Diffusionsbarriere aus TiN versehen, um die Diffusion von Metallionen aus dem Glas zu kontrollieren und anschließend mit einer etwa  $1\ \mu\text{m}$ -dicken Molybdänschicht besputtert, die den Ohm'schen Rückkontakt der Solarzelle darstellt. Eine Diffusionsbarriere kommt nicht immer zur Anwendung und kann nach Bedarf auch innerhalb der Molybdänschicht liegen, um beispielsweise eine Reaktion des Mo mit dem Chalkogen der Absorberschicht zu verhindern. Es folgt die Deposition des CZTS-Absorbers mit einer typischen Dicke von  $1 - 2\ \mu\text{m}$ , für die zahlreiche unterschiedliche Methoden zur Anwendung kommen können, die in Abschnitt 1.3.3 näher betrachtet werden. Anschließend wird in einem chemischen Bad eine etwa  $50\ \text{nm}$ -dicke Pufferschicht aus CdS abgeschieden. Mittels RF-Sputterns wird der Frontkontakt der Solarzelle in Form einer i-ZnO/ZnO:Al-Doppelschicht<sup>1</sup> mit einer Gesamtdicke von etwa  $400\ \text{nm}$  aufgebracht. Zur besseren elektrischen Kontaktierung der Solarzelle werden Ni-Al-Kontaktfinger durch eine Maske auf die fertige Solarzelle aufgedampft.

Der pn-Heteroübergang einer CZTS-Dünnschichtsolarzelle bildet sich an der CdS/CZTS-Grenzfläche aus, da CdS bei der verwendeten Abscheidung intrinsisch n-dotiert ist. Ein idealisiertes Banddiagramm einer typischen Dünnschichtsolarzelle auf CZTS-Basis im thermischen Gleichgewicht ohne Beleuchtung ist in Abb. 1.4b dargestellt. Unter Beleuchtung werden durch die Fenster- und Pufferschicht transmittierte Photonen in der Absorberschicht absorbiert und regen dort ein Elektron-Loch-Paar an. Die n-dotierten Puffer- und Fensterschichten stellen einen selektiven Kontakt für angeregte Elektronen dar, während der Ohm'sche Kontakt am Rückkontakt zwischen dem Kontaktmaterial und dem p-leitendem Absorber einen

<sup>1</sup>Die Fensterdoppelschicht besteht aus einer intrinsisch leitfähigen ZnO-Schicht zur Verhinderung von internen Kurzschlüssen sowie aus einer aluminiumdotierten  $n^+$ -ZnO-Schicht, die einen geringen Schichtwiderstand zur optimalen Kontaktierung aller Bereiche der Solarzelle aufweist.

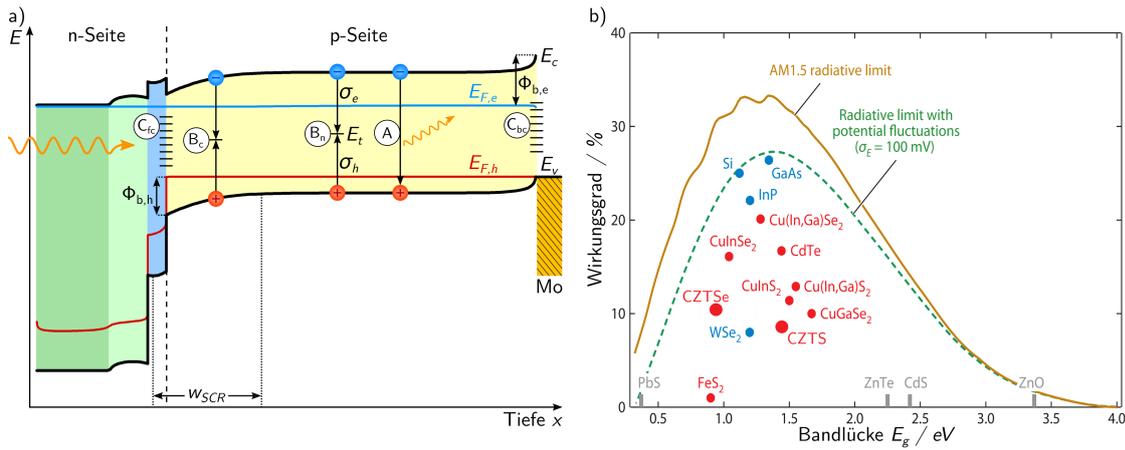
selektiven Löcherkontakt darstellt. Angeregte Elektronen diffundieren und bewegen sich innerhalb der Raumladungszone zusätzlich feldunterstützt, in Richtung des Frontkontaktes und können dort durch das  $n^+$ -dotierte, leitfähige Fenstermaterial lateral zum Verbraucher abgeführt werden. Die elektronische Funktion der Pufferschicht wird deutlich, wenn man die Verlust- und Rekombinationsmechanismen betrachtet.

### 1.1.3 Verlustmechanismen in Solarzellen

Der thermodynamisch maximal mögliche Wirkungsgrad für Energiewandlung unter Nutzung eines Wärmeaustausches zwischen Sonne und Erde ist durch den *Carnot*-Wirkungsgrad  $\eta = 1 - T_0/T_s$  gegeben und bestimmt sich mit der Temperatur der Sonne von  $T_s = 5800 \text{ K}$  zu etwa 94,8 %. Dieser kann jedoch lediglich bei einer 100 %igen Konzentration des Sonnenlichts theoretisch erreicht werden. Erreichte Wirkungsgrade der photovoltaischen Energiewandlung unter Nutzung eines Zwei-Niveau-Systems ohne Lichtkonzentration liegt deutlich darunter, vgl. Abb. 1.5. Dafür verantwortlich sind verschiedene fundamentale, also nicht-vermeidbare sowie vermeidbare Verlustmechanismen in Solarzellen, die im Folgenden näher betrachtet werden.

Zu den fundamentalen Verlusten zählen 1. die Limitierung der nutzbaren Photonen auf Photonen, deren Energie größer ist als die Bandlücke des Absorbermaterials, 2. die Thermalisierung von angeregten Elektronen-Loch-Paaren sowie 3. die Auger- und die strahlende Band-Band-Rekombination ( $A$ ), die den Umkehrprozess zur Photonenabsorption beschreibt. Die teilweise vermeidbaren Verluste ergeben sich aus nichtstrahlender Rekombination angeregter Ladungsträger durch Defektzustände sowie Reflexionsverluste beim Eintritt der Photonen in die Solarzelle [20].

Nichtstrahlende Rekombination über Defektniveaus kann im Rahmen der von *Shockley*, *Read* und *Hall* entwickelten Theorie betrachtet werden und wird als *Shockley-Read-Hall-Rekombination* (SRH-Rekombination) bezeichnet [52, 53]. Obwohl die SRH-Theorie alle Arten von Defektrekombination gleichermaßen beschreibt, wird in Dünnschichtsolarzellen zwischen Volumen- ( $B$ ) und Grenzflächenrekombination ( $C$ ) und im Falle von Volumenrekombination zwischen Rekombination innerhalb der Raumladungszone ( $B_c$ ) sowie im quasineutralen ( $B_n$ ) Bereich unterschieden. Im Falle von Grenzflächenrekombination kann weiterhin zwischen Rekombination am Frontkontakt (CdS/CZTS-Grenzfläche,  $C_{fc}$ ) oder am Rückkontakt ( $C_{bc}$ ) unterschieden werden. Die verschiedenen Arten der SRH-Rekombination in einer CZTS-Dünnschichtsolarzelle sind in Abb. 1.5a schematisch dargestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeit bzw. Rekombinationsrate für SRH-Rekombination ist gleichermaßen von der Elektronen- und Lochkonzentration sowie der Besetzungswahrscheinlichkeit eines neutralen Defekts durch Elektronen und Löcher und damit insbesondere von dessen energetischer Position innerhalb der Bandlücke abhängig [54]. Im Falle eines monoenergetischen Defekts der Dichte  $N_t$  mit Übergangsenergie  $E_t$  ist die Rekombinationsrate  $R$  wie folgt gegeben [52–54]:



**Abbildung 1.5:** a) Energiebandschema einer CZTS-Dünnschichtsolarzelle unter Beleuchtung im Quasi-Gleichgewicht bei Leerlaufspannung mit Quasifermienergieniveaus für Elektronen  $E_{F,e}$  und Löcher  $E_{F,h}$  zusammen mit einer schematischen Darstellung relevanter Rekombinationspfade (Erläuterung, s. Text). Eine signifikante Grenzflächenrekombination an Grenzflächendefektzuständen der CZTS/CdS- sowie der Mo/CZTS-Grenzfläche wird durch die eingebauten energetischen Barrieren für Löcher am Frontkontakt  $\phi_{b,h}$  bzw. Elektronen am Rückkontakt  $\phi_{b,e}$  verhindert. b) Theoretisch maximal erreichbarer Wirkungsgrad einer Solarzelle mit *einer* Bandlücke bei AM1,5 unter Berücksichtigung der fundamentalen Verlustmechanismen inkl. strahlender Rekombination (A) (sog. *Shockley-Queisser-Limit*) sowie unter zusätzlicher Berücksichtigung von Potentialfluktuationen einer Gaußverteilung mit  $\sigma_E = 100 \text{ meV}$  zusammen mit den maximal erreichten Wirkungsgraden für anorganische, monokristalline (blau) sowie polykristalline (rot) Solarzellen aus [20], vgl. [28, 55, 56].

$$R = \frac{\sigma_e \sigma_h v_{th} N_t (pn - n_i^2)}{\sigma_e \left[ n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \right] + \sigma_h \left[ p + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \right]}, \quad (1.15)$$

wobei  $\sigma_e$  und  $\sigma_h$  den Elektronen- bzw. Locheneinfangsquerschnitt des Defekts beschreiben und  $v_{th}$  die thermische Geschwindigkeit der Ladungsträger darstellt.  $E_i$  bezeichnet dabei die Position der Fermienergie im Falle des intrinsischen Halbleiter und liegt daher nahezu mittig in der Bandlücke. Damit ist die Nettorekombinationsrate proportional zu  $np - n_i^2$  und maximiert sich, wenn die Übergangsenergie  $E_t$  sich nahe der Mitte der Bandlücke befindet. Da Elektronen und Löcher gleichermaßen für den Rekombinationsprozess gebraucht werden, ist die Rekombinationsrate außerdem maximal an der Stelle, wo  $n = p$  gilt, also an einer Position innerhalb der Raumladungszone, vgl. Abb. 1.5a zusammen mit Gleichung 1.3 und 1.4 unter Beachtung der Quasifermienergieniveaus. Die Rekombinationsrate nimmt von diesem Punkt aus weiterhin mit asymmetrischen Ladungsträgerkonzentrationen ab.

Im Falle von polykristallinen Solarzellen mit Heterokontakt sind, aufgrund der mangelnden Gitteranpassung und des damit einhergehenden Vorhandenseins von offenen Bindungen an den Materialgrenzflächen, Defektzustände an den Grenzflächen der Materialien massiv ausgebildet. Grenzflächenrekombination spielt daher insbesondere im Falle der Absorbergrenzflächen, da dort Elektronen und Löcher gleichermaßen vorhanden sind, eine wesentliche Rolle. Eine erhöhte Rekombination an Grenzflächendefekten kann jedoch verhindert werden, indem durch eine geeig-

nete Bandverbiegung dort die Dichte von Rekombinationspartnern asymmetrisch verschoben wird: Durch das Vorhandensein eines Spikes an der CdS/CZTS-Grenzfläche in Zusammenhang mit einer stark asymmetrischen Dotierung von Absorber und Fenster kann durch Inversion der Absorberschicht ein großer energetischer Abstand  $\phi_{b,h}$  zwischen dem Quasiferminiveau der Löcher und dem Valenzbandmaximum und damit eine Löcherverarmung hergestellt werden, die eine Grenzflächenrekombination effektiv vermindert [20, 43, 57]. Analog führt eine durch den Ohm'schen Rückkontakt hervorgerufene Bandverbiegung zur Selektivität des Kontakts für Löcher und vermindert durch eine effektive Elektronenbarriere  $\phi_{b,e}$  dortige Grenzflächenrekombination, vgl. Abb. 1.5.

### 1.1.3.1 Wirkungsgradlimitierung

Der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad einer Solarzelle mit nur einer Bandlücke bei Betrieb mit dem terrestrischen Sonnenspektrum  $AM1,5$  liegt in Folge der oben erläuterten fundamentalen Verlustprinzipien der Thermalisierung, der Transmissionsverluste sowie der strahlenden und Auger Band-Band-Rekombination deutlich unterhalb des thermodynamischen *Carnot*-Wirkungsgrades und wird durch das von *Shockley* und *Queisser* entwickelte Modell in Abhängigkeit der Bandlücke unter Annäherung des Sonnenspektrum durch das Emissionsspektrum eines Schwarzkörpers bei  $T = 5800\text{ K}$  beschrieben [58]. Der in Abb. 1.5b dargestellte maximal erreichbare Wirkungsgrad basiert dagegen auf der Annahme des terrestrischen Sonnenspektrums bei  $AM1,5$  sowie geometrischen Faktoren, die von *Yablonovitch et al.* stammen und ist übernommen aus [20], vgl. [55, 59]. Die Annahmen für dieses Modell basieren auf idealen Materialien ohne nicht-strahlende Rekombination, mit unendlicher Ladungsträgermobilität sowie einem exakt stufenförmigen Absorptionskoeffizienten und sind daher stark idealisiert.

Insbesondere im Falle von komplexen Verbindungshalbleitern wie CIGSe oder CZTS(e) ist die Bandstruktur direkt korreliert mit der (lokalen) Elementzusammensetzung und kann daher lokale Fluktuationen aufweisen [60]. Des Weiteren zeigen solche Materialien in der Regel eine hohe Dichte intrinsischer Donator- sowie Akzeptordefekte, die sich gegenseitig kompensieren und daher nicht zur Nettoladungsträgerdichte beitragen, jedoch signifikante Potentialfluktuationen hervorrufen, die den Verlauf von Leitungs- und Valenzband lokal modulieren [20, 61, 62]. In Abb. 1.5 ist daher zusätzlich ein maximaler Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Bandlücke aufgetragen, der dem Shockley-Queisser-Limit unter zusätzlicher Berücksichtigung gaußförmig verteilter Potentialfluktuationen mit einer Breite von  $\sigma_E = 100\text{ meV}$  entspricht, die im Wesentlichen die Aufspaltung der Quasiferminiveaus limitieren und damit die Leerlaufspannung der Solarzellen reduzieren [20, 63].

Die tatsächlich bisher maximal erreichten Wirkungsgrade anorganischer Solarzellen verschiedener Materialien sind zusätzlich in Abb. 1.5 dargestellt und wurden gegenüber [20] um die hier relevanten Materialien CZTS und CZTSe erweitert. Die deutliche Abweichung nahezu aller polykristalliner Materialien vom theoretisch erzielbaren Wirkungsgrad, selbst unter Berücksichtigung von möglichen Potentialfluktuationen, ist im Wesentlichen auf eine mäßige Materialqualität und damit das

Vorhandensein intrinsischer Defekte, die als SRH-Rekombinationszentren agieren, sowie eine endliche (nicht-ideale) Ladungsträgermobilität zurückzuführen.

### 1.1.3.2 Anforderungen an Materialien für Dünnschichtsolarzellen

Obige Überlegungen zu Verlustmechanismen und limitierenden Bauelementstrukturen lassen nun eine kurze Zusammenfassung der Anforderungen an ein ideales Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen mit *einem* pn-Übergang zu. Aufgrund der Form des terrestrischen Sonnenspektrums (s. Abb. 1.1b) und der damit verbundenen Form des Shockley-Queisser-Limits (Abb. 1.5) ist eine Bandlücke zwischen  $1,0\text{ eV}$  und  $1,6\text{ eV}$  favorisiert. Für die Ausbildung eines einseitigen pn-Übergangs sollte die Ladungsträgerdichte möglichst gering sein, während die Ladungsträgerdichte zur maximalen Aufspaltung der Quasiferminiveaus möglichst hoch sein sollte. Eine mäßige Nettoladungsträgerdichte von etwa  $10^{16}\text{ cm}^{-3}$  stellt dabei einen guten Kompromiss dar und ist insbesondere in CIGSe-basierten Solarzellen mit hohem Wirkungsgrad zu finden [64]. Die Bandanpassung des Absorbers sollte zur Vermeidung von signifikanter Grenzflächenrekombination am Rückkontakt einen Ohm'schen Kontakt ausbilden und zum Puffer einen Spike im Leitungsbandminimum von  $\Delta E_c < 300\text{ meV}$  aufweisen [20]. Zur Vermeidung von signifikanter SRH-Rekombination im Volumen des Materials sollte die Dichte tiefer – also in der Mitte der Bandlücke liegender – Defekte möglichst gering sein, sodass die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger signifikant größer ist als die Absorptionslänge des einfallenden Lichts.

## 1.2 Elektronische und strukturelle Materialanalytik

Im folgenden Abschnitt werden Analysemethoden zur Bestimmung elektronischer und struktureller Materialeigenschaften vorgestellt, die in dieser Arbeit als Grundlage verwendet werden.

### 1.2.1 Solarzellenkennlinie und Ein-Dioden-Modell

Die elektronischen Eigenschaften einer Solarzelle stellen sich zusammengefasst im Strom-Spannungs-Verhalten des Bauelement dar, das als I-V-Kennlinie bezeichnet wird. Typische Solarzellenkennlinien sind beispielsweise in Abb. 3.8 dargestellt und beinhalten charakteristische Parameter, die durch eine analytische Beschreibung der Kennlinie extrahiert werden können. Die Kennlinie eines pn-Übergangs (Diode) lässt sich wie folgt durch die Spannungsabhängigkeit der Stromdichte  $j_{\text{diode}}(U)$  ausdrücken:

$$j_{\text{diode}}(U) = j_0 \left( e^{\frac{eU}{Ak_B T}} - 1 \right), \text{ mit:} \quad (1.16)$$

$$j_0 = j_{00} e^{-\frac{E_a}{Ak_B T}} \simeq e \left( p_{n0} \frac{D_h}{L_h} + n_{p0} \frac{D_e}{L_e} \right), \quad (1.17)$$

wobei  $j_0$  die Sättigungssperrstromdichte und  $A$  den sog. Diodenidealitätsfaktor bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungssperrstromdichte kann durch

Gleichung 1.17 empirisch mittels einer Aktivierungsenergie  $E_a$  und einem weitestgehend temperaturunabhängigen, empirischen Vorfaktor  $j_{00}$  ausgedrückt werden.  $j_0$  lässt sich unter Anwendung der Shockley-Näherung sowie der Boltzmann-Näherung für die Ladungsträgerdichten und weiterhin Niedriginjektionsbedingungen sowie unter Ausschluss von Generation und Rekombination innerhalb der Raumladungszone auch analytisch in Abhängigkeit der jeweiligen Diffusionslängen  $L_{e,h}$  sowie der Diffusionskoeffizienten  $D_{e,h}$  beschreiben [41, 65]. Dabei stellt  $n_{p0}$  bzw.  $p_{n0}$  die jeweiligen Minoritätsladungsträgerkonzentrationen im Gleichgewicht der Elektronen bzw. Löcher auf der p- bzw. der n-Seite dar.

Kennlinien realer Dünnschichtsolarzellen lassen sich in der Regel kaum komplett durch Gleichung 1.16 beschreiben, sondern erfordern meist die Einführung weiterer, teilweise empirischer Parameter. Häufig wird zur Beschreibung stattdessen ein Ersatzschaltbild verwendet, das neben der eigentlichen Diode, die durch Gleichung 1.16 beschrieben wird, einen dazu parallel geschalteten Widerstand  $R_p$  sowie einen mit beiden Bauelementen in Reihe geschalteten Serienwiderstand  $R_s$  enthält. Soll zusätzlich die Solarzelle unter Beleuchtung beschrieben werden, wird eine der Diode parallel geschaltete Stromquelle verwendet, um die generierte Photostromdichte  $j_{ph}$  zu beschreiben. Unter Anwendung des Ohm'schen Gesetzes erhält man zusammen mit Gleichung 1.16 folgenden impliziten Zusammenhang [66]:

$$j(U) = j_0 \left( e^{\frac{q(U-jR_s)}{nk_B T}} - 1 \right) + \frac{U - jR_s}{R_p} - j_{ph} \quad (1.18)$$

Um durch einen Fit dieses Zusammenhangs an experimentelle Daten relevante Solarzellenparameter extrahieren zu können, muss aufgrund der Implizität dieses Zusammenhanges entweder ein numerisches Verfahren zur Lösung angewendet werden oder es wird auf empirische, dimensionslose Modelle zur näherungsweisen Beschreibung des Verlaufs der Kennlinie zurückgegriffen [67].

## 1.2.2 Defektprofilanalyse

Nach den in Abschnitt 1.1.1 beschriebenen Grundlagen zur Kapazität eines pn-Übergangs kann die Ladungsträgerdichte durch Messung der Raumladungszonenkapazität des Übergangs bestimmt werden. Allgemein ist bekannt, dass die Kapazitäts-Spannungs-Charakteristik (C-V) eines pn-Übergangs Aufschluss über die Tiefenverteilung von elektronisch aktiven Defekten geben kann [68]. Die Kapazität des Bauelements wird dabei durch Anlegen einer Wechselspannung mit geringer Amplitude  $U_{ac}$  und Messung der Phasendifferenz zwischen Strom und Spannung bestimmt. Betrachtet man einen abrupten  $n^+p$ -Übergang mit tiefenabhängiger Dichte elektronisch aktiver Defekte  $N(x)$ , an den eine Biasspannung  $U$  in Sperrrichtung angelegt wird, so ergibt sich daraus eine Raumladungszonenweite  $x$  innerhalb des p-Bereichs. Wird nun die Biasspannung um  $\Delta U$  erhöht, so resultiert eine Erhöhung der elektrischen Feldstärke  $\Delta E = \Delta U/x$ . Die Raumladungszone erweitert sich daraufhin um  $\Delta x$  und gibt dabei eine entsprechende Raumladungsdichte  $\Delta \rho = eN(x)\Delta x$  frei, um die erhöhte Potentialdifferenz zu kompensieren.

Es gilt somit [69]:

$$\frac{\Delta V}{x} = \Delta E = \frac{eN(x)}{\epsilon\epsilon_0} \Delta x, \quad (1.19)$$

wobei  $\epsilon\epsilon_0$  Permittivität des verarmten p-Halbleiters beschreibt. Zusammen mit der Kapazität einer Verarmungszone der Fläche  $A$ :

$$C_j = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{x} \text{ und insb.: } \Delta x = -\frac{x^2}{\epsilon\epsilon_0 A} \Delta C_j \quad (1.20)$$

ergibt sich die zu messende Kapazitäts-Spannungs-Charakteristik des Bauelements bzw. deren Zusammenhang zur tiefenabhängigen Dichte elektronisch aktiver Defekte, die zur Raumladung beitragen:

$$N_{CV}(x) = -\frac{C_j^3}{\epsilon\epsilon_0 e A^2} \left( \frac{dC_j}{dU} \right)^{-1}. \quad (1.21)$$

Unter Kombination mit Gleichung 1.20 lässt sich so durch Messung der biasspannungsabhängigen Kapazität ein Tiefenprofil der zur Raumladung beitragenden, tiefenabhängigen Defektdichte des Bauelements erstellen. Diese Betrachtung vernachlässigt den Beitrag tiefer Defekte sowie geladener Grenzflächenzustände zur Kapazität und stellt somit eine Idealisierung dar [69].

*Drive Level Capacitance Profiling* (DLCP) stellt eine erweiterte Form der C-V-Analyse dar und lässt unter bestimmten Bedingungen sowohl eine örtliche als auch eine energetische Auflösung von Defektverteilungen zu [70–72]. Dabei wird die Kapazität des Bauelements sowohl bei verschiedenen Biasspannungen  $U_{bias}$  sowie bei verschiedenen, nicht-verschwindenden Wechselspannungsamplituden  $U_{ac}$  bestimmt. Die durch die Wechselspannung hervorgerufene Ladungsänderung  $dQ$  ist bei kleinen Wechselspannungsamplituden durch die Kapazität linear mit der Spannungsänderung verknüpft ( $dQ = C dU$ ). Bei größeren Wechselspannungsamplituden werden jedoch zusätzlich nicht-lineare Anteile benötigt, um die durch die Spannungsänderung hervorgerufene Ladungsänderung zu beschreiben:

$$\frac{dQ}{dU} = C_0 + C_1 dU + C_2 (dU)^2 + \dots \quad (1.22)$$

Dabei stellt  $C_0$  die gewöhnliche Kapazität des Bauelements dar, während sich der Koeffizient  $C_1$  durch die Veränderung der gemessenen Kapazität bei Veränderung der Wechselspannungsamplitude ausdrücken lässt:  $C_1 = \Delta C / \Delta U_{ac}$ . Für das Tiefenprofil elektronisch aktiver Defekte ergibt sich [70]:

$$N_{DLCP}(\langle x \rangle) = -\frac{C_0^3}{\epsilon\epsilon_0 e A^2 C_1} \text{ mit: } \langle x \rangle = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{C_0} \quad (1.23)$$

Unter einer Reihe von Annahmen kann durch Kombination von DLCP- mit C-V-Messungen eine Unterscheidung zwischen oberflächennahen, tiefen Defekten und der Volumenladungsträgerdichte erfolgen [70].

### 1.2.3 Photolumineszenzspektroskopie und Ladungsträgerdynamik

Die Photolumineszenzspektroskopie (PL) ist eine Methode zur Charakterisierung von Halbleitern und insbesondere deren Defektstruktur und Ladungsträgerdynamik. Dabei werden durch optische Anregung Elektronen-Loch-Paare erzeugt, die zunächst thermalisieren und anschließend durch vollständig oder teilweise strahlende Übergänge rekombinieren. Die dabei entstehenden Photonen bezeichnet man als Photolumineszenzphotonen, deren spektrale Verteilung Aufschluss über die im Halbleiter vorhandenen Defektniveaus geben kann. Man unterscheidet dabei u.A. anhand der Energie der Photonen im Wesentlichen zwischen Band-Band-Übergängen (BB), exzitonischen Übergängen (FX, BX), Band-Störstellen-Übergängen (eng. *free-to-bound*, FB) und Donator-Akzeptor-Paar-Übergängen (DAP). Detaillierte Betrachtungen möglicher Übergänge sind beispielsweise in [73, 74] zu finden.

In hochkompensierten Halbleitern, die sowohl eine hohe Akzeptordichte  $N_a$  als auch eine hohe Donatordichte  $N_d$  aufweisen, ist die Nettoladungsdichte  $N$  infolge der Kompensation deutlich geringer als die Defektdichten selbst und ergibt sich aus der Differenz der Defektdichten. Wenn  $N_a > N_d$ , so ist bei vollständiger Ionisation der Defekte der Halbleiter p-leitend mit Ladungsträgerdichte  $N = N_a - N_p$ . Eine zufällige örtliche Verteilung der geladenen Störstellen ruft Potentialfluktuationen im Halbleiter hervor und führt somit zu lokalen Bandverbiegungen. Lokale Minima des Leitungs- und Valenzbandes entstehen dabei an Orten mit Anhäufung positiv geladener Donatorrümpfe während lokale Maxima durch negative, besetzte Akzeptoren entstehen. Quantitative Beschreibungen von Potentialfluktuationen sowie deren Auswirkungen auf die Bandstruktur und Defektniveaus sind in [61, 75–77] zu finden. Unter Vorhandensein von signifikanten Potentialfluktuationen bezeichnet man DAP-Übergänge als Quasi-Donator-Akzeptor-Übergänge, da zu deren Beschreibung andere charakteristische Merkmale beitragen als bei reinen DAP-Übergängen in normal dotierten Halbleitern.

Misst man die Photolumineszenzintensität unter Anregung mit einem scharfen, zeitlich definierten Anregungspuls und temporaler Auflösung (*Time Resolved Photoluminescence Spectroscopy, TRPL*), erhält man Informationen über die Ladungsträgerdynamik und deren Rekombinationsgeschwindigkeit bzw. Lebensdauer [78].

Zu beachten ist, dass bei allen lumineszenzbasierten Methoden lediglich direkt Informationen über strahlende Rekombinationspfade gewonnen werden. Informationen über nichtstrahlende Rekombination, die im Allgemeinen in den betrachteten polykristallinen Materialien dominiert, können lediglich implizit beispielsweise über die Photolumineszenztransienten gewonnen werden, vgl. Abschnitt 5.3.2.

### 1.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

Elektromagnetische Strahlung der Energie  $E$  wird beim Durchgang durch Materie der Dicke  $d$  entsprechend dem *Lambert-Beer*'schen Gesetz abgeschwächt:

$$I_1(E) = I_0(E) \cdot \exp \left[ - \int_0^d \mu(E, x) dx \right], \quad (1.24)$$

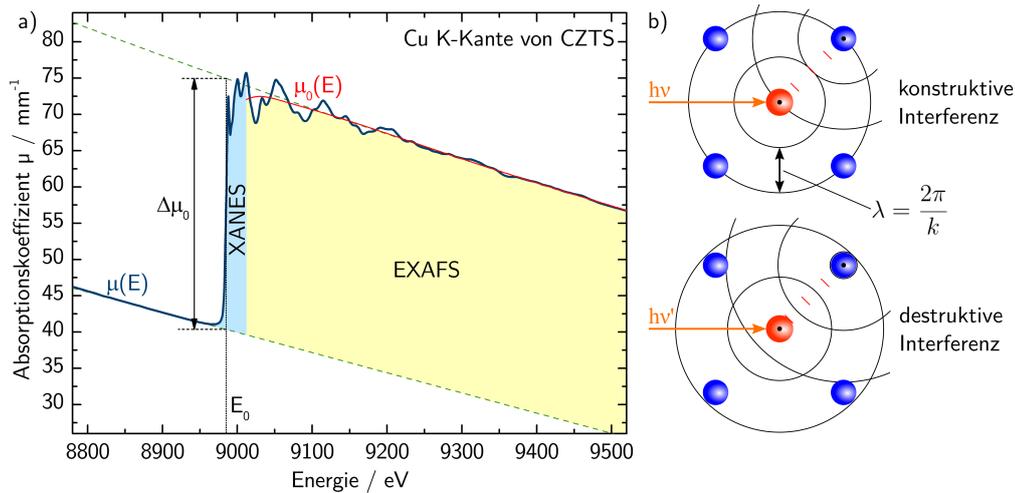
wobei  $I_0$  und  $I_1$  die Intensitäten vor und nach der Probe beschreiben und  $\mu(E, x)$  der lineare Absorptionskoeffizient des Materials an der Stelle  $x$  ist, vgl. [79] S. 18ff. *Röntgenabsorptionsspektroskopie* (engl. *X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS*) bezeichnet die energieabhängige Messung des linearen Absorptionskoeffizienten im Spektralbereich der Röntgenstrahlung. In der Regel werden in ihrer Tiefe homogene Materialien untersucht, sodass der Absorptionskoeffizient lediglich von der Energie der einfallenden Röntgenphotonen  $E$  abhängig ist. Bei typischerweise verwendeten Photonenenergien zwischen  $100 \text{ eV}$  und  $50 \text{ keV}$  dominiert der Photoeffekt die Wechselwirkungsprozesse zwischen den Photonen und den Elektronen der Materie [80]. Hierbei geht im Falle einer Wechselwirkung die gesamte Energie des Photons  $E$  sowie sein Spin  $l = \pm 1$  auf das Elektron über. Ist die Photonenenergie größer als die Bindungsenergie des Elektrons im Kernpotential  $E_0$ , so findet Photoionisation statt und generiert ein näherungsweise als frei zu betrachtendes Elektron der kinetischen Energie  $E_{kin} = E - E_0$ . Entspricht die Photonenenergie in etwa der Elektronenbindungsenergie, können kernnahe Elektronen unter Beachtung der Dipolauswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  auch in gebundene Zustände im Kernpotential oder im Festkörper angeregt werden.

Im Wesentlichen ist der Absorptionskoeffizient durch den Wirkungsquerschnitt der Photoionisation  $\sigma_{PI}$  und die Anzahl der Streuzentren pro Volumen  $n$  gegeben:  $\mu(E) \simeq n \cdot \sigma_{PI}(E)$  und zeigt sich fernab von Absorptionskanten als monoton fallende Funktion der Energie, die empirisch durch die sog. *Victoreen*-Funktion beschrieben werden kann [81]:

$$\mu(E) \approx \rho \left( \frac{C}{E^3} - \frac{D}{E^4} \right), \quad (1.25)$$

wobei  $\rho$  die Materialdichte angibt und  $C$  sowie  $D$  empirisch bestimmte, element-spezifische Parameter bezeichnen, die an den Absorptionskanten abrupte Änderungen aufweisen. Der kontinuierliche Abfall des Absorptionskoeffizienten wird immer dann durch Absorptionskanten unterbrochen, wenn die Photonenenergie groß genug ist, um ein gebundenes Elektron des Materials anzuregen. Die Benennung der Absorptionskanten erfolgt analog zur Bezeichnung der Schalen des absorbierenden Atoms, sodass beispielsweise die durch Anregung eines Kupfer 1s-Elektrons hervorgerufene Absorptionskante als K-Kante des Kupfers bezeichnet wird.

Der energieabhängige Absorptionskoeffizient weist in einem Bereich oberhalb von Absorptionskanten eine Feinstruktur (engl. *X-ray Absorption Fine Structure, XAFS*) in Form materialcharakteristischer Modulationen auf, die bereits Anfang des 20. Jahrhunderts beobachtet wurde, jedoch erst seit den 1970er Jahren zufriedenstellend theoretisch beschrieben werden kann [82–84].



**Abbildung 1.6:** a) Absolutes Röntgenabsorptionsspektrum der K-Kante von Kupfer in CZTS  $\mu(E)$  mit Kantenhub  $\Delta\mu_0$ , Kantenposition  $E_0$  und strukturlosem Absorptionskoeffizienten  $\mu_0(E)$ . b) Schematische Darstellung der phänomenologischen Beschreibung des Ursprungs von EXAFS-Oszillationen durch Interferenz der durch Absorption entstehenden, ausgehenden Photoelektronenwelle der Wellenlänge  $\lambda$  mit ihrem an den Nachbaratomen zurück gestreuten Anteil.

In Abb. 1.6a ist der energieabhängige Absorptionskoeffizient von CZTS an der K-Kante von Kupfer exemplarisch dargestellt. Man unterscheidet dabei die kantennahe Feinstruktur (*X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES*), die sich über einen engen Bereich von wenigen  $10\text{ eV}$  um die Kantenposition  $E_0$  erstreckt, von der kantenfernen Feinstruktur (*Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS*), die den sich anschließenden Energiebereich bis zum Verschwinden der oszillatorischen Modulationen des Absorptionskoeffizienten beschreibt [85].

### 1.2.4.1 Kantenferne Röntgenabsorptionsspektroskopie - EXAFS

Der kantenferne Bereich des Absorptionskoeffizienten beginnt etwa  $30 - 50\text{ eV}$  oberhalb der stufenartigen Absorptionskante und kann sich über einen Energiebereich von mehr als  $2000\text{ eV}$  erstrecken [86]. Die Feinstruktur einer Absorptionskante  $\chi(E)$  bezeichnet die Modulation des Absorptionskoeffizienten und ergibt sich durch Subtraktion des strukturlosen Untergrundes  $\mu_0(E)$  und Normierung:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0}, \quad (1.26)$$

wobei  $\Delta\mu_0$  den Kantenhub, also die zur Kantenposition extrapolierte Differenz der strukturlosen Untergründe des Vor- sowie Nachkantenbereichs, bezeichnet, vgl. Abb. 1.6a. EXAFS bezieht sich auf die oszillatorische Modulation des Absorptionskoeffizienten, die durch Interferenz der vom Zentralatom ausgehenden Photoelektronenwellen entsteht und eine Bestimmung der lokalen, atomaren Struktur des absorbierenden Materials ermöglicht [87]. EXAFS-Modulationen können im Rahmen der zeitabhängigen Störungstheorie als ein Effekt des Endzustandes verstanden werden, der durch Streuung der generierten Photoelektronenwelle an den Potenzialen der Nachbaratome moduliert wird und sich daher durch interatomare

Abstände sowie die Art der Rückstreuatome bestimmt. Die Wellenzahl der generierten Photoelektronenwelle ist dabei durch die Energie des anregenden Photons  $E$  sowie die Bindungsenergie des kernnahen Elektrons  $E_0$  bestimmt:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(E - E_0)}, \quad (1.27)$$

wobei  $m_e$  die Elektronenmasse angibt.

Eine phänomenologische Beschreibung der Ursache der Modulation des Absorptionskoeffizienten durch Interferenz von ausgehender und an Nachbaratomen rückgestreuter Photoelektronenwelle ist in Abb. 1.6b schematisch dargestellt. Dabei geht eine erhöhte Absorption mit konstruktiver und eine verringerte Absorption mit destruktiver Interferenz einher.

Die Oszillationen eines EXAFS-Spektrums lassen sich als eine Superposition von Beiträgen möglicher Streupfade darstellen, die sowohl vom angeregten Zentralatom ausgehen als auch dort enden. Während für die ersten Koordinationsschalen um ein Zentralatom herum signifikante Beiträge ausschließlich von Einfachstreupfaden ausgehen, sind Oszillationen äußerer Schalen häufig durch Mehrfachstreuprozesse dominiert. Da es sich bei der Entstehung der EXAFS um ein Interferenzphänomen handelt, besteht eine direkte Korrelation der Oszillationsfrequenz mit der Länge des Streupfades, sodass die phasenkorrigierte Fouriertransformation der EXAFS-Oszillationen direkt mit der radialen Verteilungsfunktion um das Zentralatom korreliert. Zur quantitativen Beschreibung werden die EXAFS-Oszillationen als Superposition aller individueller Streupfade der Einfachstreuung sowie von Mehrfachstreuprozessen unter Berücksichtigung von individuellen Streuamplituden und -phasen dargestellt. Der oszillatorische Beitrag eines Einfachstreupfades der  $j$ -ten Koordinationsschale  $\chi_j(k)$  im Abstand  $r_j$  lässt sich analytisch durch die sog. EXAFS-Funktion beschreiben [83, 87]:

$$\chi_j(k) = S_{0,j}^2 \frac{N_j}{kr_j^2} |f_j(k)| e^{-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kr_j + \Phi_j(k)). \quad (1.28)$$

Sie besteht im Wesentlichen aus dem oszillatorischen Anteil mit Frequenz  $2kr_j$ , Streuphase  $\Phi_j(k)$  und dem die Amplitude bestimmenden Anteil, der durch die Koordinationszahl  $N_j$ , die Rückstreuamplitude  $f_j(k)$  sowie einem zusammenfassenden Korrekturfaktor  $S_0^2$  und exponentiellen Dämpfungstermen besteht. Die Oszillationsamplitude wird zum einen durch den *Debye-Waller*-Faktor, der über die mittlere quadratische Abweichung der Streupfadlänge  $\sigma_j^2$  statische und dynamische Unordnung berücksichtigt und zum anderen durch die begrenzte Reichweite der Photoelektronenwelle  $\lambda_j(k)$  gedämpft. Weitergehende ausführliche Betrachtungen der Röntgenabsorptionsspektroskopie sind in [88–90] zu finden.

Zur quantitativen Auswertung der EXAFS werden in dieser Arbeit ab-initio-Berechnungen der Streuamplituden und Streuphasen mittels der Software FEFF6 durchgeführt und anschließend durch Superposition mit Hilfe des Softwarepakets IFEFFIT resultierende EXAFS-Oszillationen berechnet, die dann unter Variation von grundlegenden Parametern an gemessene Daten angepasst werden [91–93].

Eine Untersuchung des zeitlichen Verhaltens von veränderlichen Proben, wie beispielsweise einer chemischen Reaktion, kann durch eine oszillatorische Variation der Energie unter kontinuierlicher Messung der Röntgenabsorption erfolgen und wird als zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. *Quick-EXAFS*, *QEXAFS*) bezeichnet [94–96].

#### 1.2.4.2 Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie - XANES

Im kantennahen Bereich des Absorptionskoeffizienten, der sich über einen Energiebereich bis etwa  $30 - 50 \text{ eV}$  oberhalb der Absorptionskante erstreckt, steigt die mittlere freie Weglänge der durch Absorption generierten Photoelektronenwelle – im Vergleich zu der im EXAFS-Bereich – signifikant an [90]. Die Feinstruktur des XANES-Bereichs enthält somit Informationen über einen im Ortsraum größeren Bereich um das angeregte Zentralatom herum. Sie kann quantitativ mit Hilfe von zwei verschiedenen Ansätzen beschrieben werden, die quantenmechanisch äquivalent sind: Einerseits lässt sich die Absorptionswahrscheinlichkeit analog zum EXAFS-Bereich durch Superposition aller möglichen Streupfade der Photoelektronenwelle unter Berücksichtigung aller Mehrfachstreuprozesse beschreiben [90].

Andererseits ist die Übergangswahrscheinlichkeit des Anfangszustands  $\langle i |$ , der den ungestörten Fall des gebundenen, kernnahen Elektrons im Potenzial des Kerns beschreibt, zum Endzustand  $| f \rangle$  (Kernloch & angeregtes Elektron) und damit die Absorptionswahrscheinlichkeit nach *Fermis Goldener Regel* proportional zur projizierten Zustandsdichte unbesetzter Zustände unter Beachtung der Dipolauswahlregel  $\Delta l = \pm 1$  [90]. Somit enthält die Feinstruktur des kantennahen Bereichs im Falle eines Festkörpers Informationen über dessen elektronische Bandstruktur.

Insbesondere repräsentiert die energetische Position der Absorptionskante die Energiedifferenz zwischen der Bindungsenergie des kernnahen Elektrons und der Fermienergie im Falle von Metallen sowie der Energie des Leitungsbandminimums im Falle von Halbleitern. Die Bindungsenergie des kernnahen Elektrons ist dabei im Wesentlichen durch den Valenzzustand des Atoms gegeben, was zu einer Verschiebung der Absorptionskante um typischerweise einige  $\text{eV}$  pro Valenzstufe führt.

Aufgrund der hohen Komplexität einer quantitativen Beschreibung der kantennahen Röntgenabsorptionsfeinstruktur durch ab-initio Berechnungen und der gleichzeitig hohen Sensitivität gegenüber der weitreichenden chemischen Umgebung des absorbierenden Atoms wird die Nahkantenfeinstruktur häufig als sog. *Fingerabdruck* zur Identifikation von Materialien bzw. Phasen verwendet [88, 97, 98]. Im Rahmen einer solchen Analyse wird der kantennahe Bereich der Absorptionskante einer unbekannt Probe mittels einer Linearkombination von Referenzspektren dargestellt (engl. *Linear Combination Analysis*, *LCA*), deren Linearkoeffizienten die Zusammensetzung der Probe wiedergeben.

### 1.2.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) nutzt den Abregungsprozess der durch Röntgenabsorption angeregten Atome unter Abgabe eines Fluoreszenzphotons und wird daher auch als XRF (engl. X-Ray Fluorescence) bezeichnet. Häufig wird dabei zur Anregung das polychromatische Röntgenspektrum einer Röntgenröhre verwendet, das aus den charakteristischen Emissionslinien des Anodenmaterials und einem kontinuierlichen Bremsstrahlungsspektrum besteht. Beim Durchgang dieser Primärstrahlung durch Materie wird sie entsprechend Gleichung 1.24 absorbiert. Dabei können Primärphotonen, deren Energie die Bindungsenergie der K-Schale enthaltener Atome übersteigt ein Elektron aus der K-Schale des entsprechenden Elementes herauslösen. Die Wahrscheinlichkeit einer K-Schalenionisation ist dabei proportional zum energieabhängigen Wirkungsquerschnitt für Photoionisation  $\sigma_{PI}(E)$  und der Anzahl enthaltener Streuzentren.

Ein durch K-Schalenionisation angeregtes Atom kann sich spontan durch Zurückfallen eines energetisch höher liegenden Elektrons in das kernnahe Loch wieder abregen und gibt die dadurch frei werdende Energie entweder in Form von Fluoreszenzphotonen oder Augerelektronen ab. Das Spektrum der emittierten Fluoreszenzphotonen ist somit ein Linienspektrum, das sich aus den Energiedifferenzen der Elektronenbindungsenergien zusammensetzt und daher charakteristisch für jedes Element ist. Die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Abregungsprozesses ist elementspezifisch, jedoch unabhängig von der Anregung. Somit ist die Intensität emittierter Fluoreszenzstrahlung einer charakteristischen Energie proportional zur Anzahl der vorhandenen Streuzentren des entsprechenden Elements und kann daher zu dessen Quantifizierung verwendet werden.

Die einfallende Primärstrahlung sowie die generierte Fluoreszenzstrahlung werden jeweils beim Durchgang durch die Probe abgeschwächt, sodass eine exakte Proportionalität der Fluoreszenzintensität zur Anzahl der Atome nur bei Proben infinitesimaler Dicke gegeben ist. Aufgrund tabellierter Wirkungsquerschnitte der Röntgenabsorption ist jedoch eine quantitative Analyse unter Berücksichtigung von Absorptionseffekten dennoch möglich.

Weitere Grundlagen zur Methode sowie der Auswertung gemessener Emissionsspektren finden sich unter anderem in [99–101].

## 1.3 CZTS(e) als Absorbermaterial

Grundsätzlich existiert eine Vielzahl an halbleitenden Materialien, die als potenzielle Absorbermaterialien in Dünnschichtsolarzellen eingesetzt werden könnten [22]. Um jedoch einerseits hohe Wirkungsgrade und damit eine ökonomische Modulproduktion und andererseits eine Energieproduktion auf Terawattskala zu ermöglichen, müssen potenzielle Materialien einige grundlegende Kriterien erfüllen [20]:

1. Die Bandlücke des Halbleiters sollte auf das terrestrische Sonnenspektrum angepasst sein und zwischen  $1,1\text{ eV}$  und  $1,6\text{ eV}$  liegen (s. Abb. 1.5b).
2. Um den notwendigen Materialeinsatz zu minimieren ist ein direkter Übergang vom Valenz- ins Leitungsband erforderlich, der mit hohen Absorptionskoeffizienten des sichtbaren Lichts  $> 10^4\text{ cm}^{-1}$  einhergeht.
3. Weiterhin spielen elektronische Materialeigenschaften wie die Dotierbarkeit, Ladungsträgermobilität und Bandanpassungen mit möglichen Kontaktmaterialien eine wesentliche Rolle.
4. Um Standzeiten von über 20 Jahren zu erreichen sollte die Interdiffusion von Elementen bzw. die Dekomposition des Materials bei Raumtemperatur selbstlimitiert sein.
5. Zur Energieproduktion auf der Terawattskala müssen die enthaltenen Elemente ausreichend in ökonomisch erschließbaren Rohstoffressourcen vorhanden sein.
6. Aus Nachhaltigkeits- sowie ökologischen Gründen sollten sowohl die Materialien selbst als auch deren Herstellungsverfahren ungiftig und umweltverträglich sein.

Bislang verwendete Solarzellenmaterialien weisen Nachteile in mindestens einer dieser 6 Kriterien auf und sind daher für eine nachhaltige Energieproduktion auf Terawattskala nicht oder nur bedingt geeignet. Nahezu alle bislang für die Photovoltaik relevanten Halbleiter besitzen eine tetraedrische Koordination und basieren auf der Diamantstruktur, die aus zwei gegeneinander versetzten kubischflächenzentrierten Kristallgittern besteht [102, 103]. Durch unterschiedliche Gitterplatzbesetzungen dieses Kristallgitters erhält man für die Photovoltaik relevante Halbleiter, wie Silizium, Galliumarsenid, Cadmiumtellurid sowie Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGSe).

CIGSe beispielsweise besitzt für Solarzellenabsorber hervorragende elektronische Eigenschaften wie eine direkte Bandlücke zwischen  $1,04\text{ eV}$  und  $1,7\text{ eV}$ , eine einfache Dotierbarkeit mittels intrinsischer und extrinsischer Defekte bei gleichzeitig hoher Toleranz bezüglich der Bildung tiefer Defekte und einer Selbstpassivierung von Korngrenzen [66, 104]. Dünnschichtsolarzellen auf CIGSe-Basis erreichen einen Laborwirkungsgrad von  $21,7\%$  und weisen damit die bisher besten Eigenschaften von Solarzellen der 2. Generation auf [105].

Somit erfüllt CIGSe alle oben genannten technischen Voraussetzungen, jedoch nicht die Kriterien der Nachhaltigkeit sowie nicht die Möglichkeit einer Energieproduktion auf Terawattskala: Der maximale Produktionsumfang von Photovoltaik-

modulen ist durch die weltweiten Reserven von Indium und Gallium beschränkt [16]. Unter vollständiger Verwendung der global erschlossenen Mineralienreserven von Indium (12400 t) lassen sich Photovoltaikmodule einer Leistung von insgesamt gerade einmal  $504 \text{ GW}_p$  herstellen, was einer Gesamtenergieproduktion von gerade einmal 6% des derzeitigen weltweiten Bedarfs elektrischer Energie pro Jahr entspricht. Weiterhin ist die Jahresproduktion von CIGSe-Modulen durch die Jahresproduktion von Gallium von 167 t durch Gewinnung aus bspw. Bauxit auf etwa  $26 \text{ GW}_p$  pro Jahr limitiert [10]. Aufgrund des weltweit ansteigenden Verbrauchs an Indium, beispielsweise für die Produktion von Flachbildschirmen, ist in naher Zukunft außerdem eine signifikante Preissteigerung zu erwarten. Des Weiteren zeigen sich eine toxische Wirkung bzw. embryontoxische und teratogene Effekte von Indiumionen auf Lebewesen und Wasserorganismen, die die Ungiftigkeit und Nachhaltigkeit von CIGSe-Solarzellen in Frage stellen [106].

Durch Ersetzen der kritischen Elemente Indium, Gallium und Selen in CIGSe mit den ungiftigen und gut verfügbaren Elementen Zink, Zinn und Schwefel erhält man das neuartige Halbleitermaterial Kupfer-Zink-Zinn-Sulfid ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , CZTS), das eine Entwicklung von Photovoltaik in Terawattskala erlaubt. Aufgrund der mit der Chalkopyritstruktur von CIGSe eng verwandten Kristallstruktur des CZTS ist zu erwarten, dass CZTS bei entsprechender Entwicklung prinzipiell ähnlich gute optoelektronische Materialeigenschaften aufweisen kann wie CIGSe und daher mit der Erfüllung aller 6 genannten Kriterien ein vielversprechendes Material für die Photovoltaik darstellt.

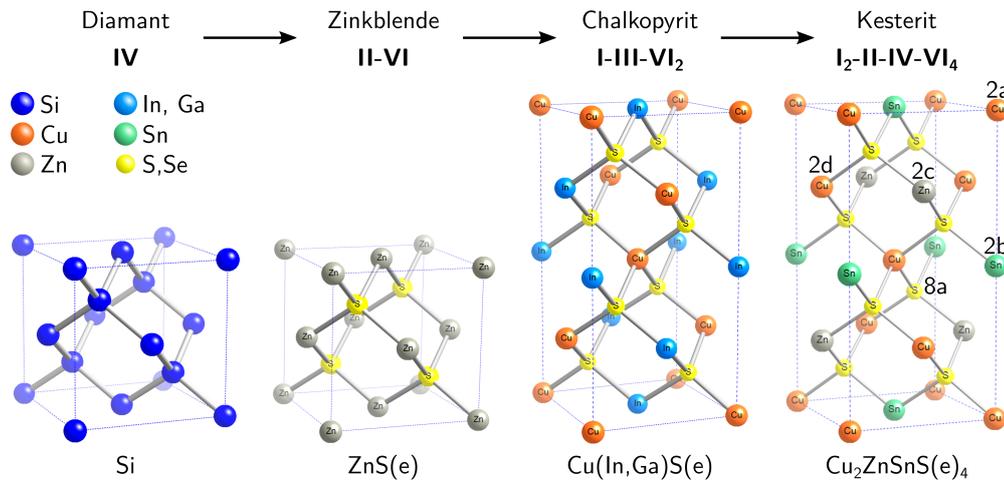
Seit den ersten Berichten über Solarzellen auf CZTS-Basis ist in den letzten Jahren eine systematische Erforschung dieses Materialsystems angelaufen [21, 26, 27]. Im Folgenden sollen die grundlegenden strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften von CZTS und den damit verwandten Materialien CZTSe ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) und CZTSSe ( $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(S,Se)_4$ ) vorgestellt werden.<sup>2</sup>

### 1.3.1 Kristallstruktur

Aufgrund der hohen Komplexität des CZTS(e)-Materialsystems, im Vergleich zu binären oder ternären Systemen mit signifikant mehr Freiheitsgraden, kommen für CZTS(e) verschiedene Strukturmodifikationen wie die Kesterit-Struktur, die Stannit-Struktur und die Kupfergoldordnung in Betracht [23, 107, 108]. Die verschiedenen Strukturen basieren dabei alle auf dem Kristallgitter der Diamantstruktur und unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Kationenverteilung auf den Gitterplätzen, vgl. Abb. 1.7.

Die Kesteritstruktur kann durch alternierendes Ersetzen von Indium bzw. Gallium durch Zink und Zinn aus der bekannten Chalkopyritstruktur von CIGSe hervorgehen. Aufgrund der niedrigeren Symmetrie der Kesteritstruktur (Raumgruppe  $I\bar{4}$ ) besetzen die Kupferatome jedoch nun zwei unterscheidbare Gitterplätze mit

<sup>2</sup>Im gesamten Verlauf dieser Arbeit werden die Akronyme CZTS, CZTSe, CZTSSe und CZTS(e) für die reinen Schwefel- (CZTS) bzw. Selenverbindungen (CZTSe), die Mischkristallphase (CZTSSe) sowie die Bezeichnung aller genannten Materialien ohne spezifische Unterscheidung (CZTS(e)) verwendet.



**Abbildung 1.7:** Zusammenhang der auf der Diamantstruktur basierenden Kristallstrukturen der singulären, binären, ternären und quaternären Halbleiter Si, ZnS(e), Cu(In,Ga)S(e) und CZTS(e). Im Falle der Kesteritstruktur sind die Wyckoff-Bezeichnungen der unterschiedlichen Gitterplätze angegeben.

den *Wyckoff*-Bezeichnungen 2a und 2c, die in der Chalkopyritstruktur äquivalent sind. Wird die Wyckoff-Position 2a anstatt von Kupfer durch Zink besetzt oder Position 2c durch Zinn anstatt von Kupfer, so erhält man die nicht-äquivalente Kristallstruktur des Stannits mit Raumgruppe  $I\bar{4}2m$ . Ab-initio Berechnungen der Gesamtenergie der verschiedenen Strukturmodifikationen zeigen, dass die beiden Kristallstrukturen Kesterit und Stannit die stabilsten unter allen sind und sich deren Gesamtenergie nur bis auf wenige  $10\text{ meV}$  unterscheidet, was beide Strukturen ähnlich wahrscheinlich erscheinen lässt [23, 24, 109]. Die Kristallstruktur von CZTS und CZTSe wurde für durch Equilibriums-Festkörperreaktionen hergestellte Referenzpulver durch Neutronenstreuung sowie eigene Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie zweifelsfrei als die Kesteritstruktur bestimmt [110, 111]. Die Kristallstruktur von Dünnschichten kann jedoch prinzipiell davon abweichen und ggf. auch Anteile enthalten, die die Stannit-Struktur aufweisen.

Die experimentell bestimmten Gitterkonstanten von  $a = 5,428\text{ \AA}$  und  $c = 10,864\text{ \AA}$  für CZTS sowie  $a = 5,688\text{ \AA}$  und  $c = 11,338\text{ \AA}$  für CZTSe weisen eine nahezu verschwindende tetragonale Verzerrung auf und sind nicht signifikant verschieden von denen des binären ZnS(e) sowie des ternären  $\text{Cu}_2\text{SnS}(e)_3$ , was eine eindeutige Phasenidentifikation durch Beugungsmethoden erschwert [110, 112].

Aufgrund der chemischen und physikalischen Ähnlichkeit von Kupfer- und Zinkatomen ist die Bildungsenthalpie für Kupfer-auf-Zink-Fremdgitterplatzbesetzungen ( $\text{Cu}_{\text{Zn}}$ ) sowie  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$  gering und somit eine Cu/Zn-Durchmischung innerhalb der 2c und 2d Gitterplätze während des Kristallisationsprozesses möglich [25]. Mittels Neutronenbeugung wurde gezeigt, dass bei einer schnellen Abkühlung der hergestellten CZTS-Probe eine willkürliche Besetzung der 2c und 2d Gitterplätze mit Kupfer- und Zinkatomen vorliegt und damit die Struktur des CZTS eine hö-

here Symmetrie aufweist ( $I\bar{4}2m$ ), als dies für die Kesteritstruktur der Fall wäre. Bei langsamerer Abkühlung von  $1\text{ K/h}$  findet eine zunehmende Ordnung der Cu- und Zn-Gitterplätze statt, sodass in diesem Falle etwa 70 % der Atome auf ihren korrekten Gitterplätzen zu finden sind [110, 111]. *Scragg et al.* demonstrierten, dass dieser Ordnungsprozess ein reversibler Übergang zweiter Ordnung ist und die kritische Temperatur bei etwa  $T_c = 260^\circ\text{C}$  liegt [113].

### 1.3.2 Elektronische Struktur

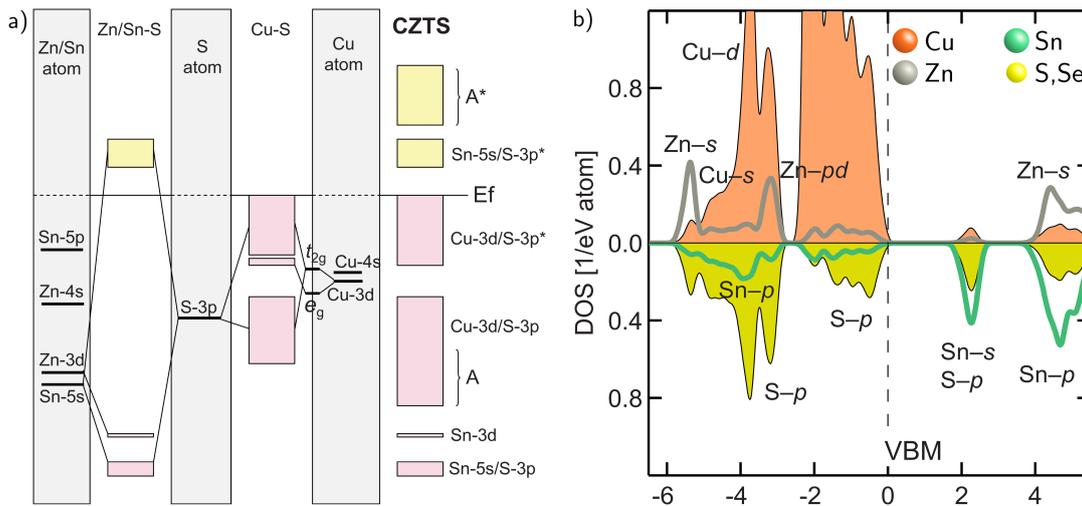
Die elektronische Bandstruktur von CZTS setzt sich aus den hybridisierten Atomorbitalen der enthaltenen Elemente zusammen und weist eine direkte Bandlücke von  $1,5\text{ eV}$  auf [21, 24, 114, 115]. Ab-initio Berechnungen zufolge besteht das Valenzband dabei aus Cu-3d/S-3p-Hybridorbitalen während das Leitungsband im Wesentlichen aus hybridisierten Orbitalen der Sn-5s- und S-3p-Zustände zusammengesetzt ist, vgl. Abb. 1.8 [23, 24]. Es ist zu bemerken, dass CZTS eine zweite Bandlücke oberhalb des Leitungsbandes besitzt, sodass das Leitungsband selbst als alleinstehend bezeichnet werden kann (engl. *lonely band*) [116]. Diese Eigenschaft ergibt sich aus den ab-initio Bandstrukturberechnungen und ist experimentell im Vergleich mit der Röntgenabsorptionsnahkantenstruktur der K-Kante von Schwefel zu erkennen [33, 117]. Durch die Natur einer direkten Bandlücke ergibt sich ein Absorptionskoeffizient von  $10^4 - 10^5\text{ cm}^{-1}$  im Energiebereich bis etwa  $0,7\text{ eV}$  oberhalb der Bandlücke [24].

CZTSe besitzt eine ähnliche Bandstruktur mit vergleichbaren elektronischen Eigenschaften, jedoch ist die Bandlücke geringer als im Falle des CZTS und beläuft sich auf etwa  $1,0\text{ eV}$  [24]. In einem Mischkristall aus CZTS und CZTSe,  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_{1-x}\text{Se}_x$  lässt sich die Bandlücke des Materials über das Mischungsverhältnis  $x$  frei über den gesamten Bereich zwischen  $1,0\text{ eV}$  und  $1,5\text{ eV}$  einstellen [118, 119].

#### 1.3.2.1 Intrinsische Defekte: Bildungsenthalpien und Übergangsenergien

In einem perfekten CZTS-Kristall befinden sich alle Atome auf den für sie vorgesehenen Gitterplätzen der Kesterit-Struktur. Sind jedoch Gitterplätze frei, befinden sich Atome auf Zwischengitterplätzen oder auf Fremdgitterplätzen, so bezeichnet man diesen Zustand als intrinsischen Punktdefekt (engl. *vacancy*, *interstitial* und *antisite*). Aufgrund der Vielzahl der enthaltenen Elemente ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten zur Ausbildung intrinsischer Defekte. Befindet sich ein Kupferatom auf einem Zwischengitterplatz oder Gitterplatz des Zinks, so wird dies als  $\text{Cu}_i$  bzw.  $\text{Cu}_{zn}$  bezeichnet. Eine Kupferleerstelle bezeichnet man als  $V_{\text{Cu}}$ .

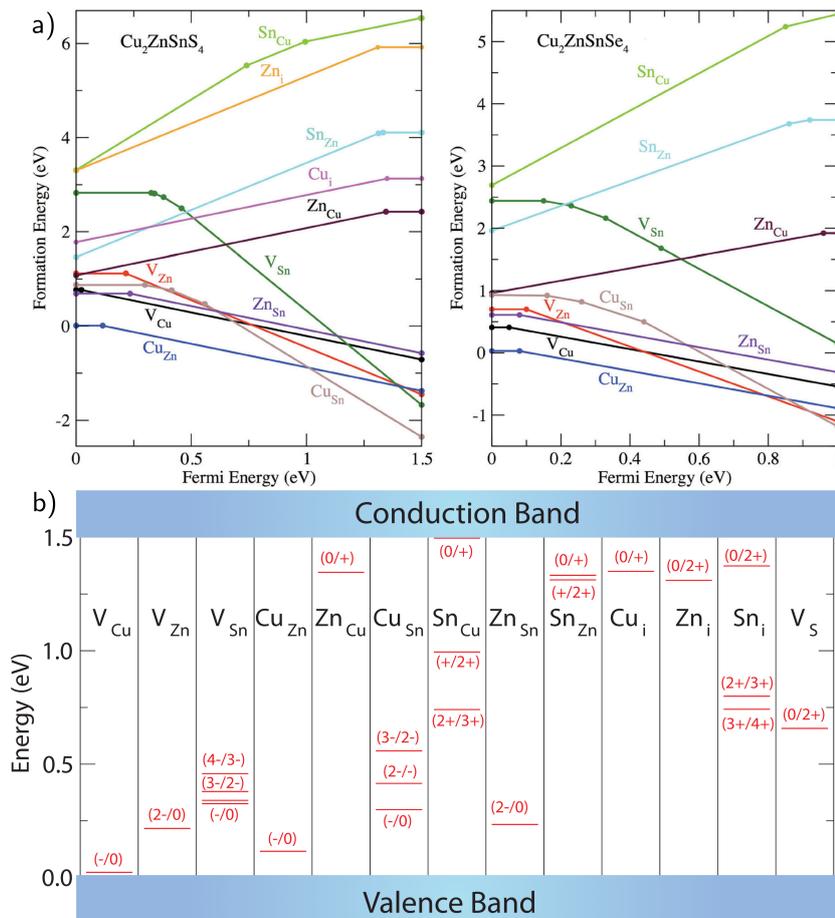
Die Wahrscheinlichkeit der Bildung von intrinsischen Defekten hängt von deren Bildungsenthalpie ab, die sich aus einer charakteristischen, individuellen Bildungsenthalpie, den chemischen Potentialen der einzelnen Elemente sowie der Fermienergie im Halbleiter zusammensetzt. Die ab-initio berechneten Bildungsenthalpien intrinsischer Defekte sind in Abb. 1.9a für CZTS und CZTSe für den Fall eines hohen chemischen Potentials von Kupfer  $\mu_{\text{Cu}} = 0$  in Abhängigkeit der Fermienergie dargestellt. Im quasineutralen Bereich des Halbleiters, wo die Fermienergie aufgrund



**Abbildung 1.8:** a) Schematische Darstellung der Wechselwirkungen von Atomorbitalen (Einelektronenenergien, grau) zur Bandstruktur von CZTS (rechts) mit den entstehenden Kationen-S-Hybridbändern. Hybridisierung der Cu-4s-, Zn-4s- und Sn-5p-Zustände führt zur Bildung von bindenden (A) und antibindenden (A\*) Hybridorbitalen in CZTS (Grafik aus [23]). b) Ab-initio berechnete elektronische Zustandsdichten (engl. Density of States, DOS) von CZTS in Kesteritstruktur, projiziert auf die Atomorbitale der enthaltenen Elemente (Grafik aus [24], angepasst).

einer p-Dotierung im Bereich zwischen  $0 - 0,5 \text{ eV}$  oberhalb des Valenzbandmaximums liegen sollte, weisen  $Cu_{Zn}$ - sowie  $V_{Cu}$ -Defekte geringe Bildungsenthalpien auf und sind daher vermutlich für die beobachtete p-Dotierung von CZTS und CZTSe verantwortlich [25, 108]. Wie in Abb. 1.4b dargestellt, kommt es bei der Bildung eines Heteroübergangs an der CZTS-CdS-Grenzfläche zu einer Inversion, sodass sich die Position des Fermienergieniveaus in der oberen Hälfte der Bandlücke befindet. An dieser Stelle ergibt sich ein signifikanter Unterschied zwischen den Bildungsenthalpien der  $Cu_{Sn}$ -Defekte in CZTS und CZTSe: Während im Falle des CZTSe die Bildungsenthalpie von  $Cu_{Sn}$  ähnlich niedrig ist wie die von  $Cu_{Zn}$  und  $V_{Zn}$ , ist sie im Falle von CZTS signifikant niedriger, was zu einer vermehrten Bildung von  $Cu_{Sn}$ -Defekten an der Grenzfläche des Heteroübergangs im Falle des CZTS führen kann.

Intrinsische Defekte können je nach Typ und Ionisationszustand Ladungsträger aufnehmen bzw. abgeben und derart zur Ladungsträgerdichte des Materials beitragen. Der Ionisationszustand eines intrinsischen Defekts bestimmt sich dabei über die energetische Position der Ionisationsenergieniveaus relativ zur Lage der Fermienergie. Die den individuellen intrinsischen Defekten zugeordneten Ionisationsniveaus sind in Abb. 1.9b für CZTS schematisch dargestellt. Liegt beispielsweise das Fermienergieniveau bei etwa  $0,4 \text{ eV}$  oberhalb des Valenzbandmaximums, so sind  $V_{Cu}$ - sowie  $Cu_{Zn}$ -Defekte ionisiert, haben ein Loch an das Valenzband abgegeben und tragen so als Akzeptoren zur Dichte freier Ladungsträger bzw. der Dotierung bei [25, 108].



**Abbildung 1.9:** a) Ab-initio berechnete Bildungsenthalpien intrinsischer Defekte in CZTS und CZTSe in Abhängigkeit der Position der Fermienergie unter Cu-reichen Bedingungen. b) Energetische Position von Ionisationsenergieniveaus (Übergangsenergien) intrinsischer Punktdefekte in CZTS innerhalb der Bandlücke (Grafiken aus [108]) [25].

Intrinsische Defekte, die freie Übergangsniveaus besitzen, können ein Elektron des Leitungsbandes oder ein Loch des Valenzbandes einfangen und so zur Rekombination von Ladungsträgern nach dem Prinzip der *Shockley-Read-Hall*-Rekombination beitragen. Nach Abschnitt 1.1.3 sind besonders hohe Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergangsniveaus in der Nähe der Mitte der Bandlücke zu erwarten. Somit spielen sog. tiefe Defekte wie  $Cu_{Sn}$ ,  $Sn_{Cu}$  oder  $V_{Sn}$  eine wesentliche Rolle für die elektronische Materialqualität des Halbleiters.

### 1.3.3 Herstellungsvarianten und Entwicklungsstand

Nach den ersten Berichten über CZTS-basierte Solarzellen mit signifikanten Wirkungsgraden wurde eine Entwicklung von Depositionsmethoden in diverse Richtungen verfolgt [26, 27, 120]. Die erreichten Wirkungsgrade von CZTS, das mit Prozessen unter Atmosphärendruck hergestellt wurde, übertrafen schnell die von vakuumbasierten Prozessen, was aufgrund einer einfacheren Infrastruktur zu einer Ausweitung der an der Forschung beteiligten Gruppen führte [121–123]. In den meisten heutzutage zur Herstellung von CZTS(e) verwendeten Prozessen wird die Deposition von Material prozesstechnisch von der Kristallisation getrennt und in aufeinanderfolgenden Prozessschritten durchgeführt, vgl. Tab. 1.1. Dies hat zum einen den Vorteil, dass die Optimierung dieser Prozessschritte getrennt voneinander erfolgen kann und die entstandenen Precursor des Depositionsprozesses charakterisiert werden können, bevor eine Kristallisation stattfindet. Zum anderen lassen sich die Einzelprozesse einfacher getrennt auf die Erfordernisse der jeweiligen Reaktion optimieren.

Der bislang beste Wirkungsgrad von 12,6% wurde für eine CZTSSe-basierte Solarzelle erreicht, deren Absorber vollständig vakuumfrei hergestellt wurde. In diesem Prozess werden Cu- und Sn-Chalkogenide sowie ein Zn-haltiges Salz in Hydrazin ( $N_2H_4$ ) gelöst und mittels Rotationsbeschichtung auf ein Substrat aufgebracht [30]. Anschließend findet eine Kristallisation bei etwa  $540^\circ C$  statt, in der Hydrazin in seine gasförmigen Bestandteile zerfällt und eine Kompakte CZTSSe-Schicht entsteht [123]. Ein erheblicher Nachteil dieser Methode ist die Verwendung des hochgiftigen und gleichzeitig explosiven Lösungsmittels Hydrazin, die eine Skalierung des Prozesses auf industrielles Niveau nahezu ausschließt. Weitere nicht-vakuumbasierte Herstellungsverfahren verwenden beispielsweise CZTS-Nanopartikel als Precursor, die als Suspension auf ein Substrat aufgetragen werden und anschließend einer Rekristallisation durch Selenisierung bei Temperaturen um  $550^\circ C$  unterzogen werden, vgl. Kapitel 6 [124]. Bei atmosphärischen Prozessen, die kein Hydrazin, sondern häufig organische Lösungsmittel verwenden, ergibt sich durch einen der Deposition folgenden Hochtemperaturschritt häufig neben der kristallinen CZTSSe-Dünnschicht eine darunter liegende kohlenstoffhaltige Schicht, die aus der Dekomposition von Lösungsmitteln und Liganden stammt [125].

Prozessführungen, die Vakuumdepositionsmethoden zur Precursorherstellung wie Sputtern oder thermische Verdampfung mit einem anschließenden atmosphärischen Rekristallisationsschritt kombinieren, führen zu kompakten Dünnschichten ohne dabei CZTS(e)-fremde Reste zu beinhalten. Dabei kann entweder das Chalkogen während der Precursordeposition deponiert werden (Koverdampfung oder reaktives Sputtern) oder ein rein metallischer Precursor deponiert werden, in den das Chalkogen im Laufe des Rekristallisationsschrittes eingebracht wird [128, 130, 137, 138].

Den kombinierten sowie gänzlich Atmosphärendruck basierten Herstellungsmethoden stehen vollständig in Vakuum durchgeführte Depositionsmethoden wie die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) gegenüber, die auch in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt, vgl. Abschnitt 1.3.5. Prinzipiell sind In-Vakuum-Verfahren den atmosphärischen Verfahren überlegen, da hier bei entsprechender

Material	Depositionsmethode	ggf. nachfolgender Temperprozess	$\eta/\%$	Ref.
CZTS	Ko-Sputtern	Sulfurisierung mit $H_2S$	8,5	[126, 127]
	Koverdampfung	Sulfurisierung	8,4	[28]
	Ko-Sputtern in $H_2S$	Sulfurisierung, RTP	7,9	[128]
	Koverdampfung	–	4,1	[129]
CZTSe	DC-Sputtern	Selenisierung mit $H_2Se$	9,7	[130]
	Koverdampfung	–	9,15	[29]
CZTSSe	Lösung	Sulfurisierung	12,6	[30]
	Koverdampfung	Sulfurisierung, anschl. Selenisierung	10,8	[131]
	Ko-Sputtern	Sulfurisierung + $SnS$	9,3	[132]
	Nanopartikel	Selenisierung in Box	8,5	[124, 133]
	Einkristalle	in Quarzampulle	8,4	[134]
	Lösung	Sulfurisierung + Selenisierung	8,1	[135]

**Tabelle 1.1:** Überblick über Herstellungsvarianten und den aktuellen Entwicklungsstand von Depositionsmethoden für CZTS(e)-Absorber [136].

Entwicklung eine gezieltere Kontrolle aller Depositionsparameter und Freiheitsgrade möglich ist und sich somit auch gezielt Gradienten von Parametern innerhalb von Dünnschichten realisieren lassen, was durch eine einfache Rekristallisation von Precursoren nicht möglich wäre. Für CIGSe-Absorber, die Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von über 21 % hervorbringen, ist beispielsweise eine präzise Einstellung des Galliumgradienten von zentraler Bedeutung [139, 140]. Obwohl Vakuumherstellungsmethoden im Falle von CZTS(e) bisher lediglich geringere Wirkungsgrade erzielten als atmosphärische Varianten, ist zu erwarten, dass durch eine entsprechende Methodenentwicklung der vakuumbasierten Deposition in Zukunft deren prinzipiell höheres Potential genutzt werden kann. Im Falle von CIGSe zeigen Nichtvakuum-Prozesse bislang ähnliche Wirkungsgrade wie bei CZTS(e) (um 14 %), während diese jedoch weit hinter den durch Vakuumdeposition erreichten (über 21 %) zurück liegen [105, 141].

### 1.3.3.1 Pulverherstellung mittels Gleichgewichtsfestkörperreaktionen

Im Gegensatz zur Deposition von CZTS(e)-Dünnschichten kann die Herstellung von CZTS(e) in Pulverform, wie häufig für Referenzmessungen verwendet, mittels Gleichgewichtsreaktionen bei höheren Temperaturen erfolgen. Die in dieser Arbeit verwendeten Referenzpulver wurden von *S. Schorr* (HZB) bzw. *A. Ritscher* (TU Berlin) hergestellt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt [110]. Die Herstellung basiert auf dem von *Bernardini et al.* beschriebenen Verfahren einer Festkörperreaktion reiner Elemente in abgeschlossenen Quarzröhrchen [142]. Hierzu werden die Elemente je nach gewünschter Zusammensetzung eingewogen und in Quarzröhrchen gefüllt, die anschließend hermetisch versiegelt werden. Anschlie-

Phase	Kristallsystem	Gitterparameter / Å	$\Delta_B H_{298K}^0$ / kJ/mol	$E_g$	Referenz
ZnS	kubisch	$a = 5,417$	-205,2	3,6 eV	[143–145]
SnS	orthorhombisch	$a = 4,128$ $b = 11,48$ $c = 4,173$	-108,4	1,3 eV	[143, 146–148]
SnS <sub>2</sub>	trigonal	$a = 3,638$ $b = 5,88$	-153,6	2,2 eV	[143, 149]
CuS	hexagonal	$a = 3,792$ $b = 16,344$	-73,3	-	[143, 150]
Cu <sub>2</sub> S	monoklin	$a = 15,246$ $b = 11,554$ $c = 1,3494$ $\beta = 116,35^\circ$	-79,6	1,2 eV	[151–153]
Cu <sub>2</sub> SnS <sub>3</sub>	tetragonal	$a = 5,413$ $b = 10,824$		0,9 – 1,3 eV	[154, 155]

**Tabelle 1.2:** Zusammenstellung struktureller, thermodynamischer und optischer Parameter von ausgesuchten Phasen des Cu-Zn-Sn-S-Materialsystems.  $\Delta_B H_{298K}^0$  bezeichnet die Standard-Bildungsenthalpie bei Raumtemperatur.

hend wird die Ampulle schrittweise bis auf  $750^\circ\text{C}$  erhitzt, sodass eine Reaktion der Elemente unter Gleichgewichtsbedingungen stattfinden kann. Nach dem Abkühlen wird eine Homogenisierung des Pulvers mit Hilfe eines Mörsers bzw. einer Kugelmühle vorgenommen und anschließend ein weiterer Hochtemperaturschritt bei  $750^\circ\text{C}$  angefügt. Insgesamt werden 3 Hochtemperaturschritte mit dazwischenliegender Homogenisierung angewendet, um einen Gleichgewichtszustand der Pulver zu erreichen. Derart im Gleichgewicht hergestellte Pulver sind häufig phasenrein und können somit als Referenzen bei unterschiedlichen Messungen herangezogen werden.

### 1.3.4 Phasen des Cu-Zn-Sn-S-Materialsystems

Aufgrund der hohen Anzahl verwendeter Elemente in CZTS(e) weist das zugehörige Materialsystem eine Reihe von Phasen neben der gewünschten quaternären CZTS(e)-Phase auf, die daher als *Fremdphasen* bezeichnet werden. Einige relevante Fremdphasen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden, dabei wird zwischen binären, ternären und quaternären Phasen unterschieden.

Die binären Phasen des Systems bestehen jeweils aus einem der Kationen in Verbindung mit Chalkogen und lassen sich somit in Kupfersulfide, Zinksulfide und Zinnsulfide unterteilen. Wichtige strukturelle Parameter sowie die Bildungsenthalpien der verschiedenen Phasen sind in Tab. 1.2 zusammengefasst.

**Cu-S:** Im Falle des Kupfersulfids unterscheidet man im Wesentlichen zwischen metallischem  $CuS$  (Covellit) und halbleitendem  $Cu_2S$  (Chalcocit), wobei sich in typischen CZTS-Depositionsprozessen häufig letzteres bei hohen Temperaturen bildet und während des Abkühlvorgangs in  $CuS$  übergeht [156, 157]. Aufgrund der signifikant verschiedenen Kristallstruktur von  $CuS$  verglichen mit der des Kesterits, lässt sich  $CuS$  mittels Beugungsexperimenten identifizieren.  $Cu_2S$  besitzt eine Bandlücke von etwa  $1,2\text{ eV}$  und wurde in ersten Dünnschichtsolarzellen als Absorber eingesetzt.

**Sn-S:** Die bei der Herstellung von CZTS relevantesten Phasen des Zinnsulfids sind  $SnS$  (Herzenbergit) und  $SnS_2$  (Berndit), die beide halbleitend sind und eine dunkelbraunes bzw. goldgelbes Erscheinungsbild haben.  $SnS$  weist eine direkte Bandlücke von  $1,3\text{ eV}$  sowie eine indirekte von  $1,0\text{ eV}$  auf [148]. Beide Modifikationen des Zinnsulfids weisen eine zum CZTS signifikant verschiedene Kristallstruktur auf und sind daher ebenfalls mittels Beugungsexperimenten zu identifizieren.

**Zn-S:** Zinksulfid kommt nur in einer Stöchiometrie von 1:1 vor, besitzt eine Bandlücke von  $3,6\text{ eV}$  und kann sowohl eine kubische (Sphalerit, Zinkblende) als auch eine hexagonale Struktur annehmen (Wurtzit) [144, 158]. Im Gegensatz zu den anderen binären Fremdphasen besitzt kubisches  $ZnS$  eine nahezu identische Gitterstruktur wie CZTS und unterscheidet sich lediglich durch eine unterschiedliche Gitterplatzbesetzung. Aus diesem Grund ist eine Identifikation nur begrenzt mittels Beugungsmethoden möglich und erfordert die Anwendung komplementärer Methoden, vgl. Kapitel 2 [33, 39]. Wie in Tab. 1.2 ersichtlich, besitzt  $ZnS$  unter allen Binärphasen die größte negative Bildungsenthalpie und ist somit die thermodynamisch stabilste Binärphase des Systems.

**Cu-Sn-S:** Es existieren zahlreiche unterschiedliche Phasen im Cu-Sn-S-Materialsystem, die teilweise nur schwierig zu identifizieren sind, wie  $Cu_4SnS_6$ ,  $Cu_5Sn_2S_7$ ,  $Cu_{10}Sn_2S_{13}$ ,  $Cu_4SnS_4$ ,  $Cu_3SnS_4$  und  $Cu_2SnS_3$  [154, 159–163]. Eine besondere Bedeutung bei der Herstellung von CZTS kommt dabei  $Cu_2SnS_3$  zu, das eine triklinen, tetragonale, kubische und monokline Kristallstruktur mit einer Bandlücke zwischen  $0,9\text{ eV}$  und  $1,3\text{ eV}$  aufweisen kann und sowohl in CZTS schwer zu identifizieren ist als auch durch die signifikant geringere Bandlücke zu einem erheblichen Verlust bei der Quasifermienergiefaltung in CZTS-Solarzellen führen kann [155]. In dieser Arbeit wird  $Cu_2SnS_3$  als Precursor für die Herstellung von CZTS verwendet, vgl. Kapitel 5. Für andere ternäre Systeme wie Cu-Zn-S oder Zn-Sn-S sind keine stabilen Phasen bekannt.

**Cu-Zn-Sn-S:** In einem Stöchiometriebereich um  $Cu_2ZnSnS_4$  ist nur die CZTS-Phase bekannt, die bereits in Abschnitt 1.3 detailliert beschrieben wurde. *Oleksyuk et al.* beschreiben eine weitere quarternäre Phase  $Cu_2ZnSn_3S_8$ , die jedoch bisher noch nicht bestätigt werden konnte [32]. Während die stabile Phase des CZTS die Kesterit-Struktur aufweist, gibt es eine weitere metastabile Phase, die Wurtzitstruktur hat und bisher nur im Falle von Nanokristallen beobachtet werden konnte [164].

Für diese Arbeit relevante Phasendiagramme sind in Anhang 6.5 zu finden und werden in den einzelnen Kapiteln ausführlich diskutiert.

### 1.3.5 Physikalische Gasphasenabscheidung

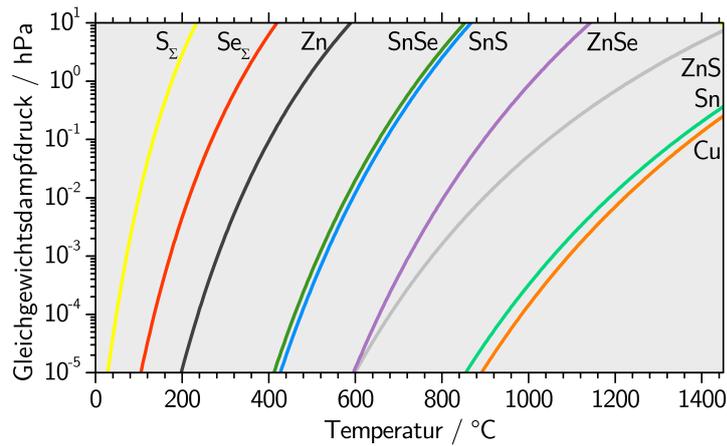
Die physikalische Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition, PVD*) ist eine weit verbreitete Vakuumdepositions­methode, die insbesondere auch bei der Herstellung von Dünnschichtsolarzellen verbreitet zur Anwendung kommt [165]. Sie basiert auf der Kondensation von in der Gasphase befindlichen Atomen oder Molekülen auf einem Substrat und ermöglicht prinzipiell eine präzise Kontrolle aller Freiheitsgrade, die das Dünnschichtwachstum mit sich bringt. Während bei der Anwendung von geringen Depositionsraten und gitterangepassten Substraten im Ultrahochvakuum eine epitaktische Abscheidung (engl. *molecular beam epitaxy, MBE*) möglich ist, kommen zur Herstellung von Absorbern für die Photovoltaik meist hohe Depositionsraten ( $> 100 \text{ nm min}^{-1}$ ) bei einem Basisdruck im Hochvakuumbereich unter Verwendung von Glas- oder flexiblen Substraten zur Anwendung [165].

Der Gesamtprozess der physikalischen Gasphasenabscheidung kann in drei Vorgänge unterteilt werden: 1. Übergang von der Flüssig- bzw. Festphase der Quelle in die Gasphase durch thermische Verdampfung bzw. Sublimation; 2. Gerichteter Transport der Elemente bzw. Moleküle von der Quelle durch Vakuum zum Substrat und 3. Kondensation am Substrat und Schichtwachstum. Die physikalische Gasphasenabscheidung ist dabei kein Gleichgewichtsprozess, sodass der Partialdruck verdampfter Elemente oder Moleküle stets sehr viel geringer ist als deren Gleichgewichtsdampfdruck  $p_v(T_s)$  bei der zur Verdampfung verwendeten Quellentemperatur  $T_s$ .

Die Verdampfungsrate einer Quelle ist direkt proportional zum Gleichgewichtsdampfdruck des verdampften Materials und damit stark temperaturabhängig. Der temperaturabhängige Gleichgewichtsdampfdruck ist durch die *Clausius-Clapeyron*-Gleichung bestimmt und ergibt sich in Abhängigkeit der am Phasenübergang aufgenommenen Energie (*latente Wärme*)  $\Delta Q$  zu [166]:

$$p_v(T_s) = p_{00} \cdot e^{\frac{N_A k_B T}{\Delta Q}} \quad (1.29)$$

wobei  $p_{00}$  eine materialabhängige Konstante,  $N_A$  die Avogadro- und  $k_B$  die Boltzmannkonstante darstellen.



**Abbildung 1.10:** Gleichgewichtsdampfdrücke der für die Deposition von CZTS(e) relevanten Elemente und binären Verbindungen in Abhängigkeit der Temperatur nach [167–173].

Im Allgemeinen ist die latente Wärme ebenfalls temperaturabhängig, jedoch kann diese hier über den Temperaturbereich, der bei der physikalischen Gasphasenabscheidung zur Anwendung kommt, vereinfachend als konstant angesehen werden. In Abb. 1.10 sind die temperaturabhängigen Gleichgewichtsdampfdrücke der bei der Herstellung von CZTS(e) relevanten Elemente und Verbindungen zusammengefasst dargestellt.

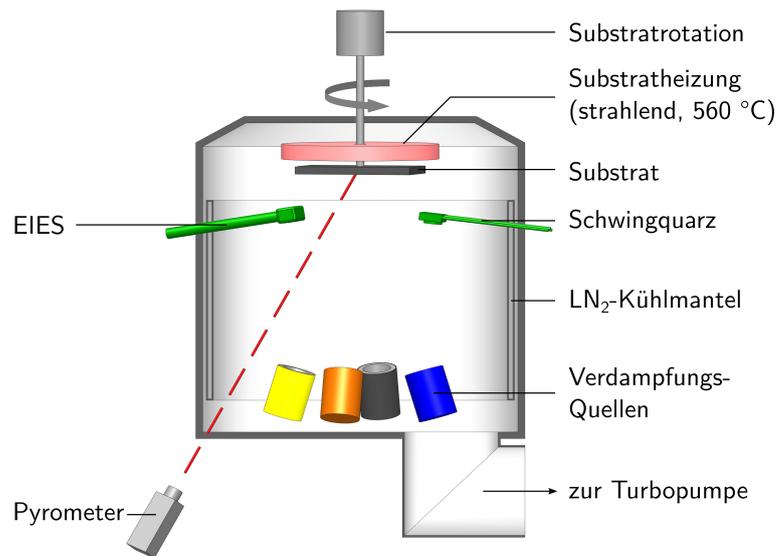
Die durch einen Gleichgewichtsdampfdruck hervorgerufene Verdampfungsrate  $\Phi_e$ , die den atomaren Teilchenfluss pro Quellenoberfläche  $A/cm^2$  angibt, wird durch die *Hertz-Knudsen-Gleichung* beschrieben und bestimmt sich zu [165, 174]:

$$\Phi_e = \gamma_e \alpha_e \frac{p_v(T_s) - p_0}{\sqrt{MT_s}}, \quad (1.30)$$

$$\text{mit: } \gamma_e = \sqrt{\frac{N_A}{2\pi k_B}} \approx 2,6 \cdot 10^{22} \frac{\sqrt{g \cdot K \cdot \text{mol}^{-1}}}{\text{hPa} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^2}, \quad (1.31)$$

wobei  $M$  die molare Masse und  $p_0$  den Hintergrundpartialdruck des verdampften Elements oder der verdampften Verbindung angibt. Der Verdampfungskoeffizient  $\alpha_e$  ist dabei ein empirisch bestimmter Wert zwischen 0 und 1 und unter anderem von der Oberflächenenergie des zu verdampfenden Materials sowie von der Quellengeometrie abhängig. Bei hohen Temperaturen ist die Temperaturabhängigkeit im Wesentlichen durch die in Gleichung 1.29 enthaltenen exponentiellen Zusammenhang gegeben. Um die Quellenrate bzw. die Verdampfungsrate präzise einstellen zu können, ist somit eine sehr gute Einstellbarkeit der Temperatur notwendig.

Die in dieser Arbeit zur Herstellung von CZTS verwendete PVD-Anlage ist in Abb. 1.11 schematisch dargestellt. Sie besitzt 4 thermische Verdampfungsquellen für die in CZTS enthaltenen Elemente, von denen Cu, Sn und Schwefel elementar bzw. als  $S_x$ -Molekül verdampft werden und Zn in Form von ZnS sublimiert wird. Die Verdampfungsquellen von Cu und Sn sind offene Evaporationsquellen, während Schwefel und ZnS aus *Knudsen*-artigen Quellen verdampft bzw. sublimiert werden. Aufgrund des vergleichsweise hohen Gleichgewichtsdampfdrucks von



**Abbildung 1.11:** Schematische Darstellung der PVD-Anlage, die in dieser Arbeit zur Deposition von CZTS verwendet wird.

Schwefel bei Raumtemperatur, wird die Innenseite der PVD-Vakuummotte mit Hilfe von flüssigem Stickstoff ( $LN_2$ ) gekühlt und damit ein Basisdruck vor Beginn der Deposition von etwa  $2 \cdot 10^{-6} \text{ hPa}$  erreicht. Um eine homogene Beschichtung des Substrats trotz einer außermittigen Anordnung der Evaporationsquellen zu erreichen, wird das Substrat während der Beschichtung mit etwa 1 Hz rotiert. Die Substratheizung besteht aus mehreren Halogenlampen, die das zu beschichtende Substrat bis auf eine Temperatur von  $560^\circ\text{C}$  heizen können. Da die Substrattemperatur nicht direkt gemessen wird, sondern die Heizung auf ein sich zwischen dem Substrat und den Halogenlampen befindlichen Thermoelement geregelt wird, wird die Temperatur als Nominaltemperatur angegeben und kann um etwa  $\pm 50^\circ\text{C}$  von der absoluten Substrattemperatur abweichen.

Zur in-situ Kontrolle der Evaporationsraten sind ein Schwingquarz sowie ein System zur elektronenangeregten Emissionsspektroskopie (engl. *Electron Impact Emission Spectroscopy, EIES*), mit dem die Messung der Gasphasenzusammensetzung möglich ist, vorgesehen [165, 175]. Des Weiteren kann die Temperatur des Substrates vor Beginn eines Depositionsprozesse mit Hilfe eines Pyrometers bestimmt werden. Während der Abscheidung hingegen ist eine derartige Bestimmung der Temperatur mit großen Unsicherheiten behaftet, da sich die Emissivität der deponierten Dünnschicht im Laufe des Prozesses verändern kann.

Bei einem typischen 1-stufigen Koverdampfungsprozess zur Herstellung von CZTS werden Cu, Sn, S und ZnS gleichzeitig verdampft. In der PVD-Kammer wird dabei ein Totaldruck von etwa  $2 \times 10^{-5} \text{ hPa}$  erreicht, der sich im Wesentlichen aus dem Partialdruck des Schwefels ergibt. Vor dem Beginn der Deposition wird eine nominale Substrattemperatur von  $550^\circ\text{C}$  sowie die Quellenraten auf eine gewünschte Gasphasenzusammensetzung, die mittels EIES bestimmt wird,

eingestellt. Während des Depositionsprozesses mit einer typischen Dauer von etwa 30 min für eine CZTS-Dicke von etwa  $2\ \mu\text{m}$  werden die Temperaturen der Evaporationsquellen manuell nachgeregelt, um eine konstante Zusammensetzung der Gasphase zu erreichen. Nach der Deposition der Dünnschicht wird das Substrat mit einer Rate von  $30\ \text{K}/\text{min}$  unter Beibehaltung des Schwefelhintergrunddruckes abgekühlt. Ab Erreichen einer nominalen Substrattemperatur von unter  $200\ ^\circ\text{C}$  wird auch die Verdampfung von Schwefel beendet.

# 2

## Elementzusammensetzung von CZTS und CZTSe

Bei multinären Verbindungshalbleitern wie CZTS(e), die aus vier oder sogar fünf Elementen bestehen, geht die Anzahl der möglichen stabilen Verbindungen mit der Anzahl der verwendeten Elemente einher und führt so häufig zur Bildung von Phasengemischen anstatt einphasigem Material. Neben dem direkten Einfluss, den die Bildung von Fremdphasen auf die optoelektronischen Eigenschaften der hergestellten Schicht haben kann, werden durch Segregation von konkurrierenden Fremdphasen der Hauptphase Atome entzogen, die zu deren Bildung dann nicht mehr zur Verfügung stehen und somit deren Zusammensetzung beeinflussen.

Von zentraler Bedeutung ist daher die Identifikation und Charakterisierung von Fremdphasen des Materialsystems. Verschiedene, teilweise komplementäre Methoden wie Röntgenbeugung (XRD), Röntgen-Mikrosondenanalyse (WDX), Raman-Spektroskopie und Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) wurden daher bisher angewandt, um Fremdphasen im Cu-Zn-Sn-S-Se-Materialsystem zu identifizieren und zu quantifizieren [33, 34, 39, 118, 176–178].

Eine der relevantesten Fremdphasen des CZTS(e)-Materialsystems ist ZnS bzw. ZnSe, da diese durch deren hohe negative Bildungsenthalpie eine hohe Stabilität aufweisen (vgl. Abschnitt 1.3.4) und somit einfach gebildet werden können, insbesondere wenn die Depositionsbedingungen zinkreich und kupferarm gewählt werden, wie dies in den meisten experimentellen Arbeiten der Fall ist [28, 29, 136, 179, 180]. Gleichzeitig sind ZnS sowie ZnSe nur schwierig zu identifizieren oder gar zu quantifizieren, da sie eine dem Kesterit ähnliche Struktur besitzen und daher ausschließlich mit der Kesteritstruktur überlappende Röntgenbeugungsreflexe aufweisen [39]. Unter Anwendung von UV-Raman-Spektroskopie lassen sich ZnS und ZnSe identifizieren, jedoch ist die Informationstiefe durch die hohe Absorption von Licht im UV-Bereich in CZTS(e) auf einen sehr oberflächennahen Bereich

beschränkt [34, 118, 177, 178]. Des Weiteren ist bisher keine Möglichkeit der Quantifizierung von Fremdphasen mittels Raman-Spektroskopie bekannt. Wie bereits in vorherigen Arbeiten demonstriert, bietet dagegen die Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie an der K-Kante von Schwefel die Möglichkeit, Fremdphasen in CZTS zu identifizieren und deren integralen Anteil absolut zu quantifizieren [33]. Eine Ausweitung dieser Methode auf die Identifikation von Fremdphasen des Selen-Materialsystems anhand der K-Kante von Selen soll in Abschnitt 2.3 durchgeführt werden.

Aufgrund des Einflusses der Bildung von Fremdphasen auf die Elementverhältnisse der CZTS(e)-Phase ist eine Quantifizierung von Fremdphasen von besonderem Interesse, da diese Aufschlüsse über die Elementverhältnisse der CZTS(e)-Phase geben kann. Zahlreiche Untersuchungen optoelektronischer Eigenschaften von Kesterit-Solarzellen zeigen eine Korrelation mit der Gesamt-Elementzusammensetzung der Absorberschicht [29, 181–185]. Allerdings bleibt in allen diesen Arbeiten die Bildung von Fremdphasen unbeachtet, was dazu führt, dass eigentlich keine direkte Korrelation von optoelektronischen Eigenschaften mit der Elementzusammensetzung der CZTS(e)-Phase hergestellt werden kann. Wenn beispielsweise ZnS in einer CZTS-Schicht vorhanden ist, so kann das  $\frac{Cu}{Zn+Sn}$ -Verhältnis der gesamten Probe Cu-arm ( $< 1$ ) sein, obwohl das  $\frac{Cu}{Zn+Sn}$ -Verhältnis der CZTS-Phase Cu-reich, also größer als 1 ist. Nichtbeachtung der Bildung von Fremdphasen kann somit falsche Schlussfolgerungen beispielsweise über die Bildung elektronisch aktiver Defekte hervorrufen [186].

Im Folgenden soll ein Verfahren auf Basis einer Kombination von Röntgenfluoreszenzspektroskopie (XRF) mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) entwickelt werden, mit dessen Hilfe die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS- bzw. CZTSe-Phase in Dünnschichtproben ermittelt werden kann. Hierzu wird zunächst die integrale Elementzusammensetzung der gesamten Probe mittels XRF (s. Abschnitt 2.1) sowie die Phasenzusammensetzung mittels XANES (s. Abschnitt 2.3) bestimmt, um anschließend die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS(e)-Phase unter Subtraktion der vorhandenen Fremdphasen zu berechnen (s. Abschnitt 2.4). Durch eine Untersuchung zahlreicher Dünnschichtproben des CZTS- sowie des CZTSe-Materialsystems können so Rückschlüsse auf den Existenzbereich homogenen Materials von CZTS bzw. CZTSe in den quasi-ternären Phasendiagrammen gezogen werden.

## 2.1 Elementzusammensetzung der Gesamtschichten

Die Elementzusammensetzung einer CZTS(e)-Dünnschicht wird durch die atomaren Flächenkonzentrationen  $[Cu]$ ,  $[Zn]$ ,  $[Sn]$  und  $[S(e)]$  bzw. deren Verhältnisse charakterisiert. Diese geben die Anzahl der Atome der entsprechenden Spezies pro Substratfläche an. Aufgrund der Unabhängigkeit der Zusammensetzung von der Schichtdicke, werden zur Charakterisierung der Zusammensetzung lediglich die Verhältnisse der atomaren Flächenkonzentrationen berücksichtigt. Da bei vielen Depositionsverfahren zur Herstellung von CZTS(e) der Einbau von Chalkogenatomen in die Dünnschicht kaum kontrolliert werden kann, wird vereinfachend angenommen, dass ein vollständiger Einbau stattfindet und somit das Material mit Chalkogen gesättigt ist [28, 29, 113, 129]. Dies ist der Fall, wenn die Summe der Valenzen der Kationen gleich der Summe der Valenzen der Anionen, also des Chalkogens ist. Eine vollständige Sättigung ist vor dem Hintergrund der elektronischen Eigenschaften des Materials in jedem Fall sinnvoll, da wie von *Chen et al.* berechnet, Chalkogen-Fehlstellen in CZTS(e) zu Defektniveaus in der Mitte der Bandlücke führen und somit Rekombinationszentren für nichtstrahlende Rekombination darstellen [25]. Des Weiteren ist eine experimentelle Bestimmung der Chalkogenkonzentration in einer Schicht mit erheblichen Schwierigkeiten, insbesondere für das vergleichbar leichte Schwefelatom, verbunden.

Die Elementzusammensetzung einer Dünnschicht wird daher im Folgenden durch die Verhältnisse der Kationen-Flächenkonzentrationen dargestellt. Die Verhältnisse der drei Kationen zueinander lassen sich durch zwei unabhängige Variablen eindeutig beschreiben. In der Literatur werden häufig die Verhältnisse  $[Cu]/([Zn] + [Sn])$  und  $[Zn]/[Sn]$  verwendet [38, 120, 137, 181]. In dieser Arbeit sollen aus Gründen, die später dargestellt werden, stattdessen die äquivalenten atomaren Verhältnisse  $[Cu]/[Sn]$  und  $[Zn]/[Sn]$  verwendet werden.

Um diese Verhältnisse anzugeben, müssen zunächst die atomaren Flächenkonzentrationen der einzelnen Kationen bestimmt werden. Diese können mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA), vgl. Abschnitt 1.2.5, durch einen Vergleich mit einem Standard bekannter Atomkonzentrationen ermittelt werden. Hierzu werden unter Anregung mit Hilfe einer Rhodium-Röntgenröhre (30 kV, 100  $\mu$ A) die Intensitäten atomarer Emissionslinien der Kationen energiedispersiv aufgenommen. Zur Auswertung werden die Cu und Zn K-Linien sowie die Sn L-Linien verwendet. Die L-Linien von Zinn weisen zwar aufgrund ihrer vergleichsweise niedrigen Energie eine signifikante Absorption innerhalb einer 2  $\mu$ m-dicken CZTS(e)-Dünnschicht auf, haben jedoch den Vorteil, dass sie das Glassubstrat nicht durchdringen. Aufgrund der Verwendung von *Floatglas*<sup>1</sup> als Substratmaterial, das einseitig Zinnrückstände der Herstellung aufweist, würde die Verwendung der K-Linien von Sn zur Quantifizierung des Zinngehaltes erhebliche Fehler verursachen, da die Sn K-Linien nahezu ungehindert das Glassubstrat durchdringen können. Tatsächlich liegt die gemessene Flächendichte von Zinn der Glassubstrate

<sup>1</sup>Floatglas wird hergestellt, indem eine flüssige Glasmasse auf einem flüssigen Zinnbad schwimmend erstarrt wird. Hierdurch ergibt sich eine ebene Oberfläche, jedoch weist das Glas nach der Herstellung einseitig Rückstände von Zinn auf.

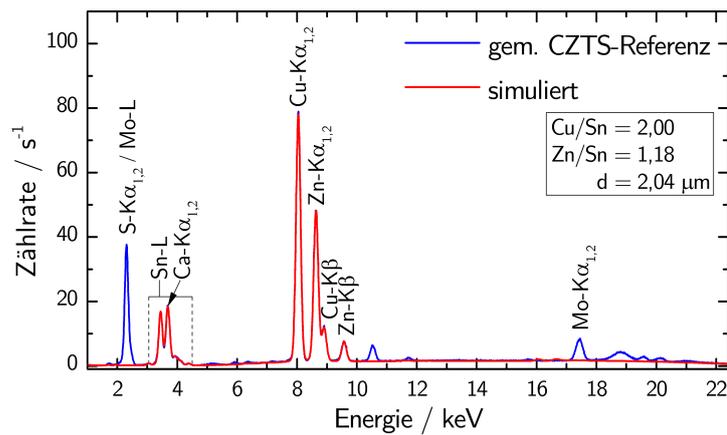
in der gleichen Größenordnung wie die einer  $2\ \mu\text{m}$ -dicken CZTS(e)-Dünnschicht. Es empfiehlt sich daher die Verwendung von zinnfreiem Glas, z.B. *Schott B270* und einer Quantifizierung durch die Sn K-Linien, jedoch wird darauf aufgrund von Vergleichbarkeitsgründen und einer vorhandenen Substrat-Baseline<sup>2</sup> verzichtet.

Aufgrund eines relativ hohen linearen Absorptionskoeffizienten von CZTS und CZTSe bei einer Energie der Zinn L-Linien ( $\mu_{CZTS}^{Sn-L\alpha} = 0,29\ \mu\text{m}^{-1}$  und  $\mu_{CZTSe}^{Sn-L\alpha} = 0,36\ \mu\text{m}^{-1}$ ) müssen Effekte der Reabsorption der Fluoreszenzlinien im Material sowie der Absorption des Bremsstrahlungskontinuums der einfallenden Röntgenstrahlung berücksichtigt werden. Es besteht daher kein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Linienintensität und der atomaren Flächendichte auf dem Substrat. Um alle Effekte der Absorption in der Schicht korrekt zu berücksichtigen, wird ein vollständiges Emissionsspektrum anhand von fundamentalen Parametern wie den atomaren Wirkungsquerschnitten zur Absorptions- und Fluoreszenzwahrscheinlichkeit sowie unter Annahme eines Anregungsspektrums simuliert. Hierzu wird die an der *European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)* entwickelte Software-Distribution *PyMCA 5.0.3* verwendet [187].

Zunächst werden variable Parameter wie die exakte Form des Anregungsspektrums sowie Transmission durch Fenster, Strahldivergenz und Detektoreffizienz durch einen Vergleich der simulierten Spektren mit aufgenommenen Spektren von bekannten Referenzproben bestimmt. Da die Flächenkonzentration von Schwefel auf diese Weise nicht bestimmt werden kann, wird die Menge an Schwefel rechnerisch aus der Summe der Kationenvalezen bestimmt. Hierzu wird angenommen, dass Kupfer einwertig, Zink zweiwertig und Zinn stets vierwertig vorliegt. Diese Valenzen ergeben sich für die Kationen in CZTS, wenn man eine Komposition aus den Binärphasen  $Cu_2S$ ,  $ZnS$  und  $SnS_2$  annimmt. Die verwendeten CZTS-Referenzproben wurden mittels reaktiven Sputterns von Cu, Zn und Sn in  $H_2S$ -Atmosphäre bei Temperaturen unter  $200^\circ\text{C}$  hergestellt und können daher als homogen in der Tiefe angenommen werden [137]. Sie wurden zuvor mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht, um sowohl die Schichtdicke, als auch die Flächenkonzentrationen einzelner Elemente absolut zu bestimmen. Diese Referenzproben wurden in einer Kooperation mit der *Uppsala Universitet* von *Tove Ericson* mittels Rutherford-Rückstreuung (engl. Rutherford Back Scattering - RBS) untersucht, um ebenfalls absolute Flächenkonzentrationen zu bestimmen [137]. Ein aufgenommenes Fluoreszenzspektrum der Referenzprobe mit  $Cu/Sn = 2,00$ ,  $Zn/Sn = 1,18$  und einer Dicke von  $d = 2,04\ \mu\text{m}$  ist in Abb. 2.1 zusammen mit dem anhand von Fundamentalparametern simulierten Emissionsspektrum dargestellt. Ein Vergleich mehrerer Referenzproben mit den entsprechend simulierten Emissionsspektren ergibt eine absolute Genauigkeit der angewendeten Analyse von etwa  $1\ \%\text{at.}$  der Kationen, die im Folgenden zur Fehlerfortpflanzung zugrunde gelegt wird.

Um anschließend die Elementzusammensetzung unbekannter Proben zu bestimmen, wird unter Annahme von Startbedingungen der Dicke und des Cu/Sn sowie des Zn/Sn-Verhältnisses ein Emissionsspektrum mittels der zuvor bestimmten Parameter simuliert. Durch einen Vergleich der Intensitäten der Emissionslinien des gemessenen und des simulierten Spektrums wird iterativ das Modell der

<sup>2</sup>Standardproduktionslinie von Dünnschichtsolarzellen am Helmholtz-Zentrum Berlin



**Abbildung 2.1:** Gemessenes Röntgenemissionsspektrum einer bekannten CZTS-Referenzdünnsschicht auf einem kalziumhaltigen Glassubstrat unter Anregung durch eine Röntgenröhre mit Rhodiumanode bei einer Beschleunigungsspannung von  $30\text{ kV}$  und einem Röhrenstrom von  $100\ \mu\text{A}$  zusammen mit dem anhand von Fundamentalparametern sowie unter Anpassung des Anregungsspektrums simulierten Spektrum.

Dünnschicht derart angepasst, bis das simulierte mit dem gemessenen Spektrum übereinstimmt. Zu beachten ist dabei, dass auch der Kalziumgehalt des Glassubstrates berücksichtigt werden muss, da die  $Ca-K_{\alpha}$ -Emissionslinie (bei  $3,7\text{ keV}$ ) mit den  $Sn-L$ -Fluoreszenzlinien (bei  $3,4 - 4,1\text{ keV}$ ) überlappt. Eine derartige Anpassung des Modells an die gemessenen Daten wird mit Hilfe der in einer *Microsoft C#-Entwicklungsumgebung* selbst entwickelten Software *XRFAtool*<sup>3</sup>, die im Hintergrund auf Berechnungen der *PyMCA*-Software zurückgreift, durchgeführt.

Da geringfügige Abweichungen der Elementzusammensetzung von CZTS bereits signifikante Änderungen der elektronischen Eigenschaften hervorrufen können (vgl. Kapitel 3), ist eine präzise Bestimmung der atomaren Verhältnisse für dieses Materialsystem erforderlich, jedoch aufgrund der oben beschriebenen Schwierigkeiten nicht trivial. Durch eine fehlerhafte Bestimmung der Elementzusammensetzung kann es daher gerade im Vergleich mit elektronischen aber auch strukturellen Eigenschaften zu fehlerhaften Interpretationen kommen. Allgemein wäre eine kritischere Betrachtung bei der Bestimmung der Zusammensetzung in der Literatur wünschenswert.

Die gemessenen Gesamt-Elementzusammensetzungen der in diesem Kapitel untersuchten Proben sind in Abb. 2.8 und Abb. 2.9 weiter unten dargestellt.

<sup>3</sup>Der Name XRFAtool steht für X-Ray Fluorescence Analysis Tool

## 2.2 Stabilitätskriterien für nicht-stöchiometrisches CZTS(e)

CZTS oder CZTSe mit stöchiometrischer Elementzusammensetzung kristallisiert in Kesteritstruktur, s. 1.3.1 [107]. In einer Einheitszelle der Kesterit-Struktur befinden sich insgesamt 8 Anionen, also Schwefel oder Selen, und 8 Kationen. Auf den Kationengitterplätzen befinden sich insgesamt 4 Kupferatome, 2 Zinkatome und 2 Zinnatome. Abweichungen von der Stöchiometrie können durch den Einbau von intrinsischen Defekten wie Leerstellen, Atomen auf Zwischengitterplätzen (engl. *Interstitials*) oder Atomen auf Fremdgitterplätzen (engl. *Antisites*) beschrieben werden. Aufgrund von vergleichsweise hohen Bildungsenthalpien für intrinsische Defekte, bei denen sich Atome auf Zwischengitterplätzen befinden, ist davon auszugehen, dass makroskopische Abweichungen von der Stöchiometrie hauptsächlich zur Bildung von Leerstellen sowie Fremdgitterplatzbesetzungen führen. Beispielsweise finden *Chen et al.* mittels ab-initio Berechnungen der Bildungsenthalpien intrinsischer Defekte unter kupferreichen Bedingungen eine Bildungsenthalpie von  $3,13\text{ eV}$  für die Besetzung von Kupfer auf einem Zwischengitterplatz ( $Cu_i$ ), während die Fremdgitterplatzbesetzung von Kupfer auf einem Zink-Gitterplatz ( $Cu_{Zn}$ ) lediglich eine vernachlässigbare Bildungsenthalpie von  $0,01\text{ eV}$  aufweist. Eine deutlich höhere Bildungsenthalpie für Zwischengitterplätze ist dadurch zu erklären, dass die kationische Besetzung eines Zwischengitterplatzes mit einer signifikanten Verzerrung des gesamten Kristallgitters einhergehen muss.

An dieser Stelle sollen lediglich die kationischen Abweichungen von der Stöchiometrie untersucht werden und es wird angenommen, dass das Anionengitter vollständig besetzt ist. Somit bestimmt die Anzahl der vorhandenen Anionen die Anzahl der zu besetzenden Kationengitterplätze und es gilt für die atomaren Flächenkonzentrationen:

$$[S] = [Cu] + [Zn] + [Sn] + [V], \quad (2.1)$$

wobei  $[V]$  die Flächenkonzentration an unbesetzten Kationengitterplätzen, die sog. Kationenvakanzen, angibt. Diese Beziehung berücksichtigt sowohl die Bildung von kationischen Leerstellen im Kristallgitter als auch Fremdgitterplatzbesetzungen, da hier lediglich die Summe an Atomen, nicht aber deren Position im Kristallgitter explizit angegeben wird.

Weiterhin können die Flächendichten der Kationen mit denen der Anionen unter Beachtung der Oktettregel in Verbindung gebracht werden. Diese besagt, dass die Summe der Kationenvalezen gleich der Summe der Anionenvalezen ist und die Valenzzustände sich derart bestimmen, dass die Elektronenorbitale der Atome vollständig besetzt werden. So besitzen die Anionen eine Valenz von  $-II$ , während Kupfer einen Valenzzustand von  $+I$ , Zink  $+II$  und Zinn einen Valenzzustand von  $+IV$  aufweist. Daraus ergibt sich für die Elementzusammensetzung:

$$2[S] = [Cu] + 2[Zn] + 4[Sn] \quad (2.2)$$

Die hier vorausgesetzte Annahme, dass auch signifikante Abweichungen von der Stöchiometrie weiterhin mit Hilfe der Oktettregel beschrieben werden können bzw. diese erfüllen, findet sich auch in den berechneten Bildungsenthalpien intrinsischer

Defekte wieder: Die von *Chen et al.* ab-initio berechneten Bildungsenthalpien für Defektkomplexe, die die Oktettregel erfüllen, sind beispielsweise signifikant geringer, als die einfacher intrinsischer Punktdefekte. Während beispielsweise ein einzelner  $Sn_{Cu}$ -Defekt selbst unter Cu-armen Bedingungen eine berechnete Bildungsenthalpie von  $7,05\text{ eV}$  besitzt, ergibt sich unter Beachtung der Oktettregel zusammen mit  $Cu_{Sn}$  eine Bildungsenthalpie des Defektkomplexes von lediglich  $1,99\text{ eV}$  [25].

Betrachtet man nun die sich daraus ergebenden Konsequenzen der relativen Elementverhältnisse, findet man, dass sich durch Kombination von Gleichung 2.1 mit Gleichung 2.2 keine Bedingung für das  $Zn/Sn$ -Verhältnis ergibt. Somit kann dieses Verhältnis prinzipiell jeden beliebigen Wert annehmen. Für das  $Cu/Sn$ -Verhältnis der CZTS-Phase erhält man hingegen eine Beschränkung, die mit der Anzahl vorhandener Kationenvakanzen zusammenhängt:

$$\frac{[Cu]}{[Sn]} = 2 - \frac{2[V]}{[Sn]} \quad (2.3)$$

Da die Anzahl vorhandener Kationenvakanzen offensichtlich entweder gleich null oder positiv ist, muss somit das  $Cu/Sn$ -Verhältnis kleiner oder gleich 2 sein. Unter der Annahme der Erfüllung der Oktettregel sowie eines vollständig besetzten Anionengitters lässt sich daher folgern, dass Elementzusammensetzungen der gesamten Probe von  $Cu/Sn > 2$  unweigerlich mit Kupfersulfid-Segregationen einhergehen müssen. Ob die hier gemachten Annahmen erfüllt sind, lässt sich daher experimentell durch die Messung der Elementzusammensetzung der CZTS-Phase überprüfen.

## 2.3 Röntgenabsorptionsfeinstruktur der Chalkogen K-Kanten

Wie in Abschnitt 1.2.4 beschrieben, korreliert die Röntgenabsorptionsfeinstruktur in der Nähe einer Absorptionskante mit der elektronischen Zustandsdichte unbesetzter Zustände eines Materials und kann daher zur Identifikation eines Materials als eine Art *Fingerabdruck* verwendet werden [88]. Zur Identifikation von Fremdphasen im Cu-Zn-Sn-S(e)-Materialsystem eignet sich dabei besonders die Nahkantenfeinstruktur (XANES) der Chalkogen K-Kanten, da alle denkbaren Phasen des Systems Chalkogenverbindungen sind und somit jeweils charakteristische Strukturen an der Chalkogen K-Kante aufweisen. Metallische Phasen oder Legierungen können dabei ausgeschlossen werden, da die jeweiligen Metall-Chalkogen-Verbindungen stark negative Bildungsenthalpien aufweisen und durch die Prozessführung sichergestellt wird, dass genügend Schwefel bzw. Selen zum Einbau zur Verfügung steht [188]. Aufgrund der absoluten Linearität einer XANES-Messung und der Mittelung über das gesamte Probenvolumen setzt sich der Gesamtkantenhub und somit auch die darüber liegende Feinstruktur proportional aus den in der Probe vorhandenen Phasen zusammen. Der Anteil des Kantenhubes, der von einer bestimmten Phase ausgeht, bestimmt sich somit direkt durch den Anteil an Chalkogenatomen in der jeweiligen Phase in Bezug auf die gesamte Anzahl an Chalkogenatomen in der durch den Röntgenstrahl penetrierten Probe.

Im Folgenden soll daher die Quantifizierung von Fremdphasen innerhalb von CZTS- bzw. CZTSe-Dünnschichten anhand der Nahkantenfeinstruktur der K-Kante von Schwefel bzw. Selen durchgeführt werden.

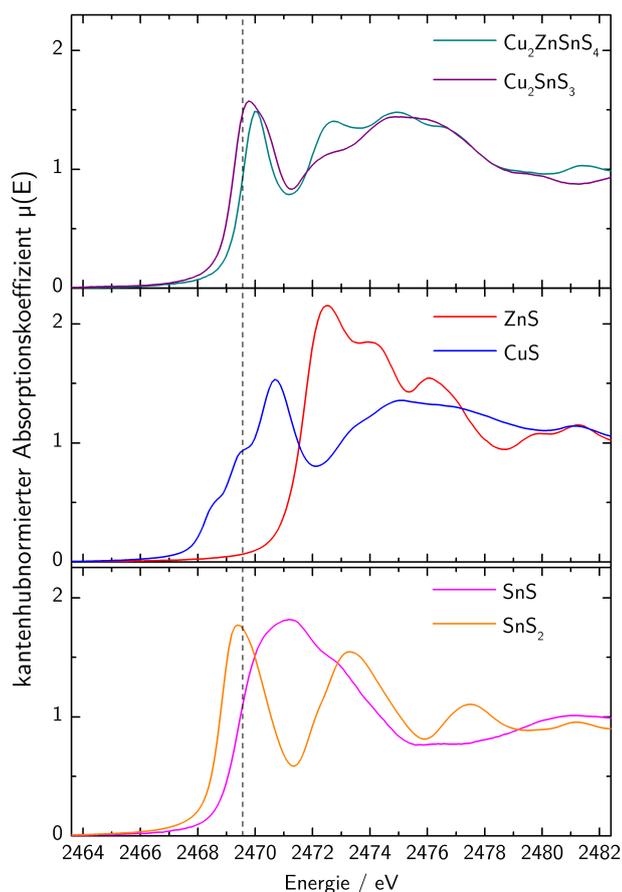
### Schwefel K-Kante

Wie bereits gezeigt, weisen alle im untersuchten Materialsystem relevanten Phasen  $ZnS$ ,  $Cu_xS$ ,  $SnS$ ,  $SnS_2$ ,  $Cu_2SnS_3$  und  $Cu_2ZnSnS_4$  signifikante charakteristische Merkmale innerhalb der Nahkantenfeinstruktur der Schwefel K-Kante auf, die eine Identifikation und sogar eine Quantifizierung von einzelnen Phasen in einem Phasengemisch ermöglichen [33]. Einphasige Referenzproben der jeweiligen Phase wurden, wie in Abschnitt 1.3.3.1 beschrieben, hergestellt. Referenzproben für  $Cu_xS$  sowie  $SnS_2$  und  $Cu_2SnS_3$  wurden eigens mittels des in Abschnitt 1.3.5 beschriebenen Verfahrens der physikalischen Gasphasenabscheidung hergestellt.

Die Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur der K-Kante von Schwefel bei  $2482\text{ eV}$  wurde in Transmissionsgeometrie an der DORIS-Beamline A1 an HASYLAB bei DESY in Hamburg durchgeführt [189, 190]. Weiterhin wurden Messungen mit einem eigens dafür konzipierten und realisierten Transmissionsaufbau an der BESSY Beamline KMC-1 durchgeführt [191]. Es wurde dabei durch Messung identischer Proben an beiden Aufbauten sichergestellt, dass die gewonnenen Spektren vollständig vergleichbar sind. Dabei wurde eine Justage der Beamline vorgenommen, bis beide gemessenen Referenzspektren vollständig deckungsgleich waren. Zur Messung in Transmissionsgeometrie wurden die Referenzpulver fein gemörsert und anschließend auf die klebende Seite eines *Kapton*-Klebebandes aufgetragen. Durch eine sehr feine Körnung und die Einpressung des Pulvers in die Klebermasse konnte so eine homogene Probe mit geringer Substratabsorption hergestellt werden. Weitere Details zur Messung können vorhergehenden Publikationen entnommen werden [33].

Ein Großteil der gemessenen Referenzspektren können einer vorhergehenden Publikation entnommen werden, sind jedoch aus Gründen der Vollständigkeit zusammen mit noch nicht publizierten Referenzspektren in Abb. 2.2 dargestellt [33]. Alle in dieser Arbeit verwendeten Referenzspektren beziehen sich auf die so gemessenen und hier dargestellten Spektren. XANES-Spektren der Schwefel K-Kante einiger binärer Phasen finden sich bereits in der Literatur und sind weitestgehend deckungsgleich mit den hier gemessenen [192–198]. Die Nahkantenstruktur der S K-Kante von  $Cu_2SnS_3$  wurde auch bereits von *Zillner et al.* anhand von Nanopartikeln gemessen, kann jedoch aufgrund der schlechten Datenqualität und der unzureichenden erreichten Energieauflösung nicht verglichen werden [199].

Die zur Fremdphasenquantifizierung untersuchten Dünnschichten wurden durch Abkratzen vom Substrat abgelöst und ebenfalls, wie oben beschrieben, zu Transmissionsproben verarbeitet. Durch die substanziellen Unterschiede in der Nahkantenfeinstruktur aller relevanten Phasen, vgl. Abb. 2.2, kann eine Phasenidentifikation einer unbekanntten Probe anhand charakteristischer Merkmale des Spektrums durchgeführt werden. Die Quantifizierung der Phasenzusammensetzung erfolgt anhand der Beschreibung des gemessenen und kantenhubnormierten Probenspektrums mittels einer Linearkombination von Referenzspektren unter Bestimmung



**Abbildung 2.2:** Nahkantenfeinstrukturen gemessener und kantenhubnormierter Röntgenabsorptionsspektren der K-Kante von Schwefel verschiedener relevanter Phasen des Cu-Zn-Sn-S-Materialsystems.

der jeweiligen Wichtungskoeffizienten [33]. Hierzu wird ein Energiebereich von  $3\text{ eV}$  unterhalb bis  $8\text{ eV}$  oberhalb der Absorptionskante von CZTS verwendet. Untergrundabzug, Normierung und die Bestimmung der Koeffizienten der Linearkombination erfolgen mit Hilfe der im *IFEFFIT*-Paket enthaltenen *Athena*-Software [92, 93]. Eine absolute Energiekalibrierung wurde anhand der metallischen Molybdän  $L_3$ -Kante bei  $2520\text{ eV}$  durchgeführt.

### Selen K-Kante

Die Messung der Nahkantenfeinstruktur der K-Kante von Selen wurde an der DORIS-Beamline X1 von HASYLAB bei DESY durchgeführt [95]. Phasenreine CZTSe und ZnSe Referenzpulver, die wie in Abschnitt 1.3.3.1 beschrieben hergestellt wurden, sind zusammen mit Zellulose als Matrixmaterial zu Pulverpellets verpresst worden. Das Mischungsverhältnis zwischen der zu untersuchenden Phase und dem Matrixmaterial wurde dabei derart eingestellt, dass bei Messung in Transmissionsgeometrie ein Kantenhub der Selen K-Kante zwischen eins und zwei erreicht wird. Die zur Fremdphasenquantifizierung untersuchten Dünnschichtproben wurden hingegen auf dem Glassubstrat belassen und mittels Detektion der gesamten Fluoreszenzausbeute (engl. *Total Fluorescence Yield*) gemessen. Hierzu

wurde ein großflächiger Halbleiterdetektor (Passivated Implanted Planar Silicon - PIPS) verwendet, vgl. Abschnitt 4.1. Anders als im Falle der Messung der K-Kante von Schwefel, s. Kapitel 4, müssen Deformationseffekte durch Nichtlinearitäten und Selbstabsorption in diesem Falle nicht berücksichtigt werden, da ihr Einfluss auf die gemessenen Spektren nicht signifikant ausfällt: Typische untersuchte CZTSe-Dünnschichten besitzen eine Dicke von ca.  $1\ \mu\text{m}$  während die Informationstiefe einer solchen Messung (bei 37% des Signals) auf der hochenergetischen Seite der K-Kante von Selen mehr als  $15\ \mu\text{m}$  beträgt [190]. Für die gemessenen Spektren wurde keine absolute Energiekalibrierung durchgeführt, daher ist die Energieskala lediglich relativ zu betrachten.

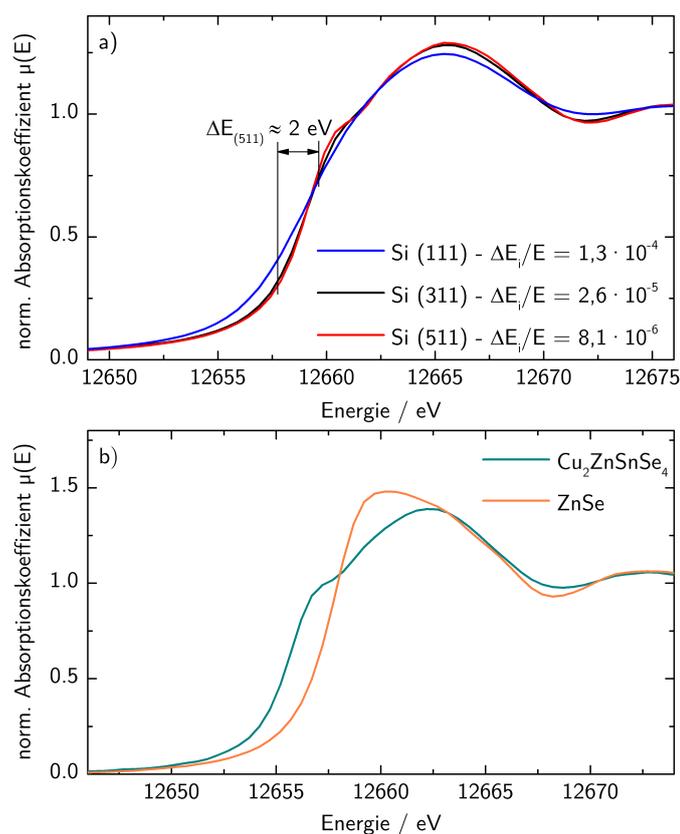
Wie in Abb. 2.2 zu erkennen, ist es für eine möglichst genaue Quantifizierung von Fremdphasen von zentraler Bedeutung, dass die gemessenen Röntgenabsorptionsspektren eine hohe Energieauflösung besitzen, da ansonsten charakteristische Merkmale weniger stark ausgeprägt und nicht mehr eindeutig zu identifizieren sind. Zu bemerken ist, dass die energetischen Positionen der Schwefel bzw. Selen K-Kanten verschiedener Materialien etwa um deren Bandlückendifferenz verschoben sind [193]. Die zu erwartenden Kantenpositionen von CZTSe und ZnSe liegen daher an der Se K-Kante etwa  $1,7\ \text{eV}$  auseinander. Um ZnSe in CZTSe-Dünnschichten quantifizieren zu können, sollte daher die erreichte Energieauflösung der Messung nicht wesentlich oberhalb dieses Wertes liegen.

Die Energieauflösung einer Röntgenabsorptionsmessung ist im Wesentlichen durch drei Faktoren bedingt:

1) Das im Material erzeugte, kernnahe Loch hat lediglich eine begrenzte Lebensdauer, da es mittels Abregungsprozessen wie Fluoreszenz oder Auger-Rekombination wieder gefüllt werden kann [88]. Dabei ist die zu erwartende mittlere Lebensdauer eines Kernlochs im Wesentlichen von der Energiedifferenz zu höher gelegenen besetzten Schalen abhängig und nimmt daher mit der Ordnungszahl des Atoms ab. Durch die *Heisenberg'sche* Energie-Zeit-Unschärfe ist somit die Energie des angeregten Zustands nicht exakt bestimmt, was zu einer signifikanten Verbreiterung der Absorptionskante führt [200]. Während die *Lebensdauererweiterung* (FWHM) der K-Absorptionskante bei Schwefel  $0,59\ \text{eV}$  beträgt, liegt diese im Falle von Selen bereits bei  $2,33\ \text{eV}$  [200].

2) Die dynamische Streuung bzw. *Bragg*-Reflexion an den Monochromatorkristallen führt zu einer intrinsischen Energieauflösung eines Doppelkristallmonochromators, die durch den Netzebenenabstand, das Material und die verwendete Energie gegeben ist [201–203]. Dabei nimmt die intrinsische Energieauflösung  $\Delta E/E$  mit zunehmendem Netzebenenabstand ab, vgl. Abb. 2.3. Für einen Si(111)-Kristall liegt die Energieauflösung im Bereich von  $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ , sodass sich eine intrinsische Monochromatorauflösung an der Se K-Kante von etwa  $1,26\ \text{eV}$  ergibt.

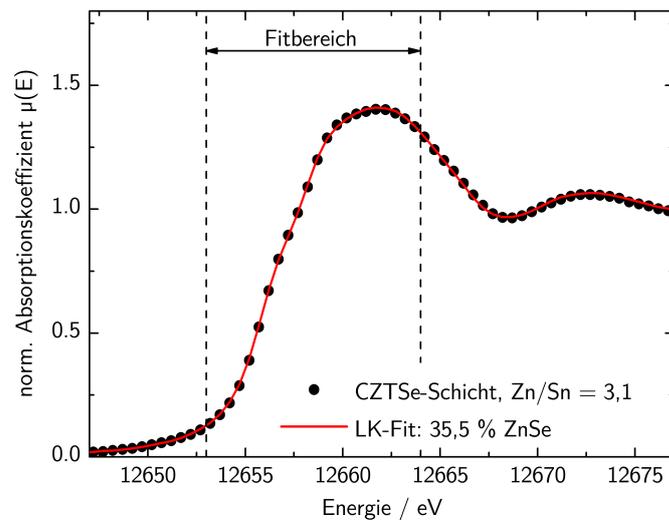
3) Durch die Strahldivergenz und Ausdehnung der Quelle, also in diesem Falle des Ablenkmagneten, wird die tatsächliche Energieauflösung des Monochromators weiter verringert. Der tatsächliche Einfluss auf die Energieauflösung hängt vom Einfallswinkel auf den Kristall und somit bei konstanter Energie von der Gitterkonstante des Monochromators ab.



**Abbildung 2.3:** Gemessene und kantenhubnormierte Röntgenabsorptionsspektren von a) CZTSe bei Verwendung verschiedener Monochromatorkristallpaare mit unterschiedlichen intrinsischen Energieauflösungen  $\Delta E_i/E$  aus [203] und b) ZnSe und CZTSe im Vergleich bei maximal erreichter Energieauflösung unter Verwendung des Si(511)-Monochromatorkristallpaares.

Die erreichte Energieauflösung der durchgeführten Messungen ergibt sich aus einer Kombination dieser drei Faktoren und kann durch eine Faltung der einzelnen Komponenten beschrieben werden. Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur der K-Kante von Selen in CZTSe für verschiedene Kristallpaare des Silizium Doppelkristallmonochromators ist in Abb. 2.3 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine signifikante Unterscheidung der Nahkantenfeinstrukturen von ZnSe und CZTSe nur bei Messung mittels des Si(511)-Monochromatorkristallpaares möglich ist. Dies wird erreicht, indem mit Hilfe des Si(511)-Kristalls die beeinflussbaren Effekte 2) und 3) minimiert werden.

Die gemessenen Spektren von CZTSe und ZnSe unterscheiden sich substantiell und weisen einen Kantenversatz von etwa  $2,1 \text{ eV}$  auf. Während das erste Maximum im Fall von ZnSe direkt nach der Kante bei  $12660 \text{ eV}$  zu finden ist, zeigen sich im Fall von CZTSe zwei verschiedene charakteristische Merkmale: Ein Vorkantenmaximum bei etwa  $12656 \text{ eV}$  und ein weiteres Maximum bei  $12662,5 \text{ eV}$ . Im Grunde zeigen sich ähnliche charakteristische Merkmale der Spektren wie im Fall der entsprechenden Phasen des Sulfid-Materialsystems (vgl. Abb. 2.2), jedoch sind diese durch die geringere Energieauflösung stärker verbreitert [33].



**Abbildung 2.4:** In Fluoreszenz (*Total Yield*) gemessenes und kantenhubnormiertes Röntgenabsorptionsspektrum einer CZTSe-Dünnschichtprobe mit einem  $Zn/Sn$ -Verhältnis von  $Zn/Sn = 3,1 \pm 0,3$  zusammen mit einem auf einer Linearkombination von ZnSe- und CZTSe-Referenzspektren basierendem Fit.

Auch wenn die erreichbare Energieauflösung, die im Wesentlichen durch die Lebensdauer verbreiterung gegeben ist, für die Se K-Kante in CZTSe deutlich geringer ist als für die S K-Kante in CZTS (vgl. Abb. 2.2), lassen sich mittels einer Linearkombinationsanalyse signifikante Anteile an ZnSe in CZTSe quantifizieren. Andere Fremdphasen, die geringere Unterschiede der Nahkantenstruktur im Vergleich zu der von CZTSe aufweisen, sind hingegen schwieriger zu identifizieren und werden daher hier nicht betrachtet. In Abb. 2.4 ist als Beispiel die Nahkantenstruktur eines gemessenen Spektrums einer Dünnschichtprobe dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass das charakteristische Merkmal des Vorkantenmaximums bei  $12657 \text{ eV}$  weniger stark ausgeprägt ist, als bei phasenreinem CZTSe, vgl. Abb. 2.3. Anhand dieses Merkmals kann die Phasenzusammensetzung nun mittels einer Linearkombination von CZTSe- und ZnSe-Referenzspektren bestimmt werden und beläuft sich in dieser speziellen Probe mit  $Zn/Sn = 3,1 \pm 0,3$  auf einen ZnSe-Anteil von  $p_{ZnSe} = 35,5\%$ . Die zu Grunde liegende Unsicherheit der Methode in der relativen Unterscheidung zweier unterschiedlicher Proben kann durch einen Vergleich unterschiedlicher Spektren auf etwa 3%-Punkte angegeben werden. Der absolute Fehler ist auf Grund von systematischen Einflüssen wie der Wahl von Parametern für den Untergrundabzug und die Normalisierung etwas größer und kann mit etwa 5%-Punkten angegeben werden.

Die auf diese Art ermittelten Phasenzusammensetzungen der Dünnschichtproben werden anschließend in Abschnitt 2.4 detailliert ausgewertet und in Korrelation zur Elementzusammensetzung der Gesamtprobe gebracht.

## 2.4 Quantifizierung von Fremdphasen und Berechnung der tatsächlichen Zusammensetzung der CZTS(e)-Phase

Die gemessene integrale Elementzusammensetzung einer Probe setzt sich aus den Elementzusammensetzungen der einzelnen Phasen zusammen. Wenn beispielsweise eine Probe aus signifikanten Anteilen der drei Phasen CZTS,  $ZnS$  und  $Cu_xS$  besteht, so ist die Elementzusammensetzung der CZTS-Phase deutlich Cu-ärmer und Zn-ärmer als die Elementzusammensetzung der Gesamtprobe. Atome, die in Fremdphasen *gebunden* sind, sind daher der CZTS-Phase entzogen. Umgekehrt kann durch Messung der Gesamt-Probenzusammensetzung unter Kombination mit der Phasenzusammensetzung der Probe die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS-Phase bestimmt werden.

Zur Untersuchung der Elementzusammensetzung der CZTS(e)-Phase wurde eine Reihe verschiedener Dünnschichtproben hergestellt: Die untersuchten CZTS-Dünnschichten wurden mittels einstufiger physikalischer Gasphasenabscheidung, wie in Abschnitt 1.3.5 beschrieben, bei einer nominalen Substrattemperatur von  $550^\circ C$  auf Molybdän-beschichteten Glassubstraten hergestellt. Durch eine Variation der Evaporationsraten der Quellen wurde die Gesamt-Elementzusammensetzung der Proben dabei über einen weiten Bereich variiert. Um Fremdphasensegregationen von Zinksulfid und Kupfersulfid untersuchen zu können, wurden verschiedene Zusammensetzungen im kupfer- und zinkreichen Bereich des quasiternären Phasendiagramms hergestellt. Die mittels XRF, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, bestimmten Gesamt-Zusammensetzungen der CZTS-Dünnschichten sind in Abb. 2.8 im quasiternären Phasendiagramm graphisch dargestellt.

Weiterhin sollen in einem Vergleich Fremdphasensegregationen innerhalb des Selenid-Systems sowie die tatsächlichen Elementzusammensetzungen der CZTSe-Phasen untersucht werden. Da es zu diesem Zeitpunkt noch keine eigene Möglichkeit gab, CZTSe-Dünnschichten zu deponieren, wurden die untersuchten CZTSe-Proben im Rahmen einer Kooperation mit einer Arbeitsgruppe der EMPA<sup>4</sup> in der Schweiz von *Carolin Fella* hergestellt. Im Gegensatz zu den untersuchten CZTS-Dünnschichten wurden die Selen-basierten Dünnschichten durch atmosphärische Abscheidung einer zuvor hergestellten Precursor-Paste auf Basis von Metallsalzen und Thiourea mit anschließendem Hochtemperaturprozess unter Anwendung elementaren Selen in einem Röhrenofen hergestellt. Details zur Herstellung der Proben finden sich in Publikationen von *Fella et al.* [204, 205]. Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, weist die XANES der Selen K-Kante aufgrund der Monochromatorauflösung sowie der Lebensdauererweiterung der Absorptionskante weniger ausgeprägte charakteristische Merkmale auf, als die K-Kante von Schwefel. Daher sind die Elementzusammensetzungen der untersuchten Proben derart gewählt, dass es lediglich zu ZnSe-Ausscheidungen neben der CZTSe-Phase kommt. So wurden Elementzusammensetzungen gewählt, die auf der kupferarmen Seite im Zn-reichen Bereich der ZnSe –  $Cu_2SnSe_3$ -Linie im quasiternären Phasendiagramm liegen. Die

<sup>4</sup>Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA), Dübendorf, Schweiz

Elementzusammensetzungen der Gesamtproben wurden mittels EDX durch unseren Kooperationspartner ermittelt und sind in Abb. 2.9 dargestellt.

Die Phasenzusammensetzungen der einzelnen Dünnschichten werden durch eine Analyse der gemessenen Röntgenabsorptionsspektren der Chalkogen K-Kanten mittels Darstellung der Feinstruktur als Linearkombination von Referenzspektren, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, ermittelt. Während sich die Spektren der untersuchten CZTS-Dünnschichten nur zufriedenstellend mithilfe von Referenzspektren aller drei Komponenten Zinksulfid, Kupfersulfid und CZTS darstellen lassen, ist eine Linearkombination von ZnSe und CZTSe ausreichend, um die Spektren der untersuchten CZTSe-Schichten zu beschreiben. Die durch einen Fit auf Basis von Referenzspektren ermittelten Koeffizienten der Linearkombination einzelner Phasen aller untersuchten Dünnschichten sind in den Abbildungen 2.5, 2.6 und 2.7 graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Anteil an Fremdphasensegregationen stark mit der Elementzusammensetzung der gesamten Probe korreliert. Sowohl im Sulfid- als auch im Selenid-Materialsystem ist ein monoton ansteigender Gehalt an Zinksulfid- bzw. Zinkselenid-Segregationen ab einem Zn/Sn-Verhältnis von etwa 1 festzustellen. Der Anteil an Kupfersulfid in CZTS-Dünnschichten korreliert auch monoton steigend mit dem Cu/Sn-Verhältnis der Gesamtproben ab etwa einem Cu/Sn-Verhältnis von 2.

Um nun mittels einer Kombination der XRF- bzw. EDX-Messungen und der XANES-Messungen an den K-Kanten von Schwefel und Selen die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS- bzw. CZTSe-Phase der einzelnen Proben zu bestimmen, sind zunächst die ermittelten Koeffizienten der Linearkombinationen zur Darstellung der XANES quantitativ zu bewerten. Aufgrund der absoluten Linearität der XANES-Messungen durch Mittelung über das gesamte Probenvolumen geben die bestimmten Koeffizienten der Linearkombination direkt den Anteil an Schwefel- bzw. Selenatomen in der entsprechenden Phase an. Der Anteil an Kationen in der jeweiligen Fremdphase lässt sich anhand des Kation-zu-Anionen-Verhältnisses bestimmen. Da aufgrund der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Gründe der Chalkogen-Anteil der Proben experimentell unzugänglich ist, wird an dieser Stelle vereinfachend angenommen, dass sich der Anionen-Anteil der gesamten Probe unter Beachtung der Oktettregel nach Gleichung 2.2 auf Basis der Kationenflächenkonzentrationen bestimmen lässt. Im Folgenden soll die Bildung von Fremdphasensegregationen in einen analytischen Zusammenhang mit der elementaren Zusammensetzung der Gesamtprobe gebracht werden. Die Berechnungen werden anhand von CZTS durchgeführt, allerdings sind alle Formeln in gleicher Weise auch für die entsprechenden Selen-Verbindungen gültig.

### Zinksulfid- / Zinkselenid-Segregationen

Unter Erfüllung der Oktettregel lässt sich, wie durch weitere experimentelle Arbeiten bestätigt wird, davon ausgehen, dass das Zn/S-Verhältnis in Zinksulfid gleich eins ist. Es sind somit gleich viele Zink-Atome in Zinksulfid gebunden, wie Schwefel-Atome. Die in ZnS gebundenen Zn-Atome stehen der CZTS-Phase daher nicht mehr zur Verfügung und es gilt für die elementare Flächendichte von Zn in der CZTS-Phase  $[Zn_{CZTS}]$ :

$$[Zn_{CZTS}] = [Zn] - [Zn_{ZnS}] = [Zn] - p_{ZnS} \cdot [S], \quad (2.4)$$

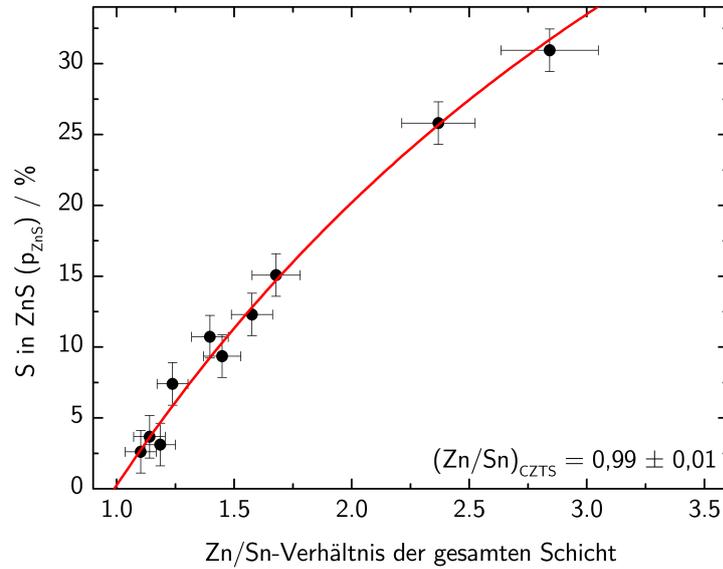
wobei  $p_{ZnS}$  den anhand von XANES-Messungen bestimmten Anteil von Schwefel in ZnS angibt. Weiterhin geben die Flächendichten ohne Index die Gesamt-Elementzusammensetzung der Probe an.

Nimmt man nun an, dass ein spezielles maximales Zn/Sn-Verhältnis  $Z$  existiert, dass in der CZTS-Phase vorherrschen kann und weiterhin der gesamte Überschuss an Zn in Form von ZnS-Segregationen ausgeschieden wird, lässt sich ein analytischer Zusammenhang zwischen dem Anteil an ZnS  $p_{ZnS}$  und dem Zn/Sn-Verhältnis der gesamten Probe bestimmen. Aus Kombination von Gleichung 2.2 mit Gleichung 2.4 erhält man:

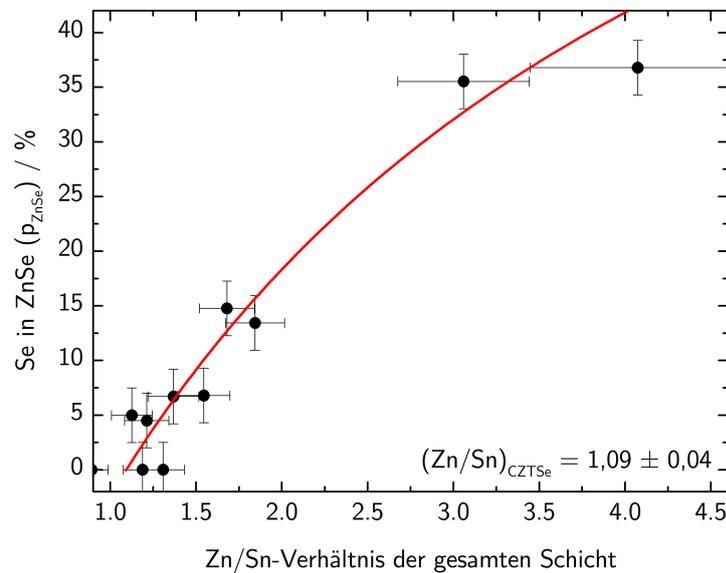
$$p_{ZnS} = \frac{2 \left( \frac{[Zn]}{[Sn]} - Z \right)}{c + 2 \frac{[Zn]}{[Sn]} + 4}, \text{ mit } c = \frac{[Cu]}{[Sn]}. \quad (2.5)$$

Ein Fit dieses Zusammenhangs an die experimentell ermittelten Daten unter Bestimmung des Schwellenwertes  $Z$  als Parameter ist in Abb. 2.5 für Sulfid-Dünnschichten und in Abb. 2.6 für Selenid-Dünnschichten dargestellt. In beiden Fällen ist deutlich ersichtlich, dass der analytische Zusammenhang aus Gleichung 2.5 die gemessenen Daten gut beschreiben kann. Es lässt sich daher folgern, dass die Annahme der Existenz eines bestimmten Schwellenwertes  $Z$  für das Zn/Sn-Verhältnis innerhalb der CZTS-Phase sowie der CZTSe-Phase zutrifft. Das maximale Zn/Sn-Verhältnis der CZTS-Phase ist damit zu  $Z_{CZTS} = 0,99 \pm 0,01$  bestimmt. Der angegebene Fehler bezieht sich auf die Unsicherheit des Fits und nicht auf den tatsächlichen Fehler der Bestimmung, der durch die Unsicherheiten der angewendeten Messungen XANES und XRF gegeben ist und anhand der Fehlerbalken der einzelnen Datenpunkte gekennzeichnet ist. Das maximale Zn/Sn-Verhältnis der CZTSe-Phase bestimmt sich entsprechend zu  $Z_{CZTSe} = 1,09 \pm 0,04$  und weist damit eine geringe Tendenz hin zur Toleranz gegenüber Zn-Reichtum auf. Allerdings ist diese Tendenz aufgrund der größeren Unsicherheiten der Messung kritisch zu betrachten und ist bestenfalls ein Indiz.

Sowohl für CZTS als auch für CZTSe kann daher zusammengefasst werden, dass überschüssiges Zn innerhalb der Probe, also Zn/Sn-Verhältnisse größer als eins, unweigerlich in Form von ZnS- bzw. ZnSe-Segregationen ausgeschieden wird. Es ist daher davon auszugehen, dass alle CZTS- bzw. CZTSe-Proben, deren Elementzusammensetzung innerhalb des Zn-reichen Bereichs des Phasendiagramms liegen, Zinksulfid-Segregationen enthalten und daher nicht phasenrein sind. Daher



**Abbildung 2.5:** Mittels XANES-Messungen an der K-Kante von Schwefel ermittelter Volumenanteil von ZnS in CZTS-Dünnschichten in Abhängigkeit der Elementzusammensetzung der Gesamtprobe zusammen mit einem Fit nach Gleichung 2.5, mit dem die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS-Phase der Probe bestimmt wird.



**Abbildung 2.6:** Mittels XANES-Messungen an der K-Kante von Selen ermittelter Volumenanteil von ZnSe in CZTSe-Dünnschichten in Abhängigkeit der Elementzusammensetzung der Gesamtprobe zusammen mit einem Fit nach Gleichung 2.5, mit dem die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTSe-Phase der Probe bestimmt wird.

sind die  $Zn/Sn$ -Verhältnisse der CZTS(e)-Phasen Zn-reicher Dünnschichten auf einen maximalen Wert von eins beschränkt und es ergibt sich eine signifikante Abweichung der Elementzusammensetzung der CZTS-Phase von der Elementzusammensetzung der Gesamtprobe, wie weiterhin anhand der quasiternären Phasendiagramme in den Abbildungen 2.8 und 2.9 zu erkennen ist.

### Kupfersulfid-Segregationen

Analog wird im Falle von CZTS für verschiedene Dünnschichten mit verschiedenen  $Cu/Sn$ -Verhältnissen der Fremdphasengehalt an Kupfersulfid bestimmt und ist in Abb. 2.7 dargestellt. Für Proben, die sowohl Zinksulfid-, als auch Kupfersulfid-Segregationen aufweisen, wurde zur besseren Darstellung zunächst der Anteil an ZnS subtrahiert, sodass sich der gezeigte Anteil an Kupfersulfid lediglich auf die beiden Phasen CZTS und Kupfersulfid bezieht, d.h.  $p_{Cu_xS} + p_{CZTS} = 1$ . Der Wert  $p_{Cu_xS}$  ist dabei gleich dem Koeffizienten der Linearkombination zur Darstellung des XANES-Probenspektrums mittels Referenzspektren und gibt direkt den Anteil an Schwefel an, der in Kupfersulfid gebunden ist. Aufgrund des zunächst nicht bekannten  $Cu/S$ -Verhältnisses in  $Cu_xS$  lässt sich allerdings der Anteil an Kupfer, der durch Bildung von Kupfersulfid der CZTS-Phase entzogen wird, lediglich unter Beachtung des Stöchiometrikoeffizienten  $x$  beschreiben. Für die Flächendichte von Kupfer in CZTS [ $Cu_{CZTS}$ ] gilt daher analog zu Gleichung 2.4:

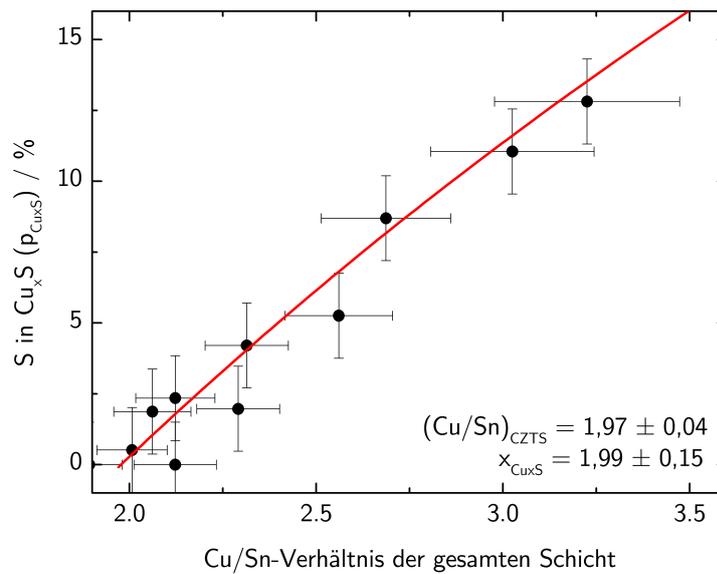
$$[Cu_{CZTS}] = [Cu] - [Cu_{Cu_xS}] = [Cu] - (2 - x) \cdot p_{Cu_xS} \cdot [S], \quad (2.6)$$

wobei indizeslose Flächenkonzentrationen auch hier die Elementzusammensetzung der gesamten Probe angeben.

Nimmt man für den Kupfergehalt der CZTS-Phase -analog zum Fall von Zink- ebenfalls an, dass ein maximales  $Cu/Sn$ -Verhältnis  $C$  existiert, sodass überschüssiges Kupfer in Form von Kupfersulfid ausgeschieden wird, so lässt sich die Bildung von  $Cu_xS$  in Abhängigkeit der Elementzusammensetzung der Gesamtprobe analytisch beschreiben. Die Annahme der Existenz eines solchen Schwellenwertes stützt sich zusätzlich auf die in Abschnitt 2.2 betrachteten Konsequenzen, die sich für die Elementzusammensetzung der CZTS-Phase unter Beachtung der Oktettregel ergeben. Durch Kombination von Gleichung 2.2 und Gleichung 2.6 erhält man für die Segregation von Kupfersulfid:

$$p_{Cu_xS} = \frac{2 \frac{[Cu]}{[Sn]} - 2C}{x \left( \frac{[Cu]}{[Sn]} + 2z + 4 \right)}, \quad (2.7)$$

wobei  $z = [Zn_{CZTS}]/[Sn_{CZTS}]$  das oben bestimmte  $Zn/Sn$ -Verhältnis der CZTS-Phase von 0,99 angibt. Zu beachten ist dabei, dass die einzigen Annahmen, die in diese Beschreibung eingehen, die Erfüllung der Oktettregel für die CZTS-Phase sowie die Existenz eines maximalen  $Cu/Sn$ -Verhältnisses der CZTS-Phase sind. In Abb. 2.7 ist ein entsprechend nach Gleichung 2.7 durchgeführter Fit an die gemessene Kupfersulfid-Segregation verschiedener Proben unter Bestimmung des Schwellenwertes  $C$  und des Kupfersulfid-Stöchiometrikoeffizienten  $x$  eingezeichnet.

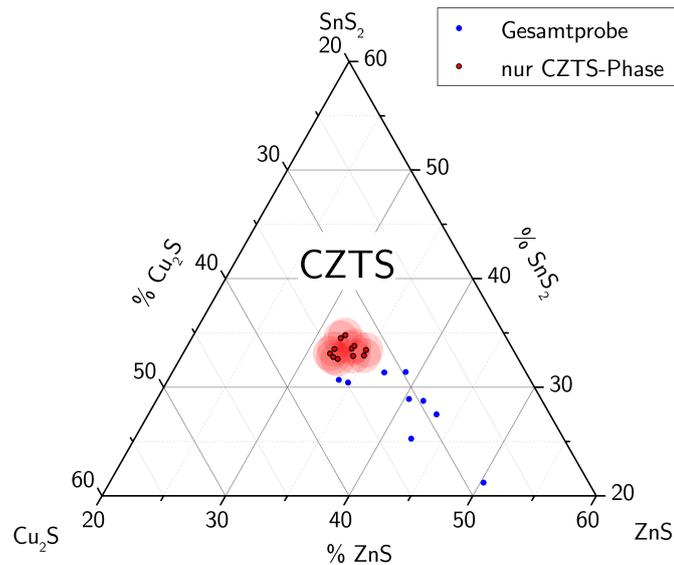


**Abbildung 2.7:** Mittels XANES-Messungen an der K-Kante von Schwefel ermittelter Anteil von  $\text{Cu}_x\text{S}$  in CZTS-Dünnschichten in Abhängigkeit des mittels XRF ermittelten  $\text{Cu/Sn}$ -Verhältnisses der Gesamtprobe zusammen mit einem Fit nach Gleichung 2.7, mit dem die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS-Phase bestimmt wird.

Auch im Fall von Kupfersulfid ergibt sich eine gute Beschreibung der gemessenen Kupfersulfid-Segregation mittels des analytischen Modells aus Gleichung 2.7. Dies bestätigt einerseits die Annahme der Erfüllung der Oktettregel innerhalb der CZTS-Phase und andererseits die Annahme der Existenz eines Schwellenwertes des  $\text{Cu/Sn}$ -Verhältnisses, bei dessen Überschreitung entsprechende Kupfersulfid-Ausscheidungen gebildet werden. Die beiden Parameter des Schwellenwertes  $C$  und des Stöchiometriekoeffizienten  $x$  lassen sich nahezu unabhängig voneinander mittels eines Fits bestimmen und sind näherungsweise durch den Achsenabschnitt bzw. die Steigung der nahezu linearen Funktion gegeben. Anhand der gemessenen Kupfersulfid-Segregationen lässt sich hier ein maximales  $\text{Cu/Sn}$ -Verhältnis der CZTS-Phase von  $C_{\text{CZTS}} = 1,97 \pm 0,04$  bestimmen, während der Stöchiometriekoeffizient von Kupfersulfid zu  $x_{\text{Cu}_x\text{S}} = 1,99 \pm 0,15$  bestimmt ist.

Innerhalb der zu berücksichtigenden Unsicherheiten gibt die quantitative Messung von Kupfersulfid-Segregationen daher exakt den in Abschnitt 2.2 auf Basis der Oktettregel ermittelten maximalen  $\text{Cu/Sn}$ -Wert von 2 wieder. Es bestätigt sich daher die Annahme, dass signifikante Abweichungen der Elementzusammensetzung durch Beachtung der Oktettregel (Gleichung 2.2) sowie lediglich durch Bildung von Leerstellen und Fremdgitterplatzbesetzungen, nicht aber durch Besetzung von Zwischengitterplätzen beschrieben werden können.

Als Konsequenz daraus ist zusammenzufassen, dass ein  $\text{Cu/Sn}$ -Verhältnis der Gesamtprobe größer als zwei unweigerlich zur Segregation von überschüssigem Kupfer durch Ausscheidung von Kupfersulfid führt. Andererseits kann durch die in Abschnitt 2.2 durchgeführten elementaren Betrachtungen angenommen werden, dass die CZTS-Phase durch Einbau von Kupfer-Leerstellen ins Kristallgitter tolerant gegenüber einem Zinn-Überschuss ( $\text{Cu/Sn} < 2$ ) ist. Tatsächlich wurde

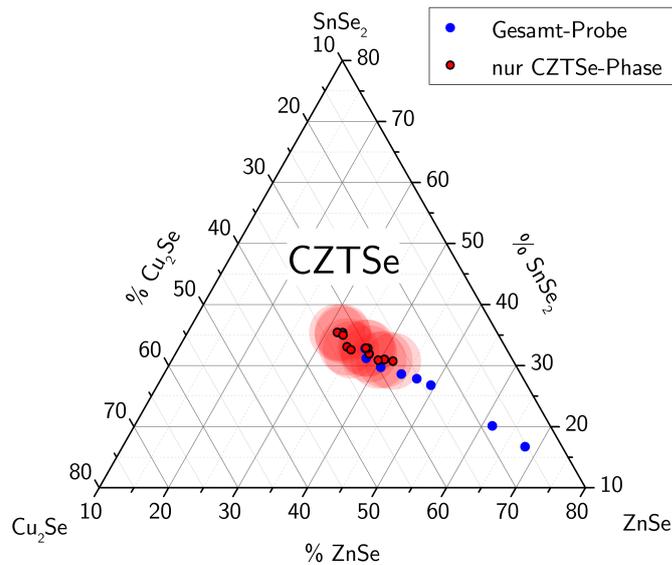


**Abbildung 2.8:** Mittels XRF, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, ermittelte Gesamt-Elementzusammensetzungen (blau) der untersuchten CZTS-Dünnschichten, dargestellt im quasiternären Phasendiagramm, zusammen mit den durch eine Kombination von XRF- und XANES-Messungen ermittelten tatsächlichen Elementzusammensetzungen der CZTS-Phase (rot). Die durch Fehlerfortpflanzung ermittelte Unsicherheit der CZTS-Zusammensetzung ist mittels transparenter Flächen dargestellt.

in der kupferärmsten untersuchten Probe, die eine Elementzusammensetzung von  $Cu/Sn = 1,89$  und  $Zn/Sn = 1,24$  aufweist, als einzige vorhandene Fremdphase Zinksulfid detektiert.

### Tatsächliche Zusammensetzung der CZTS- / CZTSe-Phase

Anhand der gemessenen Phasenzusammensetzung der Proben kann nun durch Subtraktion der in  $Cu_xS$ ,  $ZnS$  und  $ZnSe$  gebundenen Elemente von der Gesamt-Elementzusammensetzung die *tatsächliche* Elementzusammensetzung der CZTS- bzw. CZTSe-Phase bestimmt werden. Hierzu wird die Flächendichte von Kupfer in CZTS nach Gleichung 2.6 und die Flächendichte von Zink in CZTS(e) nach Gleichung 2.4 bestimmt, während die Flächendichte von Zinn in CZTS gleich der Gesamtproben-Flächendichte von Zinn ist, da keine der Proben Zinn-enthaltende Fremdphasen aufweist. Die so berechneten Elementzusammensetzungen der CZTS- bzw. CZTSe-Phasen von Proben mit unterschiedlicher Gesamtzusammensetzung sind in Abb. 2.8 für das Sulfid-System und in Abb. 2.9 für das Selenid-System in quasiternären Phasendiagrammen dargestellt. Es ist auch hier deutlich zu erkennen, dass die Elementzusammensetzung der CZTS-Phase stark von der Gesamtzusammensetzung der Probe abweicht. Die eingezeichneten halbtransparenten Bereiche geben die Unsicherheit der Bestimmung der tatsächlichen CZTS(e)-Zusammensetzung an und sind nach Gauß'scher Fehlerfortpflanzung auf Basis der Unsicherheiten der XRF, EDX und XANES-Messungen berechnet. Der eingezeichnete Bereich der Unsicherheit ist für alle Datenpunkte gleich groß gewählt und bezieht sich auf den Mittelwert der Unsicherheiten der einzelnen Datenpunkte.



**Abbildung 2.9:** Darstellung der Elementzusammensetzungen der CZTSe-Proben analog zu Abb. 2.8, jedoch wurde hier die Gesamt-Zusammensetzung mittels EDX bestimmt.

Die bestimmte Elementzusammensetzung der CZTS-Phase aller untersuchten Proben liegt unter Berücksichtigung des angegebenen Toleranzbereichs in unmittelbarer Nähe des Stöchiometriepunktes, obwohl die Gesamtzusammensetzungen der Proben in erheblichem Maße davon abweichen. Es ist daher zu erkennen, dass es trotz kupferreicher oder zinkreicher Wachstumsbedingungen nicht möglich ist, kupfer- oder zinkreiches CZTS herzustellen, da ein Überschuss an Kupfer oder Zink unausweichlich in Fremdphasensegregationen ausgeschieden wird.

Im Falle von CZTSe-Dünnschichten zeichnet sich eine geringfügige Verschiebung der tatsächlichen Elementzusammensetzung der CZTSe-Phase in Richtung eines Zinkreichtums ab. Da grundsätzlich unter Anwendung der Oktettregel, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, der Zinkgehalt der CZTS(e)-Phase nicht beschränkt ist, wäre eine solche Abweichung denkbar. Da die Elementzusammensetzung der Gesamtprobe jedoch mittels EDX durch einen Kooperationspartner bestimmt wurde, ist aufgrund der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Unwägbarkeiten einer EDX-Messung nicht auszuschließen, dass es sich um einen systematischen Fehler bei der Bestimmung des integralen  $Zn/Sn$ -Verhältnisses handelt.

## 2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Konsequenzen für Struktur-Funktions-Korrelationen

Alle untersuchten Dünnschichten sowohl des CZTS-Materialsystems als auch des CZTSe-Materialsystems weisen einen signifikanten Gehalt an Fremdphasensegregationen neben der eigentlichen CZTS- bzw. CZTSe-Phase auf. Es kann somit festgehalten werden, dass die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS(e)-Phase signifikant von der integralen Elementzusammensetzung der gesamten Dünnschicht abweichen muss.

Wie in den Abbildungen 2.5, 2.6 und 2.7 gezeigt, korreliert die Segregation von Zinksulfid, Zinkselenid und Kupfersulfid deutlich mit der integralen Elementzusammensetzung der untersuchten Dünnschichten. Eine solche Korrelation ergibt sich aus der Intoleranz der CZTS- bzw. CZTSe-Phase gegenüber Kupfer- oder Zinkreichtum. Es wurde gezeigt, dass sowohl im Falle des Zn-Reichtums als auch im Fall von Cu-Reichtum ein Schwellenwert für das  $Zn/Sn$ -Verhältnis sowie für das  $Cu/Sn$ -Verhältnis existiert, bei dessen Überschreitung es zur Ausscheidung des jeweiligen Elements in Form von Zink- bzw. Kupfersulfidsegregationen kommt. Im Falle des  $Cu/Sn$ -Verhältnisses liegt dieser Maximalwert bei 2 und lässt sich durch die Erfüllung der Oktettregel für Defekte innerhalb der CZTS-Phase sowie die Bildung von Leerstellen und Fremdgitterplatzbesetzungen im Kristallgitter erklären. Es wird damit implizit bestätigt, dass eine makroskopische Abweichung von der Stöchiometrie nicht zu einer signifikanten Bildung von Zwischengitterplatzdefekten führt. Für das  $Zn/Sn$ -Verhältnis wurde ein Schwellenwert von etwa eins für CZTS und CZTSe gefunden, obwohl eine Beachtung der Oktettregel keine Beschränkung des  $Zn/Sn$ -Verhältnisses nach sich zieht.

Die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS- bzw. CZTSe-Phase einer Dünnschicht kann wie gezeigt durch Kenntnis der Gesamtzusammensetzung und der Phasenzusammensetzung durch geeignete Subtraktion berechnet werden. Die gefundenen Zusammensetzungen der CZTS- und CZTSe-Phasen liegen nahezu auf dem Stöchiometriepunkt des ternären Phasendiagramms. Dies zeigt, dass zumindest für die untersuchten Cu-reichen und Zn-reichen Bereiche des Phasendiagramms der Homogenitätsbereich für einphasiges CZTS bzw. CZTSe sehr eng um den Stöchiometriepunkt liegt. Beachtet man die angeführten Unsicherheiten der Bestimmung, so liegen die gemessenen Zusammensetzungen alle innerhalb des von *Olekseyuk et al.* vorgeschlagenen Homogenitätsbereichs, vgl. Abb. A.1 [32].

In der Literatur finden sich häufig zur Angabe der Elementverhältnisse die Werte  $\frac{Cu}{Zn+Sn}$  und  $Zn/Sn$ , die jedoch aus folgenden Gründen irreführend sein können [28, 129, 179, 180, 206]: Wie oben gezeigt, führt ein  $Zn/Sn$ -Verhältnis größer als eins unweigerlich zur Ausscheidung von ZnS. Das angegebene  $\frac{Cu}{Zn+Sn}$ -Verhältnis ist somit signifikant unterschiedlich für die gesamte Probe und die CZTS-Phase. Da bisher die besten elektronischen Eigenschaften von CZTS(e) im Cu-armen und Zn-reichen Bereich des Phasendiagramms gefunden wurden, werden die meisten Proben Cu-arm und Zn-reich hergestellt [38]. Durch die unweigerliche Bildung von ZnS kann die CZTS-Phase somit stöchiometrisch in Kupfer sein und es können sich sogar Kupfersulfid-Segregationen bilden, obwohl das  $\frac{Cu}{Zn+Sn}$ -Verhältnis der Gesamtprobe kleiner als eins ist. Es bietet sich daher an, stattdessen das dazu äquivalente  $Cu/Sn$ -Verhältnis anzugeben, da hieran direkt ersichtlich ist, ob es einen Kupferreichtum gibt. Wie oben gezeigt, ist das integrale  $Cu/Sn$ -Verhältnis der Gesamtprobe im Falle von leicht Cu-armen Proben sogar gleich dem  $Cu/Sn$ -Verhältnis der CZTS-Phase.

Häufig werden die elektronischen Eigenschaften von finalen Bauelementen auf CZTS- bzw. CZTSe-Basis in Zusammenhang mit der Elementzusammensetzung der Absorber gebracht [29, 38, 182–185]. Da bisher nur Gesamtzusammensetzungen, nicht aber die Zusammensetzung der CZTS(e)-Phasen in der Literatur betrachtet wurden, können gefolgerte Korrelationen irreführend sein: Einerseits können Ausscheidungen von Fremdphasen ihrerseits zu den elektronischen Eigenschaften der Schichten beitragen, die daraufhin fälschlicherweise als Eigenschaften von CZTS interpretiert werden könnten. Solche geometrisch bedingten Einflüsse durch Fremdphasen werden unter anderem in Kapitel 4 diskutiert. Andererseits ist durch die signifikante Differenz zwischen tatsächlicher Zusammensetzung der CZTS(e)-Phase und der integralen Zusammensetzung der gesamten Probe ein Rückschluss auf Struktur-Funktions-Korrelationen von CZTS bisher nahezu unmöglich.

Nur durch Quantifizierung der Fremdphasensegregationen und die hier entwickelte Bestimmung der Elementzusammensetzung der CZTS(e)-Phase können solche Korrelationen nun untersucht werden. In Kapitel 3 werden so elektronische Eigenschaften von CZTS erstmalig in Zusammenhang mit der tatsächlichen Elementzusammensetzung der CZTS-Phase gebracht.

# 3

## Stöchiometrieabhängigkeit elektronischer Eigenschaften von CZTS

Halbleiter weisen charakteristische elektronische Eigenschaften auf, die mit ihren strukturellen Eigenschaften auf komplexe Art und Weise korrelieren können. Die zu Grunde liegenden Korrelationsprinzipien sind jedoch halbleiterspezifisch und mannigfaltig und daher im Falle von CZTS bislang kaum verstanden [207–211]. Da eine Dünnschichtsolarzelle, wie in Abschnitt 1.1.2 beschrieben, aus verschiedenen aktiven Halbleiterschichten besteht, hängt ihre Funktionalität von den elektronischen Eigenschaften aller verwendeten Halbleiterschichten ab. Folglich müssen nicht nur die individuellen Eigenschaften der Materialien, sondern auch deren Zusammenwirken optimiert sein, um ein Bauelement von hoher Qualität hervorzubringen. Diese Arbeit soll sich dabei lediglich auf die Absorberschicht und deren elektronische Eigenschaften konzentrieren. Es wird daher auf vorhandene Entwicklungen für alle weiteren Schichten der Solarzelle zurückgegriffen, die im Folgenden als gegeben angesehen werden. Aufgrund der fortgeschrittenen Entwicklung von Dünnschichtsolarzellen auf CIGSe-Basis ist zunächst davon auszugehen, dass die limitierenden Faktoren im Falle von CZTS-Solarzellen unter Verwendung einer identischen Solarzellenstruktur im Wesentlichen durch die elektronischen Eigenschaften des CZTS-Absorbermaterials gegeben sind [212, 213].

Die elektronischen Eigenschaften von CZTS sind zum einen durch intrinsische Eigenschaften bedingt, die sich beispielsweise durch die energetischen Niveaus der Atomorbitale der verwendeten Elemente Cu, Zn, Sn und Schwefel ergeben, die *idealen* Materialeigenschaften darstellen und bei gegebener Zusammensetzung nicht zu beeinflussen sind [23, 24, 109, 214]. Zum anderen werden die elektronischen Eigenschaften bedingt durch spezifische Herstellungsverfahren, beispielsweise durch Bildung von intrinsischen Defekten oder von Fremdphasen und lassen sich somit beeinflussen bzw. optimieren. Um jedoch Herstellungsverfahren dahingehend zu optimieren, einen CZTS-Absorber mit optimalen elektronischen Eigenschaften

für eine Dünnschichtsolarzelle hervorzubringen, ist eine detaillierte Kenntnis der einzelnen Eigenschaften und deren individuelle Korrelation mit strukturellen Eigenschaften von zentraler Bedeutung.

Die *Qualität* eines CZTS-Absorbers lässt sich direkt am erzielten Wirkungsgrad eines finalen Bauelements quantifizieren, setzt sich jedoch aus einem Zusammenspiel elektronischer Eigenschaften des Absorbers zusammen. Größen, die dabei eine wesentliche Rolle spielen, sind die Ladungsträgerdichte, Ladungsträgermobilität und die Ladungsträgerlebensdauer bzw. -diffusionslänge. Neben diesen Materialvolumeneigenschaften spielen auch Grenzflächeneigenschaften, wie die Ausbildung bestimmter Bandoﬀsets am Heteroübergang oder intrinsische sowie extrinsische Grenzflächendefekte, die für die Ausbildung von Grenzflächenrekombinationszentren oder für die Fixierung des Fermienergieniveaus an der Grenzfläche (sog. *Fermi-Level-Pinning*) verantwortlich sind, eine wesentliche Rolle [66]. Solche Eigenschaften sind durch strukturelle Eigenschaften des Materials bedingt, die gegebenenfalls durch geeignete Herstellungsverfahren beeinflusst werden können. Beispielsweise ist die Majoritätsladungsträgerdichte durch die Anzahl intrinsischer und extrinsischer flacher Akzeptordefekte gegeben, während die Ladungsträgerlebensdauer bzw. -diffusionslänge vor allem durch das Vorhandensein tiefer intrinsischer oder extrinsischer Defektniveaus begrenzt ist.

Um eine geeignete Prozessführung entwickeln zu können, die es ermöglicht, CZTS von hoher Qualität herzustellen, sollen in diesem Kapitel zunächst einige wichtige elektronische Eigenschaften von CZTS untersucht und in Verbindung mit strukturellen Eigenschaften gebracht werden. Durch die Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der tatsächlichen Elementzusammensetzung der CZTS-Phase in Kapitel 2 ist es nun möglich, deren Korrelation mit elektronischen Eigenschaften des CZTS zu untersuchen. Hierzu werden zunächst die Phasenzusammensetzungen von Proben unterschiedlicher Elementzusammensetzung analysiert. Anschließend werden wichtige elektronische Eigenschaften von CZTS mit Hilfe der Messung der Ladungsträgersammlung innerhalb eines Bauelements sowie dessen Kapazität bestimmt und mit der tatsächlichen Elementzusammensetzung der CZTS-Phase in Verbindung gebracht. Abschließend sollen deren Auswirkungen auf die Eigenschaften und Funktion von Solarzellen diskutiert werden.

### 3.1 Element- und Phasenzusammensetzungen

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von CZTS wurden drei Probenreihen signifikant unterschiedlicher Elementzusammensetzung aus den in Kapitel 2 untersuchten Proben ausgewählt. Diese wurden mittels einstufiger physikalischer Gasphasenabscheidung, wie in Abschnitt 1.3.5 beschrieben bei einer nominalen Substrattemperatur von  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf molybdänbeschichteten Glassubstraten hergestellt.

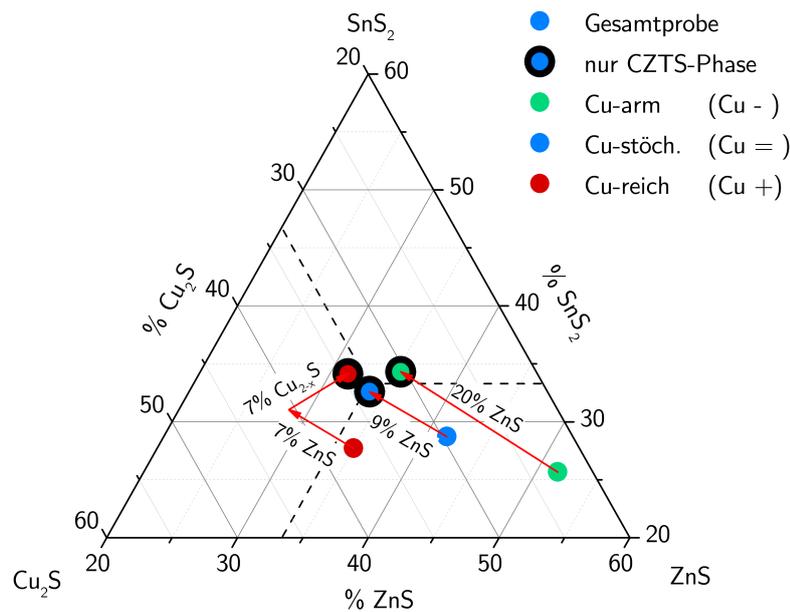
Die Gesamt-Elementzusammensetzung der Absorberschichten wurde mittels XRF ermittelt, vgl. Abschnitt 2.1, und ist in Tab. 3.1 sowie in Abb. 3.1 dargestellt.

Probe	gesamte Probe			Fremd- phasen	nur CZTS-Phase		
	$\frac{Cu}{Sn}$	$\frac{Zn}{Sn}$	$\frac{Cu}{Zn+Sn}$		$\frac{Cu}{Sn}$	$\frac{Zn}{Sn}$	$\frac{Cu}{Zn+Sn}$
Cu - (A)	1,77	2,01	0,59	20,0 % ZnS	1,77	1,03	0,87
Cu = (B)	2,06	1,45	0,84	9,2 % ZnS	2,06	1,03	1,01
Cu + (C)	2,69	1,26	1,19	7,2 % ZnS, 7,0 % $Cu_{2-x}S$	2,02	0,92	1,05
$\Delta_A$	0,12	0,14	0,05	3 %	0,12	0,20	0,10
$\Delta_B$	0,10	0,08	0,05	3 %	0,10	0,15	0,09
$\Delta_C$	0,14	0,08	0,08	3 %	0,19	0,16	0,13

**Tabelle 3.1:** Integrale Eigenschaften der zur Analyse der elektronischen Eigenschaften hergestellten, einstufig koverdampften CZTS-Dünnschichten. Die integrale Elementzusammensetzung ist mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt, während durch Röntgenabsorptionsspektroskopie an der K-Kante von Schwefel die integrale Segregation von Fremdphasen gemessen wurde [33]. Die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS-Phase ist wie in Kapitel 2 beschrieben berechnet. Die mit  $\Delta_x$  beschrifteten Zeilen geben die jeweiligen Unsicherheiten an ( $\pm$ ).

Die angegebenen Unsicherheiten der Bestimmung sind auf Basis der jeweiligen Unsicherheiten der Messungen mittels der *Gauß'schen*-Fehlerfortpflanzung ermittelt. Proben der Serie *A* sind kupferarm und zinkreich hergestellt und befinden sich in einem Bereich des quasiternären Phasendiagramms, in dem bereits in weiteren Untersuchungen gute elektronische Eigenschaften festgestellt wurden [38]. Proben der Serie *B* befinden sich in einem mittleren Bereich, der je nach Betrachtungsweise als Cu-arm oder Cu-reich bezeichnet wird: Wird das  $Cu/(Zn + Sn)$ -Verhältnis von 0,84 herangezogen, so könnte man die Probe als Cu-arm bezeichnen. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben, ist jedoch aufgrund des hohen  $Zn/Sn$ -Verhältnisses von einer Bildung von ZnS-Segregationen auszugehen, die der CZTS-Phase Zink entzieht und somit zu Kupferreichtum führt. Es wird daher hier zur Charakterisierung das dadurch unveränderte  $Cu/Sn$ -Verhältnis von  $2,06 \pm 0,10$  herangezogen, das die nahezu stöchiometrische Natur der Probe bzgl. ihres Kupfergehaltes beschreibt. Proben der Serie *C* sind unter Betrachtung beider Verhältnisse Cu-reich. Hierbei ist zu beachten, dass die Bestimmung der Element- sowie der Phasenzusammensetzung vor dem unten genannten Ätzprozess zum Entfernen von Kupfersulfid durchgeführt wurde.

Anhand der Nahkantenfeinstruktur der K-Kante von Schwefel wurde die Phasenzusammensetzung ermittelt, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben [33]. Alle untersuchten Proben weisen signifikante Anteile an Fremdphasensegregationen auf: Während sich innerhalb der Cu-armen sowie der Cu-stöchiometrischen Probe ausschließlich ZnS finden lässt, wird in der Cu-reichen Probe zusätzlich Kupfersulfid nachgewiesen. Die daraufhin, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, ermittelten tatsächlichen Elementverhältnisse der CZTS-Phase sind ebenfalls in Tab. 3.1 sowie in Abb. 3.1 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der vorhandene Zinküberschuss zur Bildung von ZnS führt und somit der CZTS-Phase nicht zur Verfügung steht. Das  $Cu/Sn$ -Verhältnis der CZTS-Phase der Proben *A* und *B* erfährt hier-

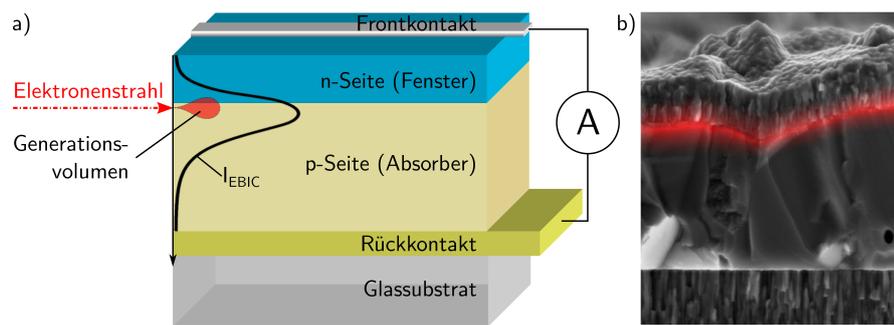


**Abbildung 3.1:** Gesamtprobenzusammensetzungen (mittels XRF) der untersuchten Probenserien zusammen mit den anhand der Phasenzusammensetzung ermittelten tatsächlichen Zusammensetzung der CZTS-Phasen innerhalb des quasiternären Phasendiagramms, vgl. Kapitel 2.

durch keine Veränderung. Daher werden diese im Folgenden als *Cu-arm* (*Cu-*) bzw. stöchiometrisch in Kupfer *Cu-stöch.* (*Cu=*) bezeichnet.

Im Falle der Probe *C* erfährt das *Cu/Sn*-Verhältnis der CZTS-Phase im Vergleich zum Elementverhältnis der Gesamtprobe durch die Bildung von Kupfersulfid eine Änderung: Trotz eines signifikanten Kupferreichtums der Gesamtprobe ist die CZTS-Phase selbst nur etwa stöchiometrisch in Kupfer. Da jedoch die elektronischen Eigenschaften des Materials, wie die Dichte tiefer Defekte und die Ladungsträgerdichte, nicht nur von der endgültigen Elementzusammensetzung abhängen, sondern auch durch die chemischen Potentiale der einzelnen Elemente während des Wachstumsprozesses bestimmt werden, wird diese Probe im Folgenden als *Cu-reich* (*Cu+*) bezeichnet.

Nach der Bestimmung der Element- sowie der Phasenzusammensetzungen der Probenserien wurden für die Bestimmung elektronischer Eigenschaften finale Bauelemente, wie in Abschnitt 1.1.2 beschrieben, unter Einfügen eines KCN-Ätzschrittes zum Entfernen oberflächlicher Kupfersulfidsegregationen, hergestellt.



**Abbildung 3.2:** a) Schematische Darstellung der Messung elektronenstrahlinduzierter Ströme (EBIC) an einem Querschnitt einer Dünnschichtsolarzelle: Angeregte, freie Ladungsträger, die durch den Elektronenstrahl im Generationsvolumen erzeugt werden, können je nach Ladungsträgersammlung zu den elektronischen Kontakten abgeführt werden und zum anregungspositionsabhängig gemessenen Kurzschlussstrom  $I_{EBIC}$  beitragen. b) Überlagerung einer EBIC-Karte (rot) über einem Elektronenrückstreubild (monochrom) eines Querschnitts einer CZTS-Dünnschichtsolarzelle.

## 3.2 Ladungsträgertransport: Messung elektronenstrahlinduzierter Ströme

Relevante elektronische Eigenschaften des Absorbermaterials CZTS wie die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger, die über die Mobilität mit der Ladungsträgerlebensdauer verknüpft ist, oder die Weite der Raumladungszone, die sich u.a. aus der Ladungsträgerdichte ergibt, können durch Messung der Ladungsträgersammlung bestimmt werden.

Als *Ladungsträgersammlung* wird die ortsabhängige Wahrscheinlichkeit bezeichnet, mit der ein dort generiertes Paar freier Ladungsträger getrennt und zu den Kontakten abgeführt wird und somit zum messbaren Strom des Bauelements beiträgt. Diese kann gemessen werden, indem eine lokale Ladungsträgergeneration mit Hilfe eines Elektronenstrahls vorgenommen wird und der Kurzschlussstrom des Bauelements in Abhängigkeit des Generationsortes aufgenommen wird. Eine solche Messung bezeichnet man als Messung *elektronenstrahlinduzierter Ströme* oder Englisch *Electron Beam Induced Current*, kurz *EBIC*-Messung [215, 216].

Die Ladungsträgersammlung ist eine 3-dimensionale Eigenschaft eines Bauelements, die aufgrund der Anregung mittels eines Elektronenstrahls jedoch nur als 2-dimensionale Projektion bestimmt werden kann. Während qualitative Analysen von lateral inhomogenem Material häufig von oben, also flächig über die Probenoberfläche – und somit parallel zum pn-Übergang – durchgeführt werden, ist zur quantitativen Bestimmung elektronischer Eigenschaften das Sammlungsverhalten senkrecht zum pn-Übergang von besonderem Interesse [37]. Daher wird hier eine 2-dimensionale EBIC-Karte über den Querschnitt bzw. die Bruchkante einer Solarzelle aufgenommen, wie in Abb. 3.2a schematisch dargestellt.

Die hier verwendeten EBIC-Messungen wurden mit einem *Zeiss Leo Gemini 1530* Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode bei Elektronenenergien zwischen  $5\text{ keV}$  und  $20\text{ keV}$  durchgeführt. Alle hier gezeigten Messungen sind mit einer Aperturgröße von  $30\ \mu\text{m}$  aufgenommen, was einem gemessenen Strahl-

strom des Elektronenstrahls von etwa  $150 \text{ pA}$  entspricht. Der elektronenstrahlinduzierte Kurzschlussstrom der Solarzelle wurde mittels eines *Keithley K428* Transimpedanzverstärkers in eine Spannung zwischen  $0 \text{ V}$  und  $1 \text{ V}$  gewandelt, mit einer Genauigkeit von 8-bit digitalisiert und in Abhängigkeit der Position des Elektronenstrahls aufgenommen.

Durch die orts aufgelöste Messung elektronenstrahlinduzierter Ströme handelt es sich bei EBIC um ein bildgebendes Verfahren, dessen Information direkt mit der Morphologie des untersuchten Querschnitts korreliert. Simultan zur EBIC-Aufnahme wird daher zusätzlich die Elektronenrückstreuung, die ein plastisches Abbild der Morphologie wiedergibt, mit dem im Mikroskop vorhandenen *Inlens*-Detektor<sup>1</sup> aufgenommen. Eine aufgenommene EBIC-Karte lässt sich daher als farbliche Überlagerung über dem monochromen Morphologieabbild des Rückstreudetektors darstellen, vgl. Abb. 3.2b.

### 3.2.1 Analytische Beschreibung elektronenstrahlinduzierter Ströme

Quantitative Informationen über die elektronischen Eigenschaften des Absorbermaterials lassen sich aus einer EBIC-Karte extrahieren, indem EBIC-Linienprofile betrachtet werden, die senkrecht zum Heteroübergang aufgenommen sind. Im Folgenden wird die dort enthaltene quantitative Information mit Hilfe einer analytischen Beschreibung eines solchen EBIC-Profiles zugänglich gemacht.

Der gemessene elektronenstrahlinduzierte Strom  $I_{EBIC}(\vec{u})$  an der Strahlposition  $\vec{u}$  ergibt sich aus dem 3-dimensionalen Integral über das gesamte Bauelement  $d^3x$ , wobei jeder infinitesimale Anteil durch eine Multiplikation der an diesem Ort lokal generierten freien Ladungsträgerdichte  $\tilde{g}(\vec{x})$  mit der lokalen Ladungsträgersammlungswahrscheinlichkeit  $f_c(\vec{x})$  gegeben ist. Unter Annahme einer lateralen Homogenität der Probe, d.h. der Homogenität parallel zum Heteroübergang entlang der  $y$ - $z$ -Ebene, ist die Sammlungsfunktion nur noch vom Abstand zum Heteroübergang abhängig  $f_c(\vec{x}) \approx f_c(x)$ . Durch Integration der lokalen Generationsdichte  $\tilde{g}$  parallel zum Heteroübergang reduziert sich obiges Integral zu einer eindimensionalen Faltung der Sammlungsfunktion  $f_c(x)$  mit dem lateralen Generationsprofil  $g(x,u)$  entlang der  $x$ -Richtung senkrecht zur CZTS/CdS-Grenzfläche [217]:

$$I_{EBIC}(u) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x,u) \cdot f_c(x) dx, \quad (3.1)$$

wobei  $u$  die Position des primären Elektronenstrahls senkrecht zum Heteroübergang angibt.

<sup>1</sup>Ein *Inlens*-Detektor ist ein ringförmig um die Austrittsöffnung des Primärstrahls angeordneter Sekundärelektronendetektor.

### 3.2.1.1 Laterales Generationsprofil

Das hier verwendete laterale Generationsprofil lässt sich näherungsweise mit Hilfe eines empirischen normierten Verteilungsprofils  $\beta(|x - u|)$  beschreiben, das auf *Shea et al.* zurückgeht [218, 219]. Dieses Verteilungsprofil ist für beliebige Energien des primären Elektronenstrahls in Einheiten der Penetrationstiefe der Elektronen in Materie, der sog. *Grün'schen* Eindringtiefe  $R_G$ , konstant. Die Penetrationstiefe der Elektronen in Materie ist abhängig von der Dichte des Materials  $\rho$  sowie der Primärenergie der Elektronen  $E_b$  und geht auf *Grün et al.* zurück [220]:

$$R_G = \frac{0,043 \mu\text{m} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}{\rho} \left( \frac{E_b}{\text{keV}} \right)^{1,75}. \quad (3.2)$$

Das empirische Verteilungsprofil  $\beta$  ist damit nach *Rechid et al.* gegeben durch [218]:

$$\beta(|u - x|) = 3 \cdot e^{-10,3\zeta + 29,7\zeta^2 - 56,9\zeta^3 + 44,8\zeta^4 - 13,5\zeta^5}, \text{ mit } \zeta = \frac{|u - x|}{R_G}. \quad (3.3)$$

Das laterale Generationsprofil  $g$  setzt sich nun aus dem normierten Verteilungsprofil  $\beta$  und einer Amplitude zusammen, die durch die integrale Generationsrate  $A$  bestimmt ist [215]:

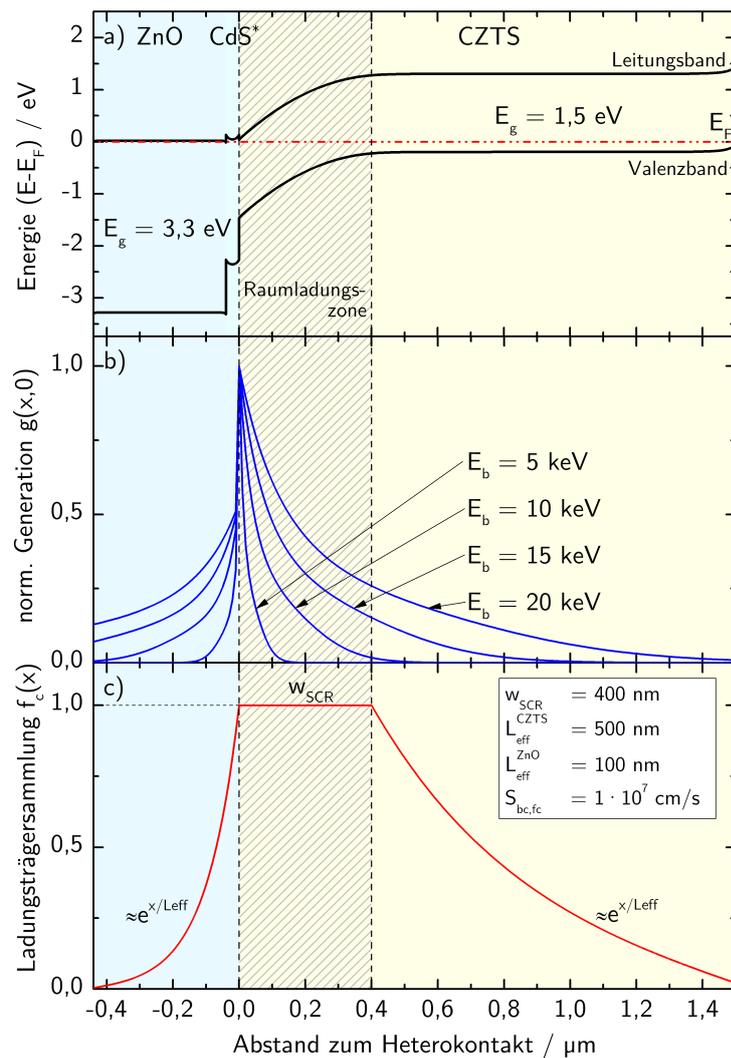
$$g(x, u) = \frac{A}{R_G} \cdot \beta(|x - u|), \quad (3.4)$$

$$\text{mit } A = \frac{E_b I_b (1 - \Lambda)}{e \cdot E_{eh}}, \quad (3.5)$$

wobei  $I_b$  den Primärstrahlstrom,  $\Lambda$  den Elektronenrückstreukoeffizienten des Materials und  $E_{eh}$  die mittlere benötigte Energie zur Generation eines Elektron-Loch-Paares angeben.  $E_{eh}$  ist im Wesentlichen linear von der Bandlücke  $E_g$  des untersuchten Materials abhängig und wurde von *Klein et al.* empirisch zu  $E_{eh} \approx 2,8 \cdot E_g + 1,0 \text{ eV}$  bestimmt [221]. Der Elektronenrückstreukoeffizient ist ebenfalls materialabhängig und für CZTS bisher nicht bekannt. *Leamy et al.* verwenden für Silizium einen experimentell bestimmten Rückstreukoeffizienten von  $\Lambda_{Si} = 0,08$ , während in dieser Arbeit, wie zuvor auch von *M. Nichterwitz* für CIGSe,  $\Lambda_{CZTS} = 0,2$  verwendet wird [222].

Derart berechnete laterale Generationsprofile  $g$  für verschiedene Energien des Elektronenstrahls  $E_b$  und Einstrahlung am Ort des Heteroüberganges ( $u = 0$ ) sind in Abb. 3.3<sup>2</sup> dargestellt.

<sup>2</sup>Die vorhandene CdS-Pufferschicht wurde zur Berechnung des Energiebandschemas berücksichtigt, jedoch aufgrund ihres verschwindenden Effektes für die Generationsfunktion  $g$  sowie die Sammlungsfunktion  $f_c$  bei deren Berechnung vernachlässigt.



**Abbildung 3.3:** Querschnittsdarstellungen einer CZTS-Solarzelle mit: a) Einem mittels SCAPS numerisch berechneten Energiebandschema einer typischen CZTS-Solarzelle [51], b) der nach Gleichung 3.4 berechneten lateralen Generationsprofile bei verschiedenen Energien des Elektronenstrahls für eine Anregung an der Position des Heteroübergangs, c) der analytisch berechneten Ladungsträgersammlung nach Gleichung 3.9.

### 3.2.1.2 Ladungsträgersammlung

Die Ladungsträgersammlung einer Dünnschichtsolarzelle lässt sich unter einigen Annahmen näherungsweise analytisch beschreiben. In Abb. 3.3a ist ein typisches Energiebandschema einer CZTS-Solarzelle dargestellt, das mittels der numerischen Simulationssoftware SCAPS auf Basis von typischen Parametern erstellt wurde. Eine solche Bauelementstruktur weist eine ausgedehnte Raumladungszone der Weite  $w_{SCR}$  auf, die sich fast ausschließlich in Richtung des Absorbers ausbildet. Die gezeigte Heterostruktur kommt somit einem einseitigen, abrupten pn-Übergang nahe.

Aufgrund einer feldassistierten Ladungsträgersammlung innerhalb der Raumladungszone wird für die Sammlungswahrscheinlichkeit von dort generierten Ladungsträgerpaaren eine vollständige Sammlung angenommen, also  $f_c(x) = 1$  für  $0 < x < x_{SCR}$ .

Für die feldfreien Bereiche innerhalb der Fensterschicht sowie des Absorbers ist die Sammlungsfunktion  $f_c$  als Lösung der Diffusionsgleichung im feldfreien Bereich eines Halbleiters gegeben [41]:

$$D_m \nabla^2 f_c(x) - \frac{f_c(x)}{\tau_m} = 0, \quad (3.6)$$

wobei  $D_m$  und  $\tau_m$  den Diffusionskoeffizienten sowie die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger angeben.

Zu beachten ist, dass durch obige Vereinfachung des Problems zu einem ein-dimensionalen Problem die hier eingesetzte Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_m$  streng genommen nicht die Volumenlebensdauer des Materials angibt: Durch die später betrachtete, nicht-verschwindende Rekombinationsgeschwindigkeit an der Querschnittsfläche bzw. Bruchkante der Probe, handelt es sich um ein 2-dimensionales Problem. Eine Behandlung als 1-dimensionales Problem kann die Situation zwar korrekt beschreiben, jedoch führt dies dazu, dass die verwendeten Werte der Lebensdauer  $\tau_{m,\text{eff}}$  bzw. der Diffusionslänge  $L_{m,\text{eff}} = \sqrt{D_m \tau_{m,\text{eff}}}$  *Effektivwerte* sind, die sich aus den tatsächlichen Volumenwerten zusammen mit der Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{sf}$  bestimmen.

Eine Lösung von Gleichung 3.6 muss gleichzeitig mehrere Randbedingungen erfüllen: 1)  $f_c(x_{SCR}) = 1$  für die Grenzen der Raumladungszone; 2) an den vorhandenen Metall-Halbleiterkontakten  $x_C$  muss für die dortige Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_C$  gelten:  $-D_m \frac{d}{dx} f_c(x_C) = S_C f_c(x_C)$ . Eine Lösung von Gleichung 3.6 ergibt sich nach *Nichterwitz et al.* für den feldfreien Bereich mit [223]:

$$f_c^{ff}(x, x_{SCR}, x_C) = \frac{\frac{1}{L_{\text{eff}}} \cosh\left(\frac{x-x_C}{L_{\text{eff}}}\right) - \frac{S_C}{D_m} \sinh\left(\frac{x-x_C}{L_{\text{eff}}}\right)}{\frac{1}{L_{\text{eff}}} \cosh\left(\frac{x_C-x_{SCR}}{L_{\text{eff}}}\right) + \frac{S_C}{D_m} \sinh\left(\frac{x_C-x_{SCR}}{L_{\text{eff}}}\right)}. \quad (3.7)$$

Zu beachten ist hierbei, dass die Randbedingung der Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit an den Metall-Halbleiter-Kontakten nur einen signifikanten Einfluss auf die Form der Sammlungsfunktion hat, falls diese noch in der Nähe der Kontakte einen signifikanten Beitrag zum Gesamtstrom leistet. Andernfalls muss diese Randbedingung nicht berücksichtigt werden und es ergibt sich für  $f_c$  als Lösung von Gleichung 3.6 ein einfacher exponentieller Zusammenhang wie im Falle eines unendlich ausgedehnten Halbleiters:

$$f_c^{ff}(x, x_{SCR}) = e^{-\frac{x-x_{SCR}}{L_{\text{eff}}}} \quad (3.8)$$

Insgesamt bestimmt sich somit die analytische Beschreibung der Ladungsträgersammlung  $f_c$  zu:

$$f_c(x) = \begin{cases} f_c^{ff}(-x, 0, -x_{fc}) & \text{für } x_{fc} < x < 0, \\ 1 & \text{für } 0 \leq x \leq x_{SCR}, \\ f_c^{ff}(x, x_{SCR}, x_{bc}) & \text{für } x_{SCR} < x < x_{bc}, \end{cases} \quad (3.9)$$

wobei  $x = 0$  an der Stelle des abrupten Heteroüberganges ist und  $x_{fc}$  bzw.  $x_{bc}$  die Position des Front- bzw. Rückkontaktes angeben. Eine derart berechnete Ladungsträgersammlung ist in Abb. 3.3c für eine typische CZTS-Schicht dargestellt.

### 3.2.2 Ladungsträgertransport in CZTS

Der Ladungsträgertransport wird mittels der Erstellung von Querschnittsaufnahmen elektronenstrahlinduzierter Ströme für Elektronenstrahlenergien von  $5\text{ keV}$  bis  $20\text{ keV}$  anhand aller in Abschnitt 3.1 aufgeführter Proben untersucht. EBIC-Aufnahmen der Bruchkanten bzw. Querschnitte der verschiedenen CZTS-Solarzellen sind beispielhaft für eine Elektronenenergie von  $15\text{ keV}$  in Abb. 3.4a dargestellt.

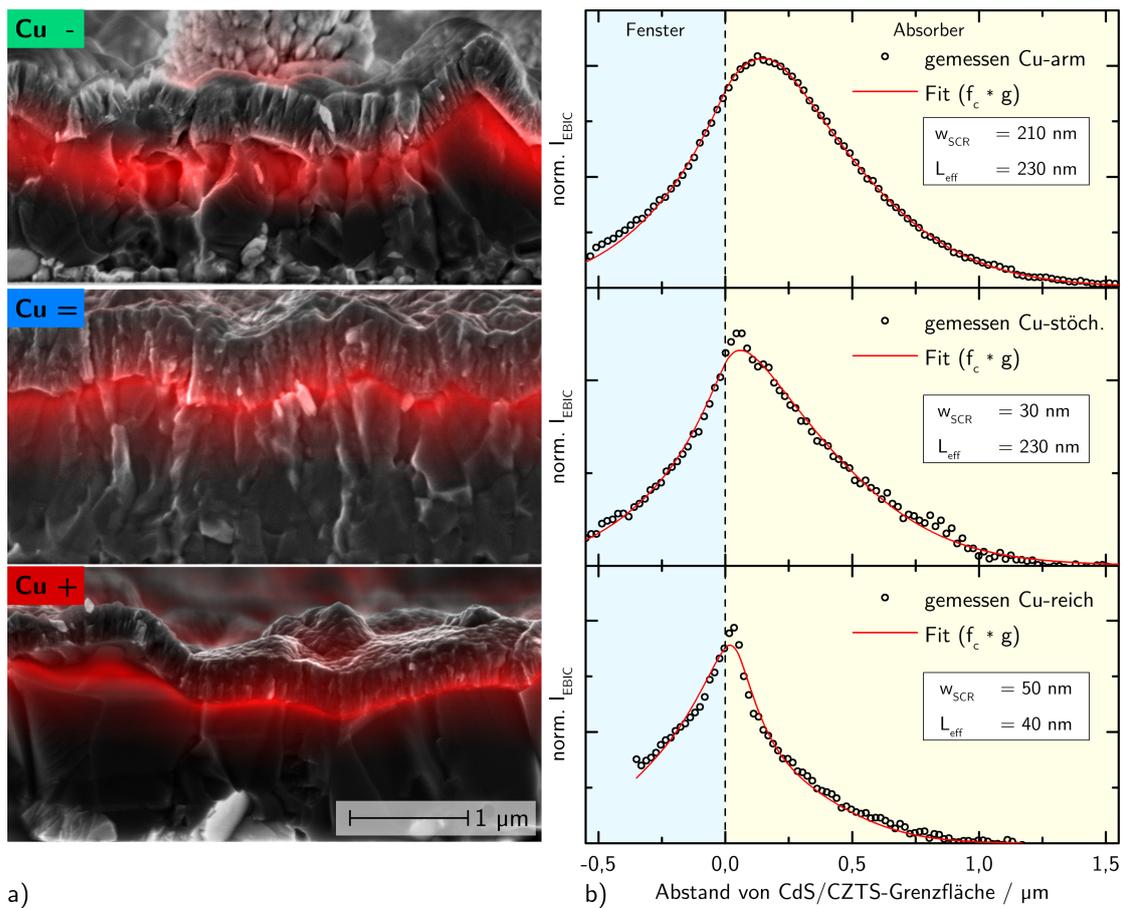
Es ist dabei deutlich zu erkennen, dass alle drei untersuchten Proben verschiedener Elementzusammensetzung signifikant unterschiedliche Ladungsträgertransporteigenschaften aufweisen: Die Sammlungsweite erstreckt sich im Fall des Cu-armen CZTS über nahezu die Hälfte der Absorberdicke. Für den Betrieb des Bauelements als Solarzelle bedeutet dies, dass Ladungsträger, die durch Absorption von Photonen innerhalb der ersten Hälfte des Absorbermaterials generiert werden, zum Kurzschlussstrom der Solarzelle beitragen. CZTS-Absorber, die stöchiometrisch in Kupfer sind, zeigen eine deutlich schmalere Sammlungsweite mit einem flachen Abfall der Sammlungseffizienz in Richtung des Rückkontaktes. Im Fall des Cu-reichen Absorbers zeigt sich ein EBIC-Signal ausschließlich in einem sehr schmalen Bereich um den Heterokontakt herum.

Zur quantitativen Bestimmung der Weite der Raumladungszone sowie der effektiven Diffusionslänge der Elektronen werden zunächst aus der zweidimensionalen EBIC-Querschnittsaufnahme Linienprofile des elektronenstrahlinduzierten Stroms in Normalenrichtung zur Heterokontaktenebene extrahiert. Für die spätere Bestimmung quantitativer Größen ist darauf zu achten, dass hierzu Positionen ausgewählt werden, an denen die Position der CdS/CZTS-Grenzfläche eindeutig zu identifizieren ist und eine möglichst horizontale Orientierung aufweist. Des Weiteren ist es wichtig, dass die Bruchkante an der entsprechenden Stelle keinen Vorsprung aufweist. Zusätzlich ist die vollständige elektrische Kontaktierung des vermessenen Kornes von Bedeutung: Es sollte weder vom Rückkontakt noch vom Frontkontakt abgelöst sein. Bei lateral stark inhomogenen Dünnschichten wird ein für die Probe typischer Bereich zur Extraktion ausgewählt. Um eine repräsentative Aussage zu den elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Probe machen zu können, wurden analog zu den in Abb. 3.4a gezeigten Aufnahmen vier weitere Bereiche jeder Probe entlang des Querschnitts aufgenommen. Diese Bereiche wurden für alle gemessenen Beschleunigungsspannungen identisch gewählt. Innerhalb jedes solchen Bereiches werden Linienprofile an mindestens 4 Stellen, die für die jeweilige Probe typisch erscheinen, extrahiert.

Zur Extraktion der Linienprofile sowie zur quantitativen Bestimmung der elektronischen Parameter, wurde eine Software *EBIC-View* mit komfortabler Benutzeroberfläche auf Basis der Programmiersprache *Microsoft C#* in *Microsoft Visual Studio* entwickelt.

Ein repräsentatives, extrahiertes Linienprofil jeder der drei Proben für eine Elektronenenergie von  $15\text{ keV}$  ist in Abb. 3.4b exemplarisch dargestellt.

Um nun die charakteristischen Größen der Bauelemente wie die Raumladungszonebreite sowie die effektive Diffusionslänge von Elektronen in der CZTS-Ab-



**Abbildung 3.4:** a) Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von CZTS-Solarzellen verschiedener Elementzusammensetzung im Querschnitt (monochrom) zusammen mit dem bei einer Primärenergie von  $E_b = 15 \text{ keV}$  aufgenommenen Signal des elektronenstrahlinduzierten Stroms (EBIC) als rote Überlagerung. b) Senkrecht zum Heteroübergang extrahierte Linienprofile des elektronenstrahlinduzierten Stromes aus a) zusammen mit einem Fit nach Gleichung 3.1 unter Bestimmung der Weite der Raumladungszone  $w_{SCR}$  sowie der effektiven Diffusionslänge  $L_{eff}$  von Elektronen in CZTS.

sorberschicht quantitativ zu bestimmen, gibt es mehrere Möglichkeiten. Da nach Gleichung 3.1 das gemessene EBIC-Linienprofil durch eine Faltung des lateralen Generationsprofils  $g$  mit der Sammlungsfunktion der Minoritätsladungsträger  $f_c$  gegeben ist, kann man beispielsweise mittels Entfaltung anhand des angenommenen Faltungskerns des Generationsprofils die zu Grunde liegende Sammlungsfunktion rekonstruieren [218]. Eine solche Entfaltung kann jedoch aufgrund der erforderlichen Datenqualität erhebliche Schwierigkeiten mit sich bringen, daher sollen an dieser Stelle analog zu *Nichterwitz et al.* die quantitativen Parameter durch einen Fit der Faltung einer analytischen Sammlungsfunktion (nach Gleichung 3.9) mit der empirischen Generationsfunktion aus Gleichung 3.4 an die gemessenen EBIC-Linienprofile bestimmt werden [222, 223].

Hierzu ist ein *Levenberg-Marquardt*-Fitalgorithmus in die dazu entwickelte Software *EBIC-View* implementiert, der die Parameter der Sammlungsfunktion nach dem Prinzip der Minimierung der mittleren quadratischen Abweichung des Fits vom gemessenen Linienprofil anpasst. Variierte Parameter zur Bestimmung der

Sammlungsfunktion  $f_c$  sind dabei die Weite der Raumladungszone  $w_{SCR}$ , die effektiven Diffusionslängen der Minoritätsladungsträger in Absorber und Fenster  $L_{\text{eff,abs}}$  bzw.  $L_{\text{eff,win}}$  sowie die front- und rückseitigen Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeiten zusammen mit den jeweiligen Diffusionskoeffizienten der Minoritäten  $\frac{S_{fc}}{D_h}$  bzw.  $\frac{S_{bc}}{D_e}$ , vgl. Gleichung 3.7. Die Amplitude des EBIC-Signals  $I_{\text{EBIC}}$  kann prinzipiell – aufgrund der absoluten Natur des verwendeten Generationsprofils – ebenfalls beschrieben werden. Weil jedoch einige Parameter, wie beispielsweise die Rückstreukoeffizienten primärer und sekundärer Elektronen sowie deren morphologische Abhängigkeit, nicht genau bekannt sind, wird ein empirischer Amplitudenfaktor für den Fit eingesetzt und mitvariiert.

Die EBIC-Linienprofile aller untersuchten CZTS-Proben zeigen eine verschwindende Ladungsträgersammlung in der Nähe des Rückkontaktes. Daher hat die Rückkontaktrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{bc}$  keinen Einfluss auf die Ladungsträgersammlung und es genügt eine einfache Exponentialfunktion zu deren Beschreibung im feldfreien Bereich des CZTS-Absorbers, vgl. Gleichung 3.8. Die Sammlungsfunktion ist somit lediglich abhängig von  $w_{SCR}$ ,  $L_{\text{eff,abs}}$ ,  $L_{\text{eff,win}}$ ,  $\frac{S_{fc}}{D_h}$  und der Amplitudenanpassung, wobei alle Parameter simultan durch einen Fit an die gemessenen Daten bestimmt werden können. Um  $S_{fc}$  zu berechnen, wird dabei ein Löcherdiffusionskoeffizient in der Fensterschicht von  $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  angenommen.

Die einzigen Parameter, die dabei die elektronischen Eigenschaften von CZTS charakterisieren bzw. die für den Ladungsträgertransport innerhalb des CZTS-Absorbers verantwortlich sind, sind die Raumladungszonenweite sowie die effektive Diffusionslänge von Elektronen. Die Fits zu den gemessenen Proben und deren bestimmte Parameter sind in Abb. 3.4b ebenfalls exemplarisch für je ein extrahiertes Linienprofil dargestellt.

Zu beachten ist, dass die Bestimmung der Raumladungszonenweite signifikant von der korrekten Positionierung der CZTS/CdS-Grenzfläche – also des Nullpunktes der Skala ( $x = 0$ ) – abhängig ist, die teilweise aufgrund von Oberflächenrauheit sowie des Verlaufs der Bruchkante nur unsicher erkannt werden kann. Der Fehler, der dabei für die Raumladungszonenweite entsteht, ist direkt durch diese Unsicherheit gegeben. Die Bestimmung der effektiven Elektronendifusionslänge im Absorber ist dabei jedoch weitgehend unabhängig von der Wahl des Ursprungs.

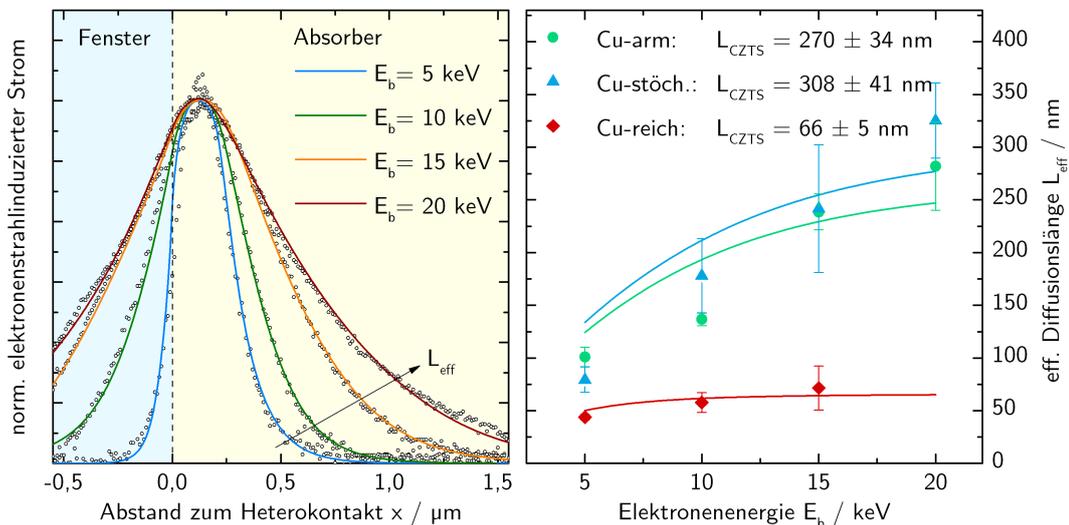
### 3.2.2.1 Primärenergieabhängigkeit

Die Form der EBIC-Linienprofile ist signifikant abhängig von der Energie des Elektronenstrahls und ist in Abb. 3.5 für eine bestimmte Extraktionsposition der Cu-armen Probe und eine Energievariation zwischen  $5 \text{ keV}$  und  $20 \text{ keV}$  dargestellt. Neben der erwarteten Verbreiterung des gemessenen Profils durch die Energieabhängigkeit der lateralen Generationsfunktion (vgl. Gleichung 3.4) erfährt auch die Sammlungsfunktion eine Veränderung in Abhängigkeit der Elektronenenergie. Während die mittels eines Fits, wie oben beschrieben, bestimmte Weite der Raumladungszone innerhalb ihrer Fehlergrenzen für alle Energien des Elektronenstrahls konstant ist, variiert die effektive Diffusionslänge der Elektronen systematisch: Mit zunehmender Elektronenenergie vergrößert sich die bestimmte effektive Diffusionslänge. Dieser Effekt lässt sich durch die signifikante Abhängigkeit der Eindring-

tiefe der anregenden Elektronen von ihrer Energie unter Berücksichtigung einer nicht-verschwindenden Oberflächenrekombination an der Querschnittsfläche bzw. Bruchkante erklären und wird von *Nichterwitz et al.*, sowie von *Donolato* detailliert beschrieben [224, 225].

Wie in Abschnitt 3.2.1 erläutert, setzt sich die gemessene effektive Diffusionslänge aus der tatsächlichen Diffusionslänge und der Querschnittsflächenrekombination zusammen. Werden nun, wie bei höheren Strahlenergien der Fall, die Ladungsträger in größerem Abstand von der Querschnittsoberfläche im Volumen generiert, so spielt die Oberflächenrekombination eine immer kleinere Rolle.

Die Abhängigkeit der bestimmten effektiven Diffusionslänge der untersuchten CZTS-Bauelemente von der Energie des anregenden Elektronenstrahls ist ebenfalls in Abb. 3.5 dargestellt und zeigt das erwartete mit der Energie monoton ansteigende Verhalten. Die eingezeichneten Unsicherheiten beziehen sich auf die Standardabweichung der an verschiedenen Positionen auf der Querschnittsfläche extrahierten Linienprofile bzw. deren Bestimmung von  $L_{\text{eff}}$ .



**Abbildung 3.5:** (links) Extrahierte und normierte EBIC-Linienprofile ( $\circ$ ) einer Position der Querschnittsaufnahme der Cu-armen Probe für verschiedene Beschleunigungsenergien des Primärstrahls zusammen mit den jeweiligen Fits (Linien) nach Gleichung 3.1. (rechts) Variation der mittels individuellen Fits bestimmten effektiven Diffusionslänge von Elektronen in CZTS unterschiedlicher Elementzusammensetzung  $L_{\text{eff}}$  über der Elektronenenergie des Primärstrahls. Für jede Probe ist die tatsächliche Diffusionslänge von Elektronen  $L_{\text{CZTS}}$  anhand eines Fits der Elektronenenergieabhängigkeit von  $L_{\text{eff}}$  nach Gleichung 3.11 bestimmt.

### 3.2.2.2 Bestimmung der tatsächlichen Diffusionslänge

Prinzipiell entspricht die tatsächliche Diffusionslänge von Elektronen der gemessenen effektiven Diffusionslänge bei Messung mit hohen Elektronenstrahlenergien nahezu direkt, sofern die Generationstiefe signifikant tiefer im Volumen und somit deutlich weiter entfernt von der Querschnittsoberfläche liegt, als die Diffusionslänge. Da jedoch auch das laterale Generationsprofil eine signifikante Verbreiterung bei hohen Strahlenergien erfährt, ist eine derartige direkte Bestimmung nahezu unmöglich. Daher soll hier die Bestimmung der tatsächlichen Diffusionslänge anhand einer analytischen Beschreibung der Strahlenergieabhängigkeit erfolgen [224].

Das normierte tiefenabhängige Generationsprofil  $\tilde{g}_x(z)$  in Abhängigkeit der Elektronenenergie wurde von *Everhart et al.* mit Hilfe der *Grün'schen* Eindringtiefe  $R_G$  (Gleichung 3.2) ausgedrückt und empirisch bestimmt zu [226]:

$$\tilde{g}_x(z, E_b) = \frac{1}{A} g_x(z, E_b) \approx \frac{1}{R_G} \left( 0,6 + 6,21 \frac{z}{R_G} - 12,4 \frac{z^2}{R_G^2} + 5,69 \frac{z^3}{R_G^3} \right) \quad (3.10)$$

mit  $R_G = R_G(E_b)$ . Nimmt man nun einen feldfreien Bereich auch in Richtung der Querschnittsoberfläche an, so bestimmt sich die gemessene effektive Diffusionslänge  $L_{\text{eff}}$  in Abhängigkeit der Querschnittsflächenrekombinationsgeschwindigkeit  $S_{sf}$  sowie der tatsächlichen Diffusionslänge der Elektronen  $L_e$  zu [222, 224]:

$$L_{\text{eff}}(E_b) = L_e \left( 1 - \frac{s_{sf} L_e}{s_{sf} L_e + 1} \int_0^\infty \tilde{g}_x(z, E_b) e^{-\frac{z}{L_e}} dz \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

mit  $s_{sf} = \frac{S_{sf}}{D_e}$ . Zu beachten ist dabei, dass das Integral bei Verwendung der empirischen Beschreibung der Tiefenabhängigkeit des Generationsprofils aus Gleichung 3.10 nicht konvergiert, da  $\tilde{g}$  aufgrund der polynomiellen Repräsentation nicht asymptotisch verschwindet. Das Polynom ist daher nur bis zu seiner ersten Nullstelle  $z_d$  eine gute Repräsentation von  $\tilde{g}$  und das vorhandene Integral sollte somit nur bis  $z_d$  ausgeführt werden. Die erste Nullstelle von  $\tilde{g}$  lässt sich mit Hilfe der *Cardanischen* Formeln berechnen zu:

$$z_d \approx 0,0104 \cdot E_b^{1,75}. \quad (3.12)$$

Die zu messende effektive Diffusionslänge ist somit analytisch als Funktion der Strahlenergie ausgedrückt und ermöglicht so die Bestimmung der tatsächlichen Diffusionslänge von Elektronen im untersuchten Material anhand einer elektronenenergieabhängigen Messung von  $L_{\text{eff}}$ . In Abb. 3.5 ist der Verlauf der bei verschiedenen Strahlenergien gemessenen effektiven Diffusionslängen der Elektronen in Absorbieren verschiedener Elementzusammensetzung mittels Gleichung 3.11 angefitet. Für Querschnittsoberflächenrekombinationsgeschwindigkeiten  $S_{sf}$  größer als  $10^7 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  bei einer angenommenen Diffusionskonstante für Elektronen in CZTS von  $D_e = 1 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  und Diffusionslängen  $L_e$  von mehr als einigen  $10 \text{ nm}$  ist Gleichung 3.11 nicht mehr signifikant von dem exakten Wert von  $S_{sf}$  abhängig. Daher wird für die gezeigten Fits bei allen Proben  $S_{sf}$  auf einen Maximalwert von  $10^7 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$  beschränkt.

Während der Verlauf der bestimmten effektiven Diffusionslänge insbesondere für Strahlenergien von  $5\text{ keV}$  bis  $15\text{ keV}$  gut durch Gleichung 3.11 beschrieben wird, scheint das angenommene quadratwurzelartige Verhalten die gemessenen Werte für  $20\text{ keV}$  nicht zufriedenstellend zu beschreiben. Eine Abweichung könnte durch die Verwendung des empirischen Tiefenprofils sowie des lateralen Generationsprofils, die für leichtere Elemente um  $Z = 15$  bestimmt wurden und deren exakte Form für die in CZTS enthaltenen Elemente abweichen könnte, erklärt werden. Zudem wurde zur Herleitung von Gleichung 3.11 die Diffusionsgleichung eines feldfreien Halbleiters verwendet, deren Annahme für diesen Fall aufgrund einer möglichen Fixierung des Fermienergieniveaus an der Querschnittsoberfläche durch Oberflächendefektzustände (sog. *Fermi-level-Pinning*) zumindest fragwürdig erscheint.

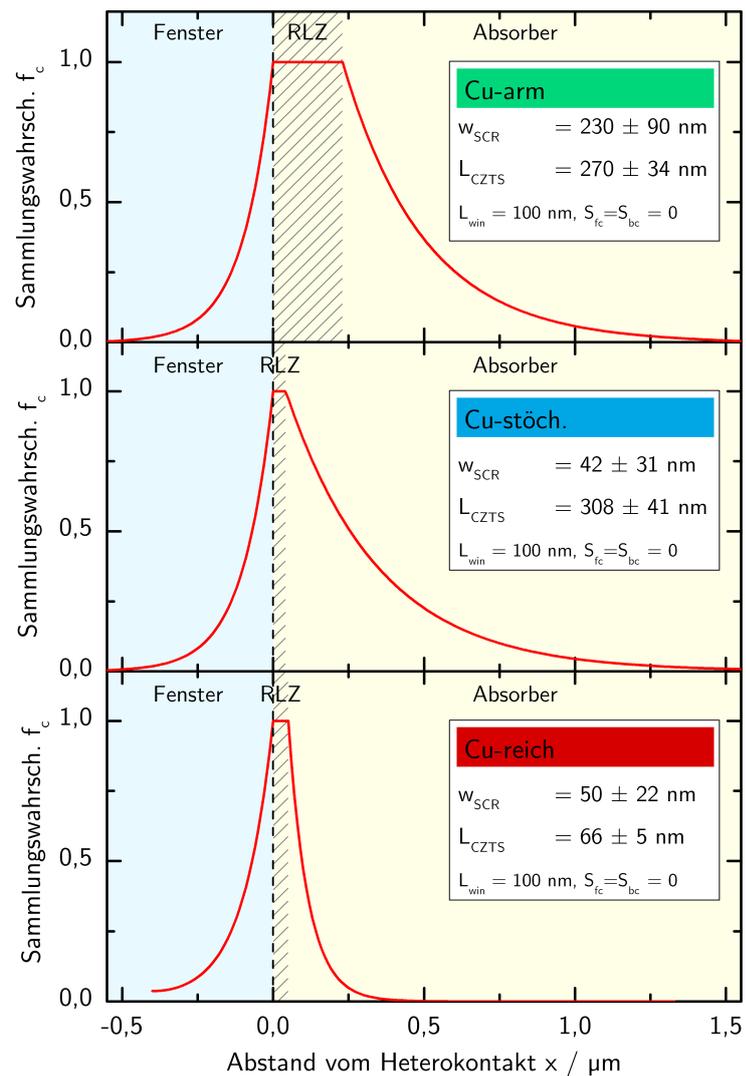
### 3.2.2.3 Zusammenfassung der quantitativ bestimmten Parameter

Zur Bestimmung der Raumladungszonenweite  $w_{SCR}$  wurden extrahierte Linienprofile von EBIC-Messungen an verschiedenen Positionen auf dem Querschnitt einer Solarzelle bei verschiedenen Strahlenergien herangezogen. Die angegebenen Werte beziehen sich auf den Mittelwert aller durch Fits individueller Linienprofile verschiedener Positionen ermittelter Raumladungszonenweiten von Messungen bei Strahlenergien  $E_b$  von  $10\text{ keV}$  und  $15\text{ keV}$ . Messungen bei  $5\text{ keV}$  wurden aufgrund ihrer Oberflächenempfindlichkeit nicht herangezogen, während Messungen bei einer Strahlenergie von  $20\text{ keV}$  wegen einer größeren Unsicherheit des empirischen lateralen Generationsprofils sowie der erschwerten Festlegung der Position des CdS/CZTS-Heteroübergangs nicht zur Bestimmung verwendet wurden. Aufgrund von Oberflächenrauheit in Richtung der Tiefe der Probe, also normal zur Querschnittsfläche (z-Richtung), zusammen mit der erhöhten Generationstiefe bei hohen Strahlenergien ist die Position des CdS/CZTS-Heteroübergangs weiterhin weniger gut definiert.

Eine Zusammenfassung der bestimmten Ladungsträgertransporteigenschaften und deren fundamentale Parameter der Raumladungszonenweite sowie der Elektronendifusionslänge in CZTS ist in Abb. 3.6 für Proben verschiedener Elementzusammensetzung dargestellt. Anhand der analytischen Beschreibung aus Gleichung 3.9 ist weiterhin die Sammlungswahrscheinlichkeit der Minoritätsladungsträger in den entsprechenden CZTS-Solarzellen  $f_c$  rekonstruiert.

Die Cu-arme CZTS-Schicht weist eine akzeptabel große Raumladungszonenweite auf, die auf eine relativ geringe Ladungsträgerdichte hinweist. Im Fall der Cu-reichen CZTS-Schicht sowie im Fall der stöchiometrischen besitzt das Bauelement lediglich eine sehr schmale Raumladungszonenweite von etwa  $50\text{ nm}$ . Dies deutet auf eine extrem hohe Ladungsträgerkonzentration hin, die von einer hohen Anzahl flacher Akzeptoren oder einer hohen Anzahl an Grenzflächendefekten an der CdS/CZTS-Grenzfläche stammen kann. Eine derart hohe Ladungsträgerkonzentration bzw. schmale Raumladungszone bedeutet, dass der Bereich der feldunterstützten Sammlung von Ladungsträgern nur sehr begrenzt ist. Eine gleichzeitig geringe Diffusionslänge, wie es für alle untersuchten Proben im Vergleich zu typischen Diffusionslängen in CIGSe von etwa  $3\text{ }\mu\text{m}$  der Fall ist, führt daher zu einem signifikanten Stromverlust der Solarzelle im Betrieb [223]. Während die gemessene

**Abbildung 3.6:** Anhand der Messung elektronenstrahl-induzierter Ströme (EBIC) bestimmte Minoritätsladungsträgersammlungsfunktionen  $f_c$  der untersuchten CZTS-Solarzellen verschiedener Elementzusammensetzung. Die gezeigten Sammlungsfunktionen beruhen auf Gleichung 3.9 und sind mit den durch eine Reihe unterschiedlicher EBIC-Messungen bestimmten Parametern der Raumladungszonenweite sowie der Diffusionslänge der Elektronen in CZTS für die Volumeneigenschaften rekonstruiert.



nen Diffusionslängen der Elektronen in CZTS für Cu-armes und stöchiometrisches CZTS vergleichbar hoch sind, ist die Diffusionslänge im Fall der Cu-reichen Schicht extrem kurz. Sie ergibt sich aus einer kurzen Lebensdauer angeregter Elektronen  $\tau_e$  in Cu-reichem Material, die auf eine große Anzahl tiefer Defekte hindeutet, welche als Rekombinationszentren im Sinne der *Shockley-Read-Hall*-Rekombination wirken.

Im Fall der Cu-reichen Proben ist, aufgrund der extrem geringen Diffusionslänge, die Annahme zur Erstellung der Sammlungsfunktion, dass die Sammlungswahrscheinlichkeit innerhalb der Raumladungszone 100 % beträgt, fragwürdig. Wie erst kürzlich von *Nichterwitz et al.* anhand eines Vergleichs des analytischen Modells mit numerischen Berechnungen gezeigt wurde, kann für kurze Ladungsträgerlebensdauern die Rekombination innerhalb der Raumladungszone nicht vernachlässigt werden [224]. Somit entstehen durch die Anwendung des analytischen Modells zur Bestimmung der Raumladungszonenweite  $w_{SCR}$  signifikante Unsicherheiten.

Des Weiteren basiert die zu Grunde gelegte Sammlungsfunktion aus Gleichung 3.9 auf der Annahme eines abrupten einseitig ausgeprägten pn-Übergangs.

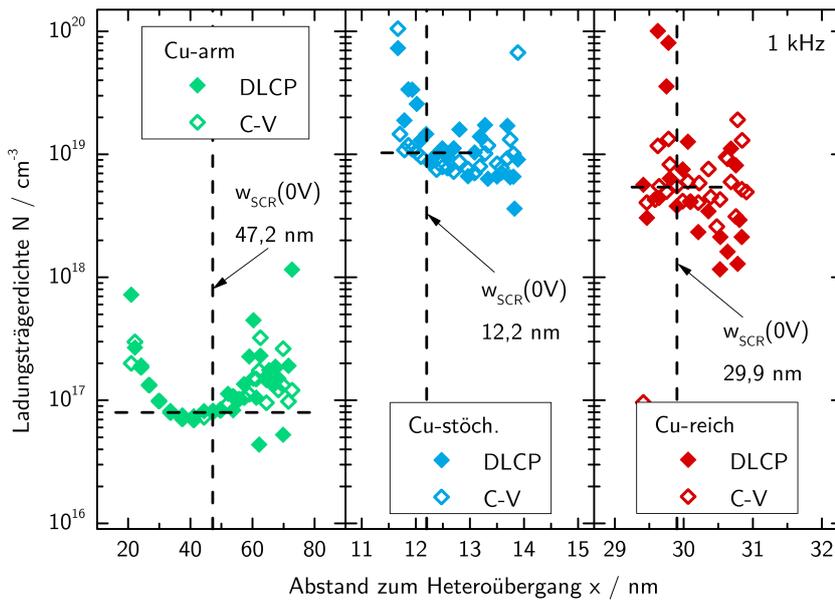
Dies ist jedoch nur der Fall, falls die Ladungsträgerdichte des n-seitigen Fensters (CdS und ZnO) deutlich höher ist, als die Ladungsträgerdichte im p-leitenden CZTS. Im Falle von sehr geringen Raumladungszonenweiten ist dies offensichtlich nicht der Fall, was zu weiteren Unsicherheiten in der Anwendung des einfachen Modells führt. Die Aussage über eine schmale Raumladungszonenweite ist allerdings dennoch gültig, auch wenn die hierdurch bestimmte absolute Breite der Raumladungszone eine Unsicherheit von über 50 % aufweisen kann.

### 3.3 Bestimmung der Ladungsträgerdichte mittels Kapazitätsmessungen

Vergleichend und komplementär soll im Folgenden die Ladungsträgerdichte sowie die Raumladungszonenweite innerhalb der unterschiedlichen CZTS-Bauelemente anhand von Kapazitätsmessungen bestimmt werden. Die Breite der Raumladungszone eines Bauelements kann mittels der Kapazität des pn-Übergangs  $C_j$  unter Annahme eines einseitig ausgeprägten, abrupten pn-Übergangs bestimmt werden und ist durch folgenden Zusammenhang gegeben [41]:

$$w_{SCR} = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{C_j}, \quad (3.13)$$

wobei  $A$  die Fläche des pn-Übergangs und  $\epsilon\epsilon_0$  die absolute elektrische Permittivität des Materials angeben. Die Permittivität von CZTS wurde von *Gunawan et al.* mittels Admittanz-Messungen auf etwa  $7\epsilon_0$  bestimmt [227]. Dieser Wert wird im weiteren Verlauf verwendet, gleichwohl zu bemerken ist, dass dieser von der verwendeten Depositionsmethode abhängig sein kann und bislang nicht unabhängig bestätigt werden konnte. Die anhand der Kapazität bei einer Biasspannung von  $U_{\text{bias}} = 0\text{ V}$  bestimmten Raumladungszonenweiten der unterschiedlichen Proben sind in Abb. 3.7 dargestellt. Obwohl es generell fragwürdig erscheint, ob ein solch einfacher Zusammenhang die komplexen Verhältnisse des CdS/CZTS-Heteroübergangs annähernd korrekt beschreiben kann, zeigt sich eine gute Übereinstimmung der kapazitiv bestimmten Werte mit den geometrisch bestimmten Werten der Raumladungszonenweiten auf Basis der EBIC-Messungen für den Fall von Cu-reichen und stöchiometrischen Absorbieren. Auch für den Fall des Cu-armen CZTS zeigt sich eine akzeptable Übereinstimmung der komplementären Messungen, zumindest in ihrer Tendenz, berücksichtigt man die relativ großen Unsicherheiten der beiden Messungen sowie die stark vereinfachenden getätigten Annahmen.



**Abbildung 3.7:** Mittels spannungsabhängigen Kapazitätsmessungen, engl. Capacitance-Voltage-Profilung (C-V) und Drive Level Capacitance Profiling (DLCP), bei einer Frequenz von 1 kHz ermittelte Ladungsträgerkonzentrationsprofile in CZTS für verschiedene Elementzusammensetzungen. Zusätzlich ist die anhand der Kapazität ermittelte Raumladungszonenweite  $w_{SCR}$  bei einer Potentialdifferenz von 0 V eingezeichnet.

### Ladungsträgerdichteprofil mittels DLCP und C-V

Durch Messung der Wechsellspannungskapazität einer Solarzelle unter verschiedenen Gleichstrom-Biasspannungen lässt sich ein Tiefenprofil der Ladungsträgerdichte innerhalb des Absorbermaterials bestimmen [69, 70]. Man unterscheidet dabei die beiden Methoden des engl. *Drive Level Capacitance Profiling* (DLCP) und *Capacitance-Voltage-Profilung* (C-V), die in Abschnitt 1.2.2 einführend behandelt werden.

Im Zuge der DLCP- bzw. C-V-Messungen wird die Kapazität finaler Bauelemente einer Fläche von  $0,5 \text{ cm}^2$  bei Raumtemperatur mit einer Vierpunktmessung mit Hilfe einer *Hewlett Packard HP4284A* LCR-Messbrücke für verschiedene Biasspannungen zwischen  $-1 \text{ V}$  und  $+0,5 \text{ V}$  bestimmt. Alle nicht dem Bauelement zugeordneten, parasitären Kapazitäten werden durch eine Kalibrierung der Messbrücke anhand von Kurzschluss- sowie Leerlaufreferenzmessungen bei der Messung unterdrückt. Die Kapazität der Bauelemente wurde mit Oszillationsfrequenzen von 100 Hz bis 1 MHz und effektiven Wechsellspannungsamplituden von  $20 \text{ mV}$  bis  $160 \text{ mV}$  gemessen. Der Kontaktwiderstand zwischen zwei Messpunkten lag dabei stets unter  $1 \Omega$ . Um eine Beeinflussung der Messung durch potentielle metastabile Effekte auszuschließen, wurde die untersuchte Solarzelle zunächst für 2 Stunden im Dunklen relaxiert.

Bei C-V-Messungen wird die Kapazität des Bauelements durch wechselfrequente Störungen kleiner Amplitude in Abhängigkeit einer angelegten DC-Bias-

spannung gemessen. Dabei bestimmt die angelegte Gleichspannung die Weite der Raumladungszone und somit die aktuelle Informationstiefe der Messung, während die Veränderung der Kapazität zwischen zwei Messpunkten mit der Ladungsträgerdichte am Rande der Raumladungszone nach Gleichung 1.21 korreliert. Bei den dabei gemessenen Ladungsträgern muss es sich nicht zwangsläufig ausschließlich um freie Ladungsträger handeln. Es können auch tiefere Defekte oder Oberflächen- bzw. Grenzflächendefekte zur gemessenen Kapazität beitragen, sofern deren Ladungszustand der angelegten Wechselfrequenz folgen kann [70, 228]. Allerdings ist nur im Falle des ausschließlichen Beitrags freier Ladungsträger die Informationstiefe nach Gleichung 3.13 gegeben und kann bei signifikanten Beiträgen tieferer Defekte komplexerer Natur sein.

Die Ladungsträgerdichteprofile, welche bei Oszillationsfrequenzen von 100 Hz, 1 kHz und 10 kHz gemessen wurden, zeigen keine signifikante Frequenzabhängigkeit, daher ist nur die 1 kHz-Messung in Abb. 3.7 dargestellt. Bei höheren Frequenzen gemessene Ladungsträgerdichteprofile sind signifikant verschieden, jedoch wenig aussagekräftig aufgrund eines deutlich verringerten Parallelwiderstandes, der die korrekte Bestimmung der Kapazität fragwürdig erscheinen lässt. Hinzu kommt, dass die gemessenen Proben bereits einen signifikanten DC-Parallelwiderstand aufweisen.

Da die Bestimmung der Ladungsträgerdichte anhand der Kapazität lediglich am geometrischen Rand der Raumladungszone stattfindet, ist der erreichbare Informationsbereich durch die Variation der Raumladungszonenweite unter Biasspannung gegeben. Für Materialien mit hoher Ladungsträgerdichte ist somit der Informationsbereich entsprechend schmal und nahe des Heteroübergangs, während er im Fall von Material niedriger Ladungsträgerdichte mehrere hundert Nanometer umfassen kann. Die gemessenen Ladungsträgerdichteprofile der untersuchten Proben sind in Abb. 3.7 dargestellt.

Im Falle des Cu-armen CZTS wird durch die Messung ein relative ausgehnter Bereich von 20 nm bis 70 nm vom CdS/CZTS-Heteroübergang in Richtung des Rückkontaktes adressiert und zeigt eine Ladungsträgerdichte von etwa  $8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Die Cu-reiche sowie die stöchiometrische Probe weisen nur sehr schmale Raumladungszonen auf, daher können die Ladungsträgerdichten im Volumen des CZTS mittels Kapazitätsmessungen nicht bestimmt werden. Die gemessenen Ladungsträgerdichten von  $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  für die Cu-reiche Probe sowie  $1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  für die stöchiometrische Probe sind daher eher als Grenzflächeneigenschaften der CdS/CZTS-Grenzfläche anzusehen. Zu beachten ist hierbei, dass die Informationstiefe  $x$  auf Basis eines einseitig ausgeprägten pn-Übergangs berechnet ist. Aufgrund der hohen gemessenen Ladungsträgerdichten ist diese Annahme offensichtlich nicht erfüllt und somit die absolute Informationstiefe der Messung zweifelhaft. Es lässt sich daher nicht direkt unterscheiden, ob es sich bei der gemessenen Ladungsträgerdichte um eine Volumeneigenschaft des CZTS oder um eine Grenzflächeneigenschaft handelt. *Heath et al.* haben gezeigt, dass durch eine Kombination von DLCP- und C-V-Messungen gewisse potentielle Unterschiede von Volumen- und Grenzflächeneigenschaften aufgedeckt werden können, jedoch zeigen die DLCP-

Messungen in diesem Fall ein ähnliches Verhalten, vgl. Abb. 3.7 [70]. Weiterhin reicht auch hier die Variation der Biasspannung aufgrund der hohen Ladungsträgerdichten nicht aus, um direkt die CdS/CZTS-Grenzfläche zu untersuchen.

### 3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch die Verknüpfung struktureller Untersuchungen des Absorbermaterials mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgenabsorptionsspektroskopie mit der Messung elektronischer Eigenschaften durch EBIC- sowie Kapazitätsmessungen konnten erstmalig Struktur-Funktions-Korrelationen unabhängig von der Bildung von Fremdphasen untersucht werden. Die untersuchte Probenserie besteht dabei aus CZTS unterschiedlicher Elementzusammensetzungen, einer Cu-armen Reihe und zwei Reihen, deren CZTS-Phase stöchiometrisch in Kupfer ist, wobei eine Cu-reich und die andere gezielt stöchiometrisch in Cu gewachsen ist.

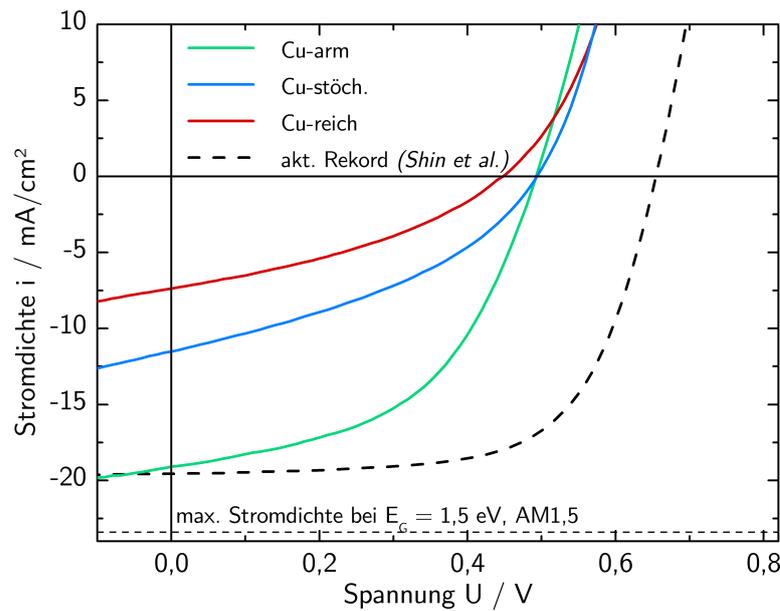
Im Falle der Cu-armen CZTS-Phase wurde anhand von EBIC-Messungen eine Raumladungszonenweite im Bereich von  $90\text{ nm}$  bis  $320\text{ nm}$  festgestellt, während die Raumladungszonenweiten der Cu-armen sowie der stöchiometrischen Probe extrem schmal sind und lediglich  $11 - 72\text{ nm}$  umfassen. Die unterschiedlichen Raumladungszonenweiten lassen sich durch die mittels C-V- und DLCP-Messungen bestimmten Ladungsträgerdichten von  $8 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  im Falle Cu-armen CZTS sowie von  $6\text{-}10 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3}$  für stöchiometrisches und Cu-reich gewachsenes CZTS begründen: Nimmt man einen abrupten pn-Übergang mit einseitiger Ausprägung an, so ergibt sich für die Weite der Raumladungszone in Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte  $N$  folgender Zusammenhang [41]:

$$w_{SCR} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{e \cdot N} \left( V_{bi} - \frac{2k_B T}{e} \right)}, \quad (3.14)$$

wobei  $V_{bi}$  das eingebaute Potential (engl. *built-in potential*) des Heteroübergangs bezeichnet. Die gemessenen Raumladungszonenweiten lassen sich gut innerhalb ihrer Fehlergrenzen durch diesen Zusammenhang beschreiben, auch wenn dessen Annahmen in Hinblick auf die extrem hohen Ladungsträgerdichten der stöchiometrischen und Cu-reichen Probe zweifelhaft erscheinen.

Die durch EBIC-Messungen bestimmten Diffusionslängen für Elektronen in CZTS unterschiedlicher Elementzusammensetzung, die direkt mit deren Lebensdauer verknüpft sind und somit ein Maß für die elektronische Materialqualität darstellen, zeigen ähnlich gute Eigenschaften für Cu-armes und stöchiometrisches CZTS: Für beide Proben wurden akzeptable Diffusionslängen im Bereich von  $236\text{-}349\text{ nm}$  gemessen, während das Cu-reich gewachsene CZTS eine extrem geringe Diffusionslänge von lediglich  $66 \pm 5\text{ nm}$  aufweist.

Zusammen aus Raumladungszonenweite und Diffusionslänge ergibt sich nach Gleichung 3.9 eine effektive Sammlungsweite, innerhalb dieser generierte Elektronen-Loch-Paare zum Kurzschlussstrom der Solarzelle beitragen. Somit korrelieren die bestimmten elektronischen Materialeigenschaften mit dem elektronischen Verhalten des finalen Bauelements.



**Abbildung 3.8:** Strom-Spannungs-Kennlinien der untersuchten CZTS-Solarzellen unterschiedlicher Elementzusammensetzungen unter Beleuchtung mit einem simulierten Sonnenspektrum (AM1,5) im Vergleich mit der Kennlinie der aktuellen Rekordsolarzelle auf CZTS-Basis von *Shin et al.* [28]. Die aufgrund prinzipieller Überlegungen maximal erreichbare Stromdichte bei AM1,5 ist ebenfalls eingezeichnet.

### Korrelation mit Solarzellenparametern

Strom-Spannungs-Kennlinien der Solarzellen der untersuchten Materialien, die unter Beleuchtung durch ein simuliertes Sonnenspektrum bei AM1,5 aufgenommen wurden, sind in Abb. 3.8 dargestellt. Die daraus extrahierten relevanten Solarzellenparameter sind in Tab. 3.2 für die untersuchten Proben zusammengefasst. Die angegebenen spezifischen Parallel- sowie Serienwiderstände sind jeweils durch einen Fit des Ein-Dioden-Modells (Gleichung 1.18) an die entsprechende Dunkelkennlinie extrahiert. Es lässt sich eine deutliche Korrelation des Kurzschlussstromes mit den mittels EBIC bestimmen Sammlungseigenschaften der Solarzellen erkennen. Während die Ladungsträgersammlung innerhalb der stöchiometrischen Probe sowie der Cu-reichen Probe durch die geringe Raumladungszonenweite nur wenig

Probe	$i / \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$	$U_{oc} / \text{mV}$	$FF / \%$	$\eta$	$R_p / k\Omega \text{ cm}^2$	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$
Cu-arm	19,1	493	50,2	4,7 %	0,273	2,95
Cu-stöch.	11,5	494	38,1	2,2 %	0,147	0,93
Cu-reich	7,5	470	37,6	1,3 %	0,083	1,60
akt. Rekord	19,5	661	65,8	8,4 %	k. A.	4,5

**Tabelle 3.2:** Aus den unter Beleuchtung bei AM1,5 gemessenen Strom-Spannungs-Kennlinien extrahierte relevante Solarzellenparameter der untersuchten Proben: Kurzschlussstromdichte  $i$ , Leerlaufspannung  $U_{oc}$ , Füllfaktor  $FF$ , Wirkungsgrad  $\eta$ , spez. Parallelwiderstand  $R_p$  und Serienwiderstand  $R_s$ . Zum Vergleich sind die Parameter der CZTS-Rekordsolarzelle von *Shin et al.* ebenfalls dargestellt [28].

feldunterstützt stattfindet und somit durch die Diffusionslänge limitiert ist, tragen im Falle des Cu-armen CZTS fast alle generierten Ladungsträger durch feldunterstützte Sammlung innerhalb der Raumladungszone zum Kurzschlussstrom bei. Somit ist die erreichte Kurzschlussstromdichte der Cu-armen Solarzelle vergleichbar mit der Kurzschlussstromdichte der bislang besten CZTS-Solarzelle von *Shin et al.* [28]. Rein auf Basis des Sonnenspektrums bei AM1,5 sowie einer Bandlücke von CZTS von 1,5 eV bei einer Quanteneffizienz von 100 % lässt sich eine maximale Kurzschlussstromdichte von  $33 \frac{mA}{cm^2}$  berechnen [48]. Berücksichtigt man die Verluste in Fenster und CdS-Puffer der Solarzelle, so ergibt sich eine maximal zu erreichende Stromdichte von etwa  $23 \frac{mA}{cm^2}$ . Die erreichte Stromdichte der Cu-armen Probe liegt somit bereits nahe dem theoretisch maximal erreichbaren Wert.

Die Leerlaufspannung der untersuchten Solarzellen lässt sich nicht direkt untereinander vergleichen, da durch teilweise schlechte Ladungsträgersammlung bzw. Kurzschlussstromdichten die Kennlinien um die Photostromdifferenz gegeneinander verschoben sind. Betrachtet man die hypothetische Leerlaufspannung, die sich bei identischem Photostrom der Solarzellen ergeben würde, so ist eine deutliche Abhängigkeit von der Weite der Raumladungszone bzw. der Ladungsträgerdichte zu erkennen. Diese Korrelation ist durch eine höhere Aufspaltung der Quasifermienergieniveaus im Falle von höheren Ladungsträgerdichten zu erklären, vgl. Abschnitt 1.3.2. Um sowohl hohe Leerlaufspannungen als auch hohe Kurzschlussstromdichten zu erreichen, wäre also ein Material mit hoher Ladungsträgerkonzentration bei gleichzeitig breiter Ladungsträgersammlung, dass sich somit nur über eine große Diffusionslänge realisieren lässt, wünschenswert.

Im Vergleich zur bislang besten CZTS-Solarzelle, lässt sich allerdings auch bei den hypothetischen Leerlaufspannungen ein deutliches Defizit erkennen, das im Wesentlichen auch für die Wirkungsgraddifferenz verantwortlich ist. Dabei ist darauf hinzuweisen, dass auch die bislang beste CZTS-Solarzelle ein erhebliches Leerlaufspannungsdefizit aufweist, dessen Ursache zwar kontrovers in der Literatur diskutiert wird, jedoch bislang nicht genau bekannt ist [30, 31, 125, 229–232]. Des Weiteren ist der Parallelwiderstand der untersuchten Solarzellen vergleichsweise gering, nimmt somit Einfluss auf die Leerlaufspannung und kann den geringen Füllfaktor erklären.

### Korrelation mit intrinsischen Defekten

Die bestimmten elektronischen Eigenschaften korrelieren, wie oben untersucht, mit der Elementzusammensetzung der CZTS-Phase und den chemischen Potentialen während der Absorberdeposition. Dabei gehen alle Korrelationen auf die Bildung intrinsischer und ggf. extrinsischer Defekte zurück. Die Ladungsträgerdichte bestimmt sich dabei durch die Anzahl flacher Akzeptorzustände innerhalb der Bandlücke, die durch thermische Emission bei Raumtemperatur dem Valenzband ein Loch zur Verfügung stellen können.

Betrachtet man die ab-initio berechneten Übergangsenergien intrinsischer Defekte, wie in Abb. 1.9 dargestellt, kommen dafür  $V_{Cu^-}$ ,  $Cu_{Zn^-}$  und evt.  $V_{Zn^-}$  bzw.  $Zn_{Sn^-}$ -Defekte in Frage [25]. Die Nettodichte freier Ladungsträger hängt in einem stark kompensierten Halbleiter, wie es für CZTS der Fall ist, jedoch nicht nur von

der Akzeptorendichte, sondern auch von der Kompensation, also der Dichte flacher Donatorniveaus ab. Als mögliche Kompensatoren bieten sich  $Zn_{Cu^-}$ ,  $Sn_{Cu}$ - und  $Sn_{Zn}$ -Defekte an, um Zwischengitterplatzdefekte zunächst nicht zu betrachten. *Chen et al.* schlagen aufgrund berechneter Bildungsenthalpien intrinsischer Defekte den  $Cu_{Zn}$ -Defekt als hauptsächlich verantwortlichen Defekt für die freien Ladungsträger in CZTS vor. Zusammen mit  $Zn_{Cu}$  kann dieser einen Defektkomplex bilden, der folglich zur Kompensation führt. Wie oben beschrieben finden sich in Cu-reichem sowie stöchiometrischem CZTS extrem hohe Ladungsträgerdichten, hingegen in Cu-armem CZTS eine akzeptabel niedrige. Dies lässt sich beispielsweise durch eine geringere Kompensation im Falle Cu-reichen CZTS durch geringere Bildung von donatorartigen  $Zn_{Cu}$ -Defekten erklären. Es muss jedoch beachtet werden, dass die gemessene Ladungsträgerdichte nicht zwangsläufig ausschließlich die Dichte an freien Ladungsträgern wiedergibt. Denkbar wäre somit auch, dass die gemessenen hohen Ladungsträgerdichten von tieferen grenzflächennahen Zuständen wie dem  $Cu_{Sn}$ -Defekt herrühren.

Die gemessene extrem kurze Diffusionslänge im Falle des Cu-reich gewachsenen CZTS lässt sich über eine entsprechend kurze Ladungsträgerlebensdauer mit dem Vorhandensein tiefer Defektzustände korrelieren, die als Rekombinationszentren der *Shockley-Read-Hall-Rekombination* agieren. Aufgrund seiner berechneten Bildungsenthalpie sowie der tief in der Bandlücke liegenden Übergangsniveaus lässt sich daher die gemessene kurze Ladungsträgerlebensdauer im Falle des Cu-reich gewachsenen CZTS mit dem Auftreten von  $Cu_{Sn}$ -Defekten in Verbindung bringen.

Die gemessenen elektronischen Eigenschaften der Proben unterschiedlicher Elementzusammensetzung lassen somit Mutmaßungen über die Entstehung intrinsischer Defekte zu: Die akzeptabel geringe Ladungsträgerdichte in Cu-armem CZTS wird durch  $V_{Cu}$ -Defekte sowie mittels  $Zn_{Cu}$  kompensierte  $Cu_{Zn}$ -Defekte hervorgerufen. Im Falle stöchiometrischen CZTS ist aufgrund der Messungen bislang unklar, ob es sich um eine große Anzahl tieferer Grenzflächendefekte oder eine große Anzahl freier Ladungsträger handelt. Sollte die gemessene hohe Kapazität durch Grenzflächendefekte dominiert sein, ließe sich interpretieren, dass diese auf Bildung von  $Cu_{Sn}$ -Defekten zurückzuführen ist. Durch die hohe nominelle Depositionstemperatur von  $550^\circ C$  und die damit verbundene und in Kapitel 4 detailliert untersuchte Oberflächendekomposition unter Zinnverlust, ließe sich die Bildung von  $Cu_{Sn}$ -Defekten an der Oberfläche des Absorbers erklären. Auf dieser Basis ließe sich das unterschiedliche Verhalten der unterschiedlichen Proben wie folgt beschreiben: Während im Falle der Cu-armen Probe an der Oberfläche entstehende  $Cu_{Sn}$ -Defekte bzw. Zinnarmut oder Kupferreichtum durch Diffusionsaustausch mit dem Cu-armen Volumen der Schicht ausgeglichen werden können, wäre ein solcher Ausgleich für stöchiometrisches Material nicht möglich. Somit würden sich an der Oberfläche – nicht aber im Volumen – hohe Konzentrationen an tiefen  $Cu_{Sn}$ -Defekten ausbilden. Im Falle von Cu-reicher Deposition von CZTS können diese Defekte aufgrund der Zinnarmut auch innerhalb des Volumens auftreten und bedingen dadurch die gemessene kurze Diffusionslänge bzw. Ladungsträgerlebens-

dauer. Bei solch einer Interpretation handelt es sich jedoch lediglich um Vermutungen anhand von Indizien, die durch weitere Messungen und den Aufbau von Struktur-Funktions-Korrelationen untersucht und präzisiert werden müssen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die elektronischen Eigenschaften, wie die Ladungsträgerdichte und Diffusionslänge, signifikant mit der Elementzusammensetzung korrelieren: Für Absorber hoher elektronischer Qualität, d.h. mit hoher Ladungsträgerlebensdauer bzw. -Diffusionslänge sowie mäßiger Ladungsträgerdichte ist es erforderlich, Kupferreichtum zu vermeiden. Eine mäßige Ladungsträgerdichte findet sich bei den untersuchten Proben nur im Cu-armen Bereich des Phasendiagramms, wobei die Diffusionslänge auch im Falle von Cu-stöchiometrischem CZTS akzeptabel groß ist. Für eine mäßige Ladungsträgerdichte ist somit Cu-Armut und Zn-Reichtum erforderlich, während zur Vermeidung der Bildung tiefer Defekte lediglich Cu-Reichtum vermieden werden muss. Die untersuchten Korrelationen zeigen weiterhin deutlich, dass die elektronischen Eigenschaften der CZTS-Phase mit dem Cu/Sn-Verhältnis der Gesamtprobe und nicht mit dem häufig angegebenen Cu/(Zn+Sn)-Verhältnis korrelieren. Auf Basis dieser Erkenntnisse können Depositionsprozesse nun dahingehend optimiert werden, resultierendes CZTS mit guten elektronischen Eigenschaften hervorzubringen, vgl. Kapitel 5.

In diesem Kapitel wurden elektronische Eigenschaften lediglich mit der Elementzusammensetzung von CZTS korreliert. Die Eigenschaften eines finalen Bauelements können jedoch auch durch Fremdphasensegregationen direkt beeinflusst werden, die im folgenden Kapitel detailliert untersucht werden.

# 4

## Tiefenprofilierung von Fremdphasensegregationen in CZTS-Dünnschichten

Wie in Kapitel 2 demonstriert, ist eine Segregation von Fremdphasen für von der Stöchiometrie abweichendes kupfer- oder zinkreiches CZTS unumgänglich. Durch die Ausscheidung von Fremdphasen ist die Elementzusammensetzung der CZTS-Phase nicht gleich der integralen Elementzusammensetzung der Schicht. Die Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften und insbesondere des Ladungsträgertransportes in CZTS von der Elementzusammensetzung wurde in Kapitel 3 untersucht, indem der integrale Fremdphasengehalt von der Zusammensetzung der Probe subtrahiert wurde, um die Zusammensetzung der CZTS-Phase zu bestimmen. Auf diese Weise hat die integrale Segregation von Fremdphasen bereits einen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des CZTS, unabhängig von der räumlichen Verteilung der Segregationen. Die Segregation von Fremdphasen hat allerdings auch einen direkten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Gesamtbauelements, der stark davon abhängt, an welcher Stelle der Schicht welche Fremdphasensegregationen auftreten. *Wätjen et al.* zeigen mittels EBIC-Messungen beispielsweise einen stromblockierenden Charakter von Zinkselenid-Segregationen an der Oberfläche eines CZTSe Absorbers [37]. Durch die Segregation von Fremdphasen können sich somit elektronisch ungünstige Strukturen ausbilden.

Um einen Depositionsprozess dahingehend zu optimieren, Fremdphasenausscheidungen weitestgehend zu vermeiden, ist es zunächst nötig, die Entstehung von Fremdphasen detailliert zu untersuchen. Der Ort von Segregationen in einer Dünnschicht kann Aufschluss darüber geben, wie und zu welchem Zeitpunkt während des Depositionsprozesses solche Fremdphasenausscheidungen auftreten und ggf. wie diese durch einen geeigneten Depositionsprozess vermindert oder gar vermieden werden können.

In diesem Kapitel sollen Tiefenprofile der Phasenzusammensetzung von CZTS-Dünnschichten verschiedener Proben untersucht werden, um einerseits zu bestimmen, welchen möglichen Einfluss die Segregation von Fremdphasen auf das finale Bauelement haben kann und um andererseits zu verstehen, wie und wann während des Prozesses sich solche Segregationen bilden.

Wie bereits in Kapitel 2 zusammengestellt, gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Segregation von Fremdphasen zu untersuchen: Mittels Röntgenbeugung können Fremdphasen mit zur Kesterit-Struktur signifikant verschiedenen Strukturen wie Kupfersulfid oder Zinnsulfid identifiziert werden. Allerdings ist eine Quantifizierung nur begrenzt möglich, da die Verhältnisse der Beugungsreflexe durch mögliche präferenzielle Orientierungen beeinflusst werden können [39]. Um mittels Röntgenbeugung ein Tiefenprofil zu erstellen, könnte in streifendem Einfall unter verschiedenen Einfallswinkeln gemessen werden, jedoch ist die Absorption der häufig verwendeten Cu-K $\alpha$  Strahlung in CZTS gering und somit die erreichbare Tiefenauflösung eher grob.

Des Weiteren kann Raman-Streuung verwendet werden, um Fremdphasen zu identifizieren [34, 177, 178]. Um Zinksulfid-Segregationen mit zufriedenstellender Sensitivität identifizieren zu können, ist allerdings eine Anregungswellenlänge im UV-Bereich zur quasi-resonanten Anregung notwendig, die jedoch eine sehr geringe Eindringtiefe in CZTS von nur wenigen Nanometern besitzt [177]. Ebenso ist eine Quantifizierung von Fremdphasen aufgrund extrem unterschiedlicher Wirkungsquerschnitte der einzelnen Phasen gegenüber der Raman-Streuung bei konstanter Anregungswellenlänge nahezu unmöglich. *Fontané at el.* haben eine qualitative Methode entwickelt, um Tiefenprofile von Fremdphasen in CZTS aufnehmen zu können, die auf Raman-Messungen basieren [177]. Hierzu werden abwechselnd Raman-Messungen aufgenommen und die Probenoberfläche durch sequentielles Sputtern mit Ar<sup>+</sup>-Ionen nach und nach abgetragen. Jedoch ist auch hier eine Quantifizierung von Fremdphasen nicht möglich. Des Weiteren ist es fraglich, ob durch Sputtern selbst Fremdphasen erzeugt oder durch präferentielles Sputtern von unterschiedlichen Elementen die Tiefeninformation beeinflusst wird. Auch ist dies eine destruktive Methode, sodass die untersuchte Schicht nachher für andere Messungen nicht mehr zur Verfügung steht.

Die mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) gemessene Element-Verteilung an einer Bruchkante einer CZTS-Dünnschicht im Querschnitt könnte auch verwendet werden, um Fremdphasensegregationen zu identifizieren und sogar ihre Position in der Dünnschicht zu bestimmen. Eine integrale Quantifizierung ist jedoch nicht möglich, da der untersuchte Abschnitt lediglich wenige Mikrometer umfasst und daher die Messung lediglich einen stichprobenartigen Charakter besitzt.

In diesem Kapitel soll eine Methode zur Tiefenprofilierung von Fremdphasen auf Basis der Röntgenabsorptionsspektroskopie an der K-Kante von Schwefel entwickelt werden. Wie bereits in Kapitel 2 gezeigt, ist es möglich, alle wichtigen Fremdphasen im Cu-Zn-Sn-S-Materialsystem anhand ihrer Nahkantenfeinstruk-

ture der Schwefel K-Kante zu identifizieren und zu quantifizieren [33]. Die Nahkantenfeinstruktur kann dabei nicht nur in Transmission gemessen werden, sondern auch mittels Fluoreszenzdetektion. Aufgrund einer gerade in der richtigen Größenordnung liegenden Absorption von Röntgenstrahlung in der Nähe der Schwefel K-Kante bei  $2482 \text{ eV}$  in CZTS ist es möglich, durch eine Variation des Einfallswinkels der Röntgenstrahlung die Informationstiefe einer XANES-Messung zu variieren. Auf diese Weise kann durch Messung bei verschiedenen Einfallswinkeln ein komplettes Tiefenprofil von Fremdphasen innerhalb einer  $2 \mu\text{m}$ -dicken Dünnschicht erstellt werden.

Hierzu werden zunächst einige grundlegende Eigenschaften der Röntgenabsorptionsspektroskopie in Fluoreszenzdetektion untersucht, bevor ein Modell entwickelt wird, das es ermöglicht, in Fluoreszenz gemessene Röntgenabsorptionsspektren für in der Tiefe inhomogene Dünnschichten zu simulieren. Anschließend werden gemessene Spektren verschiedener Proben mittels des entwickelten Modells angefitet und so quantitativ analysiert.

## 4.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie in Fluoreszenzdetektion

Röntgenabsorptionsspektroskopie (vgl. Abschnitt 1.2.4) kann nicht nur durch die Messung der Transmission von Röntgenstrahlung betrieben werden, sondern auch durch Messung von Photonen oder Elektronen, die mittels Sekundärprozessen wie der Fluoreszenz oder dem Auger-Effekt erzeugt werden [88]. Während Transmissionsmessungen einen integralen Informationsgehalt über das gesamte penetrierte Volumen aufweisen, kann durch die gezielte Auswahl der Detektionsmethode sowie mit Hilfe einer geeigneten Geometrie das Informationsvolumen gezielt ausgewählt werden. Die Intensität von Sekundärprozessen ist allerdings nicht direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten, der durch Transmissionsmessung bestimmt werden kann. Somit sind Röntgenabsorptionsspektren gemessen in Fluoreszenz- oder Elektronendetektion nicht unbedingt direkt vergleichbar mit in Transmission gemessenen Spektren. Betrachtet man eine homogene Probe der Dicke  $d$  ohne strukturlosen Absorptionskoeffizient lediglich mit einem mit Feinstruktur versehenen K-Schalen-Absorptionskoeffizienten  $\mu_K$ , kann durch Messung der Intensität  $I_0$  vor der Probe sowie der transmittierten Intensität  $I_1^K$  nach der Probe mit Hilfe von Gleichung 1.24 die Absorptivität  $d\mu_K$  direkt bestimmt werden. Andererseits ist die generierte Fluoreszenzstrahlung  $I_F$  jedoch nicht linear mit der Absorptivität verknüpft: Die in einer bestimmten Tiefe  $dx$  generierte Fluoreszenzstrahlung ist proportional zur durch K-Schalenanregung absorbierten Intensität in  $dx$ . Somit gilt:

$$I_F(E) = k \cdot \int_0^d \left( -\frac{dI_1^K(E,x)}{dx} \right) dx = k \cdot I_0 \left( 1 - e^{-\mu_K(E)d} \right) \quad (4.1)$$

, wobei  $k$  den Proportionalitätskoeffizienten beschreibt, der u.a. die Wahrscheinlichkeit der Generation eines Fluoreszenzphotons bei vorhandenem Kernloch beinhaltet. Es ist direkt ersichtlich, dass für kleine  $\mu_K d$  mit Hilfe der Taylor-Entwicklung für  $e^x$  um  $x = 0$  ein proportionaler Zusammenhang gezeigt werden kann.

Festzuhalten ist, dass somit nur für kleine  $\mu_K d$  ein linearer Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzintensität  $I_F$  und der in Transmission messbaren Absorptivität besteht. Dies ist lediglich für sehr dünne Proben oder stark verdünnte Proben gegeben. Die K-Schalen-Absorptivität für eine typische CZTS-Probe mit einer Dicke von  $2 \mu\text{m}$  beträgt ca.  $\mu_K d \approx 0,5$ . Daher kann hier kein linearer Zusammenhang angenommen werden [190].

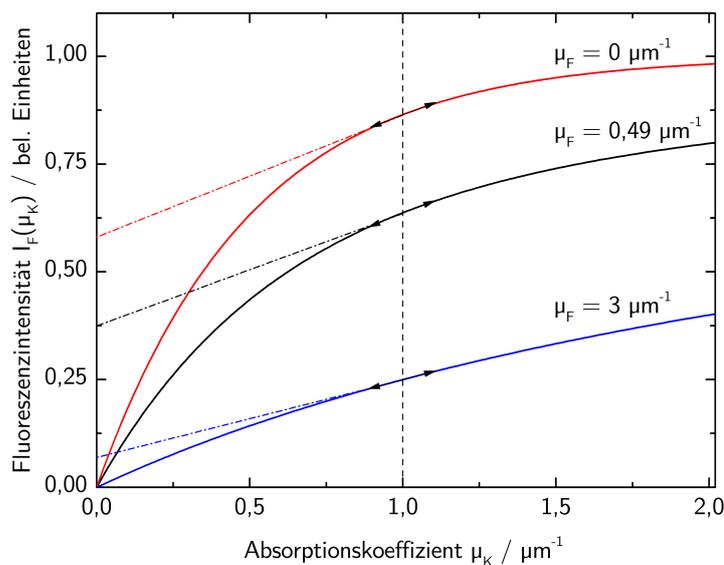
Beim Vergleich von Röntgenabsorptionsspektren, gemessen in Transmission mit in Fluoreszenzdetektion gemessenen, gibt es zwei grundlegende Effekte, die zu einer Veränderung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur führen können: Zum einen führt der in Gleichung 4.1 beschriebene nicht-lineare Zusammenhang zu einer Dämpfung von Oszillationen der Feinstruktur. Des Weiteren wird die generierte Fluoreszenzstrahlung auf dem Weg zum Detektor in der Probe selbst abgeschwächt (sog. *Selbstabsorption*). Da die Abschwächung wiederum abhängig von der Generationstiefe des Fluoreszenzphotons ist und somit tiefer generierte Photonen weniger als proportional zum Fluoreszenzsignal beitragen, ergibt sich ein Effekt, der für sich genommen wiederum zu einer Vergrößerung der Oszillationsamplituden in der Feinstruktur führen kann. Zu beachten ist, dass in der Literatur häufig nicht zwischen diesen beiden Effekten entgegengesetzter Wirkung unterschieden wird, sondern lediglich von amplitudendämpfender Selbstabsorption berichtet wird, auch wenn beide Effekte berücksichtigt werden [233–236]. Zur Berücksichtigung der Selbstabsorption muss in Gleichung 4.1 die generierte Fluoreszenzintensität in jeder Tiefe  $x$  mit der Transmissionswahrscheinlichkeit zum Detektor  $e^{-\mu_F x}$  multipliziert werden. Es folgt:

$$I_F(E) = k \cdot \int_0^d \left( -\frac{dI_1^K(E, x)}{dx} \right) e^{-\mu_F x} dx = \frac{k \cdot I_0 \mu_K(E)}{\mu_F + \mu_K(E)} \left( 1 - e^{-d(\mu_F + \mu_K(E))} \right), \quad (4.2)$$

wobei  $\mu_F = \mu(E_F)$  den Absorptionskoeffizienten der Probe bezüglich der generierten Fluoreszenzstrahlung mit Energie  $E_F$  wiedergibt.

In Abb. 4.1 ist  $I_F(\mu_K)$  als resultierende Transferfunktion für verschiedene Selbstabsorption dargestellt, um die Deformation von Feinstrukturoszillationen zu untersuchen. Eine Dämpfung von Amplituden ergibt sich aus einem positiven Achsenabschnitt einer Tangente, während sich eine Erhöhung aus einem negativen Achsenabschnitt ergeben würde. Es ist daher ersichtlich, dass der Effekt der Amplitudenerhöhung durch Selbstabsorption lediglich die Dämpfung der Amplitude durch die angeführte Nicht-Linearität zwischen Absorptivität und Fluoreszenzintensität ausgleichen kann, jedoch nie zu einer tatsächlichen Vergrößerung der Amplitude führt, vgl. auch Gleichung 4.2. Zu beachten ist an dieser Stelle, dass unterschiedliche Fluoreszenzlinien bzw. deren Energie  $E_F$  signifikant unterschiedliche Absorptionskoeffizienten der Selbstabsorption aufweisen, was eine mehr oder weniger starke Dämpfung der Amplituden zur Folge haben kann.

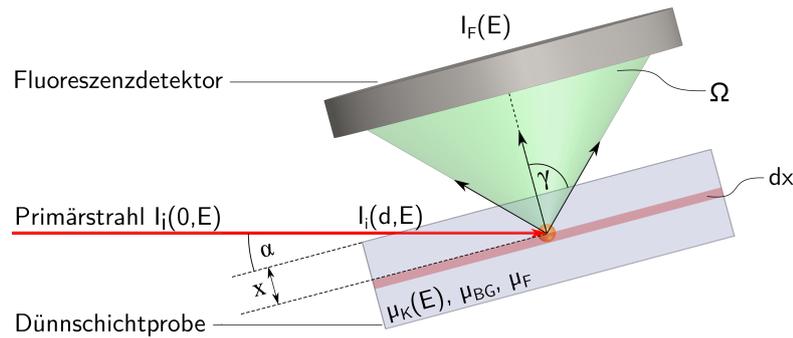
Es existieren zahlreiche Ansätze, die so entstehende Dämpfung von Oszillationsamplituden bei Messung in Fluoreszenzdetektion rechnerisch zu korrigieren, um die Röntgenabsorptionsspektren mit in Transmission gemessenen Spektren vergleichen zu können [235–241]. Häufig werden zur analytischen Beschreibung einer



**Abbildung 4.1:** Transferfunktion des Absorptionskoeffizienten bei Messung in Fluoreszenzdetektion für verschieden starke Selbstabsorption in einer  $2 \mu\text{m}$ -dicken Probe und  $k = 1$  nach Gleichung 4.2. Feinstrukturoszillationen um  $\mu_K = 1 \mu\text{m}^{-1}$  werden für unterschiedlich starke Selbstabsorption entsprechend dem Achsenabschnitt der eingezeichneten Tangenten unterschiedlich stark gedämpft.

solchen Korrektur zwei wichtige Annahmen gemacht, die jedoch nicht zwangsläufig generell annehmbar sind. Einige Korrekturen betrachten lediglich ein Material mit unendlicher Dicke, was die Anwendbarkeit auf dicke, hoch konzentrierte Proben beschränkt [236, 240, 241]. Die Korrektur von *Tan et al.* impliziert hingegen eine Reihe anderer Annahmen und bietet keine universelle Korrektur des Spektrums, sondern bezieht sich lediglich auf Korrekturen quantitativer Größen, die aus EXAFS-Oszillationen extrahiert werden können [239]. *Booth et al.* demonstrieren eine universellere Korrekturprozedur, die jedoch auch einige Näherungen wie beispielsweise einen punktförmigen Detektor beinhaltet und nur für die Korrektur von kantenfernen EXAFS-Oszillationen dargestellt ist [237]. Einige der universelleren Korrekturen berücksichtigen für die Berechnung lediglich einen feinstrukturlosen Absorptionskoeffizienten. D.h., dass die Feinstrukturoszillationen im Vergleich zum Kantenhub als klein angenommen werden [235, 240]. Diese Annahme ist insbesondere im Fall der kantennahen Feinstruktur von CZTS nicht gegeben, vgl. Kapitel 2. Die von *Ablett et al.* vorgestellte Korrekturprozedur, in der numerisch der tatsächliche lineare, feinstrukturbehaftete Absorptionskoeffizient rekonstruiert wird, berücksichtigt die Feinstruktur, eine endliche Dicke sowie einen ausgedehnten Detektor [238].

Das im folgenden Abschnitt entwickelte Modell zur Simulation von Fluoreszenzspektren basiert auf ähnlichen Überlegungen, wird jedoch lediglich zur Simulation und nicht zur Korrektur von in Fluoreszenz gemessenen Spektren erstellt.



**Abbildung 4.2:** Schema der Geometrie zur Simulation von in Fluoreszenzdetektion gemessenen Röntgenabsorptionsspektren mit deformierten Oszillationsamplituden der Feinstruktur aufgrund der Nichtlinearität zwischen Absorptivität und Fluoreszenzintensität sowie Selbstabsorption.

## 4.2 Modell zur Simulation von Fluoreszenzspektren

Im Folgenden soll zunächst ein analytisches Modell entwickelt werden, um aus bekannten linearen Absorptionskoeffizienten mit Feinstruktur die unter einer definierten Geometrie in Fluoreszenzdetektion an einer K-Kante gemessenen Spektren zu simulieren. Hierzu wird eine homogene Dünnschicht mit Dicke  $d$ , linearem Absorptionskoeffizienten für die entstehende Fluoreszenzstrahlung  $\mu_F$ , kontinuierlichem Absorptionskoeffizienten  $\mu_{BG}(E)$  und K-Schalen-Absorptionskoeffizienten  $\mu_K(E)$  mit entsprechender Feinstruktur angenommen.

Zur Vereinfachung der Betrachtung wird zunächst ein punktförmiger Detektor in Richtung eines Winkels  $\gamma$  zur Probenoberfläche angenommen. Der einfallende Strahl mit Energie  $E$  hat einen Winkel  $\alpha$  zur Probenoberfläche und eine Intensität  $I_0 = I_i(0,E)$ . Die berücksichtigte Geometrie ist in Abb. 4.2 schematisch dargestellt.

Die Intensität des Primärstrahls in einer Tiefe  $x$  einer homogenen Probe ist somit nach Gleichung 1.24 gegeben durch:

$$I_i(x,E) = I_0(E) \cdot e^{-(\mu_K(E) + \mu_{BG}(E)) \frac{x}{\sin \alpha}}. \quad (4.3)$$

Entsprechend der Komponenten, die durch  $\mu_K$  und  $\mu_{BG}$  gegeben sind, lässt sich die Gesamtintensität aufteilen zu:

$$I_i(x,E) = I_0(E) \cdot i_i^K(x,E) \cdot i_i^{BG}(x,E). \quad (4.4)$$

Die in einer Tiefe  $x + dx$  entstehende Fluoreszenzstrahlung ist proportional zur Primärintensität in Tiefe  $x$  und zur Anzahl von in  $dx$  erzeugten K-Schalen-Löchern mit Proportionalitätskonstante  $k$ . Die Anzahl erzeugter K-Schalen-Löcher ist umgekehrt proportional zur Intensitätsabnahme durch  $i_i^K$ , somit gilt für die in  $dx$  entstehende Fluoreszenzstrahlung  $dF$ :

$$dF(x,E) = k \cdot I_0(E) \cdot i_i^{BG}(x,E) \left( -\frac{di_i^K(x,E)}{dx} \right) dx. \quad (4.5)$$

Auf dem Weg zum Detektor wird die so entstandene Fluoreszenzstrahlung aus Gleichung 4.5 beim Durchgang durch das darüber liegende Probenvolumen wie-

derum nach Gleichung 1.24 abgeschwächt. Für die integral entstehende Fluoreszenzstrahlung müssen weiterhin alle Beiträge unterschiedlicher Tiefen  $dx$  über die gesamte Probendicke integriert werden. So erhält man für die am Detektor messbare Fluoreszenzintensität  $I_F$  unter Berücksichtigung aller Komponenten: (vgl. Gleichung 4.2)

$$I_F(d, E) = \int_0^d dF(x, E) e^{-\mu_F \frac{x}{\sin \gamma}} \quad (4.6)$$

$$= k \cdot I_0(E) \cdot \int_0^d i_i^{BG}(x, E) \left( -\frac{di_i^K(x, E)}{dx} \right) e^{-\mu_F \frac{x}{\sin \gamma}} dx \quad (4.7)$$

$$= \frac{k \cdot I_0(E) \cdot \mu_K(E)}{\mu_{BG}(E) + \mu_K(E) + \mu_F \frac{\sin \alpha}{\sin \gamma}} \left( 1 - e^{-\left( \frac{\mu_{BG}(E) + \mu_K(E)}{\sin \alpha} + \frac{\mu_F}{\sin \gamma} \right) d} \right) \quad (4.8)$$

Mittels dieses Zusammenhangs können nun fluoreszenzdetektierte Röntgenabsorptionsspektren auf Basis der fundamentalen Materialparameter  $\mu_{BG}(E)$ ,  $\mu_K(E)$  und  $\mu_F$  ohne weitere Annahmen simuliert werden.

### Informationstiefe und Sensitivität

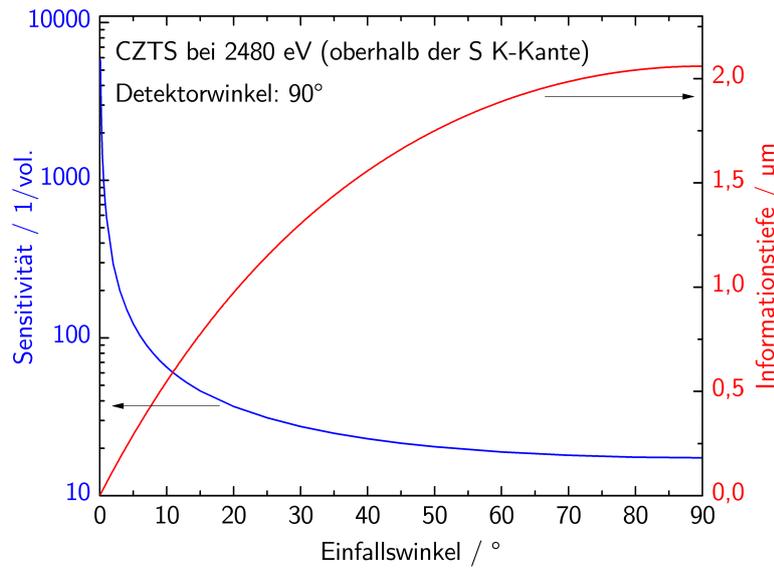
Des Weiteren lässt sich nun die Informationstiefe von Fluoreszenzmessungen bei gegebener Geometrie berechnen. Sei  $d_{0,9}$  die Dicke einer Probe, sodass 90 % der Fluoreszenzintensität  $I_F$  im Vergleich zu einer unendlich dicken Probe am Detektor gemessen werden können, so gilt:

$$\frac{I_F(d_{0,9})}{I_F(\infty)} = 0,9 \quad (4.9)$$

$$\Rightarrow d_{0,9} = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-0,9}\right)}{\frac{\mu_{BG} + \mu_K}{\sin \alpha} + \frac{\mu_F}{\sin \gamma}} \quad (4.10)$$

Somit kann sowohl durch entsprechende Wahl des Einfallswinkels  $\alpha$  als auch durch die Wahl des Detektorwinkels  $\gamma$  die Informationstiefe bei Fluoreszenzmessungen festgelegt werden. Für eine stöchiometrische CZTS-Schicht der Dichte  $\rho = 4,6 \frac{g}{cm^3}$  sind die berechneten Informationstiefen bzgl. 90 % des Signals unter verschiedenen Einfallswinkeln und einem Detektorwinkel von  $90^\circ$  in Abb. 4.3 aufgetragen. Hierzu wurden folgende lineare Absorptionskoeffizienten angenommen:  $\mu_K = 0,25 \mu m^{-1}$ ,  $\mu_{BG} = 0,40 \mu m^{-1}$  und  $\mu_F = 0,47 \mu m^{-1}$  [190]. Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Fluoreszenzstrahlung wurde die Energie der dominierenden Schwefel  $K_\alpha$ -Linie herangezogen.

Als weitere charakteristische Größe zur Beurteilung von Röntgenabsorptionssmessungen in Fluoreszenzdetektion bei gegebener Geometrie lässt sich die *Sensitivität* definieren. Die Sensitivität bezeichnet einen Volumenanteil der Probe, der mit einem definierten Anteil zu der Gesamtfluoreszenzintensität beiträgt. Somit wird ein Maß definiert, mit dem eine Inhomogenität innerhalb der Probe eine signifikante Veränderung im gemessenen Fluoreszenzspektrum verursacht. Zur Identifikation von Fremdphasen wie ZnS oder  $Cu_xS$  in CZTS anhand der Nahkantenstruktur der Schwefel K-Kante genügt beispielsweise ein Anteil von 3 % des



**Abbildung 4.3:** Informationstiefe (bzgl. 90% des Signals) und Sensitivität gegenüber spektralen Veränderungen von Röntgenabsorptionsspektroskopie in Fluoreszenzdetektion an der Schwefel K-Kante von CZTS bei verschiedenen Einfallswinkeln und konstantem Detektorwinkel. (vgl. Gleichung 4.10 und Gleichung 4.12)

Gesamtkantenhub im Spektrum [33]. Für Transmissionsmessungen, die homogen über das Informationsvolumen der gesamten Dicke integrieren, wäre daher eine Sensitivität von  $S = 33,3$  gegeben. In gegebener 2-dimensionaler Betrachtung der Fluoreszenzdetektion entspricht der Kehrwert der Sensitivität einer Dicke  $\Delta d$ , die eine Inhomogenität in der Probentiefe  $d$  mindestens aufweisen muss, um einen definierten Anteil von 3% zum gemessenen Spektrum beizutragen. Es gilt daher:

$$\frac{I_F(\Delta d + d) - I_F(d)}{I_F(\infty)} = 0,03 \quad (4.11)$$

$$\Rightarrow \Delta d = \frac{1}{\mu} \ln \left( \frac{1}{1 - 0,03e^{\mu d}} \right), \text{ mit } \mu = \frac{\mu_{BG} + \mu_K}{\sin \alpha} + \frac{\mu_F}{\sin \gamma}. \quad (4.12)$$

Die Sensitivität einer fluoreszenzdetektierten Messung an der S K-Kante von CZTS gegenüber der Detektion von Fremdphasen wie ZnS oder  $\text{Cu}_x\text{S}$  ist in Abb. 4.3 für Messungen bei verschiedenen Einfallswinkeln dargestellt. Weil die Sensitivität abhängig von der Tiefe  $d$  der auftretenden Inhomogenität ist, ist die dargestellte Sensitivität ein Mittelwert über die gesamte Informationstiefe des entsprechenden Winkels. Dabei bezieht sich der Volumenanteil der Sensitivität auf eine Schicht mit einer Dicke von  $2 \mu\text{m}$ .

Durch die stark erhöhte Sensitivität an der Oberfläche einer Probe bei kleinen Einfallswinkeln eignet sich eine Messung in Fluoreszenzdetektion besonders, um geringe Anteile an Fremdphasensegregationen an Oberflächen zu identifizieren. Beispielsweise kann bei einem Einfallswinkel von  $0,4^\circ$  ein Fremdphasenanteil von  $0,07\%_{\text{vol}}$  einer  $2 \mu\text{m}$ -Dicken Probe zweifelsfrei identifiziert werden, wenn sich die Fremdphase an der Oberfläche befindet. Vergleicht man die Sensitivität von Messungen in Fluoreszenzdetektion mit der von Transmissionsmessungen, so zeigt

sich, dass bei Einfallswinkeln größer als ca.  $25^\circ$  die Sensitivität von Transmissionsmessungen überwiegt. Messungen bei Winkeln größer als  $25^\circ$  sind daher lediglich sinnvoll, um für eine Tiefenprofilierung die Informationstiefe zu verändern, jedoch nicht, um weitere von der Oberfläche verborgene Fremdphasensegregationen zu identifizieren.

### Flächendetektor

Soll anstatt eines punktförmigen Detektors ein großflächiger Detektor berücksichtigt werden, muss die einfache *Lambert-Beer'sche* Reabsorption der Fluoreszenzstrahlung in Gleichung 4.6 durch ein Raumwinkelintegral über den Detektorraumwinkel  $\Omega$  ersetzt werden. Dabei wird ein kreisförmiger Flächendetektor mit Fläche  $A$  angenommen, dessen Mittelpunkt sich in Richtung des Detektorwinkels  $\gamma$  in einem Abstand  $r$  von der Probenoberfläche befindet. Eine schematische Darstellung der Raumwinkelintegration ist in Abb. 4.4 gezeigt. Für die Fluoreszenzintensität am Detektor gilt somit:

$$I_F(d, E) = \int_0^d dF(x, E) \int_{\Omega} e^{-\mu_F \frac{x}{\sin \chi(\Omega)}} d\Omega, \quad (4.13)$$

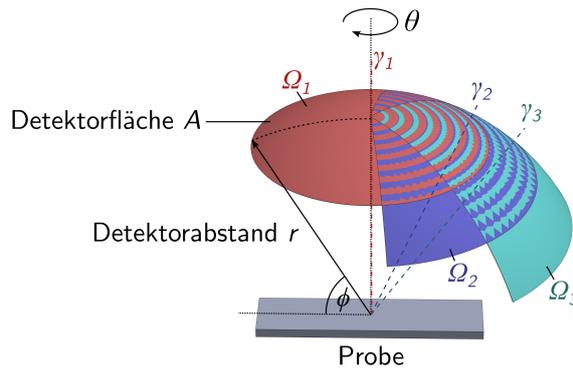
wobei der Winkel  $\chi$  den Winkel zwischen dem Austrittsweg der Fluoreszenzstrahlung und der Probenoberfläche darstellt. Für eine numerische Implementierung werden Kugelkoordinaten  $(r, \phi, \theta)$  verwendet, um das Integral in angemessener Rechenzeit berechnen zu können. Es wird dabei angenommen, dass der Austrittswinkel  $\chi$  der Strahlung in Richtung des Raumwinkelements  $d\Omega$  isotrop im Rotationswinkel  $\theta$  um die Achse der Oberflächennormalen ist, vgl. Abb. 4.4. Bei der Integration wird des Weiteren vereinfachend angenommen, dass die Integrationen über  $\phi$  und  $\theta$  unabhängig von einander ausgeführt werden können, was streng genommen nur für einen Detektorwinkel von  $90^\circ$  exakt ist. Für Detektorwinkel kleiner als  $90^\circ$  wird durch diese Annahme die kreisförmige Fläche des Detektors verzerrt dargestellt. Ein Vergleich der Integrations-Raumwinkel für verschiedene Detektorwinkel ist in Abb. 4.4 gezeigt. Damit folgt aus Gleichung 4.13:

$$I_F(d, E) = \frac{1}{r^2} \int_0^d dF(x, E) \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta \int_{\phi_1}^{\phi_2} \cos \phi d\phi \cdot e^{-\mu_F \frac{x}{\sin \phi}} \quad (4.14)$$

$$\text{mit } \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta = \Delta\theta = \frac{A}{\sin \phi_2 - \sin \phi_1}. \quad (4.15)$$

Bei einem Detektorwinkel von  $90^\circ$  wird  $\theta$  über den gesamten Bereich von  $-\pi$  bis  $\pi$  integriert, um eine kreisrunde Detektorfläche zu repräsentieren. Um für Detektorwinkel kleiner als  $90^\circ$  dennoch eine identische Detektorfläche zu berücksichtigen, wird der  $\theta$  Bereich nach Gleichung 4.15 entsprechend angepasst, vgl. Abb. 4.4.

Unter der berücksichtigten Geometrie wird weiterhin implizit angenommen, dass die Quelle der Fluoreszenzstrahlung und somit die projizierte Fläche des Primärstrahls auf der Probe punktförmig ist. Diese Näherung kann angewendet werden, wenn die Ausdehnung der projizierten Strahlfläche deutlich kleiner ist als



**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung des ausgeführten Raumwinkelintegrals über  $\Omega$  (Gleichungen 4.13 und 4.14) bei Berücksichtigung eines großflächigen Fluoreszenzdetektors in Richtung verschiedener Winkel von der Probenoberfläche  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  und  $\gamma_3$ .

die Detektorfläche oder der Abstand zwischen Probe und Detektor groß genug ist, um beide Flächen als punktförmig anzunehmen. Bei einer typischen vertikalen Ausdehnung des Strahls von  $150 \mu\text{m}$  und einem Einfallswinkel von  $1^\circ$  beträgt die projizierte Länge des Strahls auf der Probe  $8,6 \text{ mm}$ . Ein großflächiger Fluoreszenzdetektor besitzt meist einen Durchmesser von  $50 - 60 \text{ mm}$ , sodass eine Punktquellennäherung angenommen werden kann.

### Multischichtmodell und numerische Implementierung

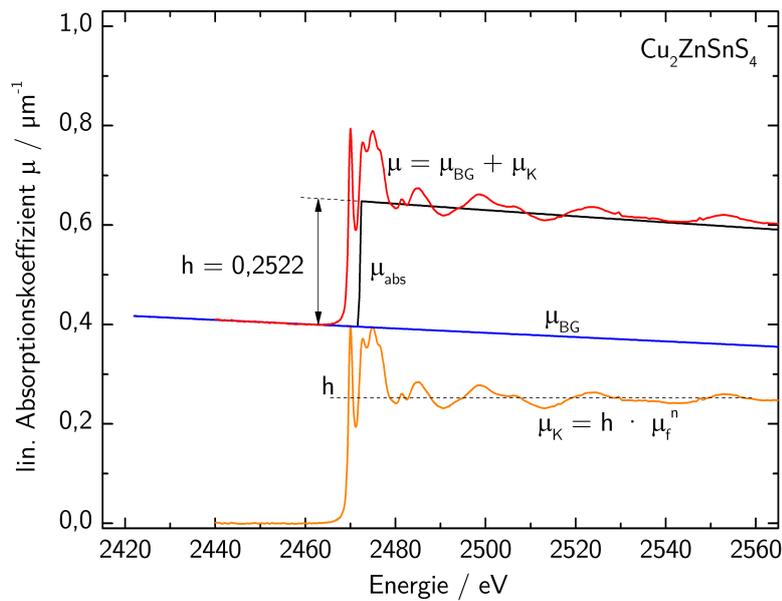
Um ein Tiefenprofil von Fremdphasensegregationen einer Dünnschichtprobe zu bestimmen, wird im Folgenden zunächst ein Modell entwickelt, um in Fluoreszenzdetektion gemessene Röntgenabsorptionsspektren für beliebige Geometrien und beliebige Schichtstapel simulieren zu können. Das zuvor mit Gleichung 4.8 erstellte Modell für homogene Proben wird zu Grunde gelegt und auf numerischer Basis zu einem Multischichtmodell erweitert. Die gemessene Dünnschicht-Probe wird dazu als ein Schichtstapel von lateral homogenen Materialien angenommen, die jeweils durch ihre linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu_K(E)$ ,  $\mu_{BG}(E)$  und  $\mu_F$  charakterisiert sind. Es kann sich dabei auch um eine homogene Mischung von Materialien innerhalb einer Schicht handeln, sodass die linearen Absorptionskoeffizienten der Schicht aus einer Linearkombination der Absorptionskoeffizienten der Einzelphasen bestehen. Zur numerischen Berechnung von Gleichung 4.7 eines solchen Schichtstapels werden alle materialspezifischen Größen in Abhängigkeit der Tiefe  $x$  von der Oberfläche betrachtet ( $\mu = \mu(x, E)$ ). Dieser tiefenabhängige Absorptionskoeffizient ist für ein Schichtmodell homogener Schichten eine Stufenfunktion aus den Absorptionskoeffizienten der jeweiligen Schicht.

Das Integral aus Gleichung 4.7 wird anschließend für jede Energie der einfallenden Strahlung über die gesamte Dicke des Schichtstapels numerisch ausgeführt. Zur Berücksichtigung eines großflächigen Detektors wird zusätzlich jeweils das Integral aus Gleichung 4.14 in jedem Schritt numerisch berechnet. Um die Rechenzeit möglichst kurz zu halten, wird eine Integration über die Detektorfläche (Winkel  $\phi$ ) in 100 Schritten ausgeführt, während die Integration über die Probentiefe  $d$  1000 äquidistante Schritte aufweist. Mit Hilfe des so erstellten Modells kön-

nen nun Fluoreszenzspektren beliebig zusammengesetzter Proben unter beliebigen Geometrien, basierend auf absoluten linearen Absorptionskoeffizienten, numerisch simuliert werden. Eine Implementierung dieser Prozedur wurde mit Hilfe der Programmiersprache *C#* in *Microsoft Visual Studio* durchgeführt. Eine komfortable Benutzeroberfläche zur Erstellung des Schichtstapels und Simulation der Spektren unter verschiedenen Geometrien wurde ebenfalls implementiert.

### Erstellung absoluter linearer Absorptionskoeffizienten

Um nun Fluoreszenz-Absorptionsspektren von CZTS-Dünnschichten mit Fremdphasensegregationen simulieren zu können, werden noch die absoluten Absorptionskoeffizienten der einzelnen Materialien als Eingangswerte benötigt. Die strukturlosen linearen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{BG}(E)$  und  $\mu_F$  können direkt aus tabellierten Röntgenabsorptionsquerschnitten berechnet werden. Häufig sind jedoch nur gesamte Absorptionskoeffizienten ( $\mu = \mu_{BG} + \mu_K$ ) zugänglich und müssen daher für die Berechnung in die einzelnen Komponenten  $\mu_{BG}$  und  $\mu_K$  aufgespalten werden [190]. Hierzu wird vor der Absorptionskante  $\mu_{BG} = \mu$  angenommen und die Unstetigkeit der Absorptionskante mit  $\mu_K$  beschrieben. Oberhalb der Absorptionskante wird  $\mu_{BG}$  als lineare Extrapolation des Absorptionskoeffizienten vor der Kante beschrieben. Im simulierten engen Energiebereich von  $\pm 50$  eV um die Absorptionskante genügt eine lineare Beschreibung und es kann auf die sonst häufig verwendete *Victoreen*-Funktion verzichtet werden [81]. Als Absorptionskoeffizient wird  $\mu_F = \mu(E_{K_\alpha})$  für die das Fluoreszenzspektrum dominierende Schwefel  $K_\alpha$ -Linie angenommen. Auch der so extrahierte lineare K-Schalen-Absorptionskoeffizient besitzt bis auf die Kante selbst noch keine Struktur, da er direkt aus der elementaren Materialzusammensetzung und tabellierten Röntgenabsorptionsquerschnitten der Elemente stammt [190]. Um ihn mit einer Feinstruktur des entsprechenden Materials zu versehen, werden Transmissionsmessungen an der Schwefel K-Kante von einphasigen Referenzproben herangezogen. Die Röntgenabsorptionsspektren von CZTS, Zinksulfid, Kupfersulfid, Zinnsulfid, Zinndisulfid und Kupferzinnsulfid wurden wie in Kapitel 2 beschrieben in Transmission gemessen und auf den Kantenhub normiert. So entsteht eine stufenartige Funktion  $\mu_f^n(E)$  zwischen 0 und 1 mit entsprechender Nahkantenfeinstruktur. Um einen absoluten K-Schalen-Absorptionskoeffizienten zu erzeugen, wird nun  $\mu_f^n$  mit dem absoluten Kantenhub  $h$  der strukturlosen Funktion  $\mu_{abs}$  multipliziert. An dieser Stelle wird wiederum auf die Berücksichtigung des *Victoreen*-artigen Abfalls in  $\mu_K$  aufgrund des kleinen betrachteten Energiebereichs verzichtet. Die gesamte Vorgehensweise zur Erstellung von absoluten, feinstrukturbehafteten, linearen Absorptionskoeffizienten ist in Abb. 4.5 exemplarisch für CZTS dargestellt.



**Abbildung 4.5:** Veranschaulichung der Erstellung des absoluten linearen Absorptionskoeffizienten eines einphasigen Referenzmaterials aus Kombination einer gemessenen und normierten Nahkantenfeinstruktur (XANES) und des tabellierten, feinstrukturlosen Absorptionskoeffizienten  $\mu_{abs}$  [190].

### Nicht berücksichtigte Effekte / Grenzen des Modells

Auch wenn das oben entwickelte Modell zur Simulation von in Fluoreszenz gemessenen Röntgenabsorptionsspektren bereits die wichtigsten Effekte berücksichtigt und verglichen mit vielen Korrekturverfahren der Literatur somit relativ universell einsetzbar ist, gibt es Effekte, die aufgrund ihrer Komplexität oder eines begrenzten Wissens über die zu untersuchende Probe nicht berücksichtigt wurden. So werden zur Berechnung der Selbstabsorption sowie nicht-linearer Deformationseffekte hier grundsätzlich ideal glatte Schichten mit horizontalen Grenzflächen angenommen. Diese Annahme ist bei den meisten der zu untersuchenden Proben nicht unbedingt gegeben und bedarf daher einer näheren Betrachtung. Mit Hilfe einer entsprechenden Anpassung des Multischichtmodells können dennoch Oberflächenrauheit und Rauheiten der Grenzfläche verschiedener Materialien berücksichtigt werden: Durch die Verwendung eines 2-dimensionalen Modells werden laterale Inhomogenitäten als homogene Mischung von Materialien in einer bestimmten Tiefe berücksichtigt. Oberflächenrauheiten bzw. Grenzflächenrauheiten können analog als laterale Inhomogenität mit definierter Tiefe beschrieben werden. So kann beispielsweise eine pyramidenförmige Oberfläche als homogene Mischung von Material und Vakuum mit einem in Tiefe linearen Mischungsgradienten von 100 % Vakuum an der Oberfläche bis 100 % Material am Fuße der Pyramiden berücksichtigt werden. Somit sind Rauheitseffekte nicht explizit im Modell berücksichtigt, können jedoch über eine entsprechende Anpassung des Schichtstapels beschrieben werden.

Bei sehr glatten Proben und gleichzeitig flachen oder streifenden Einfallswinkeln kommt es zur Totalreflexion des einfallenden Röntgenstrahls an der Probenoberfläche, sodass ein Teil des einfallenden Röntgenstrahls nicht nach dem zu

Grunde gelegten *Lambert-Beer'schen* Gesetz (Gleichung 1.24) absorbiert wird. Der totalreflektierte Strahl enthält aufgrund der Evaneszenz des Wellenfeldes auch die Absorptionskante des Materials mit entsprechender Feinstruktur. Daher können sehr oberflächennahe Strukturen auch mit Hilfe der sog. *RefLEXAFS*-Methode in Totalreflexion untersucht werden [242]. Für die Detektion der Fluoreszenzstrahlung folgt daraus jedoch, dass bei signifikanter Intensität des totalreflektierten Strahls im Vergleich zur Intensität des Primärstrahls eine signifikante Abweichung vom Modell zu erwarten ist. Dieser Effekt ist jedoch bei typischen CZTS-Dünnschichtproben mit Oberflächenrauheiten von  $10 - 200 \text{ nm}$  sowie bei Einfallswinkeln größer als  $1^\circ$  kleiner als  $10^{-6}$  bzgl. der Primärintensität und ist daher zunächst vernachlässigbar [190].

Unter Verwendung des oben beschriebenen Modells können nun Röntgenabsorptionsmessungen in Fluoreszenzdetektion auf Basis vorhandener XANES-Spektren aus Transmissionsmessungen für beliebige Geometrien mit ausgedehntem Detektor unter Berücksichtigung von deformierenden Selbstabsorptionseffekten und Nichtlinearitäten simuliert werden. Insbesondere können beliebige Schichtstapel von verschiedenen Materialien und Mischungen aus Materialien berücksichtigt werden. Dies ermöglicht umgekehrt durch Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur in Fluoreszenzdetektion bei verschiedenen Einfallswinkeln einen Schichtstapel in einer Probe durch Vergleich von Messung und Simulation zu rekonstruieren.

### 4.3 Winkelaufgelöste Messungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur

Die Messungen der Röntgenabsorptionsnahkantenstruktur (XANES) der K-Kante von Schwefel in Fluoreszenzdetektion wurden an der *Beamline A1* des Speicherringes *DORIS III* bei *HASYLAB* durchgeführt. Diese beinhaltet einen Ablenk magneten, einen sog. *fixed exit*<sup>1</sup> Si(111)-Monochromator und verschiedene optische Elemente zur Fokussierung und Begrenzung des Strahls [189].

Um Energien der 3. Harmonischen des Monochromators während der Messung zu unterdrücken, wird ein *SiO<sub>2</sub>*-Planspiegel unter streifendem Einfall verwendet. Weiterhin wird der zweite Monochromatorkristall gegenüber dem ersten verkippt, um eine weitere Reduzierung des Anteils höherer Harmonischer zu erreichen und gleichzeitig das Auftreten von sog. Monochromator-*Glitches* innerhalb des gemessenen Energiebereichs zu vermeiden. Die Verkipfung wird mit Hilfe eines PID-Reglers auf eine Intensität von 8% der Intensität im Maximum der *Rocking*-Kurve<sup>2</sup> der beiden Kristalle ausgeregelt. Zu beachten ist, dass eine Verkipfung des 2.

<sup>1</sup>Eigenschaft eines Doppelkristallmonochromators, sodass die vertikale Strahlposition der monochromatischen Strahlung bei einem Energiescan um einen Winkelbereich des *Bragg*-Winkels  $\theta$  konstant bleibt. Dies wird erreicht, indem der zweite Kristall entlang seiner Oberflächennormalen entsprechend verschoben wird.

<sup>2</sup>Eine *Rocking*-Kurve ist der Verlauf der transmittierten Intensität eines Kristallpaares bei festem Winkel des ersten Kristalls und Variation des Winkels zwischen beiden Kristallen. Sie ergibt sich aus der Faltung der Darwin-Kurven der Einzelkristalle.

Kristalls auch eine signifikante Veränderung der Strahlage mit sich bringt. Würde also die Intensität der Regelgröße hinter einem Spalt-System gemessen, würde dies dazu führen, dass lediglich die Strahlage so eingeregelt würde, dass nur 8% des Spaltes ausgeleuchtet würden. Die so eingestellte Geometrie hätte somit nichts mit der Position der Kristalle in Bezug auf deren *Rocking*-Kurve zu tun. Stattdessen wird daher für die Ausregelung auf der *Rocking*-Kurve eine weitere Ionisationskammer ( $I_X$ ) als Regelgröße verwendet, die vor dem Spaltsystem positioniert ist und eine weite Apertur aufweist.

Die eigentliche Messung der Primärstrahlintensität für die Normierung des Fluoreszenzsignals wird mit einer Ionisationskammer ( $I_0$ ) unmittelbar vor der Probe durchgeführt. Um für Messungen bei streifendem Einfall eine möglichst geringe Strahlhöhe in horizontaler Richtung zu erreichen, wird der Primärstrahl mit Hilfe eines Ni-beschichteten Toroidspiegels fokussiert, dessen Fokuspunkt unmittelbar vor der Probe liegt.

Aufgrund der hohen parasitären Absorption von Röntgenstrahlung mit Energie der S K-Kante (2482 eV) in Luft muss die gesamte Strecke vom Ablenkmagneten bis zur Probe und dem Fluoreszenzdetektor evakuiert sein. Hierzu wurde eine proben- und detektorumgebende Vakuumkammer konstruiert, die ein Goniometer beinhaltet, welches eine vollständige Justage<sup>3</sup> der Probe im Primärstrahl ermöglicht. In der Umgebung der Probe sind zwei großflächige Halbleiterdetektoren (Passivated Implanted Planar Silicon - PIPS) positioniert, um einerseits die Primärintensität hinter der Probe während der Justage und andererseits die Intensität der Fluoreszenzstrahlung der Probe zu messen. Die auf die Detektoren auftreffende Röntgenstrahlung erzeugt freie Ladungsträger (Elektron-Loch-Paare), die einen zur Intensität proportionalen Strom am Ausgang des Detektors hervorrufen. Sowohl der Strom der Halbleiterdetektoren, als auch der Strom der Ionisationskammern wird mit Hilfe von *Keithley 428* Strom-Spannungskonvertern in eine Spannung konvertiert, die durch einen ADC in Abhängigkeit des eingestellten Monochromatorwinkels aufgenommen werden kann.

Zu beachten ist hierbei, dass die PIPS-Detektoren keinerlei Energieauflösung aufweisen, da lediglich ein kontinuierlicher Strom gemessen wird. Dies hat einerseits den Vorteil, dass relativ großflächige Detektoren verwendet werden können, um ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Andererseits ist jedoch die gemessene Fluoreszenzstrahlung nicht auf nur eine Emissionslinie festlegbar, sondern enthält das gesamte Fluoreszenzspektrum. Man spricht daher von (engl.) einer *Total-Yield*-Messung. Es besteht die Möglichkeit mit Hilfe eines Absorbers, beispielsweise einer dünnen Polyimidfolie zwischen Probe und Detektor, die niederenergetischen Fluoreszenzlinien abzuschwächen. Dies führt jedoch auch zu einer Verringerung des zu messenden Signals. Bei der Energie der S K-Kante führen allein die Fenster von Ionisationskammern schon zu einer solch geringen Primärintensität, dass in diesem Falle keine Absorber zur Energieselektierung der Fluoreszenzstrahlung angewendet werden konnten.

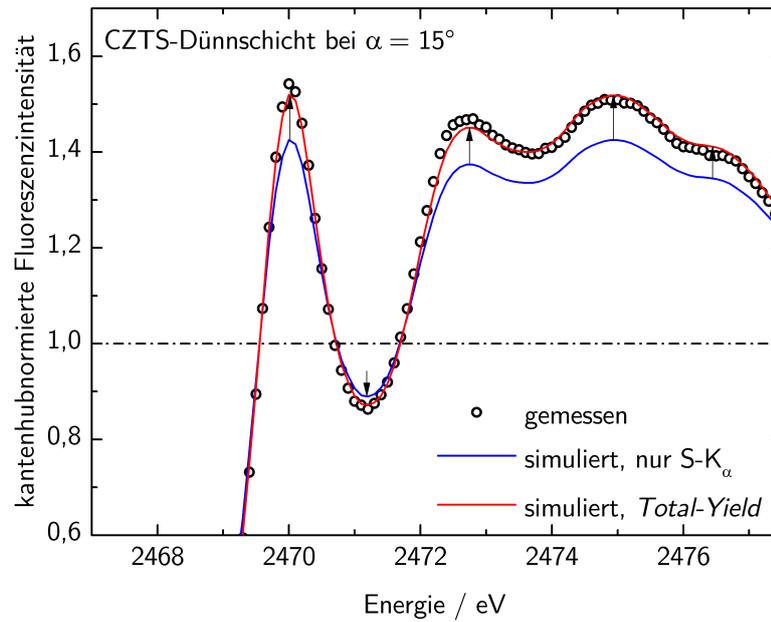
<sup>3</sup>Eine nach dem Autor dieser Arbeit benannte Form des nahezu *exakten*, peniblen und ggf. *exzessiven* Ausrichtens einer Beamline oder anderer Messaufbauten.

Mit Hilfe des oben beschriebenen Aufbaus können unter Berücksichtigung der vertikalen Strahlausdehnung und der lateralen Probengröße Einfallswinkel zwischen  $0,4^\circ$  und  $15^\circ$  realisiert werden. Gleichzeitig ist durch die Detektoraufhängung ein konstanter Detektorwinkel von  $90^\circ$  festgelegt. Die Probenoberfläche ist bei einem Einfallswinkel von  $0^\circ$  parallel zur Speicherringebene ausgerichtet. Um Messungen bei Einfallswinkeln größer als  $15^\circ$  zu realisieren, wird ein geringfügig anderer Aufbau verwendet, in dem die Probe beliebig um eine vertikale Achse rotiert werden kann. Dabei ist die Probenoberfläche senkrecht zur Speicherringebene ausgerichtet und zwischen Primärstrahl und Detektor wird ein konstanter Winkel von  $45^\circ$  eingestellt.

## 4.4 Modellanpassung zur Simulation von Total-Yield-Spektren

Das in Abschnitt 4.2 beschriebene Modell zur Simulation von in Fluoreszenz gemessenen Röntgenabsorptionsspektren berücksichtigt lediglich einen konstanten Absorptionskoeffizienten für die aus dem Material austretende Fluoreszenzstrahlung. Daher setzt das Modell die Selektion einer definierten Energie aus dem Fluoreszenzspektrum, wie beispielsweise die der dominierenden Schwefel  $K_\alpha$ -Emissionslinie, voraus. Da in diesem Fall jedoch, wie oben beschrieben, aufgrund der niedrigen Einfallintensität ein großflächiger Fluoreszenzdetektor eingesetzt wird, der außer seiner intrinsischen Quanteneffizienz keine Energiediskriminierung zulässt, sind in den gemessenen Absorptionsspektren die beiden in Abschnitt 4.1 beschriebenen Deformationseffekte der Amplitudenverzerrung der Feinstruktur unterschiedlich ausgeprägt, verglichen mit der Messung einer definierten Fluoreszenzenergie. Die höchste Energie des Fluoreszenzspektrums ist durch die dominierende Schwefel  $K_\alpha$ -Emissionslinie bei  $2407\text{ eV}$  gegeben, während die L-Linien der Kationen Kupfer und Zink etwa  $1\text{ keV}$  aufweisen. Weitere noch niedriger liegende Emissionslinien sowie Photonen, die durch inelastische Streuprozesse generiert werden, tragen ebenfalls zum gemessenen Signal bei. Da für niedrigere Energien der Absorptionskoeffizient höher ist als der für die Schwefel  $K_\alpha$ -Emissionslinie, ist der oben beschriebene Effekt der *Selbstabsorption* der Fluoreszenzstrahlung stärker ausgeprägt und führt daher zu einer geringeren Amplitudenreduktion im gemessenen Absorptionsspektrum als bei ausschließlicher Messung der Schwefel  $K_\alpha$ -Emissionslinie. Wie in Abb. 4.6 für ein bei einem Einfallswinkel von  $15^\circ$  gemessenes Spektrum einer CZTS-Dünnschicht dargestellt, kann das in Abschnitt 4.2 entwickelte Modell unter ausschließlicher Berücksichtigung der Schwefel  $K_\alpha$ -Emissionslinie die gemessenen Daten nicht zufriedenstellend beschreiben. Es ist daher eine Modellanpassung unter Berücksichtigung der niederenergetischen Fluoreszenzlinien notwendig.

Aufgrund der Komplexität der Intensitätsverteilung im Fluoreszenzspektrum durch inelastische Prozesse und Sekundäranregungen wird an dieser Stelle auf eine quantitativ korrekte Beschreibung der Intensitätsverhältnisse verzichtet und vereinfachend angenommen, dass das Fluoreszenzspektrum neben der Schwefel  $K_\alpha$ -Emissionslinie einen *Niedrig-Energie-Anteil* aufweist, der mit einem effektiven *Niedrig-Energie-Absorptionskoeffizienten* im Material zu Reabsorption führen kann. Somit erfolgt die Beschreibung einer *Total-Yield*-Messung vereinfachend mit

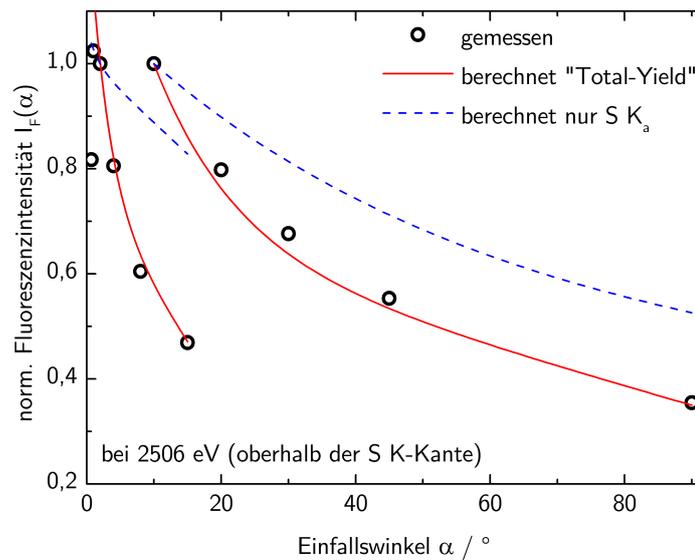


**Abbildung 4.6:** Ausschnitt der Nahkantenfeinstruktur der Schwefel K-Kante von CZTS eines in Fluoreszenz gemessenen und kantenhubnormierten Röntgenabsorptionsspektrums im Vergleich mit simulierten Spektren unter Berücksichtigung von unterschiedlichen Anteilen des Fluoreszenzspektrums. Die Berücksichtigung von niedrigen Energien im Fluoreszenzspektrum führt zu einer erhöhten *Selbstabsorption* und somit zu einer Vergrößerung der Oszillationsamplituden, vgl. Abschnitt 4.1.

Hilfe zweier weiterer materialspezifischer Konstanten: 1. des sog. *Niedrig-Energie-Koeffizienten*  $k_L$ , der die generierte Intensität niedrig-energetischer Fluoreszenzlinien in Einheiten der Intensität der  $K_\alpha$ -Emissionslinie angibt und 2. einem effektiven *Niedrig-Energie-Absorptionskoeffizienten*  $\mu_L$ , der die Reabsorption niedrig-energetischer Fluoreszenzlinien im Material beschreibt. Somit wird aus Gleichung 4.6:

$$I_F(d, E) = \int_0^d dF(x, E) \left( e^{-\mu_F \frac{x}{\sin \gamma}} + k_L e^{-\mu_L \frac{x}{\sin \gamma}} \right). \quad (4.16)$$

Entsprechend dieser analytischen Beschreibung wird die Berücksichtigung niedrigenergetischer Anteile im Fluoreszenzspektrum auch in das oben beschriebene numerische Modell implementiert. Der Effekt der veränderten Selbstabsorption durch einen signifikanten Anteil niedrig-energetischer Fluoreszenzstrahlung einer *Total-Yield*-Messung wirkt sich nicht nur auf die Deformation der Absorptionsfeinstruktur aus, sondern auch auf den Verlauf der Absolutintensität der Fluoreszenzstrahlung bei verschiedenen Einfallswinkeln und konstanter Energie oberhalb der Schwefel K-Absorptionskante. Somit kann der Verlauf der Absolutintensität nach Subtraktion des Vorkantenuntergrundes zur Bestimmung der materialspezifischen Koeffizienten  $k_L$  und  $\mu_L$  herangezogen werden. In Abb. 4.7 ist der gemessene relative Intensitätsverlauf einer CZTS-Dünnschichtprobe für beide verwendeten Winkelbereiche ( $0,4^\circ - 15^\circ$  und  $10^\circ - 90^\circ$ ) dargestellt. Zum Vergleich ist der anhand von Gleichung 4.7 berechnete Verlauf unter Berücksichtigung lediglich der Schwefel  $K_\alpha$ -Emissionslinie zusätzlich aufgetragen. Die absoluten Intensitätsverläufe sind alle auf die Intensität bei einem definierten Einfallswinkel normiert, sodass lediglich



**Abbildung 4.7:** Normierter Intensitätsverlauf der gemessenen Fluoreszenzstrahlung oberhalb der Schwefel K-Absorptionskante von CZTS bei unterschiedlichen Einfallswinkeln (Aufbau 1:  $0,4^\circ - 15^\circ$ , Aufbau 2:  $10^\circ - 90^\circ$ ) im Vergleich zum simulierten mit Hilfe des in Abschnitt 4.2 beschriebenen Modells. Aus einer Anpassung werden der Niedrig-Energie-Koeffizient  $k_L$  sowie der dazugehörige Absorptionskoeffizient  $\mu_L$  bestimmt.

die relative Veränderung der Intensität berücksichtigt wird. Aufgrund der erhöhten Selbstabsorption des in *Total-Yield* gemessenen Verlaufs gegenüber der ausschließlichen Berücksichtigung der Schwefel  $K_\alpha$ -Emissionslinie ergibt sich ein signifikant steilerer Abfall der Intensität zu größeren Einfallswinkeln. Weiterhin ist festzustellen, dass der Intensitätsverlauf bei Winkeln kleiner als etwa  $1^\circ$  nicht mehr durch einen exponentiellen Abfall zu beschreiben ist. Dies kann auf einen signifikanten Anteil an Totalreflexion oder auch auf Oberflächenrauheit zurückgeführt werden und ist bei der Auswertung von Spektren zu beachten.

Durch Anpassung des Intensitätsverlaufs mittels Gleichung 4.16 an die gemessenen Daten unterschiedlicher Materialien können die beiden Koeffizienten  $k_L$  und  $\mu_L$  bestimmt werden. Der berechnete Intensitätsverlauf ist für CZTS unter Berücksichtigung des niederenergetischen Anteils im Fluoreszenzspektrum exemplarisch in Abb. 4.7 dargestellt und kann den gemessenen Intensitätsverlauf zufriedenstellend für beide Winkelbereiche beschreiben. In Abb. 4.6 ist ein anhand der bestimmten Konstanten simuliertes Absorptionsspektrum dargestellt. Auch die Amplitudendeformation der Feinstruktur kann unter Berücksichtigung des niederenergetischen Anteils im Fluoreszenzspektrum korrekt beschrieben werden. Während für komplexere Materialien wie CZTS und CTS der Absorptionskoeffizient niedriger Energien des Fluoreszenzspektrums mit Hilfe von Anpassungen an den gemessenen Intensitätsverlauf für verschiedene Einfallswinkel bestimmt wird, wird für die binären Verbindungen CuS und ZnS der Absorptionskoeffizient gleich dem bei einer Energie der entsprechenden L-Fluoreszenzlinie des Kations gesetzt [190].

Zu beachten ist, dass umgekehrt in der Literatur häufig in *Total-Yield* gemessene Absorptionsspektren mit Hilfe von Korrekturverfahren, die lediglich die dominierende Fluoreszenzlinie berücksichtigen, korrigiert werden [236, 238]. Da jedoch

schon bei der Messung eine geringere Amplitudenreduktion vorhanden war, werden durch eine derartige Korrektur die Amplituden der Feinstruktur insbesondere im unmittelbaren Kantenbereich häufig extrem überschätzt. Derartige Artefakte werden im Vergleich mit Transmissionsmessungen fälschlicherweise häufig Ursachen bei der Transmissionsmessung zugeordnet [238]. Gerade bei der Verwendung derart korrigierter Daten zur Bestimmung von Zusammensetzungen unterschiedlicher Spezies mit Hilfe von Linearkombinationen von Referenzspektren können leicht signifikante Falschaussagen gemacht werden.

Im Vergleich mit in Transmission gemessenen Spektren können dennoch zusätzlich geringfügig unterschiedliche Amplituden der Feinstrukturoszillationen beobachtet werden, die zum Beispiel von einer nicht homogen kompakten Probe für die Messung in Transmission herrühren können. Dichteschwankungen in Pulverproben für Transmissionsmessungen führen beispielsweise ebenfalls zu einer Reduktion der Oszillationsamplituden. Des Weiteren stellt das oben beschriebene Modell zur Berücksichtigung eines niederenergetischen Anteils im Fluoreszenzspektrum lediglich eine vereinfachte Beschreibung dar und gibt somit ebenfalls Anlass für geringfügige Unterschiede im Vergleich von in Fluoreszenz und in Transmission gemessenen Röntgenabsorptionsspektren. Um diese Unsicherheiten für eine Tiefenprofilanalyse von Fremdphasen in unbekanntem Proben weitestgehend auszugleichen, werden die in Abschnitt 4.2 mittels Transmissionsmessungen an Pulverreferenzen gewonnenen Modellparameter zur Simulation von in *Total-Yield* gemessenen weitestgehend einphasigen Referenzdünnschichten verwendet und ggf. leicht in der Oszillationsamplitude angepasst, um die gemessenen Spektren bei verschiedenen Winkeln gleichmäßig gut zu beschreiben. Aus den gewonnenen Parametern zusammen mit tabellierten Absorptionskoeffizienten und der Nahkantenfeinstruktur wird für jedes Referenzmaterial ein Datensatz erzeugt, der es ermöglicht gemessene Spektren phasenreiner Dünnschichten des entsprechenden Materials für beliebige Geometrien zu simulieren. Die so entstandenen und später für die Tiefenprofilanalyse verwendeten Parameter sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

### 4.5 Fremdphasenprofilanalyse von CZTS-Dünnschichten

Unter Berücksichtigung der Informationstiefe (Abb. 4.3) lassen sich durch Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur von CZTS-Dünnschichten in Fluoreszenzdetektion bei unterschiedlichen Einfallswinkeln Aussagen über die Tiefenposition von Fremdphasensegregationen machen. Mit Hilfe des in Abschnitt 4.2 erstellten numerischen Modells zur Simulation von Röntgenabsorptionsspektren für beliebige Geometrien kann nun – durch eine selbstkonsistente Anpassung der Modelldaten an einen kompletten Datensatz von Röntgenabsorptionsspektren unter Variation des Einfallswinkels – ein vollständiges Tiefenprofil von Fremdphasen innerhalb einer Dünnschicht erstellt werden. Im Folgenden sollen Tiefenprofile verschieden hergestellter CZTS-Dünnschichten untersucht werden, um Rückschlüsse über das Auftreten von Fremdphasensegregationen und deren Wirkung in Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften der Dünnschicht bei Anwendung in einem Bauelement ziehen zu können.

Material	Dichte $\frac{g}{cm^3}$	$\mu_F^1$ $\mu m^{-1}$	$k_L$	$\mu_L$ $\mu m^{-1}$
$Cu_2ZnSnS_4$	4,57 <sup>[243]</sup>	0,473	3,5 <sup>+</sup>	8 <sup>+</sup>
$ZnS$	4,05 <sup>[150]</sup>	0,491	2,2 <sup>+</sup>	1,02 <sup>*</sup>
$CuS$	4,68 <sup>[150]</sup>	0,494	2,2 <sup>+</sup>	1,02 <sup>*</sup>
$Cu_2SnS_3$	4,71 <sup>[163]</sup>	0,522	1,8 <sup>+</sup>	4 <sup>+</sup>
$SnS$	5,22 <sup>[244]</sup>	0,521	k. A.	k. A.
$SnS_2$	4,5 <sup>[245]</sup>	0,391	k. A.	k. A.

<sup>1</sup> Berechnet aus [190] mit entsprechender Dichte.

**Tabelle 4.1:** Zusammenfassung der Materialparameter, die zusammen mit gemessenen Nahkantenfeinstrukturen zur Simulation von in Fluoreszenz gemessenen Röntgenabsorptionsspektren bei beliebigen Geometrien verwendet werden können. Die mit <sup>+</sup> gekennzeichneten Parameter sind mittels Anpassung des gemessenen Intensitätsverlaufs bei verschiedenen Einfallswinkeln bestimmt, vgl. Abb. 4.7 (\* ) Absorptionskoeffizient aus [190] für mittlere Kation L-Emissionslinie.

### Herstellung verschiedener CZTS-Dünnschichten

Die untersuchten CZTS-Dünnschichten I-III sind mittels einstufiger physikalischer Gasphasenabscheidung bei einer nominellen Substrattemperatur von  $550^\circ C$ , wie in Abschnitt 1.3.5 beschrieben, auf Molybdän-beschichteten Glassubstraten hergestellt. Der Totaldruck während des Abscheidungsprozesses, der durch den Partialdruck von Schwefel dominiert wird, befindet sich dabei um ca.  $2 \times 10^{-5} hPa$ . Wie in Kapitel 2 beschrieben, entspricht der Anteil an Fremdphasensegregationen in einer Dünnschicht der elementaren Zusammensetzung der Schicht. Für ein Cu/Sn-Verhältnis  $> 2$  ergeben sich demnach Kupfersulfidsegregationen, während für Zn/Sn-Verhältnisse  $> 1$  entsprechend Segregationen von Zinksulfid zu erwarten sind. Um gezielt die Entstehung von Fremdphasensegregationen untersuchen zu können, werden durch eine entsprechende Wahl der elementaren Zusammensetzung gezielt Kupfersulfid- und Zinksulfidsegregationen provoziert. Hierzu werden bei konstanter Zinn-Verdampfungsrate die Raten von Kupfer und Zinksulfid variiert.

Um zusätzlich den prinzipiellen Einfluss der Prozessführung, d.h. einstufige physikalische Gasphasenabscheidung bei hoher Temperatur, untersuchen zu können, wird die Fremdphasenprofilanalyse weiterhin auch an einer Dünnschicht (IV) durchgeführt, die in einem zweistufigen Prozess hergestellt wurde.<sup>4</sup> In einem ersten Prozessschritt findet dabei die Deposition aller enthaltenen Elemente mittels eines reaktiven Sputterprozesses bei einer niedrigen Temperatur von  $180^\circ C$  statt. Anschließend wird die finale Kesterit-CZTS-Dünnschicht in einem speziellen Röhrenofen durch einen 3min-langen Hochtemperaturschritt (RTP)<sup>5</sup> bei einem ho-

<sup>4</sup>Diese Schicht wurde nicht selbst hergestellt, sondern in einer Kooperation von Tove Ericson der Uppsala Universität in Schweden freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

<sup>5</sup>RTP steht im Englischen für *Rapid Thermal Processing* und bedeutet eine thermische Behandlung mittels eines schnellen Prozessschrittes – i.d.R. für eine Dauer von wenigen Minuten – mit steilen Temperaturrampen.

Probe	Prozess	Dicke $\mu m$	$\frac{Cu}{Sn}$	$\frac{Zn}{Sn}$	ZnS vol. %	$Cu_{2-x}S$ vol. %
I	1-St. Ko-Verd.	1,49	$2,12 \pm 0,11$	$1,40 \pm 0,08$	10,5	2,1
II	1-St. Ko-Verd.	1,16	$2,12 \pm 0,11$	$1,58 \pm 0,09$	12,3	0,0
III	1-St. Ko-Verd.	1,20	$3,03 \pm 0,22$	$2,84 \pm 0,21$	28,5	7,9
IV	2-St. Dep. & RTP	2,04	$2,00 \pm 0,10$	$1,18 \pm 0,06$	3,1	0,5

**Tabelle 4.2:** Integrale Eigenschaften der zur Tiefenprofilierung hergestellten einstufig koverdampften (I-III) und zweistufig hergestellten (IV) CZTS-Dünnschichten. Die integrale elementare Zusammensetzung ist mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt, während durch Röntgenabsorptionsspektroskopie an der K-Kante von Schwefel die integrale Segregation von Fremdphasen gemessen wurde [33].

hen Argon-Hintergrunddruck von 300  $hPa$  erzeugt. Die Prozessbeschreibung der Precursorherstellung und des nachfolgenden Hochtemperaturprozesses wird von *Ericson et al.* bzw. *Scragg et al.* detailliert beschrieben [138, 246].

Die Elementzusammensetzung der so hergestellten Dünnschichten wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, bestimmt. Ebenfalls kann damit die Gesamtdicke der Schichten anhand der integralen Intensität der charakteristischen Emissionslinien abgeschätzt werden. Die integrale Phasenzusammensetzung wurde, wie in Kapitel 2 detailliert beschrieben, durch Röntgenabsorptionsspektroskopie an der K-Kante von Schwefel bestimmt. Alle wichtigen integralen Parameter der untersuchten Dünnschichten sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

### Winkelaufgelöste Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur

Zur Bestimmung des Tiefenprofils von Fremdphasensegregationen wird die Röntgenabsorptionsfeinstruktur der zu untersuchenden Dünnschichten an der K-Kante von Schwefel in Fluoreszenzdetektion bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessen, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben. Zur korrekten Justage der Probe in Bezug auf Strahlrichtung und Strahlposition werden mit Hilfe der Messung der transmittierten Intensität hinter der Probe iterativ der Probenwinkel und die Probenhöhe derart angepasst, dass die Probe bei Ausrichtung parallel zum Strahl in vertikaler Richtung die Hälfte des Strahls beschneidet. Der minimal gewählte Einfallswinkel einer Messung ist dabei derart gewählt, dass unter diesem Winkel der Strahl die Probenoberfläche gerade vollständig ausleuchtet. Dies wird erreicht, indem der Einfallswinkel von  $0^\circ$  ausgehend unter Beobachtung der gesamt gemessenen Fluoreszenzintensität bei konstanter Energie solange vergrößert wird, bis ein Maximum erreicht ist. Von diesem minimalen Winkel an werden Messungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur für verschiedene Einfallswinkel bis  $15^\circ$  durchgeführt. Zur Messung bei Einfallswinkeln zwischen  $15^\circ$  und  $90^\circ$  wird ein geringfügig anderer Aufbau, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, verwendet.

Da die Sensitivität bezüglich der Detektion von Fremdphasen stark von der Tiefe der auftretenden Segregation ist (vgl. Abb. 4.3), sind Segregationen an der Oberfläche leicht zu detektieren, auch wenn deren integraler Anteil lediglich sehr gering ist. Verborgene Segregationen, beispielsweise am Rückkontakt, können so-

mit nur detektiert werden, falls deren integraler Anteil hoch ist. Um dennoch geringfügige Grenzflächensegregationen auch am Rückkontakt detektieren zu können, wird die Absorberschicht einiger Proben mit Hilfe von Epoxid-Klebstoff von der Molybdänoberfläche abgelöst und von hinten gemessen, d.h. von der neu entstandenen Oberfläche aus. So kann durch eine Kombination von front- und rückseitigen Messungen später ein komplettes Tiefenprofil erstellt werden, welches die gleiche Sensitivität an der Vorder- und Rückseite aufweist.

Die bei verschiedenen Einfallswinkeln front- und rückseitig gemessenen und kantenhubnormierten Röntgenabsorptionsspektren sind exemplarisch für eine Probe in Abb. 4.8 dargestellt. Durch einen Vergleich der charakteristischen Merkmale der einzelnen Spektren mit den Referenzspektren (s. Abb. 2.2) lassen sich bereits jetzt Aussagen über die Tiefenverteilung der auftretenden Fremdphasen treffen [33]. Oberflächensensitive Spektren der Frontseite zeigen nahezu ausschließlich charakteristische Merkmale von Kupfersulfid. Zusätzlich lässt sich an der frontseitigen Oberfläche ein charakteristisches Merkmal erkennen, dass in Abb. 4.8 mit (\*) gekennzeichnet ist und der Existenz von Schwefel-Sauerstoff-Bindungen bzw. Sulfaten zugeordnet werden kann [196, 247–249]. Dieses Merkmal entspricht der ausgeprägten *Whiteline*<sup>6</sup> der aufgrund der Valenz verschobenen K-Kante von Schwefel in Sulfaten [33].

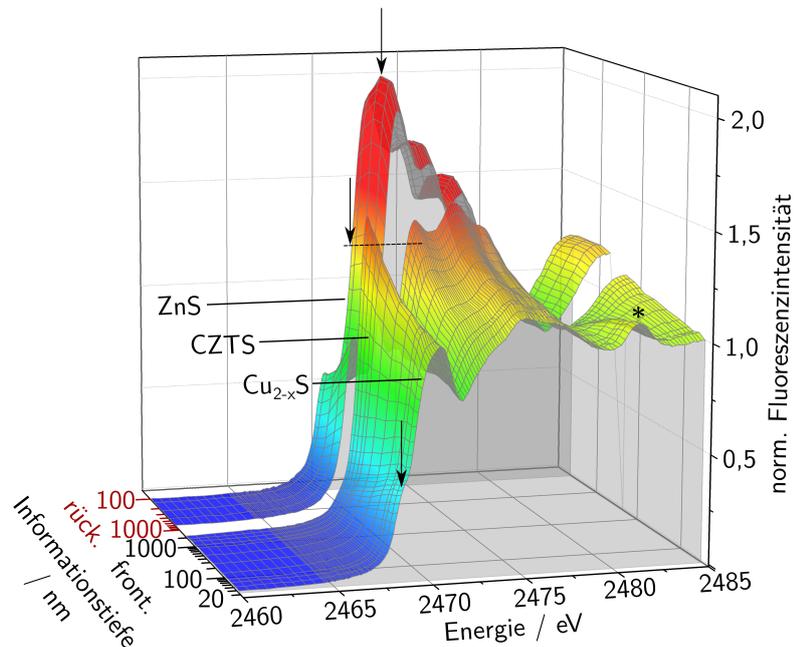
Spektren, die bei steilen Einfallswinkeln aufgenommen wurden und somit durch die Volumeneigenschaften der Schicht dominiert sind, zeigen CZTS als dominante Phase. Rückseitig aufgenommene Spektren hingegen zeigen charakteristische Merkmale von ZnS, wie die Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien und eine ausgeprägte, hohe kantennahe Absorption (*Whiteline*). Es kann daher schon jetzt gefolgert werden, dass in der untersuchten Probe die beiden vorhandenen Fremdphasen Kupfersulfid und Zinksulfid zur Segregation an Oberflächen oder Grenzflächen tendieren und weniger im Volumen des Materials zu finden sind.

### Quantitative Beschreibung mittels eines Multischichtmodells

Im Folgenden soll nun der gemessene Datensatz von Röntgenabsorptionsspektren für verschiedene Einfallswinkel (front- und rückseitig) mit Hilfe eines Multischichtmodells, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, angefitet werden, um die Segregationen von Fremdphasen quantitativ zu beschreiben. Aufgrund der obigen qualitativen Auswertung der Spektren bietet sich als Startbedingung ein Schichtstapel aus drei unterschiedlichen Schichten an. Hierbei wird zunächst angenommen, dass die mittlere Schicht aus reinem CZTS besteht, während die beiden Äußeren als beliebige Mischung aus CZTS mit den möglichen Fremdphasen Kupfersulfid, Zinksulfid, Zinnsulfid und CTS angenommen werden. Da die Messungen bei flachen Einfallswinkeln sehr sensitiv gegenüber der Oberflächenzusammensetzung sind, werden beide äußeren Schichten zunächst als dünn ( $\approx 10 \text{ nm}$ ) angenommen.

---

<sup>6</sup>Eine impulsartige, stark erhöhte Absorption in unmittelbarer Nähe der Absorptionskante wird auch als *Whiteline* bezeichnet. Der Name *Whiteline*, dt. *weiße Linie* lässt sich historisch auf die Verwendung von Röntgenfilmen als Detektoren zurückführen, bei der eine weiße Linie in Fluoreszenzdetektion als Folge einer stark erhöhten Absorption auftritt.



**Abbildung 4.8:** Frontseitig und rückseitig gemessene und kantenhubnormierte Röntgenabsorptionsspektren der K-Kante von Schwefel einer CZTS-Dünnschicht bei verschiedenen Einfallswinkeln und Detektion des gesamten Fluoreszenzspektrums (*Total-Yield*). Die verschiedenen Einfallswinkel von  $0,5^\circ$ – $90^\circ$  frontseitig und von  $0,5^\circ$ – $15^\circ$  rückseitig sind zur Darstellung in die entsprechenden Informationstiefen umgerechnet. Die Markierungen deuten auf typische Merkmale der jeweils dominierenden Phase hin.

Die in Abschnitt 4.2 beschriebene, in *C#* programmierte Software *ARXAS Data Evaluator* verfügt neben der Möglichkeit zur Simulation von in Fluoreszenz gemessenen Röntgenabsorptionsspektren anhand eines Multischichtmodells für verschiedene Geometrien zusätzlich über eine Implementierung des *Levenberg-Marquardt*-Algorithmus, mit dessen Hilfe eine Anpassung des Modells an einen Datensatz gemessener Spektren möglich ist [250]. Hierbei erfolgt eine Anpassung immer an einen vollständigen Datensatz von bei verschiedenen Einfallswinkeln gemessenen Spektren. Während der Anpassung können dabei sowohl Schichtdicken des Schichtstapels sowie alle Mischungskoeffizienten im Falle von Phasenmischungen innerhalb einer Schicht individuell optimiert werden.

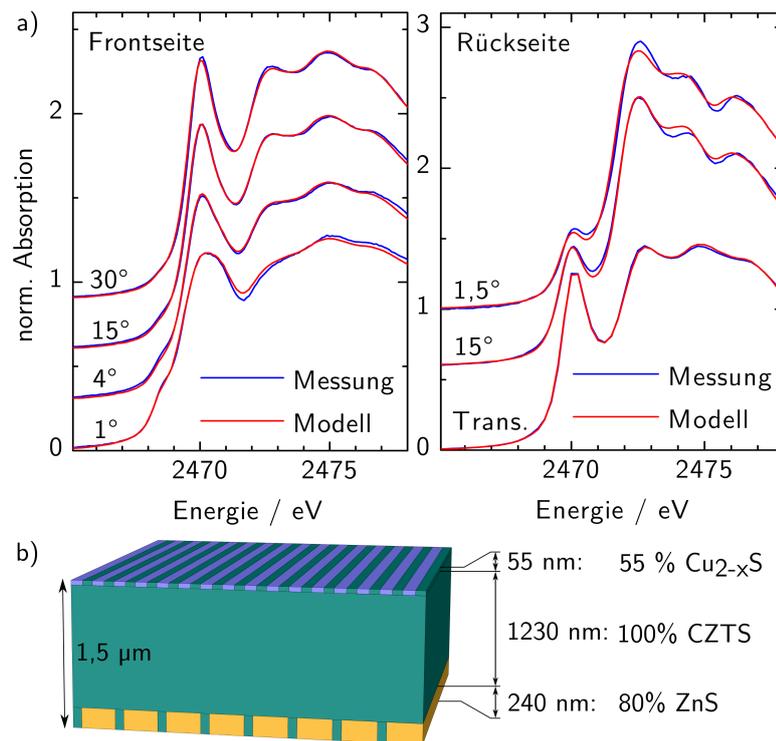
Aufgrund der Komplexität einer simultanen Optimierung aller Parameter werden zunächst lediglich die Spektren verwendet, die bei streifendem Einfall ( $0,5^\circ$ – $4^\circ$ ) gemessen wurden, um die Mischungskoeffizienten und insbesondere die vorhandenen Phasen an der Oberfläche zu bestimmen. Diese Prozedur erfolgt entsprechend auch für die rückseitig gemessenen Spektren. Die so bestimmte Oberflächenphasenzusammensetzung wird anschließend festgehalten, um mit Hilfe des gesamten Datensatzes frontseitiger und rückseitiger Messungen die Schichtdicken der individuellen Schichten zu optimieren. Wird dabei festgestellt, dass die mittleren quadratischen Abweichungen der berechneten Spektren von den gemessenen Spektren signifikante Tendenzen bzgl. der Informationstiefe aufweisen, deutet dies auf die Notwendigkeit hin, dass ggf. weitere verborgene Schichten in das Multischicht-

modell eingefügt werden müssen. Wenn alle Spektren gleichmäßig gut durch das Modell beschrieben werden, ist ein Einfügen weiterer Schichten nicht notwendig.

Für von der Oberfläche verborgene Fremdphasensegregationen kann es aufgrund der geringeren Sensitivität (vgl. Abb. 4.3) teilweise möglich sein, den gemessenen Datensatz mit zwei verschiedenen Modellen ähnlich gut beschreiben zu können. Beispielsweise ist es anhand des Fluoreszenzdatensatzes nicht unbedingt möglich, zwischen einer kompakten Fremdphasensegregation unterhalb der Oberflächenschicht und gleichmäßig verteilten Segregationen bis in die Probenmitte zu unterscheiden. Beide Modelle würden die Spektren ähnlich gut beschreiben, jedoch wäre der Gesamtgehalt an Fremdphasensegregationen in beiden Fällen unterschiedlich. An dieser Stelle wird nun die Information des integralen Fremdphasengehaltes aus Kapitel 2, wie in Tab. 4.2 dargestellt, verwendet, um eine Eindeutigkeit des Modells zu erzeugen. Aufgrund der signifikanten Unsicherheit des integralen Fremdphasengehaltes von etwa 3 Prozentpunkten wird nicht der exakte Wert als feste Randbedingung angenommen, sondern lediglich der Schichtstapel des Multischichtmodells derart vorgegeben, dass ein Fit der Mischungskoeffizienten und Schichtdicken an die gemessenen Daten innerhalb der Fehlergrenzen den integralen Fremdphasengehalt korrekt wiedergibt. Ähnlich wird die Information der Gesamtschichtdicke, die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt wurde und in Tab. 4.2 ebenfalls dargestellt ist, verwendet, um die Eindeutigkeit des Schichtmodells zu erzeugen bzw. zu kontrollieren. Insbesondere zur Bestimmung der Dicke der mittleren Schicht ist die Information des integralen Fremdphasengehaltes oder der Gesamtschichtdicke notwendig.

In Abb. 4.9a sind ausgewählte gemessene und kantenhubnormierte Spektren des Gesamtdatensatzes der Probe I zusammen mit den anhand des Multischichtmodells simulierten Spektren dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das gewählte 3-Schichtmodell alle Merkmale der gemessenen Spektren von Front- und Rückseite gut beschreiben kann. Insbesondere die Veränderung der charakteristischen Merkmale für verschiedene Einfallswinkel wird hervorragend beschrieben. Frontseitig lassen sich bei sehr kleinen Winkeln geringfügige Abweichungen feststellen, die beispielsweise auf Oberflächenrauheit oder auf Effekte der nicht berücksichtigten Totalreflexion zurückgeführt werden können. Im Fall der rückseitig gemessenen Spektren lassen sich auch für steilere Winkel geringfügige Abweichungen feststellen, dennoch ist es eher erstaunlich, dass ein solch simples 3-Schichtmodell alle gemessenen Spektren derart gut beschreiben kann.

Das aus dem Fit an den Gesamtdatensatz der Probe entstandene quantitative Schichtmodell ist in Abb. 4.9b dargestellt. Sowohl die Mischungskoeffizienten der Oberflächenschichten von Front- und Rückseite sowie deren Schichtdicken wurden durch den Fit bestimmt. Lediglich die Schichtdicke der mittleren CZTS-Schicht wurde so vorgegeben, dass die integral gemessene Gesamtschichtdicke aus Tab. 4.2 erreicht wird. Berechnet man anhand dieses Schichtmodells die integrale Phasenzusammensetzung, ergeben sich Fremdphasengehalte von 2,0 % Kupfersulfid und 12,8 % Zinksulfid, die innerhalb der Fehlergrenzen gut mit den integral gemessenen Werten von 2,1 % Kupfersulfid und 10,5 % Zinksulfid übereinstimmen, vgl. Tab. 4.2.



**Abbildung 4.9:** a) Ausgewählte front- und rückseitig in Fluoreszenzdetektion gemessene und kantenhubnormierte Röntgenabsorptionsspektren bei verschiedenen Einfallswinkeln der Probe I zusammen mit anhand eines Multischichtmodells auf Basis von Referenzspektren simulierten Spektren. Das in Transmission gemessene integrale Spektrum zusammen mit dem entsprechenden Fit ist ebenfalls abgebildet. b) Schichtstapel des Multischichtmodells mit quantitativ anhand eines Fits an den gesamten Datensatz bestimmten Mischungskoeffizienten und Schichtdicken.

Aufgrund der hohen Sensitivität der Methode gegenüber der Detektion von Fremdphasen bei flachen Einfallswinkeln ist die Bestimmung der Phasenzusammensetzung der frontseitigen und rückseitigen Oberfläche relativ präzise mit einem Fehler von lediglich etwa  $0,2\%_{vol.}$  des integralen Fremdphasengehaltes möglich, vgl. Abb. 4.3. Ein Vergleich mit der integralen Phasenzusammensetzung, die mittels einer Transmissionsmessung bestimmt wurde, zeigt, dass auch der mittels der winkelabhängigen Messungen bestimmte absolute Fremdphasengehalt der Oberflächenschichten gut bestimmt werden kann. Aufgrund der geringeren Sensitivität bezüglich verborgener Grenzflächen hat die ermittelte Form von Fremdphasensegregationen jedoch lediglich Modellcharakter und ist daher kritisch zu betrachten.

In den bestimmten Schichtmodellen wurden lediglich stufenförmige Tiefenprofile für Fremdphasensegregationen angenommen und beschreiben alle gemessenen Datensätze zufriedenstellend. Somit ist die genaue Form tatsächlicher Tiefenprofile, wie beispielsweise ein Konzentrationsgradient im Übergangsbereich zweier Schichten, nur schematisch repräsentiert. Deutlich wahrscheinlicher als stufenförmige Profile wäre beispielsweise das Auftreten linearer Gradienten, die jedoch aufgrund der zu geringen Sensitivität für verborgene Grenzflächen hier nicht berücksichtigt wurden.

Wie zuvor für Probe I ausführlich erläutert, werden auch die gemessenen Datensätze der weiteren Proben (II-IV) mithilfe eines Multischichtmodells angefitet und so quantitativ ausgewertet. Die entsprechenden Messungen, deren Fit des Gesamtdatensatzes sowie das entstandene quantitative Multischichtmodell sind in Abb. 4.10 zusammenfassend dargestellt. Alle gemessenen Datensätze können mit Hilfe von entsprechenden Multischichtmodellen anhand von absoluten Absorptionskoeffizienten der Referenzphasen gut beschrieben werden.

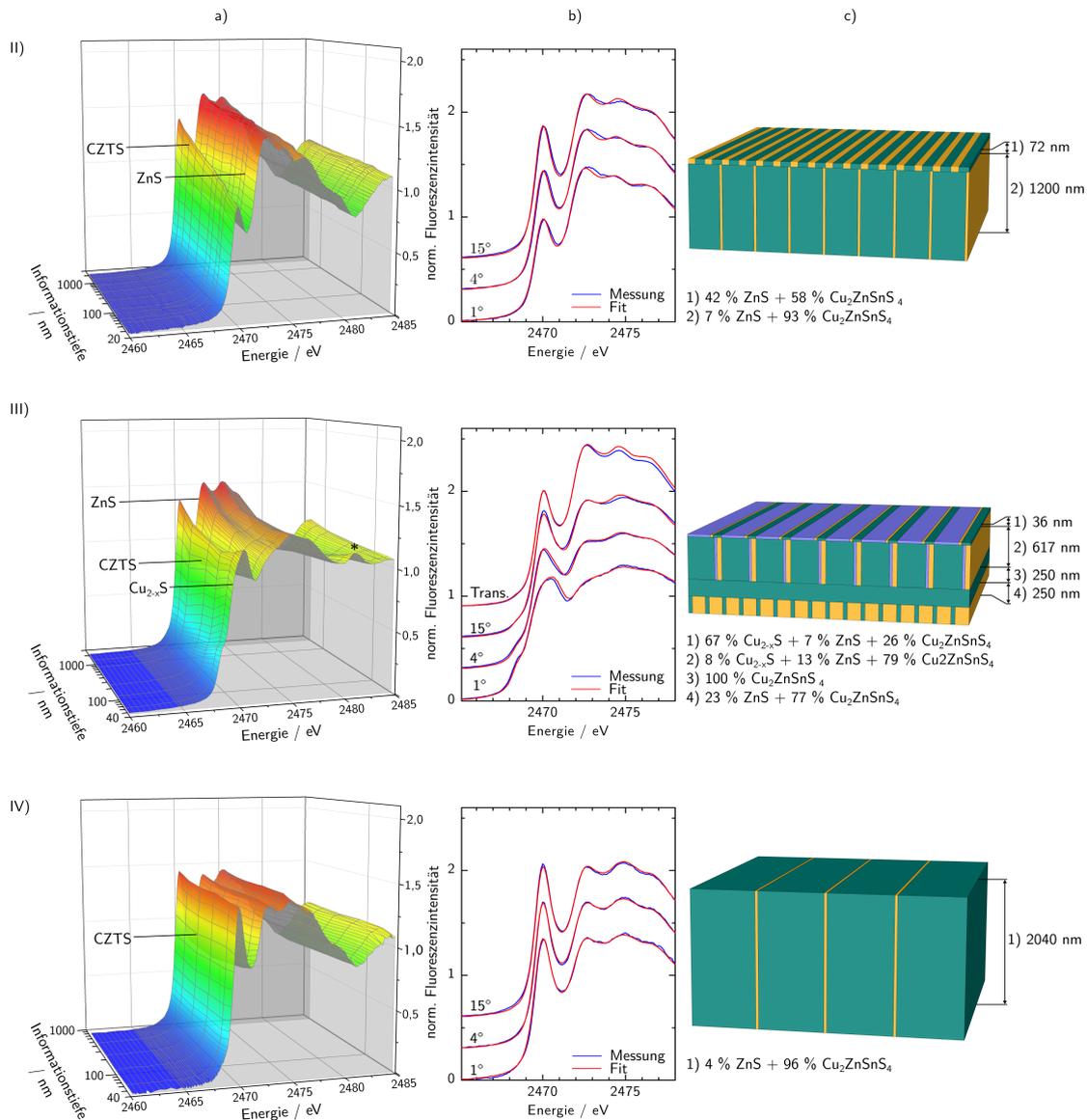
## 4.6 Auswertung der Ergebnisse und thermodynamische Konsequenzen

Zunächst lässt sich feststellen, dass alle untersuchten Proben Fremdphasensegregationen aufweisen, entsprechend zu Messungen in Kapitel 2. Für Proben mit  $Cu/Sn$ -Verhältnissen signifikant  $> 2$  wird Kupfersulfid an der frontseitigen Oberfläche der Proben gefunden, auch wenn das integrale  $Cu/(Zn+Sn)$ -Verhältnis  $< 1$  ist. Analog werden auch hier für Proben mit einem integralen  $Zn/Sn$ -Verhältnis  $> 1$  Zinksulfid-Segregationen festgestellt. Dies bestätigt die gefundenen Ergebnisse für den integralen Fremdphasengehalt aus Kapitel 2. Weiterhin zeigen die Proben I-III alle inhomogene Tiefenprofile von Fremdphasensegregationen, d.h. signifikant unterschiedliche Spektren für flache und steile Einfallswinkel, während Probe IV eine homogene Phasenverteilung in der Tiefe aufweist.

### Kupfersulfid-Segregationen

Auffällig anhand der Tiefenprofile ist, dass Kupfersulfid-Segregationen, sofern vorhanden (Proben I + III), bevorzugt an der frontseitigen Oberfläche zu finden sind. Dies steht im Einklang mit dem Auftreten von Kupfersulfid-Segregationen bei dem CZTS-verwandten Material  $Cu(In,Ga)Se_2$  (CIGSe), wo beispielsweise Kupfersulfid-Segregationen während des kupferreichen Teils der zweiten Stufe des 3-stufigen Depositionsprozesses immer ausschließlich an der Oberfläche gefunden werden [157]. Dies kann dadurch erklärt werden, dass einerseits das Kation Kupfer eine hohe Mobilität innerhalb von CIGSe bzw. CZTS besitzt und es somit nicht darauf ankommt, an welcher Stelle bzw. während welcher Phase des Depositionsprozesses ein Kupferüberschuss auftritt. Andererseits wird die Größe der CZTS-Kupfersulfid-Grenzfläche durch Segregationen an der Oberfläche minimiert, was Segregationen an der Oberfläche gegenüber Volumensegregationen energetisch bevorzugt. Entscheidend für die Grenzflächenenergie ist vor allem die Gitteranpassung, die im Falle von CZTS und Kupfersulfid aufgrund unterschiedlicher Kristallstrukturen und Gitterabstände ungünstig ist. Daher ist das Auftreten von Oberflächensegregationen von Kupfersulfid nicht verwunderlich und wurde auch in anderen Untersuchungen beobachtet [251].

Weiterhin fällt auf, dass das charakteristische Merkmal der Spektren bei einer Energie von etwa  $2482\text{ eV}$  (gekennzeichnet durch (\*) in Abb. 4.8 und Abb. 4.10), welches Sulfaten zugeordnet werden kann und somit auf Oberflächenoxidation hindeutet, nur bei Proben auftritt, an denen sich Kupfersulfid-Segregationen an der



**Abbildung 4.10:** Zusammenfassung der Auswertung von winkelabhängig aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektren für verschiedene CZTS-Dünnschichten, hergestellt mittels 1-stufiger (Probe II & III) und 2-stufiger (Probe IV) Prozesse:

a) 3-dimensionale Abbildung der in *Total-Yield* gemessenen und kantenhubnormierten Röntgenabsorptionsspektren der K-Kante von Schwefel bei verschiedenen Einfallswinkeln, aufgetragen über die entsprechenden Informationstiefen. Charakteristische Merkmale der Spektren sind den jeweiligen Phasen zugeordnet. \*Kann der *Whiteline* der S K-Kante einer Sulfatverbindung zugeordnet werden und weist daher auf Oberflächenoxidation hin.

b) Einzelne XANES-Spektren bei verschiedenen Einfallswinkeln zusammen mit den dazugehörigen mit Hilfe des in

c) gezeigten Multischichtmodells berechneten Spektren. Die Schichtdicken und Mischungskoeffizienten der einzelnen Schichten wurden mit Hilfe einer Anpassung des Gesamtdatensatzes berechneter Spektren an den Gesamtdatensatz gemessener Spektren bestimmt.

Oberfläche befinden. Alle anderen Proben zeigen keinen Hinweis auf Oxidation. Dies deutet auf eine Dekomposition von Kupfersulfid zu Kupfersulfat hin, die jedoch normalerweise erst bei Temperaturen oberhalb von  $750^{\circ}\text{C}$  auftritt [252]. Während der Deposition der Schichten in der Vakuumkammer ist der Partialdruck von Sauerstoff kleiner als der totale Basisdruck der Kammer von ca.  $2 \cdot 10^{-6} \text{ hPa}$ . Es ist daher unwahrscheinlich, dass eine Oxidation während der Deposition auftritt. Die Proben wurden allerdings eine längere Zeit an Luft gelagert, womit eine oberflächliche Oxidation zu begründen wäre. Die Abhängigkeit des Auftretens dieses charakteristischen Merkmals von Schwefel-Sauerstoff-Bindungen vom Einfallswinkel ist vergleichbar mit der von charakteristischen Merkmalen von Kupfersulfid, was auf eine Volumeneigenschaft von Kupfersulfid hindeutet. Analog zum bekannten Zinkoxysulfid wäre eine gemischte  $\text{Cu}_{2-x}(\text{S},\text{O})$ -Phase denkbar, die sich bisher in der Literatur nicht findet [253, 254]. Eine signifikante Oxidation ist nur an Proben festzustellen, die oberflächliche Kupfersulfid-Segregationen aufweisen.

### Zinksulfid-Segregationen

Zinksulfid-Segregationen sind in allen untersuchten Proben zu finden und befinden sich sowohl verteilt im gesamten Volumen der Proben als auch lediglich an der Oberfläche und der Grenzfläche zum Molybdän. Es ist somit kein generelles Fremdphasenprofil für ZnS für alle Proben gleichzeitig zu finden. Das im Gegensatz zu Kupfersulfid für Zinksulfid kein allgemeines Verhalten gefunden wird, lässt sich mit Hilfe der deutlich geringeren Grenzflächenenergie von ZnS-CZTS-Grenzflächen erklären: ZnS und CZTS besitzen nahezu eine identische Anionenstruktur und somit eine nahezu optimale Gitteranpassung. Für CZTS-ähnliches CZTSe wurde mittels Atomsonden-Tomographie bereits das Vorhandensein von *nm*-großen ZnSe-Substrukturen innerhalb von CZTSe-Körnern nachgewiesen [36]. Somit sind ZnS-Segregationen im Volumen durchaus zu erwarten, wenn die Deposition einen Zink-Überschuss aufweist. Es ist weiterhin auffällig, dass bei allen einstufig koverdampften CZTS-Schichten (Proben I-III) Zinksulfid-Segregationen vor allem an der Oberfläche und an der Grenzfläche zum Rückkontakt zu finden sind. Dem gegenüber steht die ausschließlich homogene Segregation von ZnS im gesamten Volumen bei der zweistufig hergestellten Probe IV.

Unter der Annahme, dass Zinksulfid-Segregationen an der Oberfläche, aufgrund der geringen Grenzflächenenergie bzw. der guten Gitteranpassung, energetisch gegenüber Volumensegregationen nicht oder nur sehr geringfügig bevorzugt sind, ist zunächst davon auszugehen, dass sie dort auftreten, wo sie sich aufgrund der Prozessführung bilden. Im Falle der 2-stufig hergestellten Probe IV kann damit erklärt werden, dass sich ZnS-Segregationen im gesamten Volumen verteilen, da dort durch die Precursorherstellung zunächst alle Elemente mit einem Überschuss von Zink gleichmäßig verteilt sind und sich derart während des anschließenden RTP-Prozesses auch gleichmäßig verteilte ZnS-Segregationen ausbilden.

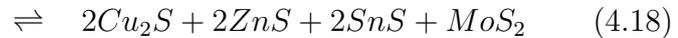
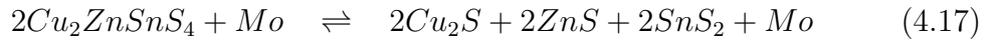
### **Rückkontaktreaktion**

Für das vermehrte Auftreten von ZnS-Segregationen am Rückkontakt in den Proben I und III kann es somit zwei verschiedene Erklärungen geben:

1) Es gibt zu Beginn der Deposition einen erhöhten Zinküberschuss, sodass sich am Beginn des Schichtwachstums vermehrt ZnS-Ausscheidungen bilden. Dies könnte der Fall sein, falls der Haftkoeffizient von ZnS auf Molybdän deutlich größer ist als der von CZTS. Wie in Kapitel 5 beschrieben, ist jedoch der Haftungskoeffizient von ZnS auf Molybdän vergleichsweise gering, da schon bei Substrattemperaturen oberhalb von etwa  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  praktisch kein ZnS mehr auf der Molybdänoberfläche haften bleibt.

2) Während des gesamten Prozesses kommt es zur kontinuierlichen Bildung von ZnS an der CZTS-Molybdän-Grenzfläche. Der einzige Unterschied, den die Grenzfläche gegenüber dem Volumen in CZTS auszeichnet, ist das Vorhandensein von Molybdän. Dies legt nahe, dass CZTS unter Vorhandensein von Molybdän einer Reaktion unterliegt, die zur Bildung von ZnS führt.

Eine mögliche Zersetzungsreaktion unter Bildung von Molybdändisulfid wäre somit durch:



gegeben. Etwa zeitgleich zu den hier durchgeführten Messungen haben *Scragg et al.* diese Dekompositionsreaktion von CZTS unter Vorhandensein von Molybdän in Hinblick auf ihre thermodynamischen Eigenschaften untersucht [255]. Es wurde eine Differenz der freien Energie der Produkte zur freien Energie der Edukte von etwa  $-150 \text{ kJ/mol}$  bei  $550^\circ\text{C}$  berechnet. Somit kann diese Reaktion aus thermodynamischen Gesichtspunkten spontan ablaufen. *Scragg et al.* konnten weiterhin mittels Raman-Spektroskopie eindeutig die Bildung von Molybdändisulfid allein aus dieser Reaktion nachweisen, ohne eine zusätzliche Zugabe von Schwefel. Es ist somit davon auszugehen, dass die gefundene präferenzielle Segregation von Zinksulfid am Rückkontakt von dieser Zersetzungsreaktion herrührt. Mit Hilfe der winkelabhängigen Messungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur wurde zwar kein  $MoS_2$  an der Rückseite der Proben detektiert, jedoch ist bekannt, dass die Haftung von CZTS auf Molybdändisulfid schlechter ist, als die von Molybdändisulfid auf Molybdän. Somit befindet sich das  $MoS_2$  nach dem Ablösen der Schicht vom Substrat weiterhin auf dem Molybdän und kann daher nicht nachgewiesen werden.

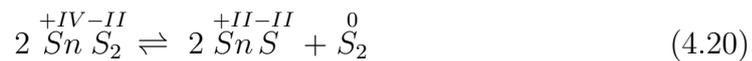
Die Reaktion aus Gleichung 4.17 besitzt jedoch zusätzlich zum nachgewiesenen ZnS noch Kupfersulfid und SnS als Produkte, die durch die winkelabhängigen Röntgenabsorptionsmessungen nicht gefunden wurden. Dies kann wie folgt erklärt werden: Aufgrund der hohen Mobilität von Kupfer in CZTS und der Segregation von Kupfersulfid an der Oberfläche kann das am Rückkontakt gebildete Kupfersulfid durch Kationendiffusion zur Oberfläche wandern. Da weiterhin die gesamte Schicht Zn-reich und somit Sn-arm gewachsen wird, kann zusammen mit von der Oberfläche eindiffundierendem Schwefel das Zinn des Zinnmonosulfids in die CZTS-Schicht eingebaut werden. Aufgrund des schon vorhandenen Zn-Überschusses ist somit Zinksulfid die einzige Fremdphase, die nicht wieder umgewandelt werden kann und daher zu Segregationen am Rückkontakt führt. Dass im Falle der 2-stufig hergestellten Probe keine Segregationen am Rückkontakt gefunden werden, lässt sich durch die kurze Prozessdauer des Hochtemperaturschritts erklären. Während diese Probe innerhalb von  $3 \text{ min}$  auf eine Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  geheizt und anschließend direkt wieder abgekühlt wurde, waren die 1-stufig koverdampften Proben ca.  $60 \text{ min}$  bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$ . *Scragg et al.* finden einen etwa linearen Zusammenhang der Reaktionsprodukte mit der Zeit, wobei nach  $3 \text{ min}$  nahezu keine Produkte nachweisbar sind [255].

### Oberflächendekomposition

Aufgrund der vorhergehenden Überlegungen, dass ZnS-Segregationen dort zu finden sind, wo sie während des Depositionsprozesses durch einen lokalen Zink-Überschuss entstehen, ist festzuhalten, dass sie am Ende des Depositionsprozesses entstehen müssen, um an der Oberfläche gefunden zu werden. Betrachtet man die Prozessführung eines 1-stufigen Depositionsprozesses genauer (wie in Abschnitt 1.3.5 beschrieben), gehen alle Evaporationsraten gleichzeitig am Ende des Prozesses durch Schließen der Quellenshutter auf null zurück. Daher entsteht durch die Verdampfung der Materialien zunächst kein Zn-Überschuss am Ende des Prozesses, der ZnS-Segregationen an der Oberfläche erklären könnte. Die ZnS-Segregationen müssen somit bei Prozessende durch eine Reaktion der CZTS-Schicht selbst gebildet werden. Auch hier sind die Binärphasen mittels einer Gleichgewichtsreaktion mit der Quaternärphase CZTS verbunden:



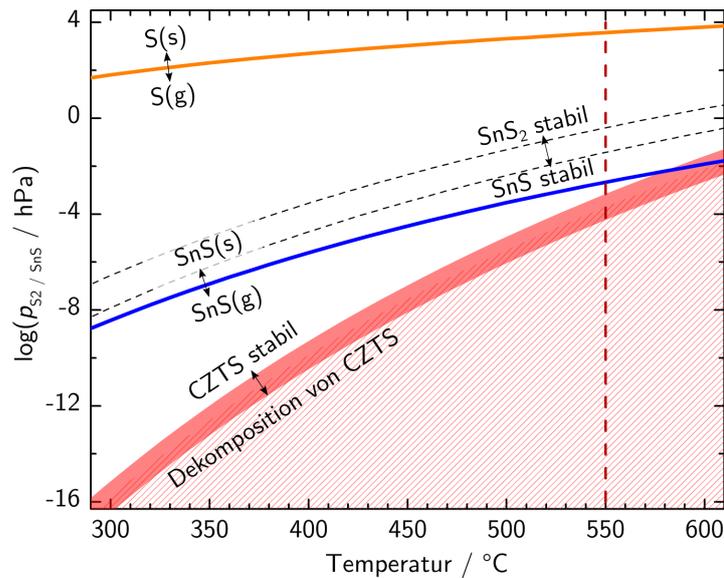
Allerdings würde durch diese Reaktion entstandenes  $ZnS$  unter gleichzeitigem Vorhandensein von  $Cu_2S$  und  $SnS_2$  unmittelbar wieder in quaternäres  $Cu_2ZnSnS_4$  überführt werden, da die Differenz der freien Energie für die Rückreaktion negativ ist. Somit können sich ZnS-Segregationen nur ausbilden, wenn die Rückreaktion von Gleichung 4.19 behindert wird. Werden Teile der entstandenen Komponenten der Schichtoberfläche entzogen, so könnte die Rückreaktion nicht mehr vollständig ablaufen und das Gleichgewicht würde sich lokal auf die Seite der Binärphasen verlagern. Betrachtet man mögliche weitergehende Reaktionen, so findet man, dass auch Zinndisulfid durch eine Gleichgewichts-Redox-Reaktion mit seinen Bestandteilen Zinnmonosulfid und elementarem Schwefel verknüpft ist [256]:



Elementarer Schwefel besitzt bei einer Temperatur von  $550^\circ C$  einen Gleichgewichtsdampfdruck von etwa  $3700 hPa$  und ist somit gasförmig [257]. Des Weiteren besitzt Zinnmonosulfid bei  $550^\circ C$  einen Gleichgewichtsdampfdruck durch Sublimation von  $2,1 \cdot 10^{-3} hPa$  und ist daher ebenfalls gasförmig und somit flüchtig [173]. Es ergibt sich also insgesamt eine Gleichgewichtsreaktion zwischen CZTS und den teilweise flüchtigen Produkten der Binärphasen:



Da sowohl Zinksulfid als auch Kupfersulfid nicht flüchtig sind, stellt sich an der Oberfläche ein Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur sowie der Partialdrücke von Schwefel und SnS in der Gasphase ein. Diese Dekompositionsreaktion wurde etwa gleichzeitig zu den hier durchgeführten Messungen ebenfalls von *Scragg et al.* detailliert untersucht [258]. Mit Hilfe von tabellierten und gemessenen Reaktionsenthalpien konnten *Scragg et al.* die erforderlichen Partialdrücke von elementarem Schwefel und Zinnmonosulfid bestimmen, sodass eine derartige Dekompositionsreaktion unterbunden wird. Für eine Temperatur von  $550^\circ C$  ist



**Abbildung 4.11:** Anhand der freien Enthalpien  $\Delta G$  berechnete Gleichgewichts-Dampfdruckkurven von Schwefel ( $S_2$ ) über elementarem Schwefel,  $SnS_2$ ,  $Sn_2S_3$  und  $Cu_2ZnSnS_4$  [188, 257, 258]. Innerhalb des schraffierten Bereiches ist der Partialdruck von Schwefel zu gering, sodass es zur spontanen Dekomposition von CZTS nach Gleichung 4.21 kommt [258]. Weiterhin ist die Sublimationskurve, also der Dampfdruck von  $SnS$  über einer  $SnS$ -Oberfläche eingezeichnet [173].

ein Schwefel-Partialdruck von  $p_{S_2} > 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ hPa}$  sowie ein  $SnS$ -Partialdruck von  $p_{SnS} > 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ hPa}$  notwendig, um thermodynamisch eine Dekomposition nach Gleichung 4.21 zu verhindern.<sup>7</sup> In Abb. 4.11 sind die für den Dekompositionsprozess relevanten thermodynamischen Parameter graphisch zusammengefasst. So gibt es einen minimal erforderlichen Partialdruck von Schwefel, bei dessen Unterschreitung CZTS nicht mehr stabil ist und nach Gleichung 4.21 zerfällt. Dieser minimal erforderliche Partialdruck stellt den Gleichgewichtsdampfdruck von Schwefel über einer CZTS-Oberfläche dar. Aufgrund der insgesamt negativen freien Enthalpie zur Bildung von CZTS aus den binären Phasen, die zu einer Stabilisierung führt, liegt dieser deutlich unterhalb des elementaren Dampfdrucks von Schwefel, jedoch immer noch relativ hoch für einen Vakuum-Depositionsprozess.

Betrachtet man nun erneut den verwendeten 1-stufigen Prozess, so wird während der Abkühlphase von  $550^\circ\text{C}$  nach Raumtemperatur zwar zunächst der Depositionsdampfdruck von Schwefel aufrechterhalten, jedoch durch Abschalten der Zinn-Evaporationsquelle kein weiteres Zinn mehr angeboten. Daher liegt während des Abkühlungsprozesses kein ausreichender  $SnS$ -Partialdruck vor, um die erzeugte CZTS-Schicht zu stabilisieren. Des Weiteren liegt auch schon während der Deposition und daher ebenfalls während der Abkühlphase der Partialdruck von Schwefel möglicherweise unterhalb des erforderlichen Wertes (vgl. Abb. 4.11), um eine Dekomposition zu verhindern. Als Folge ist davon auszugehen, dass die in Gleichung 4.21 aufgeführte Gleichgewichtsreaktion zur Dekomposition der Oberfläche

<sup>7</sup>Aufgrund der Beteiligung von Schwefel und  $SnS$  in der gleichen Reaktion, hängt präzise ausgedrückt der notwendige Partialdruck von  $SnS$  auch vom Partialdruck des Schwefels ab und kann daher bei höheren Partialdrücken von Schwefel als  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ hPa}$  auch geringer ausfallen.

des CZTS unter Bildung von Kupfersulfid und Zinksulfid führt. Die Überführung von  $SnS$  in die Gasphase bedingt einen effektiven integralen Zinnverlust der aufgedampften Dünnschicht, der bereits in einigen Arbeiten beobachtet wurde [259–261].

Das Nicht-Vorhandensein des Dekompositionsproduktes Kupfersulfid beispielsweise an der Oberfläche von Probe II kann wiederum durch die hohe Mobilität und eine ursprünglich Cu-arme Deposition erklärt werden. Ist das  $Cu/Sn$ -Verhältnis während der Abscheidung  $< 2$ , so kann die entstandene CZTS-Schicht weiteres, durch Oberflächendekomposition frei werdendes, Kupfer aufnehmen, ohne Kupfersulfid-Segregationen zu bilden. Ist jedoch der  $Cu/Sn$ -Schwellenwert erreicht, wie in Kapitel 2 bestimmt, führt dies zu Kupfersulfid-Segregationen an der Oberfläche, wie dies bei Probe III der Fall ist. Solche Kupfersulfid-Segregationen führen wiederum zu einer Stabilisierung der Schicht, indem sie die direkte Grenzfläche zwischen CZTS und dem Vakuum verkleinern.

Die 2-stufig hergestellte Probe IV weist keine signifikante Oberflächendekomposition auf, da dort einerseits der Abkühlungsprozess deutlich schneller durchgeführt wurde und andererseits durch den hohen Totaldruck während des Hochtemperaturschrittes ein Abdampfen von Schwefel und Zinnsulfid kinetisch vermindert wird.

### Zusammenfassung der Ergebnisse und Konsequenzen für CZTS-Bauelemente

Durch Messung der Röntgenabsorptionsnahkantenstruktur der K-Kante von Schwefel in Fluoreszenzdetektion bei verschiedenen Winkeln der einfallenden Strahlung konnten mit Hilfe von numerischen Simulationen die Tiefenprofile von Fremdphasensegregationen innerhalb von CZTS-Dünnschichten bestimmt werden. Während eine 2-stufig hergestellte Probe (IV) keinen Gradienten und somit eine homogene Tiefenverteilung von ZnS-Segregationen aufweist, zeigen alle untersuchten 1-stufig koverdampften Proben (I-III) eine stark inhomogene Verteilung von Fremdphasen: Die Oberflächen sowie die Molybdän-Absorber-Grenzflächen weisen stark erhöhte Konzentrationen von Fremdphasen gegenüber dem Volumenmaterial auf.

Kupfersulfid-Segregationen finden sich lediglich an der Oberfläche der Dünnschichten, was auf die hohe Mobilität des Kupfers innerhalb von CZTS sowie die Minimierung der Grenzflächenenergie zwischen Kupfersulfid und CZTS zurückzuführen ist. Blieben die auftretenden Kupfersulfid-Segregationen während der Fabrikation eines Bauelementes an der Oberfläche, so käme kein Heterokontakt zwischen CdS-Puffer und CZTS zu Stande. Es ist jedoch hinreichend bekannt, dass sich Kupfersulfid von der Oberfläche leicht durch Ätzen mittels  $KCN$  oder  $NaCN$  entfernen lässt [129]. Wenn dieser Schritt der Deposition folgend durchgeführt wird, ergeben sich zunächst keine bauelementspezifischen Nachteile durch das Auftreten von Kupfersulfidsegregationen an der Oberfläche. Dennoch könnte durch einen solchen Ätzschritt die Oberfläche signifikant beeinflusst werden, wie mittels Photoelektronenspektroskopie gezeigt wurde [262].

In 1-stufig koverdampften CZTS-Schichten befinden sich ZnS-Segregationen vermehrt sowohl an der Oberfläche als auch an der Rückseite der Absorberschicht. Berücksichtigt man die relativ große Bandlücke von Zinksulfid von  $3,6\text{ eV}$ , kann

ZnS in Kontakt mit CZTS zu einem signifikantem positiven Leitungsbandoffset sowie gleichzeitig zu einem negativen Valenzbandoffset beim Übergang zwischen CZTS und ZnS führen. *Bao et. al* haben mittels *ab-initio* Dichte-Funktional-Theorie-Berechnungen (DFT) die Bandoffsets zu  $0,8\text{ eV}$  im Leitungsband und  $-1,4\text{ eV}$  im Valenzband berechnet [263]. Es ist daher davon auszugehen, dass Zinksulfid sowohl die Minoritätsladungsträger als auch die Majoritätsladungsträger des CZTS effektiv blockiert. Segregationen von ZnS an den jeweiligen Grenzflächen können daher direkt den Elektronenstrom zum Puffer sowie den Löcherstrom zum Rückkontakt blockieren. Während ZnS-Segregationen am Rückkontakt – solange sie keine dichte Schicht bilden – aufgrund der größeren Diffusionslänge für Majoritäten weniger schädlich sind, führen Segregationen an der Absorberoberfläche zu einem Stromverlust, der nahezu proportional zur Bedeckung ist. *Wätjen et al.* haben ZnSe-Segregationen an der Oberfläche von CZTSe-Absorbern mittels EBIC-Messungen untersucht und fanden eine fast vollständige Elektronenbarriere an Oberflächensegregationen von ZnSe [37]. Neben einem nachteiligen Effekt von ZnS-Segregationen an der Oberfläche in Bezug auf den Ladungsträgertransport wurde teilweise eine Erhöhung der Leerlaufspannung für Proben mit Zn-reicher Oberfläche gemessen [264]. Dieser Effekt kann möglicherweise darauf zurück geführt werden, dass durch eine effektive Verkleinerung der Fläche des Heteroübergangs und gleichzeitig einer guten Passivierung der ZnS-CZTS-Grenzfläche die Grenzflächenrekombination von Ladungsträgern verringert wird. Auch andere Gruppen fanden kürzlich einen positiven Einfluss von Zn-reichen Oberflächen im Fall von koverdampftem CZTSe [265].

Das präferentielle Auftreten von ZnS-Segregationen an den frontseitigen und rückseitigen Grenzflächen des CZTS-Absorbers kann, wie oben beschrieben, mit Dekompositionsreaktionen von CZTS in Kontakt mit Molybdän sowie Vakuum in Verbindung gebracht werden, die von *Scragg et al.* etwa zeitgleich zu dieser Arbeit detailliert untersucht wurden [255, 258]. Während die Dekompositionsreaktion an der Rückseite des Absorbers (Gleichung 4.17) bei Kontakt von CZTS mit Molybdän unumgänglich ist, bestimmt sich die Kinetik der Dekompositionsreaktion an der Oberfläche vor allem durch die Prozessführung und wäre somit prinzipiell vermeidbar. Wird CZTS innerhalb einer Vakuumkammer abgeschieden, so befindet sich die CZTS-Oberfläche in direktem Kontakt zur Gasphase bzw. zum Vakuum. Bei zeitlich ausgedehnten Prozessen wie der physikalischen Gasphasenabscheidung versucht sich somit ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der CZTS-Oberfläche und der Gasphase einzustellen. Hieraus ergeben sich direkte Konsequenzen für einen CZTS-Depositionsprozess: Der Partialdruck von Schwefel sollte bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  Substrattemperatur während des gesamten Prozesses oberhalb von  $2,3 \cdot 10^{-4}\text{ hPa}$  liegen, vgl. Abb. 4.11. Da dies in der vorhandenen Vakuumkammer auf Grund der Kammer- sowie der Schwefelquellegeometrie nicht eingehalten werden kann, führt dies unweigerlich zu einer ständigen Dekomposition von CZTS während des Prozesses sowie insbesondere auch direkt nach dem Ende der Evaporationsphase vor dem Abkühlen der Substrate. Die Dekomposition von CZTS nach Gleichung 4.21 mit anschließender Sublimation von *SnS* in die Gasphase führt somit zu einem effektiven Sn-Verlust der CZTS-Schicht und da-

her zu erhöhten Cu/Sn-Verhältnissen, insbesondere an der Oberfläche. Dies kann sich durch die Bildung von intrinsischen Defekten beispielsweise negativ auf die elektronischen Eigenschaften des Materials auswirken, vgl. Kapitel 3. Zu beachten ist weiterhin, dass durch Dekomposition der Oberfläche nicht nur – wie bisher für exakt stöchiometrisches Material betrachtet – Fremdphasensegregationen auftreten können, sondern sich an der Oberfläche durch mikroskopische Dekomposition auch intrinsische Defekte ausbilden können, die zu einer erhöhten Grenzflächenrekombinationsgeschwindigkeit in Bauelementen führen kann.

Aus den oben genannten Gründen scheint die Deposition von CZTS mit guten elektronischen Eigenschaften mit Hilfe eines 1-stufigen Depositionsprozesses der physikalischen Gasphasenabscheidung nahezu unmöglich. Als Konsequenz der hier gemessenen Tiefenprofile von Fremdphasensegregationen müssen daher alternative Prozessstrukturen unter Berücksichtigung der in Abb. 4.11 aufgeführten thermodynamischen Parameter zur Verhinderung von Dekompositionsreaktionen entwickelt werden.

Prinzipiell gibt es vier Möglichkeiten, die Dekompositionsreaktion an der Oberfläche zu verhindern: 1) Durch die Konstruktion einer geeigneten Abscheidungsanlage könnte es möglich sein, die geforderten Partialdrücke von Schwefel und  $SnS$  aufrecht zu erhalten. 2) Durch Wahl des CZTS-verwandten Materialsystem CZTSe mit Selen als Chalkogen sind die geforderten Partialdrücke von Selen und  $SnSe$  ggf. geringer und somit einfacher zu erreichen. Auch hierfür müsste allerdings eine geeignete Abscheidungsanlage für hohen Chalkogen-Druck konstruiert werden. 3) Verwendung eines mehrstufigen Prozesses, sodass die Deposition und die Kristallisation bei hoher Temperatur in getrennten Anlagen durchgeführt werden können. Während der Kristallisation könnte auch zusätzlich ein hoher Chalkogen- und  $SnS(e)$ -Partialdruck erzeugt werden. Dieser Ansatz wurde im Rahmen dieser Promotionsarbeit auch verfolgt, wird jedoch aufgrund des limitierten Rahmens nicht detailliert betrachtet. Ein solcher Prozess ist der am weitesten verbreitete zur Herstellung von CZTS(e) und wird unter anderem in Prozessen verwendet, die bisher beste elektronische Eigenschaften der Bauelemente hervorbringen [28, 113, 179, 180]. 4) Durch Verhinderung eines direkten Kontaktes zwischen der CZTS-Phase und Vakuum kann eine Dekomposition verhindert werden. Um dies zu erreichen, können während der Kristallisation in einem mehrstufigen Depositionsprozess Schutzschichten, sog. *Capping*-Schichten, angewendet werden. In Kapitel 5 wird ein derartiger Prozess entwickelt und detailliert untersucht.

# 5

## Wachstum von einphasigen CZTS-Dünnschichten mittels Festkörperreaktionen

Qualitativ hochwertiges CZTS-Absorbermaterial zeichnet sich im Wesentlichen durch zwei Eigenschaften aus. Sowohl die elektronischen Eigenschaften des CZTS selbst als auch die durch Phasengemische hervorgerufenen Eigenschaften sind dabei von zentraler Bedeutung.

Wie in Kapitel 3 diskutiert, sind die beeinflussbaren elektronischen Eigenschaften der CZTS-Phase im Wesentlichen durch Bildung von intrinsischen Defekten bestimmt, die stark von der Höhe der chemischen Potentiale der Elemente während des Depositionsprozesses abhängig sind. Es lässt sich dabei aufgrund des direkten Kontaktes der Oberfläche mit der Gasphase zwischen den chemischen Potentialen im Volumen der Schicht und denen an der Oberfläche unterscheiden. Während die chemischen Potentiale der Elemente im Volumen mit der Elementzusammensetzung der bereits deponierten Schicht korrelieren, sind sie an der Oberfläche durch ein chemisches Gleichgewicht mit der Gasphase gegeben.

Um CZTS-Schichten mit guten elektronischen Eigenschaften im Hinblick auf Solarzellen herzustellen, müssen daher sowohl die Volumen- als auch die Oberflächeneigenschaften kontrolliert werden. Die Zielvorstellung dabei ist, möglichst wenige tiefe Defekte und eine akzeptable, nicht zu hohe Ladungsträgerdichte zu erhalten.

Aufgrund der berechneten Übergangsenergien elektronisch aktiver intrinsischer Defekte, vgl. Abb. 1.9, sowie den Untersuchungen aus Kapitel 3 scheinen dabei folgende intrinsische Defekte eine Rolle zu spielen: Während  $V_{Cu}$  und  $Cu_{Zn}$  sowie eventuell  $Zn_{Sn}$  wesentliche flache Akzeptoren darstellen und somit für eine hohe Ladungsträgerdichte verantwortlich gemacht werden können ist  $Zn_{Cu}$  ein flacher

Donator und kann so durch Kompensation die effektive Ladungsträgerdichte verringern. Zinnfehlstellen ( $V_{Sn}$ ) sowie  $Cu_{Sn}$  besitzen Übergangsniveaus nahezu mittig in der Bandlücke und sollten daher mit Priorität vermieden werden.

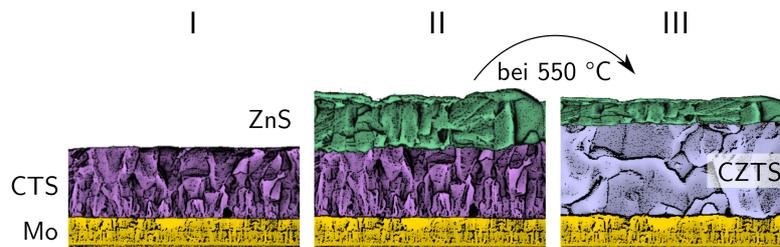
Aufgrund der Abhängigkeit der Bildungsenthalpie intrinsischer Defekte von den chemischen Potentialen der Elemente, können sich diese Defekte bei einem Kupferüberschuss gegenüber von Zinn leichter bilden, daher sollte eine Kupferarmut bevorzugt werden. Da sich jedoch unter Kupferarmut bevorzugt die für die Ladungsträgerdichte wesentlich verantwortlichen Defekte  $V_{Cu}$  bilden, ist gleichzeitig ein Zinkreichtum wünschenswert, um diese mittels  $Zn_{Cu}$  zu kompensieren sowie die Bildung von  $Cu_{Zn}$  zu verringern [25, 108, 266].

Festzuhalten ist, dass die chemischen Potentiale der Elemente während der Deposition des Absorbers sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen Cu-arm und Zn-reich gewählt werden sollten. Auch diverse andere experimentelle Arbeiten finden in diesem Bereich die besten elektronischen Eigenschaften [38, 251, 267]. Zu beachten ist dabei, dass in bisher allen bekannten Arbeiten die Einstellung des chemischen Potentials der Elemente während der Bildung von CZTS durch die Wahl der Elementzusammensetzung stattfindet. So werden meist Cu-arme und Zn-reiche Gesamtschichten hergestellt, um das chemische Potential des Kupfers gering und das des Zinks hoch zu halten.

Bei CZTS-Schichten mit Zn-reicher Elementzusammensetzung ist jedoch eine Segregation von ZnS unabwendbar, wie in Kapitel 2 gezeigt wurde. Allerdings können durch unkontrollierte Segregationen von Fremdphasen durch deren stark von CZTS abweichende elektronische Eigenschaften unerwünschte Strukturen wie z.B. elektronen- oder löcherblockierende Schichten in der Nähe der Kontakte entstehen, vgl. Kapitel 4. Daher ist es für die Herstellung qualitativ hochwertiger CZTS-Absorber von zentraler Bedeutung, eine unkontrollierte Segregation von Fremdphasen zu vermeiden.

Bei allen bisher bekannten Herstellungsmethoden entsteht somit ein widersprüchliches Verhalten bei der Prozessoptimierung in Hinblick auf die elektronischen Eigenschaften der CZTS-Phase und die Minimierung von Fremdphasensegregationen. Alle relevanten CZTS-Absorber hoher elektronischer Qualität weisen beispielsweise ZnS-Fremdphasensegregationen auf [28, 113, 129, 138].

Wie in Kapitel 4 gezeigt, bilden sich Fremdphasensegregationen vor allem an der Oberfläche von CZTS-Dünnschichten durch den direkten Kontakt mit der Gasphase und der damit zusammenhängenden Dekompositionsreaktion [258]. Auch zur Verhinderung elektronisch aktiver tiefer Defekte sollte an der Oberfläche von CZTS die angrenzende Gasphase bzw. die Partialdrücke der Elemente und binären flüchtigen Verbindungen derart gewählt werden, dass ein thermodynamisches Gleichgewicht entsteht. Kommt es beispielsweise zu Oberflächendekomposition nach Gleichung 4.21, so ist automatisch das chemische Potential von Zinn verringert und fördert so die Bildung von  $Cu_{Sn}$ -Defekten.



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung von Querschnittsaufnahmen der deponierten Dünnschicht während den einzelnen Schritten des 3-stufigen Koverdampfungsprozesses.

Im Folgenden soll ein neuartiger Depositionsprozess für CZTS vorgestellt werden, der alle drei der oben genannten Bedingungen gleichzeitig erfüllen kann:

1. Ein hohes chemisches Potential von Zink bei gleichzeitig niedrigem chemischen Potenzial von Kupfer, um hochwertige elektronische Eigenschaften zu erzielen,
2. Die Bildung von phasenreinem CZTS ohne unkontrollierte Fremdphasensegregationen, um elektronisch nachteilige Strukturen zu verhindern, und
3. Die Vermeidung der Oberflächendekomposition um sowohl Fremdphasensegregationen als auch die Bildung von Oberflächendefekten zu verhindern.

## 5.1 3-Stufen Koverdampfungsprozess

Um oben beschriebene Probleme herkömmlicher Depositionsprozesse zu umgehen, wurde ein neuartiger, 3-stufiger Koverdampfungsprozess für CZTS entwickelt, in dem CZTS während eines Hochtemperaturschritts durch eine Festkörperreaktion von Kupferzinnarsenid mit ZnS gebildet wird, vgl. Abb. 5.1.

- I) In der ersten Phase des Depositionsprozesses wird Kupferzinnarsenid (CTS) durch Koverdampfung der Elemente Cu, Sn und S mit dem gewünschten Cu-armen Cu/Sn-Verhältnis ( $Cu/Sn < 2$ ) auf das Molybdän-beschichtete Glassubstrat aufgebracht. Durch den vergleichsweise hohen Sublimationsdampfdruck von  $SnS$  (vgl. Abb. 4.11) und die damit einhergehende Sublimation von  $SnS$  von der Substratoberfläche muss die Sn-Quellenrate signifikant höher gewählt werden als die des Kupfers, um das gewünschte Cu/Sn-Verhältnis zu erzielen. Das Cu/Sn-Verhältnis der CTS-Schicht lässt sich bei erhöhten Temperaturen durch die Wiederverdampfung von  $SnS$  von der Substratoberfläche vor allem mittels einer präzisen Regulation der Substrattemperatur und weniger empfindlich durch die Quellenrate der Sn-Quelle einstellen. Bei konstanten Quellenraten führt eine Temperaturvariation der nominellen Substrattemperatur zwischen  $355\text{ °C}$  und  $370\text{ °C}$  beispielsweise zu Cu/Sn-Verhältnissen der resultierenden CTS-Schicht zwischen 1 und 2. Die Elementzusammensetzung der CTS-Schicht nach der ersten Stufe des Prozesses ist in Abb. 5.2 in Abhängigkeit der nominellen Substrattemperatur dargestellt. Während sich das Cu/Sn-Verhältnis in einem engen Temperaturbereich unterhalb von etwa  $370\text{ °C}$  Cu-arm frei einstellen lässt, ist es bei Temperaturen oberhalb dieses Wertes auf einen maximalen

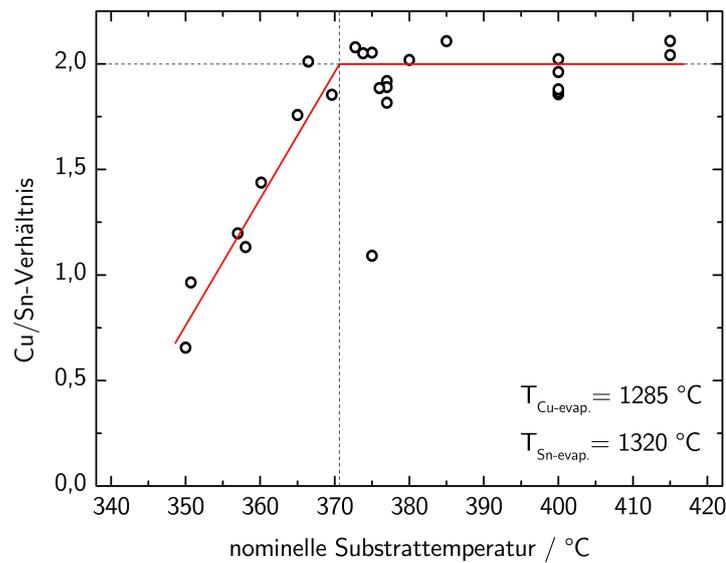
Wert von 2 selbstlimitiert. Um später eine CZTS-Schicht einer Dicke von  $1,6 \mu\text{m}$  zu erhalten, wird in dieser Prozessstufe zunächst eine  $1,2 \mu\text{m}$ -dicke CTS-Schicht deponiert.

- II) Während der zweiten Stufe des Koverdampfungsprozesses wird ZnS auf die vorhandene CTS-Schicht aufgebracht. Aufgrund eines geringen Haftungskoeffizienten von ZnS bei hohen Temperaturen, wie diese zur Abscheidung von CTS verwendet wurden, wird die Substrattemperatur zur Abscheidung von ZnS auf etwa  $150^\circ\text{C}$  abgesenkt. Damit wird gleichzeitig die Bildung von CZTS innerhalb dieses Prozessschritts verhindert. Zur vollständigen Umwandlung der in der ersten Stufe abgeschiedenen,  $1,2 \mu\text{m}$ -dicken CTS-Schicht zu CZTS würde eine Dicke der ZnS-Schicht von  $0,4 \mu\text{m}$  ausreichen. Jedoch soll in diesem Prozess ein Überschuss an Zink in Form einer zurückbleibenden ZnS-Deckelschicht angeboten werden, daher wird stattdessen ZnS einer Dicke von  $0,8 \mu\text{m}$  abgeschieden.
- III) Anschließend wird CZTS in einem Hochtemperaturschritt innerhalb der dritten Stufe des Koverdampfungsprozesses gebildet: Bei einer nominalen Substrattemperatur von  $550^\circ\text{C}$  werden die beiden zuvor deponierten Schichten CTS und ZnS einer Festkörperreaktion unterzogen, bei der sich die gewünschte CZTS-Phase ausbildet. Dabei wird dieser Hochtemperaturschritt für einen Zeitraum von mindestens 20 min durchgeführt, um eine vollständige Umwandlung der CTS-Schicht in CZTS zu gewährleisten. Bei einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  besitzt ZnS einen nicht zu vernachlässigenden Sublimationsdampfdruck von  $10^{-8} \text{ hPa}$  und kann damit von der Substratoberfläche sublimieren. Um diesen ZnS-Verlust der obersten Schicht zu kompensieren bzw. zu vermeiden, wird daher während der gesamten dritten Stufe des Prozesses zusätzlich ZnS aus der Evaporationsquelle sublimiert.

An dieser Stelle lässt sich hinzufügen, dass die dritte Stufe des Prozesses – abgesehen von der ZnS-Verdampfung zur Kompensation des von der Schicht sublimierenden Zinksulfids – prinzipiell kein echter Depositionsschritt ist und somit auch in einer geeigneten separaten Prozesskammer durchgeführt werden kann. Um dabei die Sublimation von ZnS von der Oberfläche kinetisch zu reduzieren, kann beispielsweise ein  $\text{N}_2$ -Hintergrunddruck verwendet werden. Für eine derartige Variation des Prozesses wurden vergleichbare Resultate erzielt.

Durch ein signifikantes Überangebot von ZnS während der zweiten Stufe des Depositionsprozesses wird im Zuge der Festkörperreaktion lediglich die Hälfte des Zinksulfids konsumiert, was dazu führt, dass eine etwa  $0,4 \mu\text{m}$ -dicke, geschlossene ZnS-Schicht auf der entstandenen CZTS-Schicht zurückbleibt.

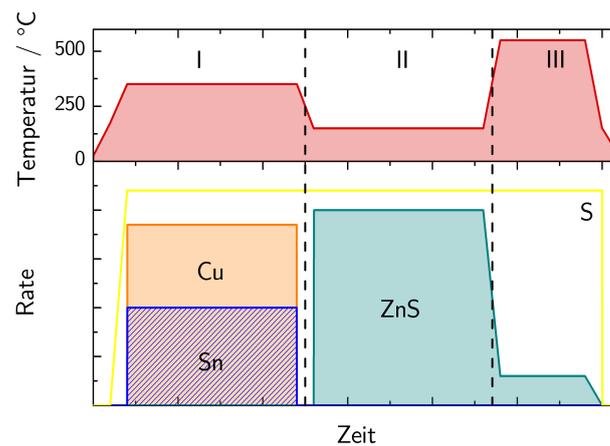
Der Verlauf der Evaporationsraten und Substrattemperaturen während des 3-stufigen Koverdampfungsprozesses ist in Abb. 5.3 schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Abhängigkeit des Cu/Sn-Verhältnisses der CTS-Schicht nach Stufe I des Koverdampfungsprozesses von der nominellen Substrattemperatur bei konstanten Quellenevaporationsraten der Cu- und Sn-Quelle. Das Cu/Sn-Verhältnis wurde in diesem Falle mittels Glimmentladungsspektroskopie (engl. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, GDOES*) integral bestimmt. Die qualitativen Tendenzen der gemessenen Daten sind in Linienform hervorgehoben.

Das Design des vorgestellten 3-stufigen Koverdampfungsprozesses hat gegenüber herkömmlichen Depositionsprozessen zur Herstellung von CZTS drei elementare Vorteile, die im Folgenden vorgestellt werden:

1. Das Überangebot von Zn in Form der übrig bleibenden ZnS-Deckelschicht stellt ein quasi unendliches Reservoir an Zn dar und bedingt so ein hohes chemisches Potential von Zn während der Bildung von CZTS. Wie einleitend diskutiert, scheint ein hohes chemisches Potential von Zn essentiell für die Ausbildung guter elektronischer Eigenschaften in CZTS zu sein. Insbesondere werden maximale Wirkungsgrade von CZTS-Solarzellen stets im zinkreichen Bereich des Phasendiagramms gefunden [28, 38].
2. Durch die Bildung einer beabsichtigten und definierten CZTS/ZnS-Grenzfläche an der Oberseite der CZTS-Schicht werden unkontrollierte ZnS-Segregationen innerhalb der CZTS-Schicht gezielt unterdrückt, da das chemische Potential von Zink an dieser Grenzfläche am höchsten ist. Weitere Segregationen von ZnS würden die integrale Grenzflächenoberfläche vergrößern und sind daher aufgrund der Grenzflächenenergie thermodynamisch benachteiligt. Auf diese Weise wird die unkontrollierte Segregation von ZnS durch diesen Prozess verhindert, während gleichzeitig das chemische Potential von Zn hoch ist. Alle bislang bekannten Prozesse zur Herstellung von CZTS erzielen ein hohes chemisches Potential durch eine entsprechend Zn-reiche Elementzusammensetzung, was unausweichlich zur unkontrollierten Bildung von ZnS-Segregationen führt, vgl. Kapitel 2 und 4 [33].
3. Die nach dem Prozess und insbesondere während der Hochtemperaturstufe vorhandene, geschlossene ZnS-Schicht stellt eine die CZTS-Oberfläche passivieren-



**Abbildung 5.3:** Schematische Darstellung des Verlaufs der Evaporationsraten sowie der Substrattemperatur während des 3-stufigen Koverdampfungsprozesses.

de ZnS-Deckelschicht (engl. *Capping Layer*) dar und verhindert so die in Kapitel 4 beschriebene Oberflächendekomposition bei Kontakt mit Vakuum [258]. Die CZTS-Oberfläche befindet sich stattdessen in direktem Kontakt mit ZnS, für das keine konkurrierenden Festkörperphasen bekannt sind.

Wie in Abschnitt 5.3 später gezeigt wird, bringt dieser Depositionsprozess somit eine unter Zn-reichen Bedingungen gewachsene, einphasige CZTS-Schicht ohne Oberflächendekomposition hervor.

## Prozesskontrolle

Ein weiterer Vorteil dieser Art der Prozessführung ist die vergleichsweise einfache Prozesskontrolle, da im Gegensatz zu herkömmlichen Koverdampfungsprozessen keine präzise Ratenkontrolle aller Depositionsraten simultan erfolgen muss [29, 129]. Die einzigen zu kontrollierenden Depositionsraten sind die von Cu und Sn während der ersten Stufe des Prozesses, da diese das finale Cu/Sn-Verhältnis der CZTS-Schicht definieren. Aufgrund der in Abb. 5.2 gezeigten Abhängigkeit des Cu/Sn-Verhältnisses der CTS-Schicht von der Substrattemperatur ist eine präzise Einstellung der Evaporationsraten von Cu und Sn nicht erforderlich. Das gewünschte Cu/Sn-Verhältnis kann vielmehr über eine präzise Einstellung der Substrattemperatur kontrolliert werden.

In der hier verwendeten und in Abschnitt 1.3.5 beschriebenen Depositionsanlage wird die nominale Substrattemperatur mittels eines Thermoelements zwischen der Strahlungsheizung und dem Substrat gemessen und gibt daher nicht zwangsläufig die exakte Temperatur des Substrats wieder. Zusätzlich wird daher ein Pyrometer zur Bestimmung der Substrattemperatur verwendet. Da der Wert der derart optisch bestimmten Substrattemperatur zusätzlich von der Emissivität der deponierten Schicht sowie von Schichtdickeninterferenzen abhängig ist, kann auf diesen nur unmittelbar vor Beginn der Deposition zurückgegriffen werden. So wird die gewünschte Temperatur mit Hilfe des Pyrometers vor Prozessbeginn eingestellt und anschließend unter Verwendung des Thermoelements konstant gehalten.

## Infrarotreflexion

Neben der Messung der Substrattemperatur spielt die Messung der direkten optischen Reflexion im Infrarotbereich eine zentrale Rolle bei der Überwachung des oben beschriebenen 3-Stufenprozesses. Analog zur Anwendung der Lichtstreuung zur Prozessüberwachung bei der Herstellung von CIGSe wird die Intensität der direkten Reflexion von Licht im Infrarotbereich während des Prozesses gemessen [268–272]. Als Lichtquelle wird dabei eine Infrarot-LED mit einer Wellenlänge von  $1400\text{ nm}$  verwendet, während zur Detektion eine InGaAs-Photodiode zur Anwendung kommt. Um die dabei entstehenden geringen Signalstärken mit hohem Signal-zu-Rausch-Verhältnis messen zu können, wird eine auf dem *Lock-In*-Prinzip beruhende Technik verwendet.

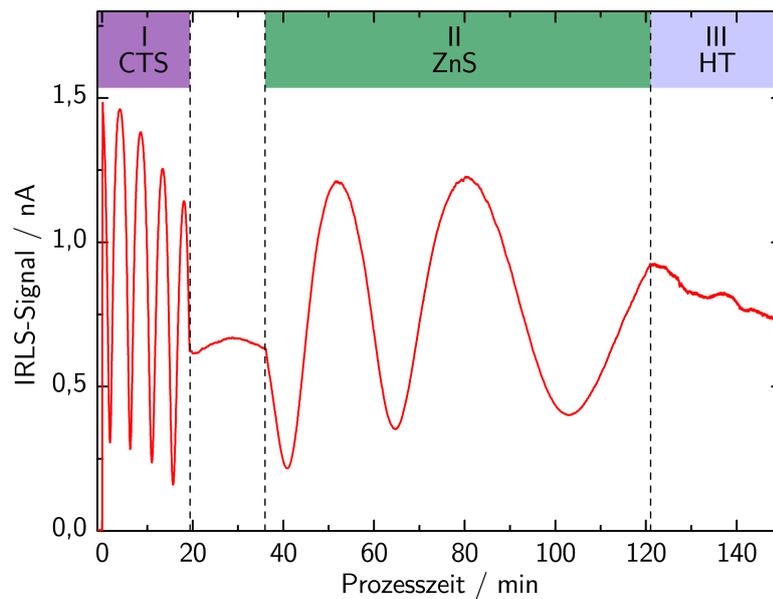
Bei Reflexion des Infrarotlichtes am Schichtstapel der aufgedampften Schichten und des Substrates kommt es zur Interferenz von an verschiedenen Grenzflächen reflektierten Lichts. Bei bekanntem Einfallswinkel  $\theta$  lässt sich in einem Einschichtsystem aus der Anzahl der auftretenden Interferenzmaxima  $m$  die bereits aufgedampfte Schichtdicke  $d$  bestimmen:

$$d = \left(m + \frac{1}{2}\right) \cdot \frac{\lambda}{2n \cos \theta}, \quad (5.1)$$

wobei  $n$  den Brechungsindex des Materials und  $\lambda$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung angibt. Ein während des 3-stufigen Prozesses aufgenommenes typisches Infrarot-Interferenzmuster ist in Abb. 5.4 dargestellt. In den Prozessstufen I und II sind die durch Interferenz hervorgerufenen Schichtdickenoszillationen deutlich zu erkennen. Die Dauer der entsprechenden Depositionsstufen kann somit anhand der Infrarotreflexion festgelegt werden: Zur Deposition von etwa  $1,2\text{ }\mu\text{m}$  CTS wird die erste Stufe nach dem Auftreten von 4,25 Interferenzoszillationen beendet. Die Zinksulfiddeposition der 2ten Prozessstufe wird entsprechend dem Auftreten von etwa 2,5 Interferenzoszillationen beendet. Zwischen der Deposition von CTS und der von ZnS liegt eine Ruhezeit, in der die Substrattemperatur sowie die Quellentemperaturen zwischen beiden Depositionsstufen angepasst werden.

Neben der Überwachung der aktuell deponierten Schichtdicke kann die integrale Intensität der Infrarotreflexion Aufschluss über die elektronische Qualität des deponierten Materials geben. Aufgrund der Verwendung einer Photonenenergie, die unterhalb der Bandlücken von CTS und ZnS liegt, sollte unter idealen Bedingungen keine Dämpfung der Oszillationen zu beobachten sein. Liegt jedoch im Material dennoch eine nicht-verschwindende Absorption vor, beispielsweise durch die Bildung von Defektniveaus innerhalb der Bandlücke, so ergibt sich eine Verminderung des integralen Signals. Dieser Effekt kann bei Cu-Reichtum ( $\text{Cu}/\text{Sn} > 2$ ) sowie bei starker Cu-Armut in CTS beobachtet werden. In dieser Weise kann eine Kontrolle der Elementzusammensetzung der aufgedampften CTS-Schicht während des Depositionsprozesses erfolgen.

Da während des Hochtemperaturschrittes (HT) keine Veränderung der Gesamtschichtdicke stattfindet und auch die Brechungsindizes der beteiligten Phasen ähnlich sind, treten währenddessen keine Oszillationen auf, siehe Abschnitt 5.2. Die auftretenden Signaländerungen sind auf die Temperaturänderung, die Diffu-



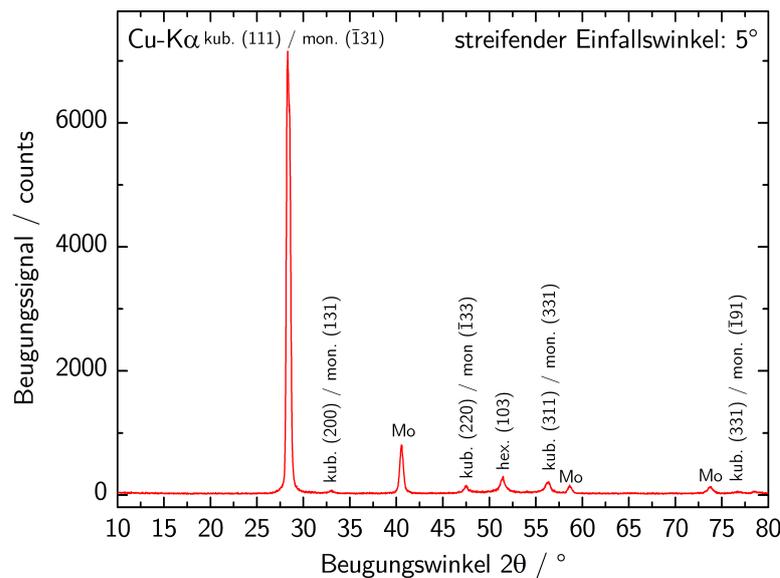
**Abbildung 5.4:** Während des 3-stufigen Prozesses aufgenommenes Signal einer Photodiode der direkten Infrarotreflexion (engl. *Infrared Light Scattering, IRLS*). Die Anzahl der Interferenzoszillationen ist nach Gleichung 5.1 entsprechenden Schichtdicken während der unterschiedlichen Prozessstufen zuzuordnen.

sion von Elementen bzw. die Bildung von CZTS und die damit verbundene Änderung der Brechungsindizes sowie die geringfügige Änderung der Schichtdicke durch Sublimation von ZnS bzw. deren Kompensation gegeben. An dieser Stelle werden aufgrund der Komplexität der Veränderungen keine direkten Informationen mehr extrahiert. Nur unter Aufnahme der wellenlängenabhängigen Reflexion des Schichtstapels könnten ggf. weitere Informationen zur Prozesskontrolle gewonnen werden.

## 5.2 Festkörperreaktion zur Bildung von CZTS

Während die ersten zwei Stufen des Koverdampfungsprozesses lediglich der Precursordeposition dienen, wird die finale CZTS-Phase erst in der dritten Stufe des Prozesses gebildet. Die dort zur Bildung von CZTS ablaufende Festkörperreaktion soll im Folgenden detaillierter untersucht werden. Die Bildung von CZTS aus CTS in Reaktion mit Zn aus einer Gasphase wurde bereits teilweise von *A. Weber* insbesondere in Hinblick auf kristallographisches Wachstum und Orientierungen untersucht und kann hier als Grundlage verwendet werden [260].

Die Untersuchung mittels Röntgenbeugung eines Abbruchs der Koverdampfung nach der zweiten Stufe und somit nach der Precursordeposition, ist in Abb. 5.5 dargestellt und zeigt eine ausgeprägte präferenzielle Orientierung beider Precursor-schichten in (111)-Richtung der kubischen Einheitszelle. Im Falle des CTS ist nicht zweifelsfrei festzustellen, ob CTS in ungeordneter kubischer oder stark präferenziell orientierter monokliner Struktur vorliegt [154, 155, 163]. Aufgrund der niedrigen Abscheidungstemperatur im Falle von ZnS scheint die ZnS-Schicht sowohl aus der



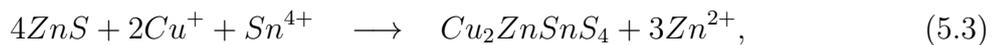
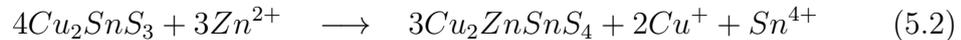
**Abbildung 5.5:** Unter streifendem Einfall bei  $5^\circ$  gemessenes Diffraktogramm eines Precursorschichtstapels von CTS und ZnS auf Molybdän nach der zweiten Stufe des Koverdampfungsprozesses. Die gekennzeichneten Beugungsreflexe beziehen sich auf die kubische sowie hexagonale Struktur von  $ZnS$  als auch auf die kubische sowie monokline Struktur von  $Cu_2SnS_3$  [144, 154, 155, 158, 163].

kubischen Sphaleritphase als auch aus einer stark in (103)-Richtung orientierten hexagonalen Wurtzitphase zu bestehen [144, 158]. Abbruchexperimente während der Hochtemperaturstufe des Prozesses haben gezeigt, dass mit Beginn der Stufe und damit nahezu instantan nach Erreichen der Reaktionstemperatur ZnS lediglich noch in Form der kubischen Sphaleritphase vorliegt. Die präferenzielle Orientierung der Precursorschichten äußert sich auch in einem kolumnaren Wachstum von CTS auf der Molybdänoberfläche des Substrates, wie dies anhand von Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen an einem Querschnitt deutlich wird, vgl. Abb. 5.6, und bereits von *A. Weber* beobachtet wurde [260].

Sowohl die monokline als auch die kubische Struktur von  $Cu_2SnS_3$  sowie die Sphaleritstruktur von  $ZnS$  und die Kesteritstruktur von  $Cu_2ZnSnS_4$  weisen nahezu identische Anionenpositionen auf besitzen daher insbesondere die gleiche Anionendichte. Während der Festkörperreaktion von CTS und ZnS zu CZTS muss somit keine Anionendiffusion stattfinden. Daher kann diese als reiner *Kationeninterdiffusionsprozess* beschrieben werden. Insbesondere wird dadurch impliziert, dass sich die Gesamtschichtdicke während des gesamten Prozesses nicht ändert.

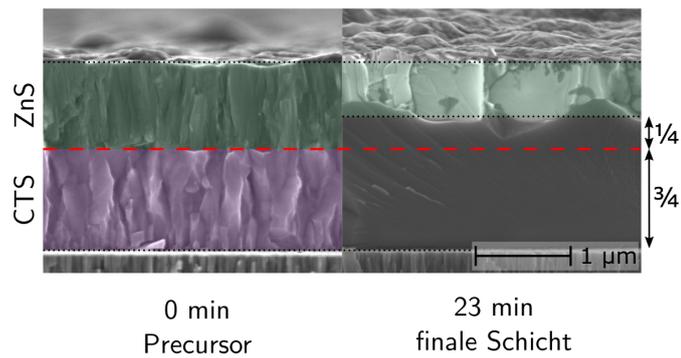
### Bildung von CZTS aus ZnS und CTS

Die Bildung von CZTS aus den Eduktphasen beginnt an der Stelle, wo sich ZnS und CTS in direktem Kontakt zueinander befinden und somit keine makroskopische Kationendiffusion notwendig ist. Sobald nun derart eine CZTS-Schicht zwischen der CTS- und der ZnS-Schicht entstanden ist, ist eine kreuzweise Diffusion aller Kationen durch die bestehende CZTS-Schicht notwendig, um zu der jeweils gegenüberliegenden Grenzfläche zu gelangen. Zinkkationen werden an der ZnS//CZTS-Grenzfläche freigegeben und diffundieren durch die bestehende CZTS-Schicht, um an der gegenüberliegenden CZTS//CTS-Grenzfläche zusammen mit den vorhandenen Kupfer- und Zinnkationen weiteres CZTS zu bilden. Andererseits werden dadurch weitere Cu- und Sn-Kationen frei, die in entgegengesetzter Richtung durch die vorhandene CZTS-Schicht diffundieren und an der ZnS//CZTS-Grenzfläche zusammen mit dort vorhandenem Zink weiteres CZTS bilden. Die chemischen Reaktionen an der CTS//CZTS-Grenzfläche bzw. der CZTS//ZnS-Grenzfläche können durch folgende Reaktionsgleichungen zusammengefasst werden:



wobei die durch die jeweilige Reaktion freigegebenen Kationen durch die vorhandene CZTS-Schicht diffundieren und somit für die jeweilig andere Reaktion als Edukte zur Verfügung stehen. Da beide Reaktionen über den Ionenaustausch aneinander gekoppelt sind, lässt sich folgern, dass an der CTS//CZTS-Grenzfläche in einer bestimmten Zeit 3-mal soviel CZTS gebildet wird, wie an der CZTS//ZnS-Grenzfläche. Die Reaktionsedukte betreffend, entsprechen 4 Moleküle  $Cu_2SnS_3$  einem Volumen von 3 kubisch ungeordneten Einheitszellen, während 4  $ZnS$ -Moleküle einem Volumen von einer kubischen Einheitszelle entsprechen. 4 gebildete Moleküle an  $Cu_2ZnSnS_4$  füllen ein Volumen von 2 tetragonalen Einheitszellen bzw. 4 kubischen Einheitszellen. Somit ergibt sich, dass für ein gebildetes Volumen  $V$  an CZTS ein Volumen von  $\frac{1}{4}V$  ZnS sowie  $\frac{3}{4}V$  CTS konsumiert wird. Dieses Verhalten bestätigt sich durch die in Abb. 5.6 dargestellten Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen von Dünnschichtproben vor und nach dem Hochtemperaturschritt des Koverdampfungsprozesses. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei und insbesondere bei Beschreibung des Vorgangs mittels der chemischen Reaktionen aus Gleichungen 5.2 und 5.3 um eine integrale Betrachtung handelt, die lediglich den Anfangs- und Endzustand beschreiben kann. Wie weiter unten erläutert, ist eine kinetische Betrachtung der Diffusionsprozesse unter Beachtung von Elementgradienten nötig, um intermediäre Zustände korrekt zu berücksichtigen.

Weiterhin ist zu erkennen, dass die Bildung von CZTS mit einer Rekristallisation einhergeht: Während die Precursorschichten von CTS und ZnS schmal kolumnar gewachsen sind, weist die CZTS-Schicht nach Beendigung der Festkörperreaktion zusammenhängende Körner von mehreren Mikrometern lateraler Ausdehnung auf.



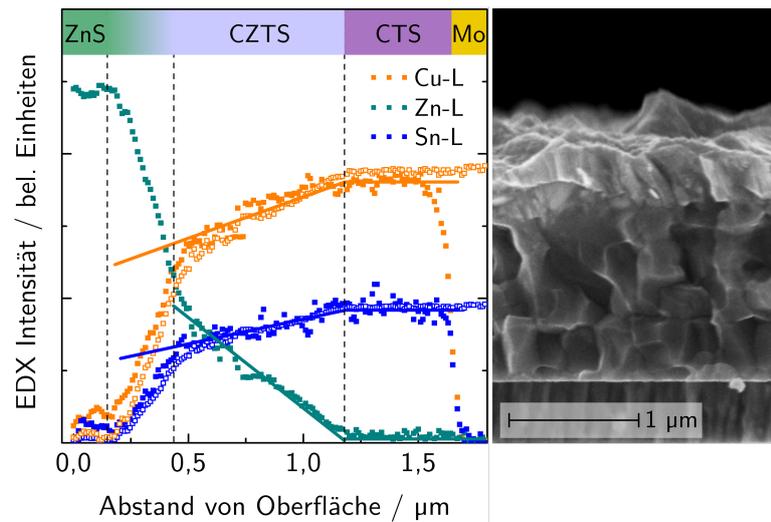
**Abbildung 5.6:** Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen des Querschnitts von Dünnschichten vor und nach der Hochtemperaturstufe des Koverdampfungsprozesses. Morphologische Grenzflächen sind durch Einfärbung verdeutlicht dargestellt.

### Diffusion durch Kationensubstitution

Weitere Informationen über den Kationendiffusionsprozess können anhand von Tiefenprofilen der Elemente während des Prozesses gewonnen werden. In Abb. 5.7 sind die mittels EDX unter Anregung mit  $7\text{ keV}$  an einer Dünnschicht, die einen intermediären Zustand der Festkörperreaktion aufweist, gemessenen Tiefenprofile der Elemente Cu, Zn und Sn dargestellt. Die Tiefenprofile wurden anhand einer lateralen Mittelung aus einer zweidimensionalen Elementverteilungskarte mit einer lateralen Ausdehnung von etwa  $1\ \mu\text{m}$  extrahiert. Es ist dabei zu beachten, dass eine absolute Quantifizierung von Elementkonzentrationen mittels EDX aufgrund der hohen parasitären Absorption der anregenden Elektronen sowie der entstehenden Fluoreszenzstrahlung und der gleichzeitig signifikant verschiedenen Energien der L-Kanten der Kationen mit erheblichen Unsicherheiten verbunden ist. Daher sind die dargestellten Tiefenprofile lediglich relativ und nur bezüglich des gleichen Elements quantitativ zu verstehen.

Die Tiefenauflösung der Messung kann anhand der Steigung der Cu- und Sn-Signale an der scharfen Mo/CTS-Grenzfläche bestimmt werden und beläuft sich auf etwa  $100\text{ nm}$ . Aufgrund der Extraktion der Tiefenprofile aus einer zweidimensionalen Elementverteilung und einer gleichzeitig rauen CZTS//ZnS-Grenzfläche ist diese innerhalb der Tiefenprofile weniger gut definiert und erstreckt sich über einen Bereich von ca.  $200\text{ nm}$ . Die nicht dargestellte Tiefenverteilung von Schwefel zeigt ein vollständig homogenes Verhalten über die gesamte Dicke der Dünnschicht, während die Tiefenverteilungen der Kationen starke Gradienten aufweisen und lediglich in den Bereichen der ZnS- und CTS-Precursor-schichten homogen sind.

Innerhalb der Produktschicht weisen alle Kationenkonzentrationen signifikante Gradienten auf: Während die Zinkkonzentration in der Nähe der CZTS/ZnS-Grenzfläche etwa  $\frac{1}{4}$  der Zinkkonzentration in der ZnS-Schicht beträgt, was in etwa der von stöchiometrischem CZTS entspricht, geht sie in Richtung der CTS/CZTS-Grenzfläche auf null zurück. Die Elementverteilungen von Kupfer und Zinn weisen dabei innerhalb der Produktschicht ein gegenläufiges Verhalten auf. Es ist dabei zu bemerken, dass sich die morphologische Grenzfläche zwischen CTS und der Produktschicht genau dort befindet, wo die Elementkonzentration von Zn auf



**Abbildung 5.7:** Querschnittsaufnahme einer Dünnschicht nach Abbruch der Hochtemperaturstufe des Koverdampfungsprozesses in einem intermediären Status der Kationeninterdiffusion (rechts). Anhand dieses Querschnitts mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie unter Anregung mit 7 keV ermittelte relative Tiefenverteilung der Elementkonzentrationen von Cu, Zn und Sn innerhalb der Dünnschicht (volle Symbole, links). Die anhand des Zn-Tiefenprofils unter Annahme der Gleichungen 5.6 und 5.7 berechneten Tiefenprofile von Cu und Sn sind ebenfalls dargestellt (leere Symbole). Die morphologischen Grenzen sind mittels gestrichelten Linien verdeutlicht.

null zurückgegangen ist. Es lässt sich somit folgern, dass eine Rekristallisation mit dem Einbau von Zn einhergeht. Nach dem entsprechenden Gleichgewichtsphasendiagramm des quasibinären Schnittes  $Cu_2SnS_3 - ZnS$ , das in Abb. A.2 im Anhang abgebildet ist, existiert keine Mischkristallphase auf Seiten geringer  $ZnS$  Anteile in  $Cu_2SnS_3$ , was die Notwendigkeit einer Rekristallisation und klaren Phasentrennung aufzeigt [32]. Jedoch ist anhand Abb. 5.7 deutlich zu erkennen, dass die Elementverteilungsgradienten der Produktschicht vollständig innerhalb durchgängiger Körner liegen. Somit sind innerhalb *eines* Kornes alle Elementzusammensetzungen zwischen stöchiometrischem  $Cu_2ZnSnS_4$  und  $Cu_2SnS_3$  vertreten, was auf die Existenz einer Substitutionsmischkristallphase schließen lässt. Die Existenz einer solchen Phase ergibt sich zudem aus dem in Abb. A.4 des Anhangs dargestellten Gleichgewichtsphasendiagramm des quasibinären Schnitts  $Cu_2ZnSnS_4 - Cu_2SnS_3$  von *Roy-Choudhury et al.*, das somit im Widerspruch zu oben genanntem Phasendiagramm steht. Dabei ist zu beachten, dass es sich bei dem hier betrachteten Kationeninterdiffusionsvorgang nicht um einen Gleichgewichtszustand handelt und somit die Phasenzusammensetzung nicht zwangsläufig den Phasendiagrammen zu folgen hat. Die dennoch entstandene morphologische Grenzfläche ließe sich unter Voraussetzung der Existenz einer Substitutionsmischkristallphase auch durch ein topotaktisches bzw. epitaktisches Wachstum der Produktschicht ausgehend von der ursprünglichen CTS//ZnS-Grenzfläche und die damit einhergehende Rekristallisation beim Einbau von Cu und Sn erklären. Festzuhalten ist an dieser Stelle, dass die Kombination der Morphologieinformation des Rasterelektronenmikroskopiebildes mit der Tiefenverteilung der Elemente die Existenz von einphasigem Zn-armen CZTS mit Zn/Sn-Verhältnissen zwischen 0 und 1 zeigt und damit eine deut-

liche Erweiterung des Homogenitätsbereichs von CZTS im quasiternären Phasendiagramm demonstriert, vgl. Abb. A.1, [32].

Die obere Grenzfläche zwischen ZnS und der Produktschicht ist aufgrund der Grenzflächenrauheit weniger gut definiert. Der in Abb. 5.7 erkennbare Gradient der Elementverteilungen kann jedoch vollständig auf die Grenzflächenrauheit zurückgeführt werden und beschreibt somit einen lokal scharfen Übergang zwischen stöchiometrischem CZTS und ZnS. Dies steht in Einklang mit dem in Kapitel 2 gefundenen Zusammenhang zwischen der Segregation von ZnS und dem Zn/Sn-Verhältnis der Elementzusammensetzung, da somit ein signifikanter Überschuss an Zn nicht in die CZTS-Phase eingebaut werden kann, was eine klare Phasentrennung zwischen CZTS und ZnS hervorruft. Auch die Gleichgewichtsphasendiagramme aus Abb. A.2 und Abb. A.5 zeigen die Existenz einer Substitutionsmischkristallphase von  $ZnS$  und  $Cu_2ZnSnS_4$  in einem nur sehr engen Bereich im Fall von geringen Anteilen der jeweils anderen Phase von weniger als 2% [32, 273]. Ein solch verschwindend geringer Anteil liegt deutlich unterhalb der Unsicherheiten der hier durchgeführten Betrachtung und ist daher nicht als signifikant anzusehen.

Wie in Abb. 5.7 zu erkennen ist, korrelieren die Tiefengradienten der Elementverteilungen unterschiedlicher Kationen miteinander, was im Folgenden quantitativ betrachtet werden soll. Analog zu den detailliert in Abschnitt 2.2 ausgeführten Annahmen, dass signifikante Abweichungen von der Stöchiometrie sich in Gitterleerstellen und Fremdgitterplatzbesetzungen, jedoch nicht in Form von Zwischengitterplätzen ausdrücken, lässt sich auch für die Kationeninterdiffusion vermuten, dass die Diffusion auf regulären Gitterplätzen durch einen Kationenaustausch und nicht über Zwischengitterplätze stattfindet. Daher ergibt sich analog zu Gleichung 2.1 für die Anzahl von Kationen jedes Elements  $N_X$  in einer Tiefe  $x + dx$  durch die Erhaltung der Anzahl der Gitterplätze:

$$N_{Cu} + N_{Zn} + N_{Sn} + N_V = konst. = N_S, \quad (5.4)$$

wobei  $N_V$  die Anzahl an unbesetzten Gitterplätzen wiedergibt, die aufgrund von Gleichung 2.3 notwendig ist, um Cu/Sn-Verhältnisse kleiner als zwei zu berücksichtigen. Unter der Annahme, dass auch die Oktettregel für Schwefel während der Kationeninterdiffusion konsequent erfüllt wird, werden die Anzahl an Kationen verschiedener Elemente in einer bestimmten Tiefe analog zu Gleichung 2.2 weiter verknüpft durch:

$$N_{Cu} + 2N_{Zn} + 4N_{Sn} = 2N_S. \quad (5.5)$$

Durch eine Verknüpfung von Gleichung 5.4 mit Gleichung 5.5 lässt sich in jeder Tiefe innerhalb der Produktschicht des Kationeninterdiffusionsprozesses die Anzahl der Cu- und Sn-Atome durch die Anzahl der Zn-Atome sowie das Cu/Sn-Verhältnis  $C = \frac{N_{Cu}}{N_{Sn}}$  ausdrücken.

Es ergibt sich:

$$N_{Cu} = \frac{N_S - N_{Zn}}{\frac{2}{C} + \frac{1}{2}} \quad (5.6)$$

$$N_{Sn} = \frac{N_S - N_{Zn}}{2 + \frac{1}{2}C}. \quad (5.7)$$

Unter Berücksichtigung des gesamten Tiefenprofils von Zn lässt sich  $N_S$  unter der Annahme von  $N_{Zn}/N_S = 1$  innerhalb der ZnS-Eduktsschicht sowie der Annahme einer konstanten Anionendichte für alle Schichten bestimmen. Obige Gleichungen gelten für alle Tiefen  $x$  und können daher die Elementtiefenprofile innerhalb der gesamten Dünnschicht  $N_{Cu}(x)$  und  $N_{Sn}(x)$  beschreiben. Da aufgrund der oben beschriebenen Unwägbarkeiten die Bestimmung der absoluten Anzahl der Atome mittels EDX nicht in entsprechender Genauigkeit möglich ist, werden die Gleichungen 5.6 und 5.7 jeweils mit einem experimentell bestimmten Skalierungsfaktor versehen, um die berechneten Gradienten mit den experimentell ermittelten zu vergleichen.

Die nach Gleichung 5.6 und Gleichung 5.7 auf Basis des Tiefenprofils von Zink  $N_{Zn}(x)$  sowie unter der Annahme eines konstanten Cu/Sn-Verhältnisses berechneten Tiefenprofile von Cu und Sn sind in Abb. 5.7 zusammen mit den experimentell gemessenen Daten dargestellt. Innerhalb der Ungenauigkeit der Messung ergibt sich eine hervorragende Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Profilen, was die getätigten Annahmen der Erfüllung der Oktettregel sowie einer Diffusion durch Kationensubstitution auf regulären Kristallgitterplätzen bestätigt.

### Diffusionslimitierung

Wegen der in Abb. 5.7 dargestellten Kationengradienten innerhalb der CZTS-Produktschicht, die Elementzusammensetzungen von stöchiometrischem  $Cu_2ZnSnS_4$  bis zu stöchiometrischem  $Cu_2SnS_3$  aufweisen, lässt sich darauf schließen, dass die Kinetik der dargestellten Festkörperreaktion durch die Substitutionsdiffusion der Kationen innerhalb von CZTS und nicht durch die Reaktionsgeschwindigkeit an den Grenzflächen limitiert ist.

Die Diffusion der Kationen in CZTS lässt sich mit Hilfe des eindimensionalen *Fick'schen* Diffusionsgesetzes unter Berücksichtigung eines effektiven und in der Regel temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}(T)$  beschreiben [274]. Es gilt für die Diffusionsstromdichte  $j_K$  der Kationen senkrecht zu den Grenzflächen in Tiefe  $x$  der Produktschicht:

$$j_K(x) = -D_{eff} \frac{\partial C_K(x)}{\partial x}, \quad (5.8)$$

wobei  $C_K(x)$  die Konzentration des Kations in der Tiefe  $x$  der Produktschicht angibt. Dabei ist zu beachten, dass die individuellen Kationenkonzentrationen mittels der Oktettregel sowie der Gitterplatzerhaltung, wie in Gleichung 5.6 sowie Gleichung 5.7 beschrieben, gekoppelt sind und daher nicht individuell betrachtet werden können. Stattdessen ergibt sich ein effektives, gemeinsames Interdiffusionsverhalten von Cu, Sn und Zn in CZTS.

Unter Betrachtung der Kontinuitätsgleichung, dass eine Stromdichte eine zeitliche Änderung der Konzentration hervorruft ( $-\frac{\partial j_K(x)}{\partial x} = \frac{\partial C_K(x)}{\partial t}$ ), ergibt sich die Differentialgleichung, die die Diffusion beschreibt, das sog. zweite *Fick'sche* Gesetz [274, 275]:

$$\frac{\partial C_K(x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{eff} \frac{\partial C_K(x)}{\partial x} \right), \quad (5.9)$$

wobei der effektive Diffusionskoeffizient im Allgemeinen auch von der Konzentration abhängig sein kann.

In Abb. 5.7 ist zu erkennen, dass 1. ein nahezu linearer Konzentrationsgradient von Zink innerhalb der Produktschicht vorliegt und 2. die morphologischen Grenzen der Produktschicht sich dort befinden, wo die Zinkkonzentration etwa  $\frac{1}{4}$  der Zinkkonzentration in ZnS beträgt und wo diese verschwindet. Setzt man diese Randbedingungen voraus, so ergibt sich unter Berücksichtigung der Erhaltung der integralen Zinkkonzentration, dass sich die Produktschicht pro Zeiteinheit genau  $\frac{1}{8}$  in Richtung des Zinksulfids und  $\frac{7}{8}$  in Richtung des CTS bzw. Rückkontaktes ausdehnt. Erst sobald die morphologische Grenzfläche und damit eine signifikante Zinkkonzentration den Rückkontakt erreicht hat, werden durch weitere Kationendiffusion unter Umwandlung von ZnS zu CZTS die Kationengradienten abgebaut. Dabei erweitert sich die Produktschicht lediglich in Richtung des ZnS, bis die integralen Volumenanteile von  $\frac{1}{4}$  bzw.  $\frac{3}{4}$ , die durch Gleichung 5.2 und Gleichung 5.3 beschrieben werden, erreicht sind und alle Gradienten innerhalb der Produktschicht ausgeglichen sind.

Kombiniert man diese experimentell gefundenen Randbedingungen mit der Diffusionsgleichung aus Gleichung 5.9 ist leicht zu erkennen, dass, unter der Annahme eines von der Konzentration unabhängigen Diffusionskoeffizienten, eine lineare Konzentrationsfunktion  $C(x)$  keine zufriedenstellende Lösung von Gleichung 5.9 darstellt, da sonst die Konzentrationsfunktion zeitlich konstant sein müsste und somit dem Wachstumsmodell widerspräche. Somit ist festzuhalten, dass entweder der Diffusionskoeffizient eine signifikante Konzentrationsabhängigkeit besitzen muss oder dass die Konzentrationsfunktion  $C(x)$  nicht durch eine lineare Funktion dargestellt werden kann. Im Rahmen der Messunsicherheiten wäre eine Abweichung von der exakten Linearität der Konzentrationsfunktion durchaus möglich.

Es soll an dieser Stelle daher festgehalten werden, dass keine einfache analytische Beschreibung die Diffusionsgleichung lösen kann und somit eine Extraktion des Diffusionskoeffizienten bzw. dessen Temperaturabhängigkeit nicht ohne Weiteres anhand von Abbruchexperimenten möglich ist. Durch eine numerische Simulation der Diffusion der Kationen wäre eine weitere Untersuchung der Diffusionsparameter denkbar, jedoch soll dies aufgrund des limitierten Rahmens dieser Arbeit zunächst nicht betrachtet werden.

## 5.3 Eigenschaften der Produktschicht

Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, weist der vorgestellte 3-stufige Koverdampfungsprozess mehrere Vorteile gegenüber herkömmlichen Herstellungsprozessen für CZTS-Dünnschichten auf. Im Folgenden sollen strukturelle sowie elektronische Eigenschaften der hervorgebrachten CZTS-Dünnschichten untersucht werden, um die Vorteile der angewendeten Prozessführung zu demonstrieren.

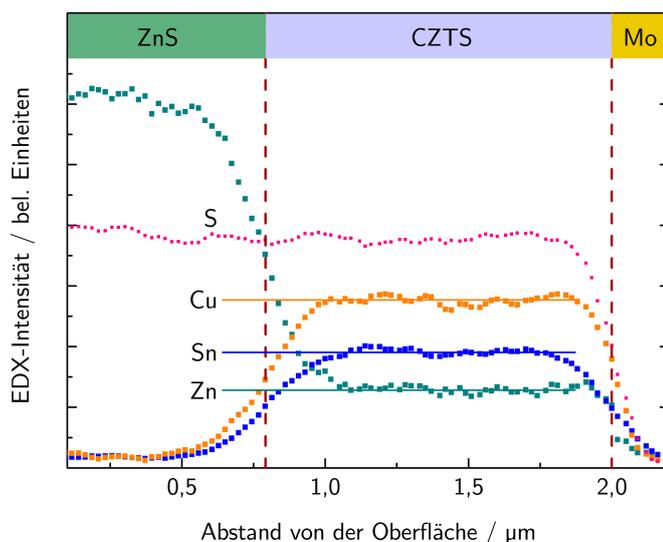
### 5.3.1 Strukturelle Eigenschaften

Wesentliche strukturelle Eigenschaften einer finalen CZTS-Dünnschicht, die deren Qualität quantifizieren, sind beispielsweise die Element- und Phasenhomogenität sowie die Morphologie.

Die mittels EDX anhand einer Querschnittsaufnahme extrahierte Tiefenverteilung der Elemente Cu, Zn, Sn und S innerhalb einer deponierten Dünnschicht ist in Abb. 5.8 dargestellt. Der Hochtemperaturschritt zur Bildung der CZTS-Schicht wurde dabei direkt in Folge der Precursordeposition in Vakuum mit einer Dauer von 33 *min* durchgeführt, bei der die Substrattemperatur 500 °C überschreitet. Die gezeigten Linienprofile sind durch Mitteln über einen lateralen Bereich von etwa 1  $\mu\text{m}$  aus einer zweidimensionalen Elementverteilung anhand der Cu, Zn und Sn L-Emissionslinien sowie der S K-Linien extrahiert und als relative Verteilungsprofile anzusehen. Bis auf Vorhandensein der übrig bleibenden ZnS-Capping-Schicht zeigen alle Elementverteilungsprofile einen vollständigen Ausgleich aller Gradienten in der Produktschicht, vgl. Abb. 5.7. Aufgrund der homogenen Elementverteilung innerhalb weniger Körner der untersuchten Schicht kann an dieser Stelle gefolgert werden, dass sich das CTS der Precursorschicht unter Eindiffusion von Zn vollständig zu CZTS umgewandelt hat. Allerdings besitzt diese Messung nur einen lokal limitierten Informationsbereich und kann somit nicht die Phasenreinheit der Produktphase integral feststellen.

Es zeigt sich weiterhin, dass trotz des unendlichen Angebots von Zink nur ein begrenzter Anteil an Zink in die CZTS-Produktschicht eingebaut wird. Die Dichte an Zinkatomen in der Produktschicht ist etwa  $\frac{1}{4}$  so hoch wie die innerhalb des Zinksulfids, somit ist der maximale Zinkgehalt der CZTS-Phase in etwa auf den von stöchiometrischem CZTS limitiert. Dies bestätigt die Intoleranz der CZTS-Phase gegenüber Zinkreichtum und den in Kapitel 2 bestimmten Existenzbereich von einphasigem CZTS im quasiternären Phasendiagramm.

Um die integrale Phasenzusammensetzung der Produktschicht zu untersuchen, bedarf es Methoden, die über einen makroskopischen, lateralen Bereich integrieren wie Röntgenbeugung oder Röntgenabsorptionsspektroskopie. Abb. 5.9 zeigt ein bei einem konstanten Einfallswinkel von 5° gemessenes Diffraktogramm einer resultierenden CZTS-Schicht. Um die Sensitivität der Messung gegenüber der Produktschicht und ggf. den darin enthaltenen Fremdphasen zu erhöhen, wurde die Dicke der nach dem 3-stufigen Koverdampfungsprozess übrig gebliebenen ZnS-



**Abbildung 5.8:** Mittels EDX unter Anregung mit  $7\text{ keV}$  anhand eines Querschnitts gemessene relative Tiefenverteilung von Elementen innerhalb einer Dünnschicht nach Vollendung des 3-stufigen Koverdampfungsprozesses. Die Linienprofile wurden durch Mittelung aus einer zweidimensionalen Verteilungskarte einer lateralen Ausdehnung von etwa  $1\ \mu\text{m}$  extrahiert.

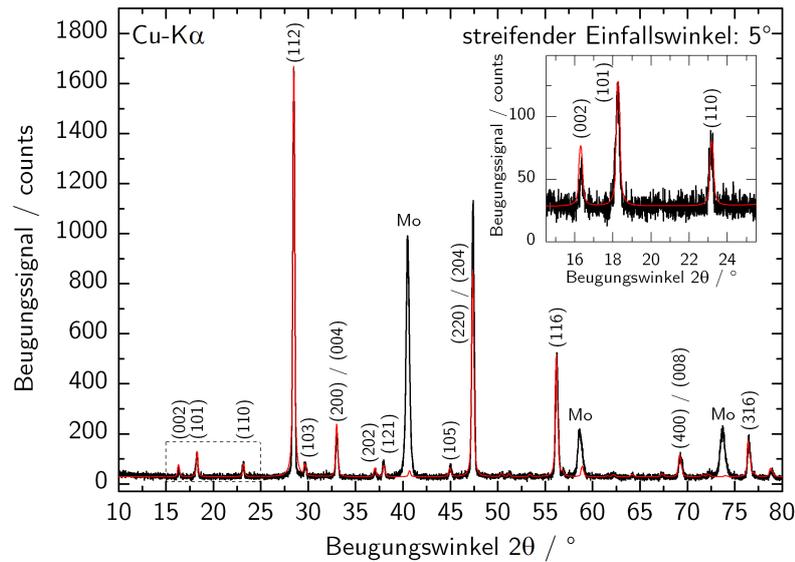
Deckelschicht zuvor nasschemisch bis auf wenige  $10\text{ nm}$  reduziert.<sup>1</sup> Zusätzlich ist auf Basis von bekannten Kristallstrukturparametern ein simuliertes<sup>2</sup> Pulverdiffraktogramm von CZTS in Kesteritstruktur in Abb. 5.9 vergleichend abgebildet [107, 277]. Dabei wurde weder eine Gitteranpassung noch die Berücksichtigung einer Vorzugsorientierung vorgenommen, sondern lediglich die Reflexbreite angepasst. Wie deutlich zu erkennen ist, finden sich alle simulierten Reflexe der Kesteritstruktur, insbesondere deren charakteristische Überstrukturreflexe (002), (101) und (110), im gemessenen Diffraktogramm wieder, somit handelt es sich bei der Produktphase um CZTS in Kesteritstruktur.

Des Weiteren stimmen die gemessenen Intensitäten individueller Reflexe gut mit den berechneten überein. Da zur Simulation ein isotropes Pulver angenommen wurde, lässt sich somit daraus schließen, dass innerhalb der CZTS-Produktschicht, im Gegensatz zu den Precursorschichten, keine Vorzugsorientierung vorliegt, vgl. Abb. 5.5.

Alle gemessenen Beugungsreflexe lassen sich, wie in Abb. 5.9 gezeigt, Beugungsreflexen von CZTS oder des molybdänbeschichteten Substrats zuordnen, daher kann die Existenz kristalliner Fremdphasen wie  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $\text{SnS}$  und  $\text{SnS}_2$  sowie metallischer Phasen ausgeschlossen werden. Mögliche Fremdphasen, die eine der Kesteritstruktur ähnliche Struktur aufweisen, wie z.B.  $\text{ZnS}$  oder  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ , sind jedoch mittels Beugungsexperimenten nur schwer zu identifizieren [39].

<sup>1</sup>ZnS kann mittels eines sequenziellen Ätzprozesses durch Anwendung von HCl entfernt werden, ohne dabei makroskopische Anteile anderer Phasen zu beeinflussen [276]. Hier wurde durch eine geeignete Wahl der Parameter (10%ig. HCl, 10 min) die ZnS-Deckelschicht nur bis auf wenige  $10\text{ nm}$  entfernt, um eine Beeinflussung der Produktschicht ausschließen zu können.

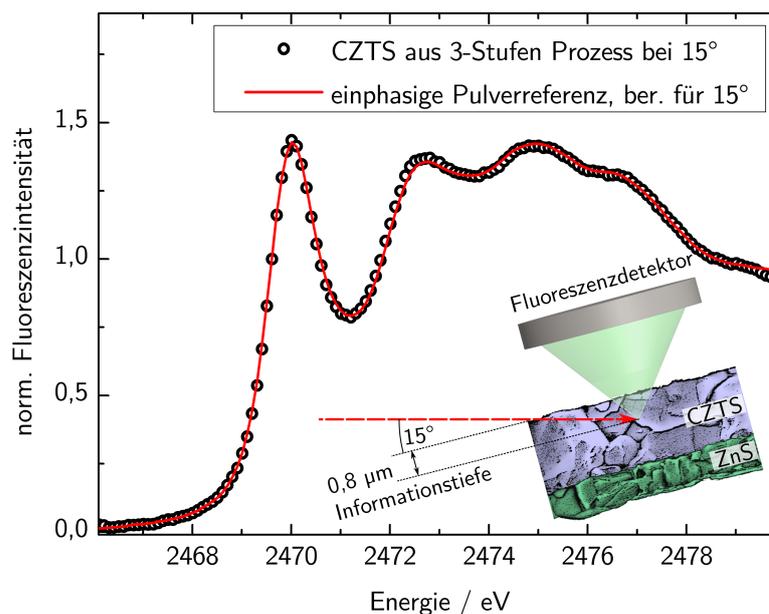
<sup>2</sup>Das gezeigte Pulverdiffraktogramm der Kesteritstruktur wurde mittels der Software *PowderCell* der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) simuliert.



**Abbildung 5.9:** Unter streifendem Einfall bei  $5^\circ$  aufgenommenes Diffraktogramm einer CZTS-Dünnschicht, die mittels des oben beschriebenen 3-stufigen Depositionsprozesses hergestellt wurde (schwarz) zusammen mit einem simulierten Pulverdiffraktogramm von CZTS (rot) mit Parametern nach [107]. Wichtige Überstrukturreflexe des CZTS sind zusätzlich vergrößert dargestellt. Um die Sensitivität gegenüber Fremdphasen innerhalb der CZTS-Schicht zu erhöhen, wurde die Dicke der darüber liegenden ZnS-Deckelschicht zuvor nasschemisch mittels HCl reduziert.

Wie in vorhergehenden Arbeiten gezeigt und in Abschnitt 2.3 diskutiert, stellt die Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur der K-Kante von Schwefel eine sensitive und zugleich integrale Methode zur Identifikation und Quantifizierung von Fremdphasen dar [33]. Aufgrund der vorhandenen ZnS-Deckelschicht ist allerdings eine Messung in Transmissionsgeometrie nicht möglich, da so gegebenenfalls in der Produktschicht vorhandene Segregationen von ZnS nicht individuell identifiziert werden könnten. Stattdessen wird die Röntgenabsorptionsfeinstruktur von der Rückseite einer vom Substrat abgelösten Probe, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, in Fluoreszenzdetektion gemessen. Eine schematische Darstellung der rückseitigen Messung ist ebenfalls in Abb. 5.10 abgebildet. Die für diese Geometrie anhand von tabellierten atomaren Röntgenabsorptionswirkungsquerschnitten berechnete Informationstiefe der Messung bei 90 % des Signals beträgt etwa  $0,8 \mu\text{m}$ , vgl. Abb. 4.3. Somit wird durch eine solche Messung ein Großteil der Produktschicht untersucht, ohne signifikante Information der zurückgebliebenen ZnS-Deckelschicht zu erhalten.

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, führt die Messung unter Fluoreszenzdetektion zu einer Deformation der Amplituden von XANES-Oszillationen und kann daher nicht direkt mit Messungen in Transmissionsgeometrie verglichen werden. Um dennoch quantitative Aussagen über den Gehalt von Fremdphasen tätigen zu können, wurden die wie in Abschnitt 2.3 beschrieben gemessenen Röntgenabsorptionsspektren der unterschiedlichen phasenreinen Referenzen mittels des in Abschnitt 4.2 entwickelten Modells ebenfalls unter Berücksichtigung der selben Messgeometrie deformiert. Das so entstandene Referenzspektrum für einphasiges CZTS ist in Abb. 5.10 ebenfalls dargestellt. Beide Spektren sind im Rahmen der



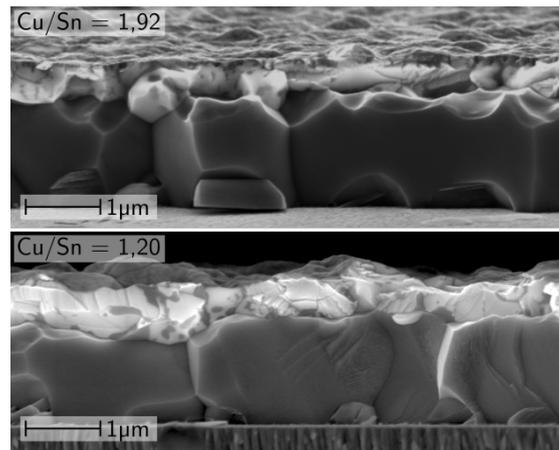
**Abbildung 5.10:** Röntgenabsorptionsfeinstruktur der K-Kante von Schwefel einer Produktschicht des 3-Stufen Koverdampfungsprozesses, rückseitig an einer abgelösten Dünnschicht unter einem Einfallswinkel von  $15^\circ$ , wie schematisch dargestellt gemessen. Zusätzlich ist ein für diese Geometrie auf Basis einer einphasigen Pulverreferenzmessung berechnetes Spektrum dargestellt, vgl. Abschnitt 4.2.

Auflösung deckungsgleich und bestätigen so, im Rahmen der systematischen Unsicherheit der Methode von 3%, die einphasige Natur der mittels des 3-stufigen Koverdampfungsprozesses hergestellten CZTS-Dünnschicht innerhalb der Informationstiefe.

Während die Produktschicht im Falle der nur leicht Cu-armen Probe aus einphasigem CZTS besteht, zeigen sich im Falle der starken Cu-Armut Zinnsulfidsegregationen innerhalb der Produktschicht, die somit nicht mehr einphasig ist. Die Toleranz der CZTS-Produktschicht gegenüber Cu-Armut unter Anwendung dieses Depositionsprozesses ist bislang nicht genau bekannt und sollte zukünftig mit Hilfe von mehreren Probenserien und einer Untersuchung mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt werden.

Die Morphologie der hergestellten CZTS-Dünnschichten ist in Abb. 5.11 mittels Querschnittsaufnahmen für Proben von Precursoren verschiedener Cu/Sn-Elementverhältnisse dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass sich sowohl im Falle von nur leicht Cu-ärmer als auch im Falle stark Cu-ärmer Elementzusammensetzung die CZTS-Körner meist über die gesamte Produktschichtdicke erstrecken. Die Korngrößen sind auch lateral mit einer Ausdehnung von  $1 - 5 \mu\text{m}$  verhältnismäßig groß. Solch große Korngrößen sind sonst nur im Falle von Cu-reich gewachsenem CZTS zu beobachten und stellen daher ein weiteres Alleinstellungsmerkmal des hier vorgestellten 3-stufigen Koverdampfungsprozesses dar.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass diese Art der Prozessführung eine einphasige CZTS-Produktschicht homogener Elementverteilung in Kesteritstruktur unter Verhinderung von Oberflächendekomposition mit einer großkörnigen, homogenen Morphologie, selbst im Falle von Cu-Armut, hervorbringen kann.



**Abbildung 5.11:** Querschnittsaufnahmen von Dünnschichten, die mittels des 3-stufigen Koverdampfungsprozesses auf Basis von Precursoren mit unterschiedlicher Elementzusammensetzung hergestellt wurden. Die dargestellten Elementverhältnisse wurden mittels XRF, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, an den entsprechenden Precursorschichten nach der ersten Stufe des 3-stufigen Prozesses ermittelt.

### 5.3.2 Elektronische Eigenschaften

Ein zunächst wesentlicher Nachteil des oben beschriebenen 3-stufigen Koverdampfungsprozesses ist, dass nach der Deposition und Bildung von CZTS eine ZnS-Deckelschicht auf der CZTS-Produktschicht übrig bleibt und somit die Bestimmung elektronischer Eigenschaften sowie die Fabrikation eines Bauelements bzw. Ausbildung eines Heteroübergangs behindert. Bei den später in Abschnitt 5.4 vorgestellten Verfahren zur Entfernung der ZnS-Deckelschicht, kann aufgrund der Veränderung der Oberfläche der CZTS-Dünnschicht eine Veränderung der elektronischen Eigenschaften nicht ausgeschlossen werden.

Zur Bestimmung der Volumeneigenschaften des entstandenen CZTS ist es daher von Vorteil, die passivierende ZnS-Schicht beizubehalten und deren Transparenz bei einer Bandlücke von  $3,6\text{ eV}$  zur optischen Messung der darunter liegenden CZTS-Schicht zu nutzen. Wie in Abschnitt 1.2.3 beschrieben, können Messungen der spektralen Photolumineszenz (PL) sowie der zeitaufgelösten Photolumineszenz (engl. Time-Resolved Photoluminescence - TRPL) bei entsprechender Interpretation Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften des Halbleiters wie die energetische Lage von Bändern und Defektniveaus sowie die Ladungsträgerlebensdauer geben. Insbesondere zur Charakterisierung von CZTS wurden beide Methoden bereits zahlreich angewandt [118, 278–281]. Aufgrund der Komplexität des Photolumineszenzvorgangs in einem komplexen Halbleiter wie CZTS wird an dieser Stelle auf eine detaillierte Betrachtung der Photolumineszenzprozesse verzichtet und lediglich die Materialqualität durch einen Vergleich mit Messungen bereits bekannter CZTS-Dünnschichten abgeschätzt.<sup>3</sup>

<sup>3</sup>Detaillierte Auswertungen der an diesen Proben gemessenen Spektren bzw. Transienten werden später in der Dissertation von *Steffen Kretzschmar* zu finden sein.

## Spektrale Photolumineszenz

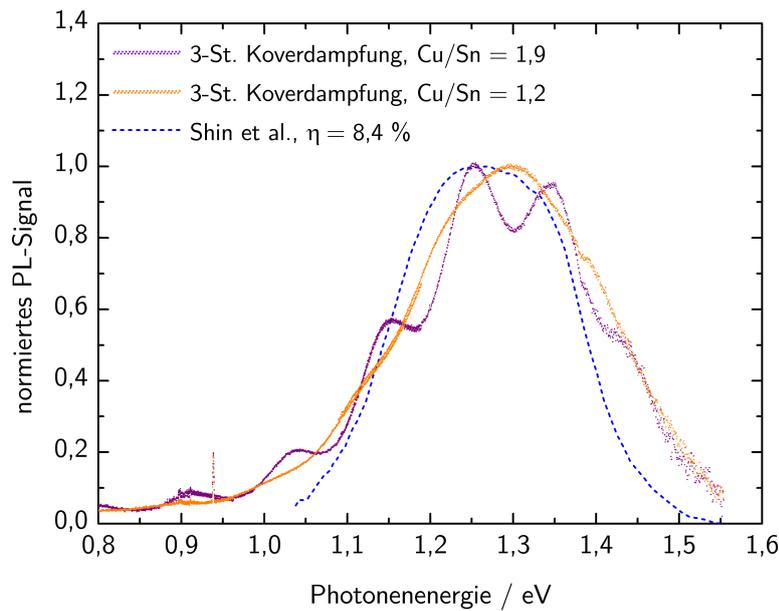
Die spektrale Photolumineszenz der verschiedenen Proben wurde unter Anregung mittels einer Halbleiterlaserdiode bei  $660\text{ nm}$  bei einer Anregungsdichte von etwa  $600 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  gemessen, was der Intensität von ca. 6000 Sonnen auf der Erdoberfläche entspricht. Der Fokuspunkt auf der Probe hat dabei einen Durchmesser von etwa  $30\ \mu\text{m}$ . Als Detektor wurde eine  $\text{LN}_2$ -gekühlte InGaAs-Photodiodenzeile mit 1024 Dioden verwendet.

Photolumineszenzspektren, die von oben durch die passivierende ZnS-Deckschicht bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, zweier mittels obigem Prozess hergestellter CZTS-Schichten mit unterschiedlichen Cu/Sn-Verhältnissen – wie in Abb. 5.11 dargestellt – sind in Abb. 5.12 gezeigt. Beide weisen ein breites Emissionsband bei einer Energie von etwa  $1,3\text{ eV}$  auf, das möglicherweise durch Emission von Defekten oder durch das Vorhandensein ausgeprägter Bandausläufer (engl. *band tails*) zu erklären ist [282]. Häufig wird dieses Emissionsband durch erweiterte Charakterisierung bei Variation der Anregungsdichte sowie in Kombination mit TRPL-Messungen der Quasi-Donator-Akzeptor-Paar-Rekombination (engl. *Quasi Donor Acceptor Pair Rekombination - QDAP*) zugeordnet [281]. Während für CZTS verwandte Materialien wie CZTSe oder CIGSe hoher Qualität häufig schon bei Raumtemperatur Band-Band-Übergänge beobachtet werden, sind im Falle von CZTS auch für Materialien, die für verhältnismäßig gute Solarzellen verwendet werden, die hier beobachteten breiten Übergänge, deren Energie weit unterhalb der von Band-Band-Übergängen liegt, typisch [28]. Bei einem Vergleich der gemessenen Photolumineszenzspektren muss beachtet werden, dass das breite PL-Maximum durch überlagerte Interferenzmuster deformiert ist. Diese Interferenzmuster stammen aus Schichtdickeninterferenzen beim Durchgang der Photolumineszenzphotonen durch die übrig gebliebene, transparente ZnS-Deckschicht und sind daher aufgrund geringfügiger Dickenunterschiede für jede Probe individuell ausgeprägt.

## Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Wie bereits in Kapitel 3 sowie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben, stellt die Ladungsträgerlebensdauer eine zentrale elektronische Materialeigenschaft dar, die unter anderem zur Quantifizierung der elektronischen Qualität in Hinblick auf die Anwendung in einer Solarzelle dienen kann und im wesentlichen durch die Dichte elektronisch aktiver Defekte, die als Rekombinationszentren der nicht-strahlenden Rekombination dienen, limitiert ist. Durch zeitaufgelöste Messung des Photolumineszenztransienten ist ein Rückschluss auf die Lebensdauer freier Ladungsträger und somit auf die Dichte elektronisch aktiver Defekte möglich.

Die Transienten der Photolumineszenz der verschiedenen CZTS-Schichten wurden durch Anregung eines gepulsten Pikosekundenlasers bei  $655\text{ nm}$  mit einer Pulslänge von etwa  $100\text{ ps}$  und Detektion mit einem InGaAs-Photomultiplier mittels zeitkorreliertem Einzelphotonenzählen aufgenommen. Die Wiederholrate des Anregungspulses liegt dabei zwischen  $2,5\text{ MHz}$  und  $5\text{ MHz}$ . Die Anregungsdichte wurde

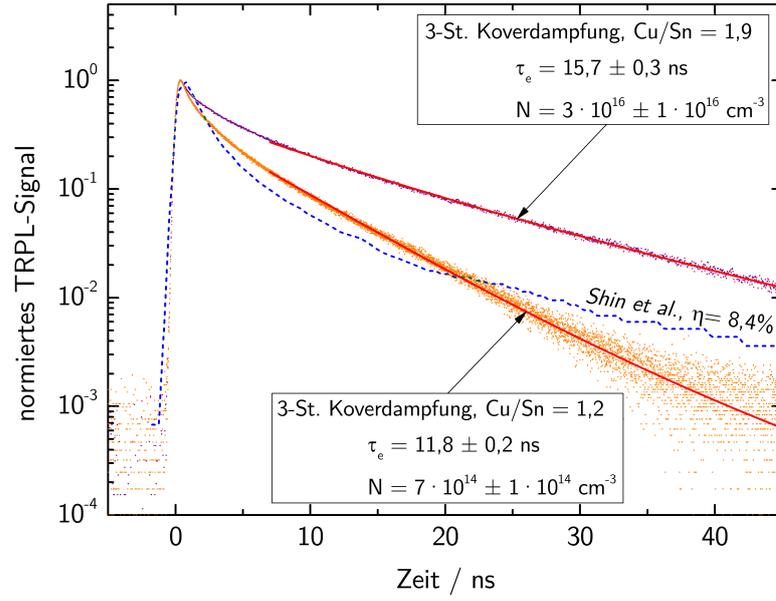


**Abbildung 5.12:** Normierte, spektral aufgenommene Photolumineszenzausbeute von mittels des oben beschriebenen 3-stufigen Koverdampfungsprozesses hergestellten CZTS-Dünnschichten verschiedener Elementzusammensetzung zusammen mit einem aus [28] extrahierten PL-Spektrum der derzeit besten CZTS-Solarzelle von *Shin et al.* Die Messungen wurden unter Anregung eines Halbleiterlasers bei  $660\text{ nm}$  durch die transparente ZnS-Deckschicht aufgenommen. Die absoluten Intensitäten der aufgenommenen Spektren unterscheiden sich nur unwesentlich.

anhand der kontinuierlichen Laserleistung, des Strahldurchmessers auf der Probe sowie des linearen Absorptionskoeffizienten von CZTS bei  $655\text{ nm}$  von  $5,6 \cdot 10^4\text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt und beträgt im Falle der leicht Cu-armen Probe etwa  $5 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  und im Fall der stark Cu-armen Probe etwa  $2 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ . Der Unterschied in der Anregungsdichte begründet sich durch einen geringfügig anderen Messaufbau. Zur Detektion des PL-Transienten wurde jeweils die Wellenlänge des maximalen Signals der Photolumineszenz von  $960\text{ nm}$  bzw.  $1000\text{ nm}$  verwendet.

Die Photolumineszenztransienten der CZTS-Schichten unterschiedlicher Elementzusammensetzungen sind in Abb. 5.13 für eine Emissionsenergie, die dem Maximum der spektralen Photolumineszenz (etwa  $1,3\text{ eV}$ ) entspricht, dargestellt. Zum Vergleich ist der PL-Transient der aktuell besten CZTS-Solarzelle von *Shin et al.* zusätzlich dargestellt [28].

Zur Extraktion von quantitativen Größen – wie der Ladungsträgerdichte  $N$ , der Majoritätsladungsträger im Grundzustand ohne Anregung sowie der Ladungsträgerlebensdauer  $\tau_e$  der Minoritäten – kann das transiente Verhalten der Photolumineszenzintensität  $I_{\text{TRPL}}(t)$  unter Annahme bestimmter Voraussetzungen analytisch beschrieben werden. Nimmt man einen einfachen exponentiellen Abfall der Dichte optisch angeregter Ladungsträger ( $\delta N_{ex}(t) = \delta N_{ex,t=0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_e}}$ ) sowie weiterhin einen im Vergleich zur Grundladungsträgerdichte geringen Überschuss durch Anregung generierter Ladungsträger (sog. Niedriginjektion,  $\delta N_{ex} \ll N$ ) an, so lässt sich die



**Abbildung 5.13:** Normierte Photolumineszenztransienten von mittels des oben beschriebenen 3-Stufen-Koverdampfungsprozesses hergestellten CZTS-Dünnschichten unterschiedlicher Elementzusammensetzung bei Messung einer Emissionsenergie von etwa 1,3 eV durch die transmittierende ZnS-Deckelschicht. Die Ladungsträgerdichten sowie Ladungsträgerlebensdauern sind anhand eines Fits mit Hilfe von Gleichung 5.10 extrahiert. Zum Vergleich ist die aus [28] extrahierte Transiente der bislang besten CZTS-Solarzelle von *Shin et al.* dargestellt.

Transiente der Photolumineszenz wie folgt beschreiben [78]:

$$I_{\text{TRPL}}(t) = A \cdot \delta N_{\text{ex},t=0} \left( \frac{N}{\delta N_{\text{ex},t=0}} e^{-\frac{t}{\tau}} + e^{-\frac{2t}{\tau}} \right), \quad (5.10)$$

wobei  $A$  eine variable Amplitude beschreibt, die unter anderem die Anregungsdichte aber auch jegliche Detektoreffizienzen beinhaltet und somit wenig quantitative Bedeutung enthält. Dabei ist erstere Bedingung im Wesentlichen erfüllt, wenn der dominierende Rekombinationsprozess von angeregten Ladungsträgern durch *Shockley-Reed-Hall*-Rekombination beschrieben werden kann, was in der Regel bei CZTS-Dünnschichtsolarzellen durch die hohe Dichte an intrinsischen Defekten der Fall ist. Die Anregungsdichte eines Pulses liegt in etwa in der gleichen Größenordnung wie die Ladungsträgerdichte im Grundzustand (s.o.), jedoch liegt die Dichte angeregter Ladungsträger nach einer gewissen Zeit unterhalb der Ladungsträgerdichte im Grundzustand und erfüllt daher näherungsweise die Bedingung eines geringen Ladungsträgerüberschusses.

Fits der gemessenen Transienten anhand von Gleichung 5.10 für  $t > 7$  ns sind ebenfalls in Abb. 5.13 dargestellt und zeigen eine gute Beschreibung der gemessenen Daten. Die derart optisch bestimmten Lebensdauern der Minoritätsladungsträger in den hergestellten CZTS-Dünnschichten sind mit  $15,7 \pm 0,3$  ns und  $11,8 \pm 0,2$  ns verhältnismäßig lang und lassen auf eine hohe Materialqualität mit geringer Dichte tiefer intrinsischer Defekte schließen. *Shin et al.* bestimmen die Ladungsträgerlebensdauer für die bislang beste CZTS-Solarzelle zum Vergleich auf etwa 7,8 ns [28].

Allerdings ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass die Transiente der Photolumineszenz nicht zwangsläufig mit der Lebensdauer *freier* Ladungsträger korrelieren muss, da der gemessene Übergang insbesondere auch kein Band-Band-Übergang ist, sondern aufgrund seiner geringeren Energie auf eine Beteiligung von Defektniveaus schließen lässt. Die Bestimmung solch langer Lebensdauern wäre möglicherweise auch durch Emission aus lokalisierten tieferen Zuständen (sog. engl. *trap states*) zu erklären. Andererseits ist häufig eine Korrelation zwischen der PL-Abfallzeit und der Leerlaufspannung der Solarzelle zu finden, die auf eine größere Aufspaltung der Quasifermienergieniveaus bei längeren Lebensdauern freier Ladungsträger zurückzuführen ist [283].

Die bestimmte Ladungsträgerdichte ist im Falle des leicht Cu-armen CZTS  $3 \cdot 10^{16} \pm 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  und für die stark Cu-arme CZTS-Schicht  $7 \cdot 10^{14} \pm 1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  und damit jeweils verhältnismäßig gering, verglichen mit den in Kapitel 3 bestimmten Ladungsträgerdichten. Die angegebenen Unsicherheiten beziehen sich dabei auf die Unsicherheit des Fits und sind daher relativ zu sehen. Die absoluten Unsicherheiten sind dabei signifikant größer und bestimmen sich im Wesentlichen durch die Unsicherheit der angegebenen Anregungsdichte, die durch Strahldurchmesser und Absorptionskoeffizient etwa im Rahmen einer Größenordnung genau bekannt ist. Unter Berücksichtigung dieser systematischen Unsicherheit erscheinen die bestimmten Größen dennoch realistisch. Insbesondere die relative Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte von der Elementzusammensetzung gibt die in Kapitel 3 gefundene Tendenz von höheren Ladungsträgerdichten im Fall von Cu-reicherem CZTS wieder und lässt sich möglicherweise durch die höhere elektronische Kompensation durch Bildung von als Donatoren wirkenden  $Zn_{Cu}$ -Defekten im Falle von Cu-ärmerem CZTS begründen, vgl. Abschnitt 3.4 [25].

## 5.4 Herstellung von Solarzellen

Auch wenn die oben bestimmten elektronischen Eigenschaften des mittels des 3-stufigen Koverdampfungsprozesses hergestellten CZTS vielversprechend im Hinblick auf die Anwendung in Solarzellen sind, ist die Fertigung von Bauelementen aus der hervorgebrachten Struktur aufgrund der vorhandenen ZnS-Deckelschicht nicht trivial.

Zur Herstellung von Bauelementen muss, wie in Abschnitt 1.1 beschrieben, mit Hilfe eines n-leitfähigen Materials zusammen mit der vorhandenen p-leitfähigen CZTS-Schicht der Heterokontakt der Solarzelle ausgebildet werden. Da ZnS aufgrund seiner großen Bandlücke und der nachteiligen Bandanpassung für Löcher- sowie Elektronenleitung eine Isolationsschicht darstellt, kann nicht direkt ein Bauelement aus den hervorgebrachten Schichten hergestellt werden [37, 263].

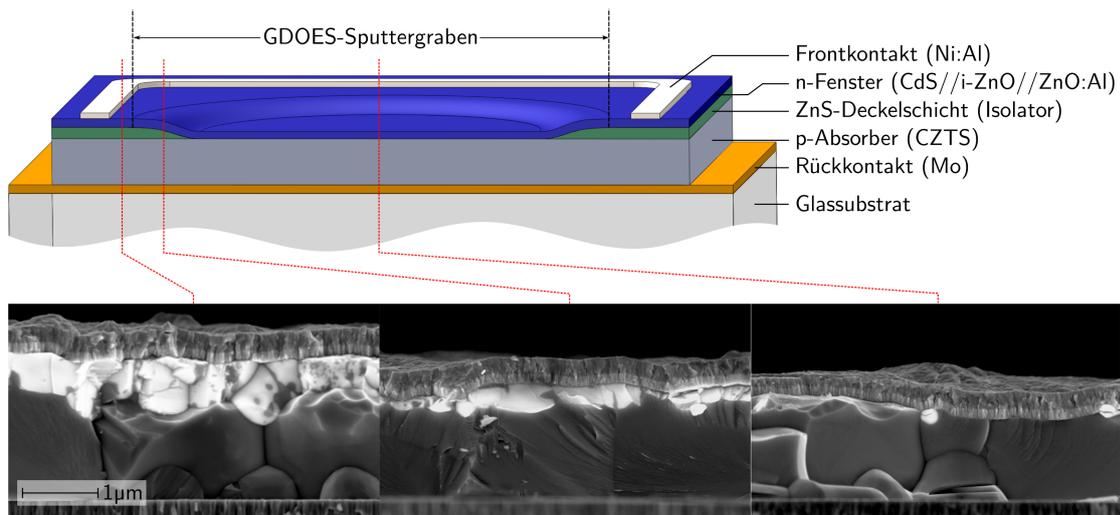
Es gibt verschiedene Methoden, die isolierende Deckelschicht aus ZnS zu entfernen, um die Herstellung von Bauelementen zu ermöglichen. Beispielsweise entwickelten *Fairbrother et al.* eine selektive Ätzmethode um ZnS präferenziell zu ätzen, die auf der Anwendung von HCl beruht [276]. In der Lösung eines Ätzprozesses mit einer 5%<sub>vol</sub>-igen HCl-Lösung bei 75°C für 300 s einer Zn-reichen CZTS-

Dünnschicht - in der nach Kapitel 2 ein entsprechender Anteil ZnS vorhanden ist - wurden keine Spuren von Kupfer und Zinn, jedoch eine signifikante Konzentration von Zink ( $0,4 \text{ ppm}$ ) nachgewiesen [276]. Somit könnte ein solcher selektiver Prozess zum Entfernen der ZnS-Deckelschicht verwendet werden, ohne große Teile der verbleibenden CZTS-Schicht anzugreifen. Vorabversuche der Auflösung der ZnS-Deckelschicht mittels HCl zeigen jedoch, dass für ein vollständiges Entfernen des Zinksulfids derart hohe Konzentrationen, Temperaturen und Ätzzeiten benötigt werden, sodass ein Haftungsproblem auf dem molybdänbeschichteten Glassubstrat entstehen kann. Weiterhin ist nicht bekannt, inwiefern eine solch aggressive Ätzlösung die Oberfläche der CZTS-Schicht beschädigt und somit elektronisch unbrauchbar macht. Auf eine nähere Betrachtung dieses Prozesses wird daher an dieser Stelle verzichtet.

### Plasmaätzverfahren mit in-situ Überwachung

Stattdessen soll im Folgenden ein *in-situ* kontrollierter physikalischer Plasmaätzschritt vorgestellt werden, um die ZnS-Deckelschicht zu entfernen. Zur Herstellung eines Mini-Bauelements wird die ZnS-Deckelschicht auf einer kreisförmigen Fläche von  $2 \text{ mm}$  Durchmesser von der mittels des oben beschriebenen 3-stufigen Koverdampfungsprozesses hergestellten CZTS-Schicht entfernt. Die gesamte Substratoberfläche wird anschließend mit den in Abschnitt 1.1 beschriebenen funktionalen Schichten (CdS-Pufferschicht, ZnO:Al//i-ZnO-Fensterschicht, Ni:Al-Frontkontaktingitter) beschichtet, sodass sich ein Heterokontakt auf der Fläche des Sputtergrabens ausbildet. Durch die isolierende Wirkung der verbleibenden ZnS-Deckelschicht kann sich in mit ZnS bedeckten Bereichen kein Heterokontakt ausbilden und es entsteht auf der  $0,5 \text{ cm}^2$  großen Substratoberfläche eine *Mini*-Solarzelle mit einer aktiven Fläche von etwa  $3 \text{ mm}^2$ . In Abb. 5.14 ist ein derart entstandenes Bauelement schematisch, zusammen mit Querschnittsaufnahmen von Bruchkanten innerhalb des aktiven, passiven und eines mittleren Bereichs dargestellt.

Das hierzu verwendete Plasmaätzverfahren muss einerseits die ZnS-Deckelschicht lateral auf Größe des Sputtergrabens homogen abtragen und andererseits gut kontrollierbar sein, um den Ätzvorgang nach vollständigem Entfernen des ZnS anzuhalten. Zum Sputtern wird ein Argon-Plasma bei einem Totaldruck von  $0,03 \text{ Pa}$  verwendet, das mit Hilfe einer Gleichspannung von  $600 \text{ V}$  erzeugt wird. Gleichzeitig wird Glimmentladungsspektroskopie (engl. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy - GDOES*) verwendet, um den Abbruchzeitpunkt anhand der atomaren Zusammensetzung des Plasmas zu bestimmen. Die durch das Plasma angeregten abgetragenen Atome emittieren dabei ein charakteristisches Linienspektrum, dessen Intensität zur Bestimmung der Plasmazusammensetzung verwendet werden kann. Weitere Details zur verwendeten Methode GDOES sind u.a. in [284, 285] zu finden. Für den Plasmaätzvorgang sowie die damit verbundene optische Emissionsspektroskopie wurde ein *GDA650HR* der Firma *Spectrums* verwendet. Der normierte und relativ auf die Intensität der Emissionslinie von Schwefel bezogene Intensitätsverlauf der Emissionslinien von Kupfer bei  $327 \text{ nm}$ , Zink bei  $334 \text{ nm}$  sowie Zinn bei  $317 \text{ nm}$  für einen typischen Plasmaätzvorgang ist in Abb. 5.15 dargestellt. Zur vollständigen Entfernung von ZnS in einem weiten

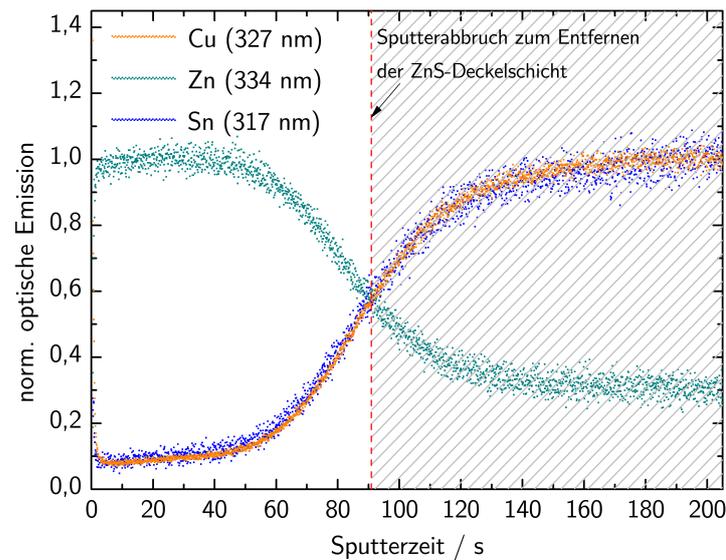


**Abbildung 5.14:** (oben) Schematische Darstellung der funktionalen Schichten einer *Mini*-Solarzelle, die auf Basis des oben beschriebenen 3-stufigen Koverdampfungsprozesses unter lokaler Entfernung der ZnS-Deckelschicht mittels eines in-situ überwachten Sputterprozesses hergestellt wird. (unten) Zusätzlich sind REM-Querschnittsaufnahmen eines derart hergestellten Bauelements für verschiedene Positionen des aktiven, passiven und mittleren Bereiches, in denen die isolierende ZnS-Deckelschicht reflektierend (hell) erscheint, abgebildet.

Bereich des Sputtergrabens wird der Ätzprozess bei einem Kreuzungspunkt der relativen Intensitäten von Kupfer und Zink abgebrochen. Wie in Abb. 5.14 anhand der Querschnittsaufnahmen zu erkennen, bringt ein derart durchgeführter Ätzprozess im homogenen Bereich des Sputtergrabens eine bis auf wenige kleine Körner ZnS-freie CZTS-Absorberschicht hervor.

Durch eine derartig begrenzte laterale Ausdehnung des Heterokontaktes zwischen CdS und CZTS ist trotz der Transparenz des ZnS die aktive Solarzellenfläche nahezu exakt auf die Ausdehnung der Fläche des Heterokontaktes begrenzt, da unterhalb des ZnS generierte Elektron-Loch-Paare aufgrund einer Diffusionslänge von maximal wenigen Mikrometern nicht gesammelt werden. Bislang weisen derart hergestellte Solarzellen jedoch trotz der anfänglich hohen Materialqualität, s. Abschnitt 5.3.2, nur vergleichsweise schlechte Bauelementparameter auf. Bei einem Wirkungsgrad von etwa 2,6% sind dabei die Bauelemente im Wesentlichen durch einen geringen spezifischen Parallelwiderstand von etwa  $60 \Omega \text{ cm}^2$  in ihrer Funktion begrenzt. Schätzt man die Fläche der Bauelemente aufgrund der Inhomogenität am Rande des Sputtergrabens auf etwa  $3,2 \text{ mm}^2$ , so ergibt sich eine Kurzschlussstromdichte von etwa  $20 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ , die zeigt, dass die Solarzelle eine fast vollständige Sammlung aufweist. Diese guten Sammlungseigenschaften passen zu den in Abschnitt 5.3.2 bestimmten Materialeigenschaften einer geringen Ladungsträgerdichte und hoher Ladungsträgerlebensdauer, vgl. Kapitel 3. Allerdings erreichen alle bislang derart hergestellten Solarzellen eine Leerlaufspannung von lediglich etwa  $350 \text{ mV}$ , die beispielsweise auf eine hohe Grenzflächenrekombination an der CdS-CZTS-Grenzfläche zurückgeführt werden kann.

Es wäre durchaus denkbar, dass die CZTS-Oberfläche durch Absputtern mit einer kinetischen Energie von  $600 \text{ eV}$  mikroskopisch beschädigt wird und dadurch



**Abbildung 5.15:** Normierter und auf die Intensität der Emissionslinie von Schwefel relativierter Intensitätsverlauf der optischen Emissionslinien von im Plasma enthaltenem Kupfer, Zink und Zinn während des Plasmaätzvorgangs zur Entfernung der ZnS-Deckelschicht. Zur effektiven Entfernung der ZnS-Schicht über einen weiten Bereich des Sputtergrabens wird der Plasmaätzvorgang nach dem Kreuzungspunkt der relativen Intensitäten von Zink- und Kupferemissionslinien abgebrochen.

eine hohe Anzahl elektronisch aktiver Defekte ausbildet, die solch geringe Leerlaufspannungen erklären könnten. Um diesen Effekt zu untersuchen, wären weitere detaillierte Experimente beispielsweise mit verschiedenen Sputterenergien oder -ionen notwendig, die jedoch an dieser Stelle aufgrund des limitierten Rahmens dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass durch elementare Überlegungen zur Bildung intrinsischer Defekte sowie zur Segregation von Fremdphasen, zusammen mit innerhalb der vorherigen Kapitel gewonnenen Erkenntnisse, hier ein vollständig neuer Depositionsprozess zur Herstellung von CZTS entwickelt wurde, um gezielt Fremdphasensegregationen und gleichzeitig nicht-favorisierte intrinsische Defekte durch Wahl der chemischen Potentiale zu vermeiden. Die durch Kationeninterdiffusion aus ZnS und CTS hergestellte CZTS-Produktschicht weist Phasenreinheit und gleichzeitig exzellente elektronische Volumeneigenschaften auf. Durch die gezielte Prozessführung mittels des entwickelten 3-stufigen Koverdampfungsprozesses werden nachteilige Effekte, wie die Oberflächendekomposition (vgl. Abschnitt 4.6) sowie die unkontrollierte Segregation von Fremdphasen (vgl. Kapitel 2 und Kapitel 4) bei gleichzeitig Cu-armen und Zn-reichen Abscheidungsverhältnissen (vgl. Kapitel 3) erfolgreich vermieden. Durch Weiterentwicklung der effektiven Entfernung der zurückbleibenden ZnS-Deckelschicht, beispielsweise mittels des vorgeschlagenen, in-situ überwachten Plasmaätzprozesses – unter Beibehaltung der guten elektronischen Eigenschaften der CZTS-Schicht – ist eine zukünftige Herstellung von CZTS-Solarzellen höherer Qualität durch Anwendung des 3-stufigen Koverdampfungsprozesses denkbar.



# 6

## Charakterisierung von Nukleation und Wachstum von CZTS-Nanokristallen

Neben dem direkten Wachstum von CZTS-Schichten mittels In-Vakuum-Depositionsverfahren, wie es in den vorherigen Kapiteln betrachtet wird, spielt die Deposition von CZTS mittels Nicht-Vakuumverfahren ebenfalls eine wichtige Rolle, vgl. Abschnitt 1.3.3. Atmosphärische Depositionsmethoden sind meist weniger aufwändig und somit in industriellem Maßstab deutlich kostengünstiger zu realisieren, während sie gleichzeitig einen höheren Produktionsdurchsatz ermöglichen. Die in Abschnitt 4.6 diskutierte Phaseninstabilität von CZTS(e) bei geringem Druck führt unter Anderem dazu, dass insbesondere nicht-vakuumbasierte Methoden bislang eine bessere elektronische Materialqualität hervorbringen [136]. Beispielsweise bringt eine hydrazinbasierte Abscheidung von CZTS mit anschließender Selenisierung den bislang besten Solarzellenwirkungsgrad von CZTSSe hervor, hat jedoch aufgrund der Risiken bei der Verwendung des Lösungsmittels Hydrazin kaum eine industrielle Relevanz [30, 286].

Dem gegenüber stehen weitere nicht-vakuumbasierte Prozesse, die auf der Formulierung einer Suspension aus Nanokristallen in einem Lösungsmittel, einer sog. *Nanotinte*, basieren. Hierbei werden zunächst Nanokristalle mittels verschiedener chemischer Reaktionen hergestellt, anschließend mittels großflächiger Depositionsverfahren auf Substrate aufgebracht und einer Rekristallisation unterzogen, um eine kompakte CZTS(e)-Dünnschicht zu erhalten [124, 125, 209, 210, 287–290]. Derartige Herstellungsprozesse bringen Solarzellen mit Wirkungsgraden von bis zu 9 % für CZTSe bzw. 9,4 % für  $Cu_2ZnSn_xGe_{1-x}(S,Se)_4$  hervor und stellen damit eine vielversprechende Alternative zu Vakuumdepositionsverfahren dar [290, 291].

Da die Materialeigenschaften der finalen CZTS-Schicht empfindlich von der Zusammensetzung, der Struktur und der Größe der in der Nanotinte enthaltenen Nanokristalle abhängig ist, ist eine präzise Kontrolle über deren Herstellungspro-

zess von essentieller Bedeutung [286]. Insbesondere sollte, wie für den Fall von Vakuumdepositionsverfahren in den vorherigen Kapiteln ausführlich diskutiert, die Bildung von Fremdphasen vermieden werden, bei gleichzeitiger Kontrolle über die exakte elementare Zusammensetzung. Weisen die Nanokristall-Precursor bereits Fremdphasen auf, so ist zur Rekristallisation der finalen Dünnschicht eine signifikante Diffusion notwendig, die nur schwierig zu kontrollieren ist, meist zunächst über die Rekristallisation von Fremdphasen abläuft und Fremdphasenrückstände auch in der finalen Dünnschicht hinterlässt [292].

Aufgrund des Zusammenspiels von vier oder mehr Elementen zur Herstellung des multinären CZTS(e) ist jedoch der Prozessweg bei der Herstellung von Nanokristallen komplex, bislang kaum verstanden und führt häufig zur unkontrollierten Bildung von binären und ternären Nanopartikeln, deren Größe über einen weiten Bereich verteilt ist [293]. Obwohl es durch meist empirisch optimierte Prozesse bereits möglich ist, gängige Nanokristalle wie Gold, Silber oder CdSe in definierter Größe und Form herzustellen, ist der Nukleations- und Wachstumsprozess weiterhin Gegenstand aktueller Forschung und bislang kaum verstanden [179, 294–301]. Dies ist im Wesentlichen durch die erschwerte Zugänglichkeit des Nukleationsprozesses durch quantitative Methoden zu erklären: Während der Nukleation von Nanokristallen bilden sich auf einer sehr kurzen Zeitskala im Mikrosekunden- bis Millisekundenbereich Nukleationskeime- bzw. Cluster von wenigen Å Größe. Diese sehr kleinen Größenordnungen stellen extreme Anforderungen an die experimentellen Methoden und erfordern insbesondere deren Weiterentwicklung in Hinblick auf die erreichbare Zeitauflösung und Sensitivität.

In diesem Kapitel wird die Entwicklung einer umfassenden Methode beschrieben, die auf Basis von komplementären, simultan durchgeführten, zeitabhängigen Messungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (QEXAFS), der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) sowie der optischen Transmission (UV-vis & IR) weiteren Einblick in die Nukleations- und Wachstumsprozesse von multinären Nanokristallen und insbesondere von CZTS geben soll. Dabei spielt die zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie (QEXAFS) eine zentrale Rolle und nutzt erstmalig die modernsten Entwicklungen in Hinblick auf Präzision und Zeitauflösung.

### **Nukleation und Wachstum von Nanokristallen in Lösung**

Im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie (sog. *LaMer-Modell*) bilden sich Nukleationskeime durch Übersättigung (engl. *supersaturation*) einer Lösung mit einem Monomer [302, 303]. Betrachtet man die freie Energie eines Nukleationskeimes, die sich aus seiner Oberflächenenergie und seiner Volumenenergie zusammensetzt, so ist ein Nukleationskeim stabil und kann spontan weiter anwachsen, sobald er ein Maximum der freien Energie überwunden hat [295, 304, 305]. Der Radius, bei dem die gesamte freie Energie gerade maximal ist, bezeichnet man als kritischen Radius. Nukleation von Nanokristallen kann daher einerseits durch eine Temperaturerhöhung und somit die Überwindung der Nukleationsschwelle (kritischer Radius) und andererseits durch eine signifikante Übersättigung der Lösung mit einem Monomer erfolgen.

Das sich an den Nukleationsprozess anschließende Wachstum von Nanokristallen in Lösung erfolgt einerseits durch den direkten Einbau von Monomeren der Lösung in bereits vorhandene Nanokristalle bis die Löslichkeit des Monomers nicht mehr überschritten wird. Andererseits können bereits vorhandene, größere Nanokristalle durch Verbrauchen von kleineren Nanokristallen in ihrer Größe wachsen. Diesen Prozess bezeichnet man als *Ostwald-Reifung* (engl. *Ostwald Ripening*) [306].

In der modernen mechanistischen Nukleationstheorie wird im Wesentlichen auf die Grundlagen der klassischen Nukleationstheorie zurückgegriffen, die jedoch diversifiziert in verschiedene Modelle unter Berücksichtigung weiterer Größen einfließt. An dieser Stelle sei der zweistufige *Finke-Watzky-Prozess* genannt, in dessen Beschreibung Nukleation und Wachstum von Nanokristallen gleichzeitig in Form einer langsamen kontinuierlichen Nukleation sowie eines autokatalytischen Oberflächenwachstums stattfinden [307]. Ein weiteres Konzept der modernen Nukleationstheorie stellt die *aggregative Nukleation* von größeren Nanopartikeln dar. Diese kann unter Verwendung des klassischen Nukleationsprinzips beschrieben werden, basiert jedoch nicht auf Monomeren, sondern bereits auf Nanopartikeln, die sich zu größeren Aggregaten nukleationsartig zusammenschließen [179]. Die aggregative Nukleation beschreibt somit einen Bereich nach der klassischen Nukleation, indem größere Nanokristalle gebildet werden, ohne auf die klassischen Wachstumsmechanismen zurückzugreifen.

Basierend auf dem Modell der klassischen Nukleationstheorie lässt sich Nukleation und Wachstum von Nanokristallen experimentell trennen, indem die Nukleation in einem schmalen Zeitfenster durch möglichst instantane Erzeugung einer Übersättigung der Lösung mittels Zugabe eines Monomers bei gleichzeitig hoher Temperatur zur Überwindung der Nukleationsschwelle hervorgerufen wird. Einen solchen Prozess bezeichnet man als *Heißinjektion* (engl. *hot injection*) [308]. Dabei bestimmt die Dauer der Überschreitung der Nukleationsschwelle im Wesentlichen die Größenverteilung der entstehenden Nanokristalle. Je stärker die Nukleation zeitlich beschränkt ist, desto homogener ist daher die Größenverteilung der entstandenen Nanokristalle und desto kontrollierter ist der Prozess [179].

### **In-situ Untersuchungen von Nukleation und Wachstum**

Es gibt bereits zahlreiche Ansätze und Methoden, um die Nukleation und das Wachstum von Nanokristallen in-situ zu untersuchen und anhand der beobachteten Reaktionskinetik Modellansätze zu verifizieren. *Baumgartner et al.* haben beispielsweise den Nukleationsmechanismus von Magnetit in Lösung mittels kryogener Transmissionselektronenmikroskopie durch Extraktion nach definierten Zeiten bildgebend untersucht [295]. Dabei konnte eine Zeitauflösung von etwa einer Minute erreicht werden.

Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlung (SAXS) wird häufig verwendet, um Aussagen über die Entwicklung der Größe von entstehenden Nanokristallen zu treffen. Während *Biwas et al.* die verlangsamte Entstehung von ZnO-Nanorods mittels SAXS untersuchten und eine Zeitauflösung von etwa einer Stunde erreichten, kommen synchrotronbasierte in-situ SAXS-Untersuchungen auf Zeitaufösungen im

20 s -Bereich [309–312]. Durch die Verwendung eines Durchflussreaktors untersuchen *Polte et al.* die Nukleation von Gold-Nanokristallen mittels SAXS-Messungen an unterschiedlichen Positionen nach Zusammenführen der Reaktanten und erreichen damit errechnete Zeitaufösungen um 200 ms [313]. *Takesue et al.* untersuchen mit einem ähnlichen Prinzip die Nukleation von Silber-Nanokristallen und geben eine Zeitaufösung von 0,39 ms an, die jedoch aufgrund von Mischungsturbulenzen wenig plausibel erscheint [314].

Weiterhin wird häufig synchrotronbasierte in-situ Nahkanten- sowie kantenferne Röntgenabsorptionsspektroskopie verwendet, um die Nukleation und das Wachstum von Nanokristallen in Echtzeit zu verfolgen. Durch die Sensitivität der XANES auf die chemische Umgebung des Zentralatoms kann insbesondere die Kinetik chemischer Umwandlungen untersucht werden. Durch zeitaufgelöste Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (QEXAFS) im kantennahen und kantenfernen Bereich können simultan Informationen über die lokalen Nachbaratome sowie die weiträumigere chemische Umgebung gewonnen werden, vgl. Abschnitt 1.2.4. *Caetano et al.* untersuchen die Bildung von ZnO-Nanokristallen und erreichen durch Anwendung eines kontinuierlichen Energiescans eine Zeitaufösung von 210 s [315]. In einer aktuellen Untersuchung wurden wiederum von *Caetano et al.* durch Anwendung der QEXAFS-Methode zwei Spektren pro Sekunde gemessen, die jedoch aufgrund der geringen Datenqualität zur Auswertung kontinuierlich über 50 – 400 s gemittelt werden mussten [316]. *Stötzel et al.* untersuchten mit einer Kombination aus QEXAFS und optischer Absorption die Bildung von  $TiO_2$ -Partikeln und erreichten eine effektive Zeitaufösung von 50 s [96]. *Hubert et al.* erreichten durch Nutzung energiedispersiver Röntgenabsorptionsspektroskopie eine effektive Zeitaufösung von 0,8 s [310].

Bislang wurden zwar sowohl Untersuchungen der Nukleation von Nanokristallen mittels SAXS als auch QEXAFS durchgeführt und teilweise auch kombiniert analysiert, jedoch nicht simultan aufgenommen. Gerade bei empfindlich zeitkritischen Reaktionen wie der Nukleation kann eine simultane Messung von SAXS und QEXAFS und deren kombinierte Auswertung daher weitere detaillierte Erkenntnisse hervorbringen. Auch konnten bislang durch die signifikant begrenzte Zeitaufösung der SAXS- sowie QEXAFS-Messungen lediglich vergleichsweise langsame Reaktionen untersucht werden. Die für die meisten Anwendungen verwendete Methode der Heißeinjektion ruft jedoch einen wesentlich schnelleren Nukleationsprozess hervor, der bislang nicht mittels in-situ-Messungen betrachtet wurde.

In diesem Kapitel werden erstmalig *simultan* durchgeführte Untersuchungen der Nanokristallbildung durch Heißeinjektion mittels QEXAFS, SAXS und optischer Transmission vorgestellt. Dabei wird durch den Einsatz aktueller Entwicklungen in Zusammenarbeit mit *Oliver Müller* der *Bergischen Universität Wuppertal* eine Zeitaufösung von QEXAFS-Messungen von 28 ms erreicht. Die simultan gemessene Kleinwinkelstreuung erreicht dabei eine Zeitaufösung von etwa 5 s, während die Zeitaufösung der optischen Transmission je nach integraler Transmission zwischen 50 ms und 2 s liegt. Die hohen erreichbaren Zeitaufösungen dieser Messungen ermöglichen erstmalig die in-situ Untersuchung eines Heißeinjektionsprozesses in Echtzeit.

## Herstellung von CZTS-Nanokristallen

Es existieren zahlreiche verschiedene Ansätze, CZTS-Nanokristalle zu synthetisieren, in denen meist die Methode der Heißinjektion zur Anwendung kommt [286]. *Guo et al.* synthetisieren beispielsweise Nanopartikel durch Heißinjektion von elementarem Schwefel in eine Lösung aus Kationensalzen auf Basis von Oleylamin bei  $225\text{ }^\circ\text{C}$  [317]. Eine detaillierte Betrachtung des Reaktionsproduktes zeigt jedoch eine Mischung von Fremdphasenpartikeln mit inhomogener Größenverteilung [293].

Durch empirische Untersuchungen fanden *Singh et al.* eine Herstellungsmethode, die hexagonale CZTS-Nanorods in Wurtzitstruktur mit homogener Größe hervorbringt [318]. Dabei ist die Wurtzitstruktur von CZTS eine metastabile Phase und kann daher unter Anwendung eines Hochtemperaturschrittes in die Kesteritphase umgewandelt werden. *Mainz et al.* demonstrierten die Bildung einer kompakten CZTS-Schicht in Kesteritstruktur aus deponierten derartigen hexagonalen CZTS-Nanokristallen [319].

Die in diesem Kapitel gezeigten Untersuchungen sind in Kooperation mit *Claudia Coughlan* der *Universität Limerick, Irland* auf Basis des von *Singh et al.* entwickelten Prozesses durchgeführt worden, der im Folgenden detailliert beschrieben wird.

Der verwendete Prozess basiert auf der Heißinjektion einer molekularen Schwefelquelle in Form von Thiolen bei einer Temperatur von  $155\text{ }^\circ\text{C}$  in eine auf 1-Octadecen basierende Lösung von Metallsalzen. Hierzu werden Konzentrationen von  $0,1\text{ mol/l}$  ( $26,1\text{ g/l}$ ) Kupfer(II)acetylacetonat,  $0,05\text{ mol/l}$  ( $9,1\text{ g/l}$ ) Zink(II)acetat,  $0,05\text{ mol/l}$  ( $17,7\text{ g/l}$ ) Zinn(IV)acetat und  $0,35\text{ mol/l}$  ( $135\text{ g/l}$ ) Trioctylphosphinoxid (TOPO) in 1-Octadecen gelöst. Die Metallsalze stellen dabei die Kationenprecursor dar, während TOPO als koordinierendes Lösungsmittel fungiert. Unter stndigem Rhren wird die Lösung zunächst auf eine Temperatur von  $80\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und die Gasphase über der Lösung evakuiert, um der Lösung gelöste Gase zu entziehen. Die anschließende Reaktion wird bei nahezu Atmosphärendruck in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt. Nach dem Wechsel der Reaktionsatmosphre wird die Lösung mit einem linearen, definierten Anstieg von  $10\text{ K/min}$  auf eine Maximaltemperatur von  $250\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei einer Temperatur von  $155\text{ }^\circ\text{C}$  wird ein Gemisch aus verschiedenen Thiolen injiziert, die sowohl als Schwefelquelle als auch als Ligand agieren. Hierzu wird in ein Reaktionsvolumen von  $1,2\text{ ml}$   $240\text{ }\mu\text{l}$  einer Thiolmischung aus  $12,5\%$  1-Dodecanethiol (1-DDT) und  $87,5\%$  *tert*-Dodecylmercaptan (t-DDT) injiziert. Nach einer Zeitspanne von  $15\text{ min}$  nach Passieren einer Temperaturschwelle von  $155\text{ }^\circ\text{C}$  wird die Lösung unter Verwendung einer ähnlichen Temperaturrampe wieder abgekühlt. Bei Erreichen einer Temperatur von unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$  wird der Lösung Toluol zugegeben, um eine weitere Reaktion zu verhindern. Die derart erzeugten Nanokristalle werden anschließend durch einen mehrstufigen Waschprozess aus der Lösung extrahiert.

Da das vorgestellte Prozesskonzept rein empirisch gewonnen wurde, ist bislang nicht bekannt, aus welchem Grund ein solcher Prozess zur Bildung von derart ho-

mogen größenverteilten Nanokristallen führt. Eine detaillierte Untersuchung der einzelnen Prozessmechanismen kann Aufschluss über verallgemeinerbare Grundsätze der Nukleation und des Wachstums von multinären Nanokristallen geben und so die mechanistische Entwicklung von Nanokristall-Prozessen ermöglichen.

## 6.1 Experimentelle Realisierung

Die experimentelle Realisierung der simultanen Messung von QEXAFS, SAXS und optischer Transmissionsspektroskopie mit einer Zeitauflösung im Millisekundenbereich erfordert die individuelle Entwicklung spezifischer Komponenten und deren Abstimmung aufeinander. Die simultane Messung aller Größen wurde mittels eines eigens entwickelten in-situ Aufbaus an der *SuperXAS*-Beamline der *Swiss-LightSource (SLS)* durchgeführt, der in Abb. 6.1 dargestellt ist und im Folgenden detailliert beschrieben werden soll [320].

### Quick-EXAFS

Für die erreichbare Zeitauflösung und die Reproduzierbarkeit der aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektren ist der QEXAFS-Monochromator von zentraler Bedeutung. Hier wird ein kürzlich neuartig entwickeltes System, basierend auf einem Si(111)-Channel-Cut-Kristall mit oszillatorischem Antrieb durch einen Torquemotor, verwendet [321, 322].<sup>1</sup> Die oszillatorische Bewegung des Bragg-Winkels der Monochromatorkristalle kann in diesem System eine Oszillationsfrequenz von maximal 50 Hz bei einem Energiebereich von etwa 300 eV in der Nähe der Cu K-Kante erreichen. Für die hier durchgeführten Messungen werden Oszillationsfrequenzen zwischen 18 Hz und 30 Hz verwendet, um den erfassbaren Energiebereich zu vergrößern und im Falle von 18 Hz sowohl die Cu als auch die Zn K-Kante simultan untersuchen zu können. Der Bragg-Winkel des Kristalls wird dabei mittels eines Inkrementalwinkelencoders erfasst. Weitere Details zum verwendeten Monochromator sind detaillierten Veröffentlichungen von *Müller et al.* zu entnehmen [321, 322].

Die mit einem Ablenkmagneten erzeugte Synchrotronstrahlung der SuperXAS-Beamline wird zunächst kollimiert, anschließend monochromatisiert und danach mittels eines in Toroidform biegbaren Zylinderspiegels refokussiert. Ein weiterer Planspiegel mit Nickelbeschichtung dient der Unterdrückung von höheren harmonischen Energien. Aufgrund der simultan durchgeführten SAXS-Messungen sowie zur Mittelung über ein größeres Reaktionsvolumen wird auf eine starke Fokussierung verzichtet und ein Strahl von etwa 300  $\mu\text{m}$  vertikaler und 1,5 mm horizontaler Ausdehnung verwendet.

Zur Messung der Röntgenabsorption wird vor sowie direkt hinter der Probe die Strahlintensität mittels Gitterionisationskammern gemessen [323]. Die Ionisationskammern werden mit einer Hochspannung von 3 kV betrieben und mit 1100 mbar

---

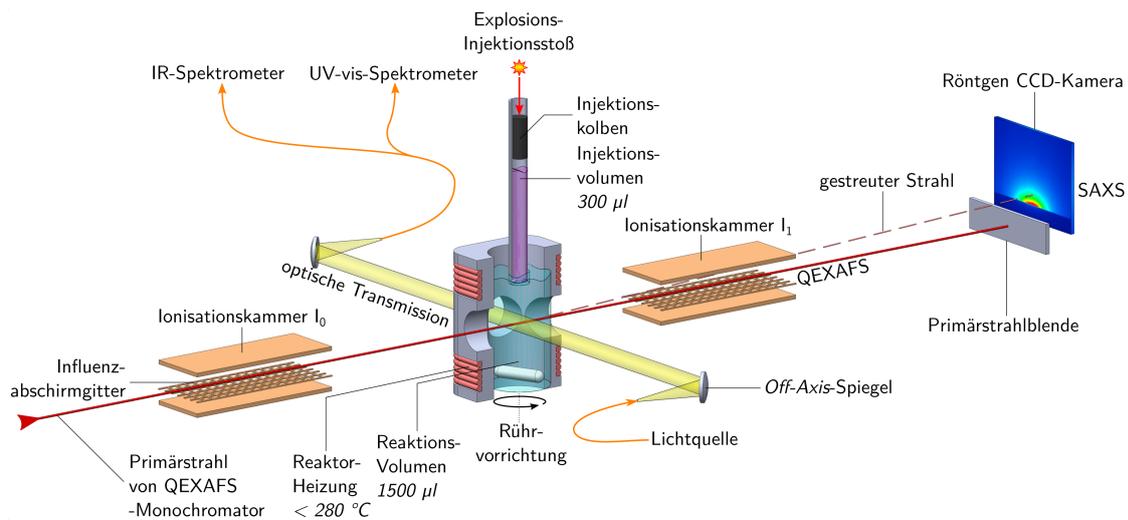
<sup>1</sup>Der verwendete QEXAFS-Monochromator, die Ionisationskammern sowie das Datenaufnahmesystem wurden von Oliver Müller etwa zeitgleich im Rahmen seiner Promotionsarbeit entwickelt.

$N_2$  (vor der Probe) bzw. mit 2000 *mbar* eines 1:1  $N_2$ -*Ar*-Gemisches (hinter der Probe) gefüllt. Durch ein eingebautes Gitter, das ein DC-Potenzial von 2 *kV* bezüglich der strommessenden Platte besitzt, wird die Influenzladung von langsam driftenden Ionen auf die strommessende Platte abgeschirmt und lediglich das Signal der sich schneller auf die Platte zu bewegenden Elektronen verwendet. Hierdurch wird die Anstiegszeit eines sprunghaften Signals von üblichen etwa 1000  $\mu s$  auf gerade einmal 5,5  $\mu s$  herab gesetzt [323]. Der Strom der Ionisationskammern wird mittels eigens entwickelter Stromverstärker mit integrierten Strom-Spannungs-Wandlern, die auf einem LMP7721-Operationsverstärker basieren, mit einer Verstärkung von  $10^6 V/A$  in eine Spannung zwischen 0 *V* und 1,5 *V* umgewandelt. Die Anstiegszeit eines solchen Verstärkers bei sprunghafter Signaländerung beträgt weniger als 10  $\mu s$ . Die Signalaufnahme der verstärkten Ionisationskammerströme erfolgt mit einem 16 *bit* (bei  $\pm 10 V$ ) Analog-Digital-Wandler bei einer Datenaufnahmerate von 2 MHz. Testmessungen der Absorptionskanten von metallischen Referenzmaterialien zeigen, dass die verwendeten Komponenten bis zu einer Monochromatoroszillationsfrequenz von 40 *Hz* keine signifikanten Veränderungen der gemessenen Spektren hervorrufen und somit die erreichten Signalanstiegszeiten optimal aufeinander abgestimmt sind.

Eine effektive Abschirmung des gesamten Systems gegenüber elektronischem Rauschen ist von zentraler Bedeutung, um bei den verwendeten, hohen Wiederholraten der spektralen Messung von bis zu 60 Spektren pro Sekunde dennoch ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Hierzu wurden, um die Kabelwege möglichst kurz zu halten, sowohl die Stromspannungswandler als auch die Hochspannungsquellen der Ionisationskammern unmittelbar oberhalb der jeweiligen Ionisationskammer positioniert. Des Weiteren wurde auf eine elektrische Isolation des Ionisationskammergehäuses gegenüber anderer Beamlinekomponenten geachtet. Ein Foto der Anordnung der einzelnen Komponenten ist in Abb. A.6 zu finden. In dieser optimierten Anordnung wurde ein Dunkelrauschen von etwa 0,7 *mV* erreicht, was einem Signal-zu-Rausch-Verhältnis von mehr als  $10^3$  entspricht.

## SAXS

Zur simultanen Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung wird ein 2-dimensionaler CCD-Detektor verwendet, der sich hinter einem Be-Fenster befindet, um von sichtbarem Licht abgeschirmt zu sein. Der CCD-Detektor wird in einem Abstand von 298 *cm* hinter der Probe positioniert. Die verwendete CCD-Kamera *RadEye HR remote* besitzt eine Auflösung von  $1200 \times 1600$  Pixel mit einer Pixelausdehnung von 20  $\mu m$ . Wie in Abb. 6.1 dargestellt, wird der Primärstrahl nach Durchgang durch die zweite Ionisationskammer  $I_1$  kurz vor dem 2D-Detektor mit Hilfe einer Bleiblende abgeschirmt. Der CCD-Detektor wird dabei derart positioniert, dass er prinzipiell sowohl den Primärstrahl, als auch die Streustrahlung aufnehmen kann. So kann durch Entfernen des Primärstrahlstopps die Position des Primärstrahls exakt bestimmt werden. Zwischen der zweiten Ionisationskammer und dem Primärstrahlstopp kurz vor dem Detektor befindet sich ein 2,5 *m* langes, evakuiertes Rohr mit für den Röntgenstrahl transparenten Polyimidfenstern (sog. *Flight-tube*), um die parasitäre Absorption der Streustrahlung durch den Luftweg zu minimieren



**Abbildung 6.1:** Schematische Darstellung des chemischen Reaktors zur in-situ Charakterisierung der Bildung von Nanokristallen per Heißinjektionsmethode zusammen mit relevanten Komponenten des probenumgebenden Messaufbaus zur simultanen Messung von Röntgentransmission, Röntgenkleinwinkelstreuung und optischer Transmission.

und auch die Streuung an Luft zu verhindern. Zu beachten ist, dass die Beamline für die durchgeführten XAFS-Messungen optimiert wurde und somit durch die Strahlgröße sowie die nicht-verschwindende Strahldivergenz für SAXS-Messungen nicht optimal geeignet ist. Durch simultane XAFS-Messungen werden weiterhin die Strahlenergie sowie in geringem Maße auch die Strahlposition periodisch variiert, was zu einer Verbreiterung des Streusignals führt und in Abschnitt 6.4 näher untersucht wird.

### Optische Transmission

Zur Messung der optischen Transmission wird Weißlicht einer Halogenlichtquelle einer elektrischen Leistung von  $7,2\text{ W}$  mittels eines Lichtleiters an den in-situ-Reaktor herangeführt und mittels Off-Axis-Spiegeln kollimiert. Der kollimierte Lichtstrahl passiert das aktive Volumen des Reaktors und wird, wie in Abb. 6.1 dargestellt, durch einen weiteren Off-Axis-Spiegel erneut in eine Glasfaser gekoppelt. Die Ausrichtung der Off-Axis-Spiegel wird mittels Feinjustiereinheiten exakt aufeinander abgestimmt. Zur Aufteilung des transmittierten Lichts für das Infrarot- bzw. das UV-vis-Spektrometer wird ein Speziallichtleiter aus 7 Einzelfasern verwendet, wobei die hexagonal angeordneten Außenfasern zum Infrarotspektrometer führen und die Mittlere zum UV-vis-Spektrometer führt. Zur Aufnahme des Transmissionsspektrums im Infrarotbereich (IR) wird ein *NIRQuest512* Spektrometer der Firma *Ocean Optics* verwendet, das einen  $512$  Pixel großen, peltiergekühlten GaAs-Detektor, eine Auflösungstiefe von 16 bit und einen Messbereich von  $900\text{ nm}$  bis  $1700\text{ nm}$  besitzt. Das UV-vis-Spektrometer (*Ocean Optics USB2000*) deckt einen Wellenlängenbereich von  $390\text{ nm}$  bis  $990\text{ nm}$  ab und besitzt eine Auflösungstiefe von 12 bit.

## In-situ-Reaktor

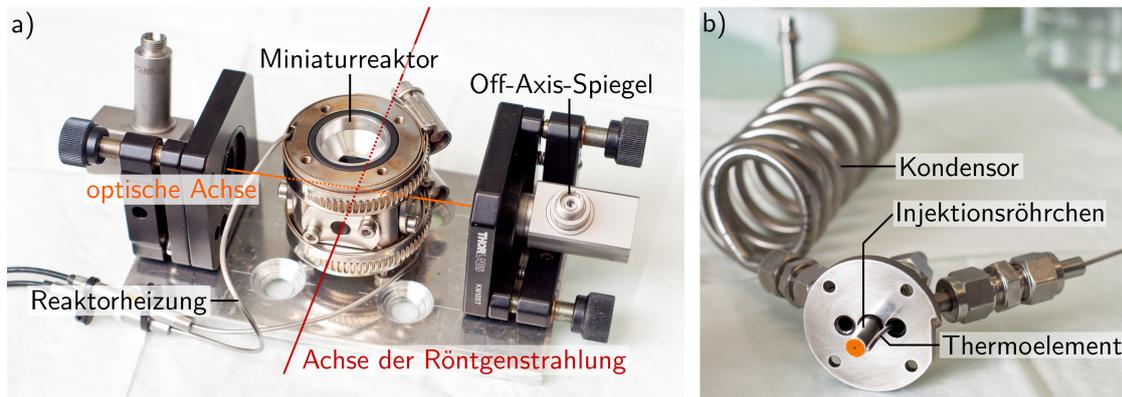
Der verwendete chemische Reaktor wurde speziell zur Durchführung dieser Untersuchungen entwickelt und weist einige Besonderheiten auf, die im Folgenden vorgestellt werden. In Abb. 6.1 befindet sich eine schematische Darstellung des Reaktorquerschnitts. Der chemische Reaktor zur in-situ Untersuchung der Nukleation und des Wachstums von Nanokristallen muss einerseits Möglichkeiten zur simultanen Messung von QEXAFS in Transmission, SAXS sowie optischer Transmissionsspektroskopie bieten, andererseits die oben beschriebene chemische Reaktion unter kontrollierten Bedingungen reproduzierbar durchführen können. Um dabei eine homogene Verteilung von Temperatur und Chemikalienkonzentrationen zu erreichen und somit den selben Zustand der Reaktion zu gleicher Zeit im gesamten Reaktionsvolumen sicher zu stellen, wurde das Flüssigkeitsvolumen so eng wie möglich um den aktiven, für die einzelnen Messungen relevanten Bereich des Reaktors begrenzt. Ein Foto des Reaktors ist in Abb. 6.2 dargestellt.

Der Miniaturreaktor besteht aus Edelstahl und umfasst ein Flüssigkeitsvolumen von insgesamt  $1500 \mu\text{l}$ , wobei sich  $1200 \mu\text{l}$  zu Beginn im Reaktor befinden und  $300 \mu\text{l}$  nachträglich injiziert werden können. Der Reaktor wird mittels eines koaxial isolierten Heizleiters äußerlich beheizt und sorgt durch die guten Wärmeleiteigenschaften des Reaktormaterials für eine homogene Temperaturverteilung. Im unteren Bereich des Reaktors befindet sich eine magnetisch angetriebene Miniaturrührvorrichtung, die während der Reaktion für eine homogene Konzentrationsverteilung der Chemikalien sorgt. Die Temperatur der Reaktionsflüssigkeit wird mittels eines Typ-K-Thermoelementes gemessen, das von oben in direktem Kontakt mit der Flüssigkeit steht. Die Reaktorheizung wird mit Hilfe eines PID-Reglers in einem geschlossenen Regelkreis derart eingestellt, dass die in der Flüssigkeit gemessene Temperatur gerade der Solltemperatur entspricht.

Der Reaktor ist vakuumdicht ausgeführt, sodass eine präzise Kontrolle der Gasatmosphäre möglich ist. Er verfügt im oberen Bereich über ein Kondensator, der verdampfendes Lösungsmittel kondensiert und dem Reaktor wieder zuführt. Durch ausschließliche Verwendung von Spezialmaterialien ist ein Beheizen des Reaktors bis zu einer Temperatur von  $280^\circ\text{C}$  möglich.

Zur simultanen Messung von QEXAFS, SAXS und optischer Transmission ist der aktive Bereich des Reaktors, wie in Abb. 6.1 dargestellt, senkrecht zur Symmetrieachse mit transparenten Fenstern von jeweils  $4 \text{ mm}$  Durchmesser ausgestattet. Hierzu sind zur Messung der Röntgentransmission und -streuung Polyimidfenster derart angebracht, dass sich dazwischen etwa  $6 \text{ mm}$  Flüssigkeit befinden, die bei gegebenen Chemikalienkonzentrationen gerade einen Kantenhub der Cu K-Kante von etwa 1 hervorrufen. Wiederum senkrecht zur Achse der Röntgenstrahlung befinden sich in einem Abstand von etwa  $10 \text{ mm}$  optische Fenster aus Quarzglas, die die Messung der optischen Transmission der Flüssigkeit ermöglichen.

Das eigens entwickelte, ultraschnelle Injektionssystem taucht von oben in die Reaktionsflüssigkeit ein und wird in Abschnitt 6.2 detailliert beschrieben. Ein Foto des gesamten Messaufbaus um den Reaktor befindet sich im Anhang in Abb. A.6.



**Abbildung 6.2:** Foto des offenen In-situ-Reaktors und der darum angeordneten optischen Komponenten (a) sowie des Reaktordeckels mit montiertem Kondensator, Injektionsröhrchen und Thermoelement (b).

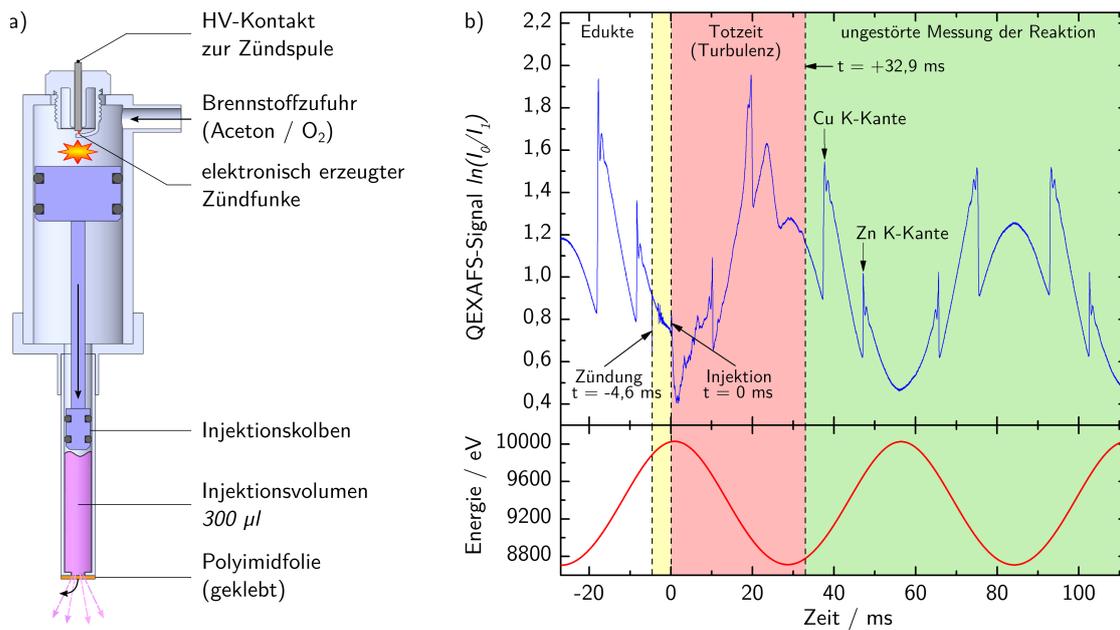
## Datenaufnahme und Software

Zur simultanen Datenerfassung von optischer Transmission der beiden Spektrometer sowie der gemessenen Temperatur des Reaktors und des zweidimensionalen Bildes der Kleinwinkelstreuung ist auf Basis von *C#* mittels *Microsoft Visual Studio* ein Softwarepaket namens *Charly Data Recorder* entwickelt worden. Es ermöglicht neben der Datenerfassung auch die Steuerung der Solltemperatur und der einzelnen Integrationszeiten der unterschiedlichen Detektoren. Auf eine exakt simultane Datenerfassung zusammen mit der QEXAFS-Datenerfassung wurde aufgrund von limitierter Systemkapazität gezielt verzichtet. Stattdessen werden die Daten jeweils getrennt aufgenommen und später anhand der durch die Systemquarze generierten Zeitstempel synchronisiert.

## 6.2 Ultraschnelles Injektionssystem

Die Verwendung modernster Entwicklungen der QEXAFS-Methode, die es durch eine Monochromatorfrequenz von bis zu 30 Hz ermöglicht, ein Röntgenabsorptionsspektrum innerhalb von 17 ms aufzunehmen, erfordert auch die Möglichkeit, die chemische Reaktion durch Injektion eines Reaktanten auf einer ähnlichen Zeitskala zu starten, um schnelle Reaktionsprozesse verfolgen zu können. So muss nicht nur die Injektion selbst, sondern ebenfalls eine homogene Durchmischung der Reaktanten auf Millisekundenskala erfolgen.

Um dies zu erreichen, wurde ein neuartiges ultraschnelles Injektionssystem entwickelt, das auf einer chemischen Verbrennung (Explosion) basiert und ein Triggern der chemischen Reaktion auf einer Millisekundenskala ermöglicht. In Abb. 6.3a ist eine schematische Darstellung des Injektionssystems abgebildet. Es besteht im Wesentlichen aus zwei Kolbensystemen, wobei ein größerer Kolben die Injektionskraft aufbringt, die mittels eines kleineren Kolbens den Reaktanten injiziert. Im oberen Teil des Injektionssystems befindet sich eine Brennkammer, die vor Beginn der Reaktion mit einem brennbaren, gasförmiges Gemisch aus Aceton und



**Abbildung 6.3:** a) Schematische Darstellung des entwickelten Injektionssystems. b) Zeitliche Entwicklung des QEXAFS-Signals während der Injektion von Thiol in einem typischen CZTS-Nanokristall-Prozess (oben) zusammen mit der anhand des Winkelencoders bestimmten Energie des Monochromators (unten). Die unterschiedlichen Phasen der Injektion sind eingefärbt dargestellt und bezeichnet.

Sauerstoff gefüllt wird. Durch ein elektronisch getriggertes Signal wird mit Hilfe einer Zündspule eine Hochspannung erzeugt, die innerhalb der Brennkammer einen Zündfunken hervorruft. Die dadurch gestartete explosionsartige Reaktion bei der Verbrennung von Aceton mit Sauerstoff erzeugt einen Überdruck in der oberen Brennkammer, die den Kolben schlagartig nach unten drückt.

Im unteren Bereich des Injektors befindet sich ein bis zu 300 µl großes Injektionsvolumen, auf das mit Hilfe des kleineren Kolbens der Injektionsdruck ausgeübt werden kann. Zur Trennung der Reaktanten vor der Injektion ist auf der Unterseite des Injektionsröhrchens eine 50 µm dicke Polyimidfolie aufgeklebt, die durch den erzeugten Injektionsdruck bei der Injektion abgesprengt wird, vgl. Abb. 6.2b. Durch den hohen Injektionsdruck wird die zu injizierende Flüssigkeit durch eine Injektionsdüse mit einem Durchmesser von 2,5 mm gepresst und damit im Reaktorvolumen gleichmäßig verteilt.

Zur Demonstration der ultraschnellen Injektion ist in Abb. 6.3b eine in-situ Röntgenabsorptionsmessung während der Injektion eines Thiolgemisches dargestellt. Während im unteren Bereich die mittels des Inkrementalencoders ermittelte Energie des mit 18 Hz oszillierenden Monochromators dargestellt ist, wird im oberen Bereich das QEXAFS-Signal dargestellt, das sich aus dem natürlichen Logarithmus des Verhältnisses der gemessenen Intensitäten vor und hinter dem Reaktor zusammensetzt und bis auf elektronische Störungen sowie einem Offset der Absorptivität  $\mu d$  entspricht, vgl. Gleichung 1.24.

Folgende Abschnitte des Injektionsprozesses sind in dem zeitlichen Verlauf des QEXAFS-Signals zu unterscheiden:

1. Die elektronische Generation des Zündfunken ist im QEXAFS-Signal als elektronische Störung in Form eines definierten Spikes bei  $t = -4,6 \text{ ms}$  zu erkennen.
2. Etwa  $4,6 \text{ ms}$  später, also bei  $t = 0 \text{ ms}$ , trifft die injizierte Flüssigkeit das aktive Volumen des Röntgenstrahls und verringert damit durch Verdünnung der Precursor die Absorption. An dieser Stelle sind zwei Eigenschaften der Injektion festzustellen: Einerseits entspricht die Steilheit des Signals an dieser Stelle der Geschwindigkeit, mit der der Reaktant injiziert wird. Eine vollständige Injektion dauert damit weniger als  $2 \text{ ms}$ . Andererseits ist zu erkennen, dass der Wert der Absorption unmittelbar nach vollständiger Injektion dem Wert der Absorption in den ungestörten Maximalauslenkungen des Monochromators entspricht. Weniger als  $2 \text{ ms}$  nach der Injektion ist somit davon auszugehen, dass bereits eine homogene Verteilung der Reaktanten stattgefunden hat.
3. Durch die schlagartige Injektion des Reaktanten entstehen Turbulenzen in der Flüssigkeit, die auch Gasbläschen von der Oberfläche mit in die Flüssigkeit reißen, die im aktiven Bereich zu einer Störung der Messung führen. Erst sobald diese Turbulenzen nach etwa  $33 \text{ ms}$  wieder abgeklungen sind, ist die weitere Messung ungestört auswertbar.

Somit wurde ein ultraschnelles Injektionssystem entwickelt, das es ermöglicht, die Reaktion durch Injektion eines Reaktanten zu einem präzise wählbaren Zeitpunkt zu starten und den Reaktanten innerhalb eines Zeitraumes von weniger als  $2 \text{ ms}$  zu injizieren. Durch die Wucht der Injektion wird der Reaktant dabei homogen im Reaktorvolumen verteilt. Ein schnelles Abklingen der sich ergebenden Turbulenzen ermöglicht eine ungestörte Messung schon etwa  $33 \text{ ms}$  nach der Injektion.

### 6.3 Zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie

Mit Hilfe des oben detailliert beschriebenen Aufbaus wurden verschiedene Reaktionen zur Herstellung von CZTS-Nanokristallen mittels der Methode der Heißeinjektion durchgeführt. Gleichzeitig wurde neben der Röntgenabsorptionsspektroskopie auch die Kleinwinkelstreuung sowie die optische Transmission aufgenommen. Bei einer Temperatur von  $155 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde dabei der Reaktant in die Precursorlösung mit Hilfe des ultraschnellen Injektionssystems injiziert.

Im Folgenden sollen die in Echtzeit mit einer Rate von 36 Spektren pro Sekunde aufgenommenen Röntgenabsorptionsspektren von zwei unterschiedlichen Reaktionen anhand ihrer Einzelheiten näher betrachtet werden, bevor diese in Abschnitt 6.5 mit dem kinetischen Verlauf der Reaktion in Verbindung gebracht werden. Reaktion **A** bezeichnet dabei die in [318] publizierte und oben beschriebene Reaktion, bei der die Precursorlösung auf 1-Octadecen (ODE) basiert, in die eine Thiolmischung injiziert wird. Diese Reaktion bringt homogen größenverteilte Nanorods mit hexagonaler Grundfläche hervor. Reaktion **B** hingegen bezieht sich dabei auf

eine Abwandlung, in der die Precursorlösung auf Oleylamin (OLA) basiert und in Oleylamin gelöst, elementarer Schwefel injiziert wird. Eine solche Reaktion bringt sphärische Nanokristalle einer engen Größenverteilung mit Größen um  $5\text{ nm}$  hervor.

Da die Röntgenabsorptionsspektren über einen weiten Energiebereich von etwa  $1300\text{ eV}$  aufgenommen wurden, enthalten sie sowohl die Cu K-Kante, als auch die Zn K-Kante, vgl. Abb. 6.3b. Eine derartige simultane Messung beider Absorptionskanten erlaubt eine direkte Korrelation von kinetischen Veränderungen der beiden Kanten und somit der chemischen Umgebung der beiden Elemente. Durch die hohe Wiederholrate der Messung von 36 Spektren pro Sekunde wird eine Zeitauflösung von etwa  $28\text{ ms}$  erreicht, was der Zeit zur vollständigen Messung eines Spektrums entspricht.

Zur Extraktion von Röntgenabsorptionsspektren aus den kontinuierlich gemessenen Signalen der Ionisationskammern sowie des Winkelinkrementalgebers, vgl. Abb. 6.3b, werden die Daten jeweils an den Umkehrpunkten des Monochromators aufgesplittet und über der entsprechenden Monochromatorenergie dargestellt. Die weitere Datenverarbeitung der QEXAFS-Daten beinhaltet das Splitten, Kalibrieren, Normieren, Filtern und Fitten von Linearkoeffizienten und wird mit der von *Oliver Müller* entwickelten Software *JAQ - Jaq Analyzes QEXAFS* durchgeführt. Einzelheiten zu allen Vorgängen der Datenverarbeitung und Aufbereitung werden von *Oliver Müller* in seiner Dissertation detailliert beschrieben werden und sollen daher an dieser Stelle keine zentrale Rolle einnehmen.

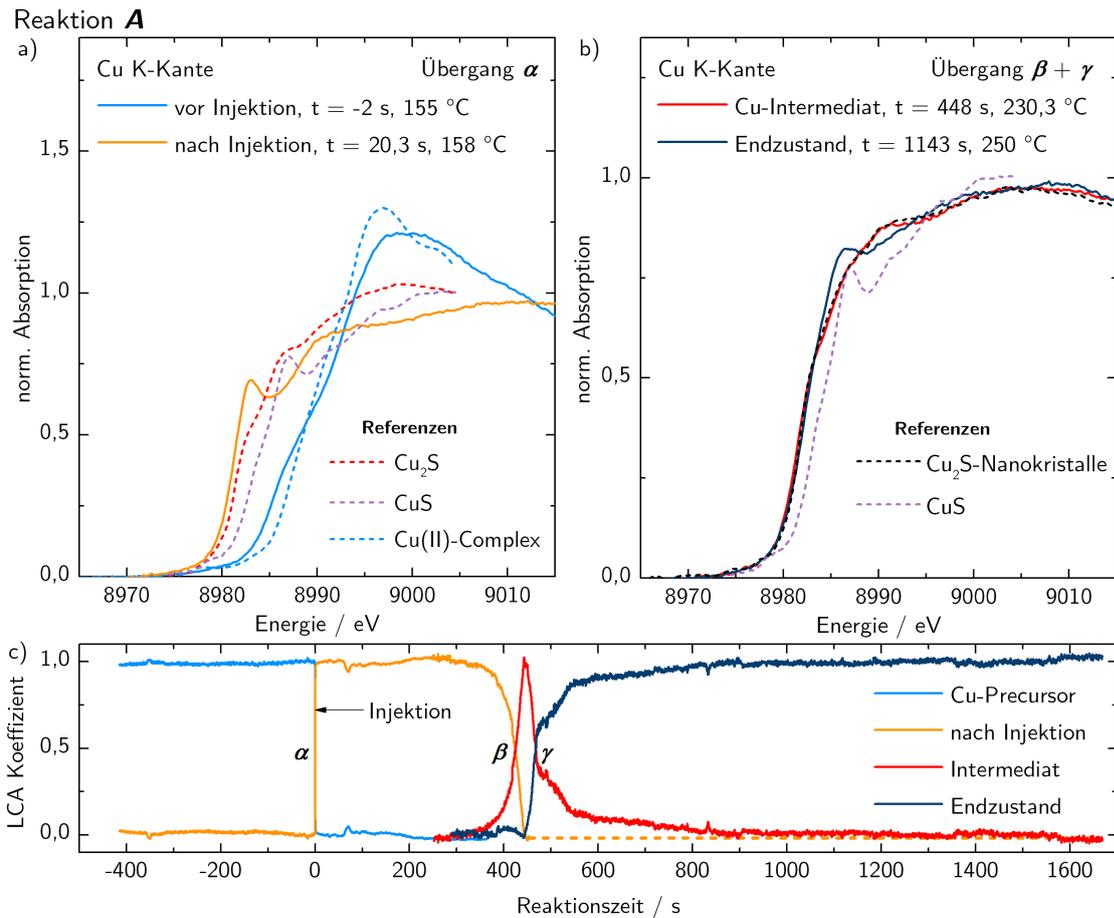
### Reaktion A: XANES der Cu K-Kante

Wie in Abschnitt 1.2.4 einleitend erläutert, enthält die Nahkantenfeinstruktur (XANES) im Wesentlichen Informationen über die chemische Umgebung des jeweiligen Zentralatoms, die Zustandsdichte unbesetzter Zustände in Festkörpern sowie den Valenzzustand des Zentralatoms und kann als eine Art charakteristischer *Fingerabdruck* zur Identifikation von Materialien verwendet.

Betrachtet man die Veränderung der XANES der Cu K-Kante während der Reaktion A, so findet man vier Reaktionsabschnitte, zwischen denen die Übergänge  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  zu finden sind. In Abb. 6.4a und b sind die kantenhubnormierten Nahkantenfeinstrukturen der in den jeweiligen Bereichen dominierenden Spektren, die zur Verbesserung der Datenqualität über 10 aufgenommene Spektren gefiltert<sup>2</sup> wurden, zusammen mit Referenzspektren aus [196] dargestellt. Durch die Injektion des Thiolgemisches ergibt sich Übergang  $\alpha$ , dessen Reaktionsprodukt im Laufe des Prozesses durch Übergang  $\beta$  in einen intermediären Zustand übergeht, bevor durch  $\gamma$  der Endzustand der Reaktion erzeugt wird.

Durch die energetische Position der Cu K-Kante unmittelbar vor und nach der Injektion lässt sich schließen, dass Cu(II) des Precursors durch die Injektion

<sup>2</sup>Als Filter wurde, um schnelle zeitliche Änderungen so wenig wie möglich zu glätten, ein Savitzky-Golay-Filter mit einer Breite von 10 und einem Polynom 4. Grades verwendet.



**Abbildung 6.4:** Nahkantenfeinstruktur der Cu K-Kante repräsentativer Spektren für verschiedene Bereiche der Reaktion A (Thiol in ODE) zusammen mit Referenzspektren aus [196] sowie einer Kupfersulfid-Reaktion: a) Vor und nach der Injektion sowie b) vor einem zweiten Übergang, ein intermediärer Zustand und der Endzustand der Reaktion. c) Zeitlicher Verlauf des jeweils aktuell gemessenen Spektrums während der Reaktion als Darstellung durch eine Linearkombination (LCA) der in a und b gezeigten Basisspektren in identischer Farbe, die der Reaktion selbst entnommen sind.

unmittelbar reduziert wird und den Valenzzustand +I annimmt. Die energetische Position der Kante stimmt nach der Injektion mit der Position der Cu K-Kante in  $\text{CuS}$  überein, jedoch zeigt sich durch einen Vergleich mit dem entsprechenden Referenzspektrum, dass es sich bei dem durch die Injektion entstehenden Zustand weder um  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  noch um  $\text{CuS}$  handelt. Die spätere Betrachtung der kantenfernen Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) wird über den genauen Zustand nach der Injektion weiteren Aufschluss geben.

Bei einer Temperatur von etwa  $230$  °C ist das Spektrum des intermediären Zustands ausgeprägt und zeigt eine große Ähnlichkeit zum Referenzspektrum von  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Daraus ist zu schließen, dass Cu nach Übergang  $\beta$ , also bereits im Zustand des Intermediates, in einem dem kristallinen  $\text{Cu}_2\text{S}$ -ähnlichen Zustand vorliegt und sich nicht mehr in Lösung befindet. Die Nahkantenfeinstruktur eines Spektrums des Endzustands einer Referenzmessung für Kupfersulfid-Nanokristalle, bei der weder Zink noch Zinn vorhanden waren, ist ebenfalls in Abb. 6.4b dargestellt und zeigt sich deckungsgleich zu der des Intermediats.

Durch obige Bestimmung der dominanten Spektren während der einzelnen Phasen der Reaktion lassen sich nun alle während der Reaktion gemessenen Spektren der Cu K-Kante als Linearkombination der in Abb. 6.4a und b dargestellten Referenzspektren der einzelnen Phasen darstellen. Die dabei bestimmten Wichtungskoeffizienten (LCA-Koeffizienten) geben dabei den jeweils aktuellen Zustand der Reaktion zwischen zwei Referenzzuständen wieder und charakterisieren daher den kinetischen Ablauf der Reaktion. In Abb. 6.4c ist die zeitliche Entwicklung der LCA-Koeffizienten während der gesamten Reaktion dargestellt und zeigt deren kinetischen Verlauf. Im Bereich vor Beginn der Reaktion zeigt sich anhand der Rohdaten eine geringfügige Änderung des Spektrums, die durch eine Veränderung der Precursorkomplexe bei steigender Temperatur hervorgerufen wird. Da beide Referenzspektren dieser Veränderung vor der Injektion stark linear abhängig sind, wurde an dieser Stelle auf eine Einzeldarstellung verzichtet und lediglich die Summe der LCA-Koeffizienten der Reaktionsprodukte dargestellt. Durch Bläschenbildung und aufgrund des Rührvorgangs entstehende Dichteschwankungen führen zu nicht-physikalischen, stark abweichenden LCA-Koeffizienten einzelner Spektren, deren Darstellung durch Anwendung eines Median-Filters mit einer Fensterbreite von 20 Spektren unterdrückt wird.

Um die Anzahl an Basisspektren pro Reaktionsabschnitt so gering wie möglich zu halten, werden Basisspektren nur in Bereichen verwendet, in denen deren Beteiligung sinnvoll wäre. So ist beispielsweise das Basisspektrum des Zustands unmittelbar nach der Injektion nur bis zum Verschwinden des korrespondierenden LCA-Koeffizienten an der Stelle des darauffolgenden Basisspektrums des Intermediats berücksichtigt. Da alle verwendeten Basisspektren aus der Reaktion selbst stammen und somit keine absolute, sondern lediglich relative Referenzspektren darstellen, wird zwar die Reaktionskinetik korrekt wiedergegeben, jedoch bedeutet ein LCA-Koeffizient von 1 nicht, dass an der entsprechenden Position ein phasenreiner Zustand vorliegt. So ist es aufgrund des Nicht-Vorhandenseins eines gesättigten Plateaus im Falle des intermediären Zustands wahrscheinlich, dass sich das Referenzspektrum des intermediären Zustands aus einer Linearkombination des tatsächlichen Intermediats mit beiden benachbarten Zuständen ergibt. Die Position der Extraktion des intermediären Referenzspektrums wurde dabei an der Stelle gewählt, an der eine Linearkombination der Referenzspektren der angrenzenden Abschnitte eine maximale Abweichung zum gemessenen Spektrum darstellt. Durch eine derartige Vorgehensweise wurde erreicht, dass sich alle während der Reaktion gemessenen Spektren etwa ähnlich gut durch eine Linearkombination der Referenzspektren darstellen lassen.

An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund des noch in der Entwicklung stehenden Monochromators das aufgenommene Signal des Inkrementalencoders während einer Reaktion nicht absolut stabil ist, sondern durch elektronisches Rauschen verursachte Sprünge und Drifts aufweist, die jedoch als solche zu erkennen sind. Daraus resultierend ergeben sich Artefakte in Form von Unstetigkeiten auch in den bestimmten LCA-Koeffizienten, beispielsweise bei einer Reaktionszeit von etwa 70 s oder 830 s, vgl. Abb. 6.4c.

Der derart gewonnene Verlauf der LCA-Koeffizienten ist für die Interpretation der Reaktionskinetik von zentraler Bedeutung und wird in Abschnitt 6.5 in Zusammenhang mit allen anderen simultan aufgenommenen Messungen dargestellt und diskutiert.

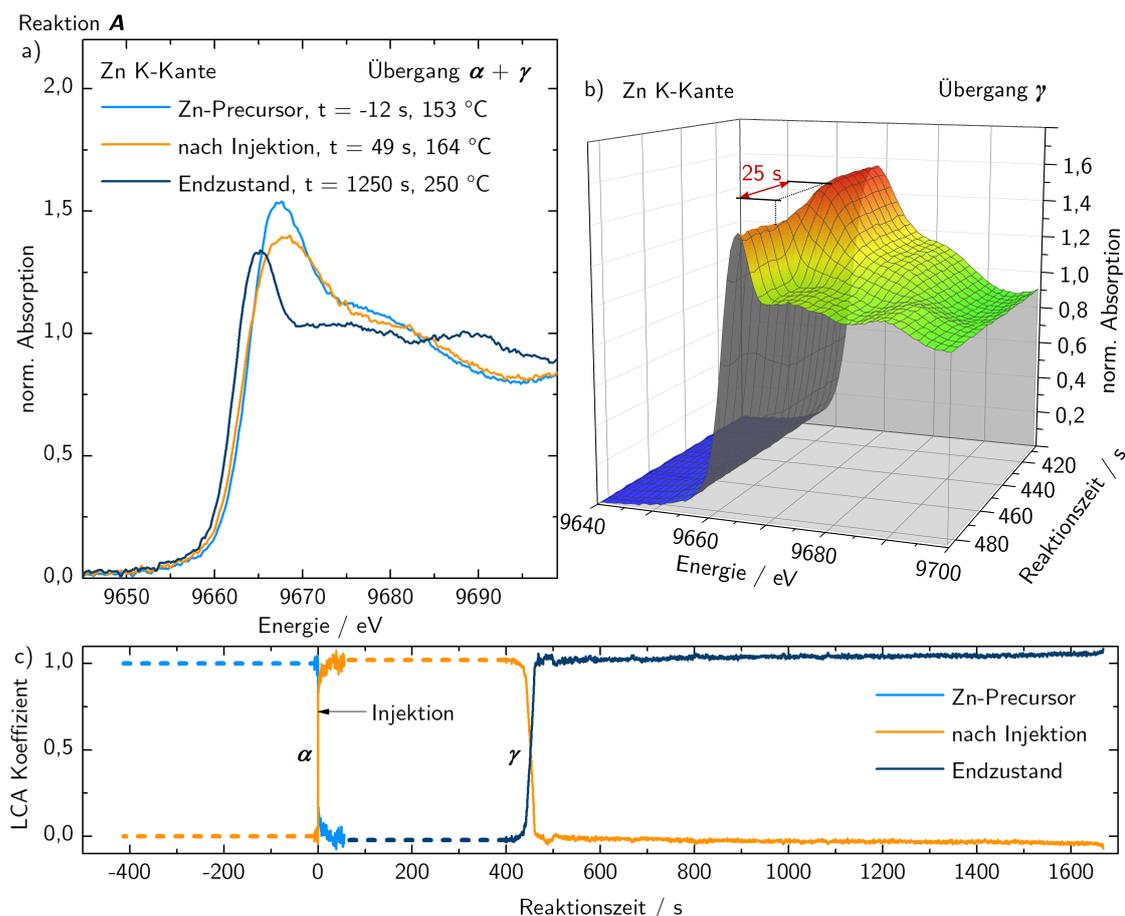
### **Reaktion A: XANES der Zn K-Kante**

Die simultan zur Cu K-Kante gemessenen Spektren der Zn K-Kante können analog aus den kontinuierlich gemessenen Röntgenabsorptionsspektren, die beide Kanten enthalten, extrahiert werden. Die Nahkantenbereiche der jeweils dominierenden Spektren verschiedener Reaktionsabschnitte sind in Abb. 6.5a kantenhubnormiert dargestellt. Im Unterschied zu dem Verlauf der Spektren der Cu K-Kante zeigen sich an der Zn K-Kante lediglich 3 disjunkte Reaktionsabschnitte mit signifikant verschiedener XANES. Aufgrund der Form der XANES-Spektren ist festzustellen, dass beide Spektren vor und nach der Injektion einen ähnlichen Zustand beschreiben, da die charakteristischen Merkmale ähnlich sind und sich lediglich durch deren Ausprägung unterscheiden. Dagegen beschreibt das dritte Spektrum einen signifikant anderen Zustand. Es ist daher davon auszugehen, dass Zink erst mit dem Übergang  $\gamma$  eine signifikante Zustandsänderung erfährt und aus der Lösung in einen Festkörper übergeht.

Alle drei Abschnitte der Reaktion sind zeitlich deutlich voneinander getrennt und jeweils bis auf die dazwischenliegenden Übergänge Bereiche, nahezu ohne zeitliche Veränderung. Die Koeffizienten der dazugehörigen Linearkombinationen, die den Verlauf der Reaktion wiedergeben, sind in Abb. 6.5c dargestellt. Gestrichelt dargestellte Bereiche enthalten signifikante Sprünge und Drifts des Winkelencoders des Monochromators, die aufgrund der stärkeren linearen Abhängigkeit der Referenzspektren untereinander verglichen mit dem Falle der Cu K-Kante, zu signifikanten Änderungen der bestimmten LCA-Koeffizienten führen und eine Auswertung damit verhindern.

Es ergibt sich ein deutlicher Übergang  $\alpha$  exakt zum Zeitpunkt der Injektion, der jedoch zusätzlich zu einer schnellen Komponente einen weiteren langsameren Verlauf bis zur Sättigung enthält. Nach diesem Übergang bleibt die Form des Spektrums zeitlich konstant und ändert sich erst mit Auftreten des Übergangs  $\gamma$  wieder. Die zeitliche Veränderung der kantenhubnormierten Röntgenabsorptionsspektren des zweiten Übergangs der Zn K-Kante ist in Abb. 6.5b anhand einer 3-dimensionalen Oberfläche dargestellt. Es lässt sich deutlich erkennen, dass die Form der Spektren vor und nach dem Übergang konstant ist und sich während des Übergangs kontinuierlich innerhalb einer Zeitspanne von 25 s verändert.

Das zeitliche Verhalten der Zustände des Zinks, die anhand zeitlicher Änderungen der Nahkantenfeinstruktur der Zn K-Kante festgemacht werden können, zeigt schon an dieser Stelle, dass keine Korrelation mit Zustandsänderungen des Kupfers bis hin zum letzten Übergang  $\gamma$  besteht. Daher ist zu erkennen, dass eine Inkorporation von Zink in vorhandene Nanokristalle erst mit dem letzten Übergang bei



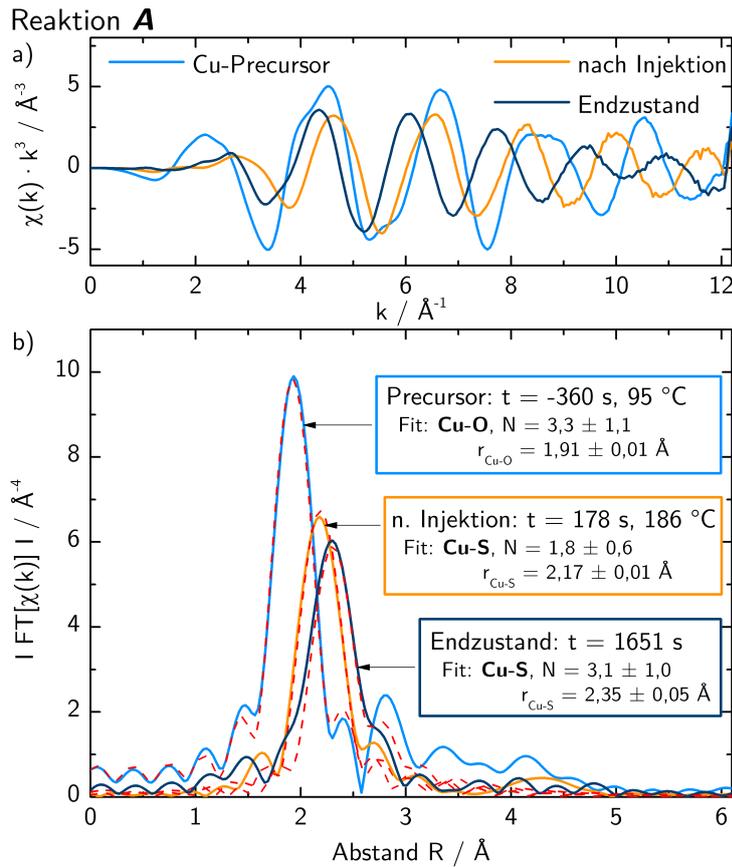
**Abbildung 6.5:** a) Nahkantenfeinstruktur der Zu K-Kante repräsentativer Spektren für verschiedene Bereiche der Reaktion A (Thiol in ODE). b) 3-dimensionale Darstellung des Übergangs  $\gamma$  etwa 450 s nach der Injektion anhand gemessener, kantenhubnormierter XANES-Spektren. c) Zeitlicher Verlauf des jeweils aktuell gemessenen Spektrums während der Reaktion als Darstellung durch eine Linearkombination (LCA) der in a) gezeigten Referenzspektren in identischer Farbe.

etwa  $t = 450$  s erfolgt. In Abschnitt 6.5 werden diese Informationen und insbesondere die exakten zeitlichen Verläufe der LCA-Koeffizienten in Zusammenhang mit allen weiteren simultan durchgeführten Messungen gebracht.

### Reaktion A: EXAFS der Cu K-Kante

Die kantenferne Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) enthält Informationen über die Art und Anzahl der nächsten Nachbaratome und kann daher genutzt werden, um einzelne Zustände während der Reaktion näher zu identifizieren, vgl. Abschnitt 1.2.4.1. Aufgrund des weiten Energiebereichs der kontinuierlichen Messung enthält jedes innerhalb von  $28$  ms gemessene Einzelspektrum zusätzlich zu den XANES-Bereichen der Cu und Zn K-Kanten den gesamten messbaren EXAFS-Bereich der Cu K-Kante, der bei höheren Energien durch Auftreten der Zn K-Absorptionskante begrenzt wird.

Um Informationen über die einzelnen Zustände der Reaktion zu gewinnen, werden für die jeweiligen Reaktionszustände vor und nach der Injektion sowie nach



**Abbildung 6.6:** a) Aus repräsentativen Spektren der Cu K-Kante extrahierte,  $k^3$ -gewichtete EXAFS-Oszillationen  $\chi(k)$  der drei länger andauernden Abschnitte der Reaktion: Vor und nach der Injektion sowie nach Vollendung des letzten Übergangs. Die Spektren wurden zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses jeweils über 300 Spektren (8,3 s) gemittelt. b) Fouriertransformationen der jeweiligen  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Oszillationen mit Phasenkorrektur anhand des ersten Streupfades. Zusätzlich sind jeweils im  $q$ -Raum durchgeführte Fits durch Streupfadmodelle der ersten Koordinatonschale mit der anhand von ab-initio berechneten Amplituden und Phasen dargestellt.

Vollendung des letzten Übergangs repräsentative Spektren ausgewählt, die in Bereichen liegen, in denen keine Veränderung der XANES zu erkennen ist. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses werden jeweils 300 Spektren gemittelt, was einer Echtzeit von 8,3 s entspricht. Aus den gemittelten Spektren werden anschließend die EXAFS-Oszillationen  $\chi(k)$ , wie in Abschnitt 1.2.4.1 beschrieben extrahiert und in den Wellenzahlraum  $k$  transformiert. Die  $k^3$ -gewichteten EXAFS-Oszillationen der verschiedenen Zustände der Reaktion sind in Abb. 6.6a dargestellt. In Abb. 6.6b sind zusätzlich die jeweiligen Fouriertransformationen in den Ortsraum nach einer Phasenkorrektur durch ab-initio berechnete Streuphasen der Zentralatome sowie des nächsten Nachbaratoms Sauerstoff bzw. Schwefel dargestellt.

Wie in Abschnitt 1.2.4.1 beschrieben, bestehen die EXAFS-Oszillationen oberhalb einer Absorptionskante des Zentralatoms aus einer Superposition von Interferenzoszillationen einzelner Streupfade. Die Oszillationen eines Streupfades bzw.

einer Koordinationsschale sind nach Gleichung 1.28 dabei im Wesentlichen durch die Anzahl der Nachbaratome in dieser Schale, durch deren Abstand und deren  $k$ -abhängige Streuamplitude sowie Streuphase bestimmt. Durch ab-initio berechneten Streuamplituden und -phasen verschiedener Rückstreuatome mittels der *FEFF*-Software können unter Berücksichtigung der Art und Anzahl der Rückstreuatome EXAFS-Oszillationen der einzelnen Schalen berechnet werden [324].

Zur quantitativen Auswertung der gemessenen EXAFS-Oszillationen werden Streumodelle erzeugt, die auf der Rückstreuung der Photoelektronenwelle ausschließlich an den benachbarten Anionen basieren. Im Falle des Anfangszustandes befindet sich Cu innerhalb des Kupferacetylacetonats oder des in Lösung entstehenden Cu-Komplexes und ist ausschließlich von Sauerstoffatomen umgeben. Zur Simulation der EXAFS-Oszillationen wird somit lediglich eine Koordinationsschale mit  $N$  Sauerstoffatomen im Abstand  $r_{Cu-O}$  berücksichtigt. Durch eine Anpassung der derart ab-initio berechneten EXAFS-Oszillationen an die gemessenen unter Variation der sog. Entartung des Streupfades  $N$ , dem Abstand der Nachbaratome sowie der mittleren quadratischen Abweichung der Streupfadlänge, können die gemessenen EXAFS-Oszillationen quantitativ ausgewertet werden. Dabei werden die Fits anhand der aus dem Realraum mit einem Fenster um die erste Koordinationsschale (1 Å bis 2,5 Å ohne Phasenkorrektur) rücktransformierten ( $q$ -Raum)  $q^2$ - sowie  $q^3$ -gewichteten EXAFS-Oszillationen vorgenommen.

Im Falle des Precursors bei etwa 100 °C ergibt sich eine Kupferkoordination mit im Mittel  $3,3 \pm 1,1$  Sauerstoffatomen. Dabei bezieht sich die angegebene Unsicherheit sowohl auf die Unsicherheit des Fits unter verschiedener Wahl von Startparametern und  $k$ -Wichtungen sowie auf Unsicherheiten des Modells selbst, die auf etwa 25 % abgeschätzt werden, da keine Kalibrierung des relativen Amplitudenfaktors  $S_0^2$  anhand von Referenzmaterialien erfolgt ist [325]. Obwohl im Rahmen der Unsicherheiten eine Cu-Koordination mit 4 Sauerstoffatomen möglich ist, ist auch eine im Mittel geringere Koordination denkbar, da Cu im Falle des entstehenden Cu-Komplexes auch mit weniger als 4 Sauerstoffatomen umgeben sein kann.

Das EXAFS-Spektrum für den Zustand nach der Injektion der Thiolmischung zeigt die Koordination von Cu mit ausschließlich Schwefelatomen. Die durch den Fit bestimmte Entartung des Streupfades, die die Anzahl nächster Nachbaratome wiedergibt, liegt bei  $N = 1,8 \pm 0,6$  und zeigt deutlich, dass keine Volumenkoordination von Cu vorliegt. An dieser Stelle ist daher deutlich zu erkennen, dass Cu nach der Injektion nahezu ausschließlich mit Schwefel in einem Molekül gebunden ist und nicht in signifikanter Menge in nukleiertem Zustand in  $Cu_xS$ -Nanopartikeln vorliegt. Es wurde bereits mehrfach spekuliert, dass die Reaktion von Kupferacetylacetonat mit 1-Dodecanethiol zur Bildung von Thiolaten ( $Cu(SC_{12}H_{25})$  bzw.  $Cu(SC_{12}H_{25})_2$ ) führt, deren Mischung insbesondere die hier bestimmte Koordination erklären könnte [326, 327]. Allerdings kann hier nicht ausgeschlossen werden, dass ein sehr geringer Anteil von Kupfer bereits in nukleiertem Zustand vorliegt und somit lediglich keinen signifikanten Anteil am gemessenen Spektrum aufweist.

Für den Fall des Endzustandes wird die Koordination von Kupfer mit ausschließlich Schwefel angenommen, allerdings werden zwei Koordinationsschalen mit unterschiedlichem Bindungsabstand und einer Aufteilung der Schwefelatome zu 1/4 und 3/4 angenommen, um die hexagonale Wurtzitstruktur des entstehenden CZTS zu berücksichtigen. Ein derart durchgeführter Fit bestimmt die integrale Kupferkoordination auf  $N = 3,1 \pm 1,0$  mit einem mittleren Bindungsabstand von  $r_{Cu-S} = 2,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$ , was im Rahmen der Unsicherheiten den zu erwartenden Werten von Kupfer innerhalb der Wurtzitstruktur entspricht.

Es lässt sich also an dieser Stelle zusammenfassen, dass die Auswertung des simultan während der Reaktion aufgenommenen EXAFS-Bereiches der Cu K-Kante wertvolle Informationen über die Gleichgewichtsabschnitte während der Reaktion liefert. Im Wesentlichen kann aus der Auswertung der Amplitude der Streupfade der ersten Koordinationsschale geschlossen werden, dass Kupfer unmittelbar nach der Injektion des Thiolgemisches in Form von Thiolaten gebunden ist und zunächst nicht in signifikantem Maße nukleiert. Bei der betrachteten Reaktion handelt es sich somit nicht um eine klassische Reaktion der Heißinjektion, da die Nukleation durch Bildung von Thiolat zunächst zumindest für einen Großteil des Kupfers verhindert wird.

### **Reaktion B: Injektion von elementarem Schwefel**

Um die Bildung von Thiolat und die damit verzögerte Nukleation zu vermeiden, wurde zusätzlich eine weitere Reaktion untersucht, bei der elementarer Schwefel in gelöster Form injiziert wird. Reaktion B wird im Lösungsmittel Oleylamin durchgeführt, da elementarer Schwefel nicht oder nur in geringem Maße in 1-Octadecen löslich ist.

Die Nahkantenfeinstrukturen der Röntgenabsorptionsspektren der K-Kanten von Cu und Zn sind in Abb. 6.7a und b für unterschiedliche Zeitpunkte vor und nach Injektion des elementaren Schwefels bei  $t = 0 \text{ ms}$  ungemittelt als Einzelspektren dargestellt. Die Spektren der Anfangszustände vor der Injektion ähneln denen aus Reaktion A und beschreiben den Zustand von Kupferacetylacetonat bzw. Zinkacetat in Lösung. Nach der Injektion erfahren die XANES-Spektren von Cu und Zn eine Veränderung hin zu einem (zunächst) stabilen Zwischenzustand (dunkelrot), die jedoch auf verschiedenen Zeitskalen abläuft.

Die charakteristischen Merkmale des stabilen Zustands der Cu K-Kante bei  $t = 399 \text{ ms}$  ähneln dabei denen des Endzustands der Reaktion A, wobei jedoch das Maximum bei  $8988 \text{ eV}$  weniger deutlich ausgeprägt ist, vgl. Abb. 6.4. Die Nahkantenfeinstruktur dieses Zustands unterscheidet sich außerdem signifikant von der des Endzustands einer zusätzlich durchgeführten reinen Kupfersulfid-Reaktion. Wie durch einen Vergleich der Spektren der Cu und Zn Kante ersichtlich ist, ist der stabile Zustand des Kupfers bei  $t = 399 \text{ ms}$  erreicht, während die Zn Kante bis hin zu dieser Zeit noch keine signifikante Veränderung erfahren hat und somit Zn fast ausschließlich in Form des Precursors vorliegt. Aus einer Kombination die-

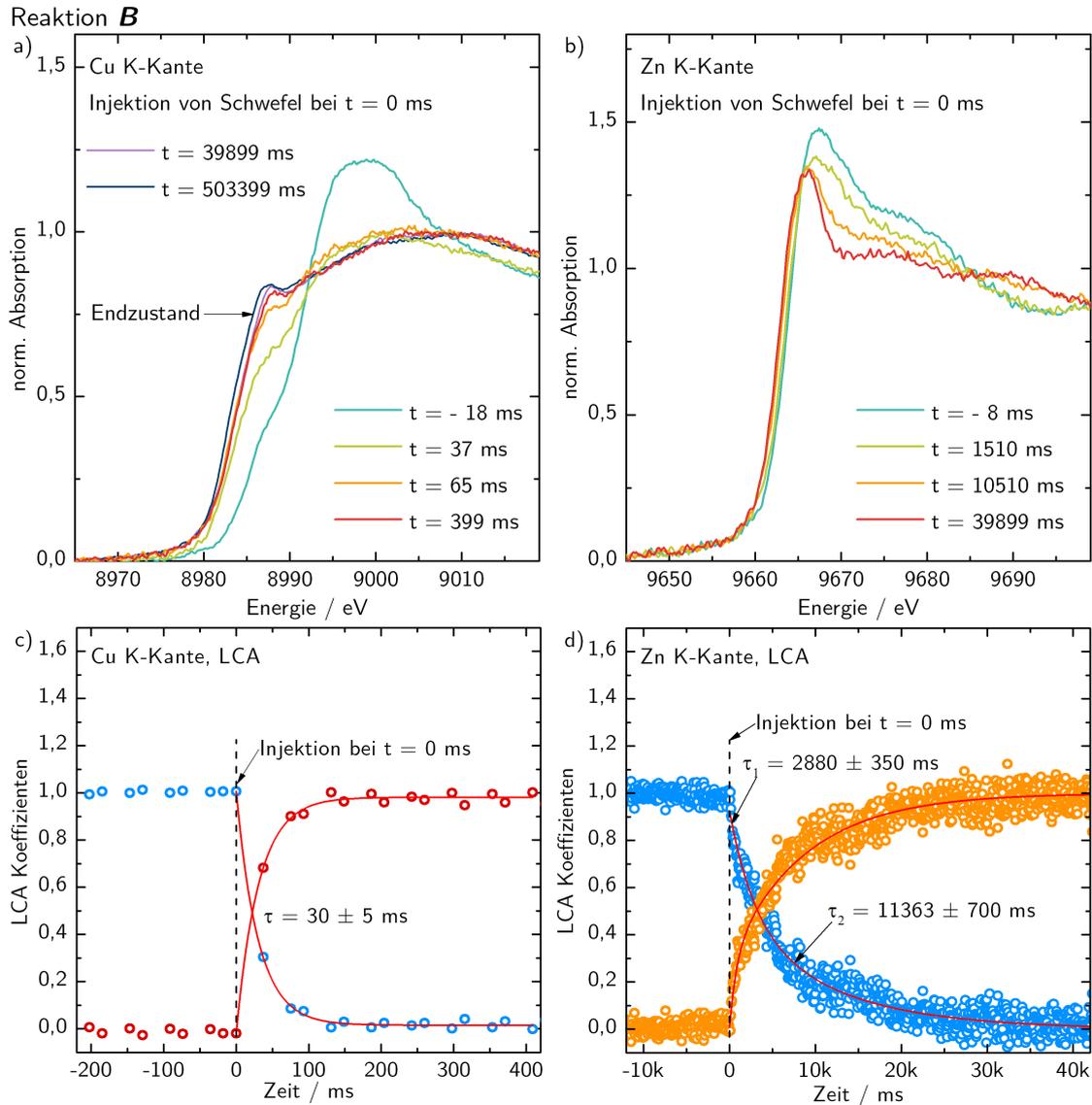
ser beiden Aspekte, dass zum Zeitpunkt  $t = 399 \text{ ms}$  weder Zink in Festkörperform vorhanden ist, noch die Cu K-Kante der von  $\text{Cu}_2\text{S}$ -Nanokristallen gleicht, kann geschlossen werden, dass zu diesem Zeitpunkt entweder Kupferzinn sulfid (CTS) oder eine andere Phase des Kupfersulfids vorliegt. Bei dem ersten Übergang, den die Cu K-Kante unmittelbar nach der Injektion durchläuft, handelt es sich somit um eine Nukleation, in der das gesamte vorhandene Kupfer in eine Festkörperphase übergeht. Dies bedeutet außerdem, dass nach der Nukleation kein signifikanter Anteil an Cu-haltigem Monomer mehr vorhanden ist und sich somit nachfolgendes Wachstum der Nanokristalle durch *Ostwald-Reifung* oder Agglomeration vollziehen muss.

Ebenfalls in Folge der Injektion, jedoch auf einer signifikant längeren Zeitskala, ergibt sich eine Veränderung der Zn K-Kante, bis diese bei etwa  $t = 40000 \text{ ms}$  einen stabilen Zustand erreicht. Bei genauerer Betrachtung der Cu K-Kante zu diesem Zeitpunkt lässt sich auch hier eine geringfügige Veränderung verglichen mit dem Spektrum bei  $t = 399 \text{ ms}$  in Form eines stärker ausgeprägten Absorptionsmaximums bei  $8988 \text{ eV}$  feststellen. Der vergleichsweise langsame Übergang, den die Zn K-Kante nach der Injektion erfährt, beschreibt somit den Einbau von Zn in vorhandene Nanokristalle. Es ist bislang jedoch nicht zweifelsfrei bestimmbar, ob Zinn bereits in den nukleierten Nanokristallen vorliegt oder erst gleichzeitig mit Zn eingebaut wird.

Um die präzise Kinetik der beiden beschriebenen Übergänge, die in Folge der Injektion auftreten, zu untersuchen, wird die Zeitachse anhand der kontinuierlich aufgenommenen Signale der Ionisationskammern, in denen der Injektionszeitpunkt bis auf  $\pm 2 \text{ ms}$  genau bestimmbar ist, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben kalibriert, vgl. Abb. 6.3a. Durch die weite Variation des Energiebereichs von etwa  $1300 \text{ eV}$  während der Aufnahme eines gesamten Spektrums innerhalb von  $28 \text{ ms}$  wird der in Abb. 6.7a dargestellte Bereich der Cu-XANES innerhalb von etwa  $1 \text{ ms}$  gemessen. Anhand der kontinuierlichen Signale der Ionisationskammern werden nun die absoluten Zeitpunkte der Messung der Cu-XANES in Bezug auf den Injektionszeitpunkt bestimmt. Durch sinusförmige Veränderung der Energie bei einer Messung wird die Cu Kante somit zweimal kurz hintereinander sowie in etwas längerem Zeitabstand danach gemessen.

Jedes gemessene Spektrum der Cu- und der Zn-Kante wird nun als eine Linearkombination aus Basisspektren dargestellt, die den Zustand der Reaktion jeweils vor und nach dem Übergang beschreiben. Die derart bestimmten Koeffizienten der Linearkombinationen geben den kinetischen Reaktionsverlauf wieder und sind in Abb. 6.7c und d für die Übergänge der Cu- sowie der Zn-Kante dargestellt. Der Beginn der Reaktion ist dabei bei  $t = 0 \pm 2 \text{ ms}$  festgelegt.

Im Falle des Übergangs der Cu-Kante läuft die Reaktion derart schnell ab, dass nach der durch die Injektion entstandenen Totzeit gerade 3 Spektren die Kinetik der Reaktion enthalten. Alle darauf folgenden Spektren zeigen lediglich die Reaktionsprodukte, vgl. auch Abb. 6.7a. Um die Reaktionskinetik quantitativ zu beschreiben, wird der Verlauf der LCA-Koeffizienten mittels einer einfachen



**Abbildung 6.7:** a) Extrahierte und kantenhubnormierte Einzelspektren der K-Kante von Cu, die den Reaktionsverlauf in Folge der Injektion von elementarem Schwefel wiedergeben (blau - rot) zusammen mit Spektren, die den weiteren Verlauf der Reaktion auf längerer Zeitskala zeigen (lila & dunkelblau) b) Analog extrahierte Einzelspektren für den Verlauf der Reaktion anhand der Zink K-Kante. c&d) Zeitlicher Verlauf der bestimmten LCA-Koeffizienten, die ein Spektrum der Cu bzw. Zn K-Kante zur jeweiligen Zeit mit Hilfe einer Linearkombination von Basisspektren vor und nach Vollendung des durch die Injektion hervorgerufenen Übergangs darstellen lassen. Ein einfach bzw. doppelt exponentieller Fit mit Zeitkonstanten  $\tau$  bzw.  $\tau_1, \tau_2$  beschreibt die Kinetik der Übergänge in c bzw. d.

Exponentialfunktion angefitet, die den zeitlichen Verlauf des Übergangs gut beschreiben kann. Anhand des Fits ergibt sich die Zeitkonstante der Reaktion zu  $\tau = 30 \pm 5 \text{ ms}$ , wobei die angegebene Unsicherheit sowohl die Unsicherheit des Fits, als auch die systematischen Unsicherheiten des Injektionszeitpunktes sowie der Zeitpunkte der gemessenen Spektren berücksichtigt.

Um auszuschließen, dass der beobachtete Verlauf durch eine nicht instantane Mischung der Reaktanten bzw. eine langsame Injektion hervorgerufen wird, wurde als Test die Injektion eines Thiolgemisches in eine Oleylamin-basierte Precursormischung untersucht. Dabei wurde ausschließlich der XANES-Bereich der K-Kante von Kupfer mit einer Wiederholfrequenz von 60 Spektren pro Sekunde gemessen. Glücklicherweise entstand kurz nach der Injektion nur eine sehr kurze durch Turbulenzen verursachte Totzeit, sodass bereits das auf die Injektion folgende Spektrum wieder auswertbar ist. Es ist zu beobachten, dass bereits weniger als  $12 \text{ ms}$  nach der Injektion die vollständige Reaktion abgelaufen ist und somit von einer *instantanen* Mischung ausgegangen werden kann.

Somit ist die hier bestimmte Zeitkonstante von  $\tau = 30 \text{ ms}$  durch die Nukleation von Kupferzinnsulfid bzw. Kupfersulfid bei Heißinjektion von elementarem Schwefel bestimmt. Zu beachten ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Übergangs gerade an der Grenze des zeitlichen Auflösungsvermögens der Messung liegt und die hier in-situ verfolgte Reaktion die wohl bislang schnellste Reaktion ist, die bisher unter Anwendung der QEXAFS-Methode (Quick scanning EXAFS / XANES) verfolgt werden konnte.

Der darauf folgende Einbau von Zinkatomen in die CuS/CTS-Cluster bzw. Nanokristalle erfolgt deutlich langsamer. Auch hier wird die Kinetik der Reaktion anhand des Verlaufs der LCA-Koeffizienten bestimmt und ist in Abb. 6.7d abgebildet. Der gezeigte Übergang lässt sich nur unter Verwendung einer doppelten Exponentialfunktion mit einer längeren und einer kürzeren Zeitkonstante zufriedenstellend analytisch beschreiben. Unklar ist jedoch bisher, welchen physikalischen Hintergrund die unterschiedlichen Zeitkonstanten besitzen.

Im weiteren Verlauf der Reaktion ändern sich die charakteristischen Merkmale der XANES der Cu K-Kante nicht mehr wesentlich, jedoch verschiebt sich die energetische Kantenposition kontinuierlich um insgesamt etwa  $0,6 \text{ eV}$  hin zu niedrigeren Energien, vgl. Abb. 6.7a. Wie in Abschnitt 1.2.4.2 erläutert, ist die Absorptionswahrscheinlichkeit direkt mit der Zustandsdichte unbesetzter Zustände verknüpft. Diese kontinuierliche Veränderung der energetischen Kantenposition könnte somit beispielsweise durch eine kontinuierliche Verringerung der Bandlücke des entstandenen CZTS in Folge von Partikelwachstum und damit verringertem Quanten-Confinement erklärt werden. *Khare et al.* fanden beispielsweise eine Bandlückenvergrößerung durch Quanten-Confinement bei Partikelgrößen kleiner als etwa  $3 \text{ nm}$  [328]. Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen (TEM) der entstandenen Nanokristalle nach der Reaktion zeigen Nanokristalle einer Größe von etwa  $5 \text{ nm}$ , was diese Erklärung der kontinuierlichen Verschiebung der Kantenenergie plausibel erscheinen lässt.

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass Reaktion B im Gegensatz zu Reaktion A den typischen Verlauf einer Heißinjektion mit instantanem Beginn von Nukleation bei der Injektion des Reaktanten aufweist. Der Verlauf von Nukleation und Wachstum konnte durch simultane Messung der K-Kanten von Cu und Zn in Echtzeit mit einer Zeitauflösung von  $28\text{ ms}$  verfolgt werden. Die beobachtete, vollständige Nukleation weist dabei eine Zeitkonstante von  $\tau = 30 \pm 5\text{ ms}$  auf. Der gesamte Reaktionsverlauf wird zusammenfassend in Abschnitt 6.5 dargestellt und unter Berücksichtigung weiterer Messungen diskutiert.

## 6.4 Zeitaufgelöste Kleinwinkelstreuung und optische Transmission

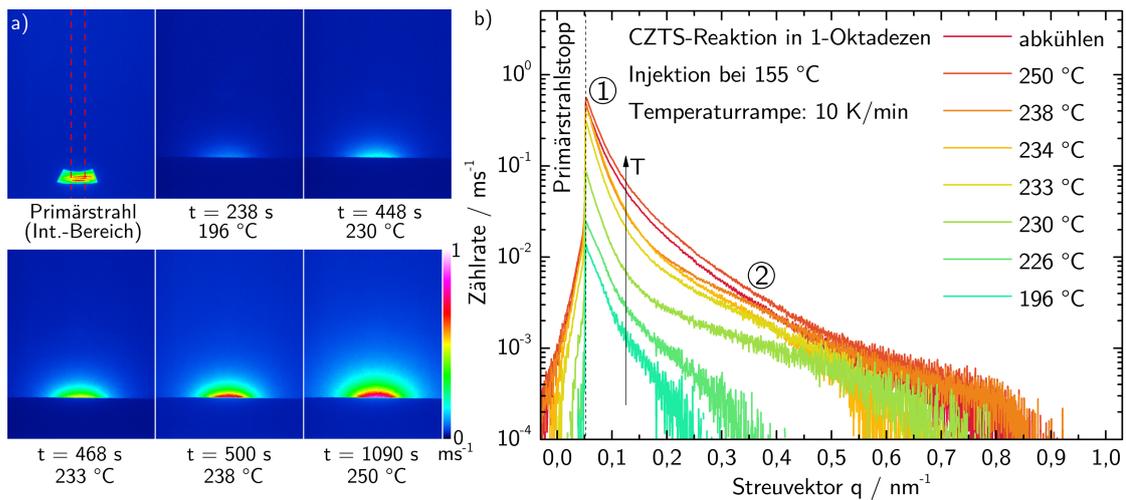
Simultan zur Messung der Röntgenabsorption wurde mit Hilfe eines 2-dimensionalen Röntgendetektors zusätzlich die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) aufgenommen, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben. Das Signal der Röntgenkleinwinkelstreuung entsteht durch elastische Streuung von Röntgenstrahlung an Inhomogenitäten im nm-Bereich und wird bei kleinen Streuwinkeln von typischerweise  $0,1^\circ - 10^\circ$  bezüglich des Primärstrahls aufgenommen. Das Prinzip der Röntgenkleinwinkelstreuung wird in zahlreicher Literatur ausführlich diskutiert und soll daher an dieser Stelle nicht näher einführend behandelt werden [329–331].

Das vor einer durchgeführten Reaktion durch Entfernen des Primärstrahlstopps gemessene Profilbild des Primärstrahls ist zusammen mit während der Reaktion A gemessenen Streubildern in Abb. 6.8a in Farbkodierung der Intensität dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich während des Prozesses die Verteilung der Streuintensität signifikant verändert. Während kurz nach der Injektion lediglich eine geringe Streuintensität zu erkennen ist, erfährt diese einen steilen Anstieg bei Temperaturen zwischen  $230^\circ\text{C}$  und  $240^\circ\text{C}$ . Zur quantitativen Auswertung des Verlaufs des Streusignals wird ein Linienprofil des Streubildes mit einer Integrationsbreite von 50 Pixeln extrahiert. Dabei wird jede horizontale Pixelreihe mit Hilfe des Probe-Detektor-Abstands sowie der Detektorgröße dem dazugehörigen Streuwinkel  $\alpha$  zugeordnet, wobei ein Streuwinkel von  $\alpha = 0^\circ$  der Position des Schwerpunktes des Primärstrahls zugeordnet wird.

Da die durch Streuung entstehenden Interferenzen sich auf Längen in Einheiten der Wellenlänge  $\lambda$  des Primärstrahls beziehen, ist es zweckmäßig die extrahierten Streuprofile in Abhängigkeit der Länge des Streuvektors  $q$  zu betrachten, die wie folgt gegeben ist:

$$q = \frac{4\pi e \cdot E}{hc} \cdot \sin(\alpha), \quad (6.1)$$

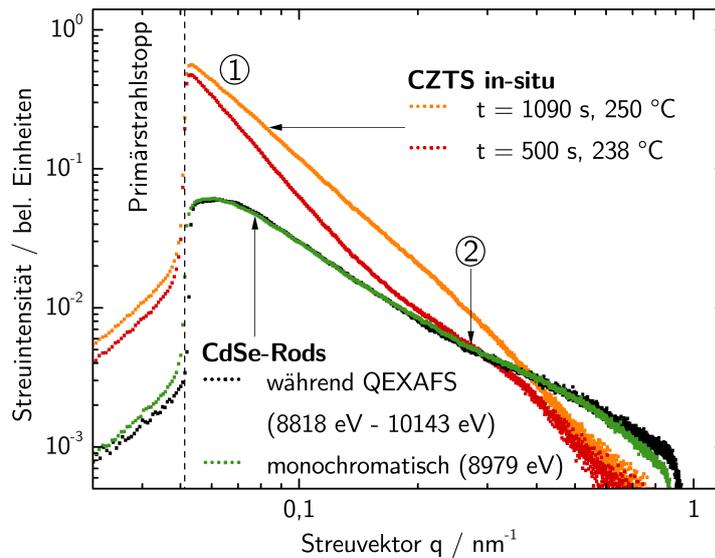
wobei  $E$  die Energie des Primärstrahls in  $\text{eV}$ ,  $h$  das *Planck'sche* Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet. Um lediglich die Streuintensität  $I(q)$  der Nanokristalle in Lösung zu betrachten, wird ein Dunkelprofil des Detektors ohne Beleuchtung, das u.a. durch das Ausleserauschen des Detektors gegeben ist, sowie ein Streubild des reinen Lösungsmittels ohne Nanokristalle vom gemessenen Streuprofil subtrahiert.



**Abbildung 6.8:** a) Mit einem 2-dimensionalen Röntgendetektor aufgenommene Intensitätsprofile des Primärstrahls ohne Primärstrahlstopp sowie der in-situ-Kleinwinkelstreuung zu verschiedenen Zeiten bzw. Temperaturen während der Reaktion A in Farbkodierung. b) Daraus extrahierte, eindimensionale Streuprofile der Kleinwinkelstreuung für verschiedene Stadien der Reaktion A bei verschiedenen Temperaturen. Charakteristische Merkmale der Streuprofile sind durch (1) und (2) gekennzeichnet.

Derart erhaltene Streuprofile, die während der Reaktion A gemessen wurden sind in Abb. 6.8b für verschiedene Stadien der Reaktion dargestellt, die durch deren Temperaturen gekennzeichnet sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass die integrale Streuintensität im Verlauf des Prozesses um mehrere Größenordnungen zunimmt. Neben dieser Zunahme lässt sich in den Streuprofilen zwischen zwei charakteristischen Merkmalen unterscheiden: (1) ist dabei ein ausgeprägtes, dominierendes Merkmal, dass sich im Wesentlichen nicht in seiner Form, sondern lediglich mit der integralen Intensität verändert. (2) ist ein charakteristisches Merkmal, das bei einer Streuvektorlänge von etwa  $q \approx 0,35 \text{ nm}^{-1}$  zwischenzeitlich bei Temperaturen zwischen  $233^\circ\text{C}$  und  $238^\circ\text{C}$  auftritt und anschließend wieder verschwindet.

Aufgrund der simultanen Messung der Röntgenabsorptionsspektroskopie und der damit verbundenen Optimierung des Beamlinelayouts ergeben sich für SAXS-Messungen experimentelle Unwägbarkeiten, die im Folgenden näher betrachtet werden sollen. Zum einen ist der Querschnitt des Primärstrahls auf dem SAXS-Detektor relativ groß, vgl. Abb. 6.8a, was durch mehrere Umstände bedingt wird und zu einer erheblichen Verbreiterung charakteristischer Merkmale des Streubildes führt. Wie in Abschnitt 6.1 erläutert, handelt es sich um einen fokussierten Strahlengang, der somit eine signifikante Divergenz des Primärstrahls aufweist, sodass der Streuwinkel lediglich mit der Genauigkeit der Primärstrahldivergenz bestimmt ist. Des Weiteren verursacht der Monochromator einen vom Braggwinkel abhängigen Strahloffset in vertikaler Richtung, der somit bei oszillatorischer Bewegung des Braggwinkels die Höhe des Strahls oszillieren lässt. Da die zur Detektion der Kleinwinkelstreuung verwendeten Integrationszeiten mehrere hundert mal so lang sind, wie die Periodendauer einer QEXAFS-Oszillation, führt dies zu einer weiteren experimentellen Verbreiterung des SAXS-Profiles.



**Abbildung 6.9:** Gemessene Streuprofile einer Suspension von bekannten CdSe-Rods ( $7 \text{ nm} \times 27 \text{ nm}$ ) mit monochromatischem Primärstrahl sowie vergleichend unter oszillatorischer Bewegung des Monochromators wie während einer QEXAFS-Messung. Ausgewählte in-situ gemessene SAXS-Profile während Reaktion A sind als Vergleich zusätzlich dargestellt. ① und ② weisen auf den Unterschied der charakteristischen Merkmale bei niedrigen bzw. hohen Streuvektorlängen hin.

Weiterhin oszilliert die Primärstrahlenergie während der simultanen Messung von QEXAFS und SAXS mit einer Amplitude von etwa  $1300 \text{ eV}$ , sodass eine Transformation des Streubildes nach Gleichung 6.1 mittels einer mittleren Energie des Primärstrahls zu einer weiteren effektiven Verbreiterung des SAXS-Profils führt.

Um die verschiedenen experimentellen Einflüsse auf den Verlauf des gemessenen SAXS-Profils zu untersuchen, wurden Referenzmessungen unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt: In Abb. 6.9 sind die SAXS-Profile von monodispersen CdSe-Rods dargestellt, die einerseits bei still stehendem Monochromator bei einer Energie von  $8979 \text{ eV}$  sowie andererseits bei oszillierendem Monochromator ( $8818 \text{ eV} - 10143 \text{ eV}$ ) gemessen wurden. Zur Transformation der Streuprofile nach Gleichung 6.1 wurden Primärstrahlenergien des exakten Wertes im Falle der monochromatischen Messung sowie einer mit Wichtung der transmittierten Intensität gemittelten Energie von  $9662 \text{ eV}$  berücksichtigt. Es ist zu erkennen, dass beide Profile sehr ähnlich sind und einen signifikanten Unterschied lediglich für größere Streuvektorlängen von nahezu  $1 \text{ nm}^{-1}$  zeigen. Dies zeigt, dass eine Auswertung der gemessenen SAXS-Profile trotz Oszillation der Strahlage sowie der Strahlenergie prinzipiell möglich ist.

Charakteristische Merkmale wie Interferenzen werden allerdings durch die signifikante Strahldivergenz sowie die relativ große Ausdehnung des Primärstrahls weiterhin verbreitert. Die Ausdehnung des Primärstrahls und dessen Divergenz führen des Weiteren zu einem stark limitierten Messbereich in Richtung kleiner Streuvektoren sowie zu einem signifikanten Untergrundsignal, dass gerade bei großen Werten des Streuvektors und damit verbundenen geringen Streuintensitäten durch Untergrundsubtraktion entsprechende Unsicherheiten hervorruft.

Es ist weiterhin deutlich zu erkennen, dass die während der Reaktion A in-situ aufgenommenen Streuprofile deutlich von denen der CdSe-Rods abweichen. Während im Falle der CdSe-Rods die Streuintensität bei kleinen Streuvektorlängen ein gesättigtes Verhalten zeigt, verhalten sich die in-situ gemessenen Profile potenziell ansteigend in Richtung kleiner Streuvektorlängen (Merkmal 1). Nur bei einer Temperatur um  $238^\circ\text{C}$  weisen die in-situ gemessenen Streuprofile eine Abweichung des Potenzverhaltens in Form einer Schulter (Merkmal 2) auf, die dem Verlauf des Streuprofiles der zum Vergleich gemessenen CdSe-Rods nahekommt.

Zur Untersuchung der Ursache dieser Abweichungen, soll zunächst die Streuintensität analytisch beschrieben werden. Die Streuintensität eines Partikels oder einer Inhomogenität  $I_1(q)$  ist im Wesentlichen durch dessen Elektronendichteunterschied im Vergleich zum umgebenden Material  $\Delta\rho$  sowie dessen Volumen  $V_1$  bestimmt und ergibt sich zu:

$$I_1(q) = I_0 \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot V_1^2 \cdot P(q), \quad (6.2)$$

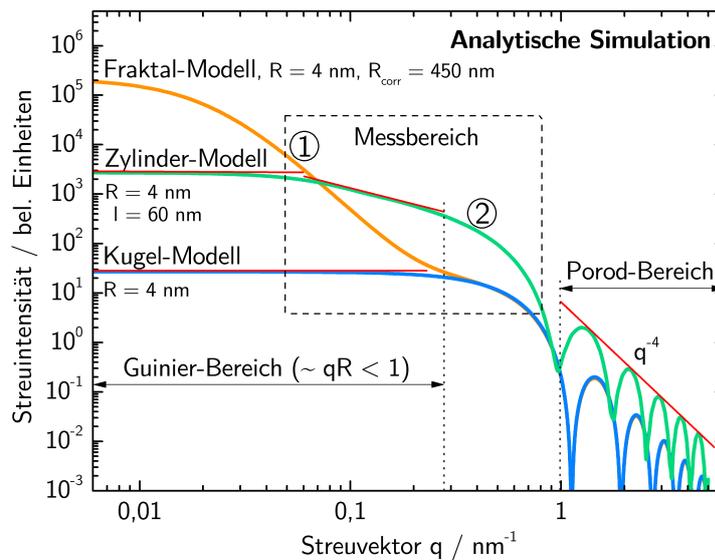
wobei  $P(q)$  den später betrachteten Formfaktor des Partikels und  $I_0$  die Primärintensität bezeichnet. Setzt sich die Streuintensität  $I(q)$  aus  $N$  identischen Partikeln zusammen, so ergibt sich:

$$I(q) = N \cdot I_1(q) \cdot S(q), \quad (6.3)$$

wobei  $S(q)$  den sog. Strukturfaktor darstellt, der interpartikuläre Abstände berücksichtigt. In einem stark verdünnten System, mit großen Abständen zwischen einzelnen Partikeln, kann  $S(q) = 1$  angenommen werden, sodass die Streuintensität proportional zur Streuintensität eines einzelnen Partikels ist. Wenn allerdings interpartikuläre Abstände eine signifikante Rolle im Streusignal spielen, ist  $S$  signifikant von 1 verschieden und nimmt mit steigendem  $q$  ab. Die genaue Form von  $S(q)$  ist dabei von der Anordnung der Partikel abhängig und bestimmt sich analog zum Formfaktor aus der Geometrie der Anordnung.

Zum einen ist in Gleichung 6.2 zu erkennen, dass das Vorzeichen der Dichteänderung  $\Delta\rho$  keinen Einfluss auf die Streuintensität hat und somit dichtere Partikel prinzipiell das gleiche Streusignal liefern, wie Partikelzwischenräume, die mit Lösungsmittel gefüllt sind. Des Weiteren ist die Streuintensität quadratisch vom Volumen der Inhomogenität bzw. der Partikel abhängig und skaliert im Falle von sphärischer Geometrie daher mit der sechsten Potenz des Radius. Sobald also größere Strukturen existieren, dominieren diese das SAXS-Signal und lassen damit das Streusignal kleinerer Strukturen untergehen.

In Abb. 6.10 sind analytisch berechnete Formfaktoren verschiedener idealisierter Geometrien dargestellt. Dabei stammen die Modelle einer Kugel sowie eines Zylinders von *Guinier et al.*, während *Teixeira* ein Modell zur Beschreibung von Fraktalen entwickelt hat [329, 332]. Generell unterscheidet man in den SAXS-Streuprofilen verschiedene Bereiche, die durch verschiedene Eigenschaften einer Struktur der Größenordnung  $R$  dominiert werden: Der *Guinier*-Bereich beschreibt



**Abbildung 6.10:** Analytisch berechnete Formfaktoren der Kleinwinkelstreuung verschiedener idealisierter Geometrien mit Kennzeichnung des erfassbaren Messbereichs der hier durchgeführten Messungen [329, 332].

den Bereich kleiner Streuvektorlängen  $q$ , für die etwa  $qR < 1$  gilt. In diesem Bereich kann der Formfaktor  $P(q)$  und damit der Verlauf der Streuintensität durch folgende von der Partikelgröße abhängige Funktion angenähert werden:

$$P(q) \approx e^{-\frac{R_g^2 q^2}{3}}, \quad (6.4)$$

wobei  $R_g$  den Größenordnungsparameter (engl. radius of gyration) darstellt.

In dem sog. *Porod*-Bereich, der sich dem Guinier-Bereich sowie einem Übergangsbereich anschließt, treten die eigentlichen Interferenzstrukturen auf, die durch verschiedene Partikelformen und -größen hervorgerufen werden. Außerdem ergibt sich ein Abfall der Intensität mit der 4. Potenz der Streuvektorlänge.

Durch den in Abb. 6.10 eingezeichneten, relativ kleinen Bereich, der durch die Messung der Kleinwinkelstreuung in dem verwendeten in-situ Aufbau erfasst werden kann, wird deutlich, dass quantitative Aussagen über die Partikelform und -größe nur begrenzt möglich sind. Insbesondere ist zu erkennen, dass größere Partikel oder anders herum die interpartikulären Abstände durch eine Verschiebung des Guinier-Bereichs hin zu kleineren, nicht erfassbaren Streuvektorlängen  $q$  im erfassbaren Bereich einen steilen Abfall der Intensität besitzen, der das charakteristische Merkmal 1 hervorruft. Ähnlich führen Agglomerate durch ihre Größe zu einer hohen Intensität sowie einem steilen Abfall schon bei kleinen Streuvektorlängen, wie anhand des Fraktal-Modells in Abb. 6.10 zu erkennen ist.

Die interpartikulären Abstände der Nanopartikel können anhand der hier verwendeten und oben beschriebenen Chemikalienkonzentrationen abgeschätzt werden: Geht man von der Bildung kugelförmiger Partikel aus CZTS mit einer Dichte von  $\rho_{\text{CZTS}} = 4,57 \text{ g cm}^{-3}$  und einem Durchmesser von  $10 \text{ nm}$  aus, so ergibt sich, dass die Partikel einen mittleren Abstand von lediglich etwa  $45 \text{ nm}$  zueinander

aufweisen. Insbesondere wird der mittlere Abstand signifikant geringer, wenn man davon ausgeht, dass die Partikel anfänglich lediglich einen Durchmesser von weniger als einem Nanometer besitzen. Es ist daher zu erwarten, dass das Streusignal im Wesentlichen von interpartikulären Abständen dominiert wird und somit den Guinier-Bereich der Einzelpartikel überdeckt. Das in den Darstellungen mit 1 bezeichnete charakteristische Merkmal ist daher auf die extreme Dichte der Lösung zurückzuführen. Merkmal 2 könnte, wie in Abb. 6.10 zu erkennen, der Kleinwinkelstreuung der Einzelpartikel in Kugel- oder Zylinderform entstammen.

Aufgrund dieser Unwägbarkeiten bei der Auswertung der Streuprofile, die einerseits durch die hohe Dichte der Lösung und andererseits durch den aufgrund der Strahldivergenz sowie der Strahlgröße beschränkten Messbereich gegeben sind, ist es nicht möglich, direkt quantitative Größen wie die Form und Größenverteilung der entstehenden Partikel zu extrahieren. Stattdessen wird zur Auswertung der in-situ, während einer Reaktion gemessenen Daten der Verlauf der Streuintensität mit Hilfe einer Potenzfunktion im Bereich geringer Streuvektorlängen bis etwa  $0,1 \text{ nm}^{-1}$  gefittet, um die Intensität von Merkmal 1 zu quantifizieren. Des Weiteren wird Merkmal 2 durch die Abweichung des gemessenen Streuprofiles von dieser Potenzfunktion im Bereich größerer Streuvektorlängen beschrieben.

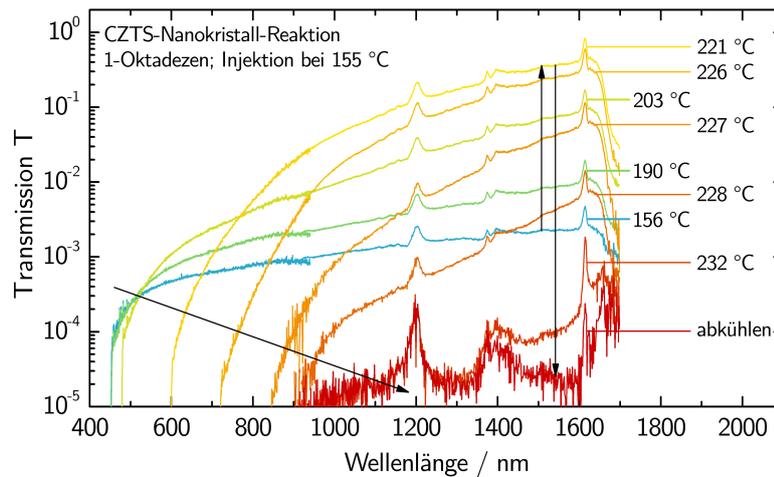
In Abschnitt 6.5 werden die derart gewonnenen qualitativen Merkmale der Kleinwinkelstreuung für verschiedene Prozessabschnitte der Reaktionen A und B in Zusammenhang mit der in Abschnitt 6.3 anhand von QEXAFS-Messungen bestimmten Reaktionskinetik dargestellt und interpretiert.

Generell wäre es von Vorteil, die durchgeführten Experimente an einer dedizierten, für Kleinwinkelstreuung optimierten Beamline in abgewandelter Form bei geringeren Chemikalienkonzentrationen erneut durchzuführen, um quantitative Größen besser bestimmen zu können. Die hier bestimmten Quantitäten der Intensitäten der beiden charakteristischen Merkmale können dabei eine wesentliche Rolle zur Synchronisation und Vergleichbarkeit der Experimente spielen.

### Optische Transmission

Zusätzlich zu den in-situ durchgeführten Messungen von Röntgenabsorption und Kleinwinkelstreuung wurde, wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, die optische Transmission der Flüssigkeit simultan mittels eines UV-vis- sowie eines IR-Spektrometers aufgenommen. Zur weiteren Analyse wird auch hier jeweils ein Dunkelspektrum von den gemessenen Spektren subtrahiert. Um weiter die tatsächliche spektrale Transmission der in der Flüssigkeit gelösten bzw. dispergierten Substanzen unabhängig von der spektralen Detektoreffizienz sowie vom Lampenspektrum zu bestimmen, werden ungestörte Transmissionsspektren des kompletten Aufbaus mit dem entsprechenden Lösungsmittel im aktiven Bereich des Reaktors aufgenommen. Die während der Reaktion gemessenen Spektren werden anschließend durch diese Referenzspektren dividiert, um die relative Transmission  $T$  zu erhalten.

Ausgewählte, in Echtzeit während des Verlaufs von Reaktion A gemessene optische Transmissionsspektren, die sich aus den Einzelspektren der beiden verwendete-



**Abbildung 6.11:** Ausgewählte, in-situ gemessene, optische Transmissionsspektren des sichtbaren und infraroten Spektralbereichs während der Reaktion A (Injektion eines Thiolgemisches bei 155 °C) in Bezug auf die jeweilig erreichte Prozesstemperatur.

ten Spektrometer zusammensetzen, sind in Abb. 6.11 dargestellt. Vor der Injektion des Thiolgemisches zeigt die Lösung aufgrund der hohen optischen Dichte nahezu keine Transmission. Mit der Injektion bei 155 °C zeigt die Lösung Transmission über einen weiten Wellenlängenbereich ab etwa 450 nm. Im unteren Wellenlängenbereich weisen die Spektren einen Wellenlängen-Onset auf, unterhalb dem keine optische Transmission messbar ist. Während die Transmission im Infrarotbereich bis zu einer Temperatur von 221 °C ansteigt, verschiebt sich der Onset im sichtbaren Wellenlängenbereich hin zu größeren Wellenlängen. Das Ansteigen der integralen Transmission lässt sich vermutlich auf eine durch die mechanische, ultraschnelle Injektion entstandene Trübung der Flüssigkeit durch Gasbläscheneinschlüsse zurückführen. Wird beispielsweise die Injektion manuell und damit deutlich langsamer durchgeführt, so ist ein nahezu sprunghafter Anstieg der Transmission unmittelbar nach der Injektion zu erkennen.

Unter der Annahme, dass sich in der Suspension halbleitende Nanokristalle mit optischer Bandlücke  $E_g$  befinden, ließe sich die Verschiebung des Onsets hin zu größeren Wellenlängen mit einer Verringerung der Bandlücke beispielsweise durch Wachstum der Nanokristalle erklären. Grundsätzlich ließe sich die Bandlücke der enthaltenen Nanokristalle durch einen Fit der gemessenen Transmission auf Basis einer quadratwurzelförmigen Form oberhalb der Bandlücke (auf Energieskala) extrahieren [333]. Jedoch wäre dazu eine signifikante Transmission auch oberhalb der Bandlücke, also für kürzere Wellenlängen unterhalb des Onsets, notwendig. Aufgrund der hohen Partikeldichte ist jedoch die Transmission schon unterhalb der Bandlücke beispielsweise durch Bandausläufer derart gering, dass oberhalb der Bandlücke keine Transmission gemessen werden konnte. Anhand der Spektren im sichtbaren Bereich ist als einzige Aussage möglich, dass die Bandlücke oberhalb (auf Energieskala) des gemessenen Onsets, der sich durch Verschwinden der Transmission kennzeichnet, liegen muss und sich vermutlich mit Verschieben des Onsets ebenfalls verschiebt.

Geht man von einer exponentiell abfallenden Dichte von Bandausläuferzuständen aus, die auch als *Urbach-Tails* bezeichnet werden, so ließe sich die Verschiebung des Onsets bei gleichzeitiger Reduktion der integralen Transmission sowohl durch eine Verringerung der Bandlücke als auch durch eine Vergrößerung der optischen Dichte gleichermaßen erklären [334, 335]. Ab einer Temperatur von etwa 221 °C lässt sich somit nicht mehr unterscheiden, ob es sich um eine Verkleinerung der Bandlücke oder eine Vergrößerung der optischen Dichte handelt.

Zur weiteren Auswertung in Bezug auf den Prozessverlauf wird daher der spektrale Onset, der möglicherweise ein Maß für die Bandlücke vorhandener Nanokristalle darstellt sowie die Transmission im Infrarotbereich bei etwa 1614 nm aus den kontinuierlich gemessenen Spektren extrahiert und in Relation zu allen weiteren simultan gemessenen Daten in Abschnitt 6.5 dargestellt.

## 6.5 Reaktionskinetik von Nukleation und Wachstum

Nach detaillierten Einzelbetrachtungen der simultan gemessenen Röntgenabsorptionsfeinstruktur, der Röntgenkleinwinkelstreuung und der optischen Transmission während des Ablaufs einer Reaktion zur Herstellung von CZTS-Nanokristallen in den vorherigen Kapiteln, können nun alle Einzelinformationen zusammengetragen werden, um ein umfassendes Gesamtbild von Nukleation und Wachstum zu erstellen.

### Reaktion A

Zunächst soll die Nanokristallreaktion A näher betrachtet werden, die die Injektion eines Thiolgemisches in 1-Octadecen gelöste Precursor enthält und homogen größenverteilte Nanorods mit hexagonaler Grundfläche hervorbringt. In Abb. 6.12 sind die aus den simultanen Einzelmessungen relevanten zeitlichen Verläufe der einzelnen Parameter korreliert dargestellt. Die dargestellte Temperatur entspricht dem gemessenen Temperaturprofil des direkt in die Flüssigkeit eintauchenden Thermostats.

Die dargestellten Intensitäten der Kleinwinkelstreuung beziehen sich auf die in Abschnitt 6.4 extrahierten Größen der Intensität des potenzartig abfallenden Merkmals bei kleinen Streuvektorlängen (1) sowie des Merkmals, dass eine Schulter bei größeren Streuvektorlängen hervorruft (2). Merkmal (1) wird dabei von vergleichsweise großen Streuabständen dominiert und bezieht sich entweder auf Agglomeration oder auf interpartikuläre Abstände, während Merkmal (2) durch Streuung innerhalb der Nanokristalle hervorgerufen wird.

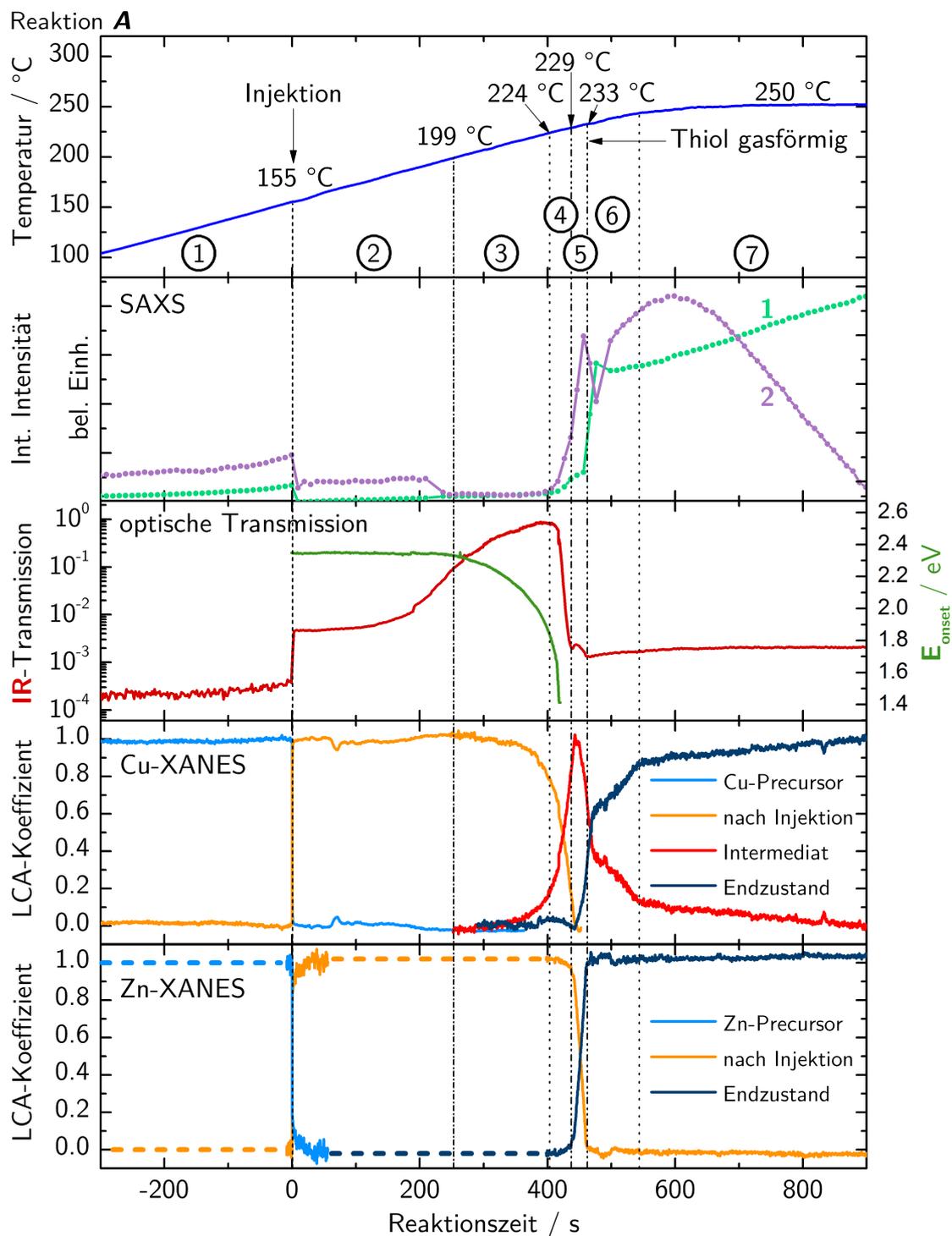
Im Falle der optischen Transmissionsmessung ist einerseits die IR-Transmission bei 1614 nm logarithmisch und zusätzlich der Onset des sichtbaren Spektrums linear in Form der Energie  $E_{\text{onset}} = hc/\lambda_{\text{onset}}$  dargestellt. Die IR-Transmission gibt dabei in etwa die integrale Transmission ohne spektrale Abhängigkeit wieder, ist nur wenig von der spektralen Transmission im sichtbaren Bereich bzw. vom

Onset abhängig und kann in bestimmten Bereichen der Reaktion mit der optischen Dichte korrelieren. Der Verlauf des Onsets kann unter der Annahme, dass dieser durch halbleitende Nanokristalle hervorgerufen wird, als eine obere Abschätzung der Bandlückenenergie interpretiert werden. In nicht dargestellten Bereichen ist die gemessene Intensität des sichtbaren Transmissionsspektrums verschwindend gering, sodass keine Bestimmung der Onset-Energie möglich ist.

Zur Auswertung der Nahkantenfeinstruktur wurde jedes während der Reaktion gemessene Spektrum der Cu und der Zn K-Kante durch eine Linearkombination aus Referenzspektren dargestellt, die aus der gleichen Reaktion zu bestimmten Zeiten extrahiert wurden. Die derart erzeugten LCA-Koeffizienten der unterschiedlichen Basisspektren geben somit die Kinetik zwischen den Referenzzuständen wieder. Während im Falle der Cu-Kante vier verschiedene Basisspektren benötigt werden, um den Reaktionsverlauf gleichmäßig gut zu beschreiben, weist die Zn-Kante lediglich drei unterschiedliche Zustände auf.

Die in Abb. 6.12 eingetragenen vertikalen Referenzlinien beschreiben jeweils die Position des Anfangs oder des Endes einer Zustandsänderung der Reaktion und teilen somit die Reaktion in die mit ① bis ⑦ bezeichneten Reaktionsabschnitte ein, die im Folgenden näher betrachtet werden sollen:

- ① Vor Injektion des Thiolgemisches befinden sich die Precursor der Kationen in gelöstem Zustand in 1-Octadecen und sowohl Cu als auch Zn und Sn sind in den Precursoren bzw. den in Lösung entstehenden Komplexen an Sauerstoff gebunden. Die Lösung ist optisch dicht und weist keine signifikante Transmission auf. Die Kleinwinkelstreuung zeigt eine geringfügig ansteigende Streuintensität des Merkmals (1), was auf eine Agglomeration der Precursor hindeutet. Merkmal (2) sollte an dieser Stelle aufgrund des insgesamt sehr geringen Signals nicht interpretiert werden.
- ② Mit der Injektion des Thiolgemisches bei  $t = 0 \text{ s}$  und einer Temperatur von  $155 \text{ }^\circ\text{C}$  erfahren die Zustände von Kupfer und Zink eine nahezu instantane Veränderung. Die kantenferne Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS) zeigt, dass Kupfer innerhalb von Bereich ② in einer linearen Molekülform an Schwefel gebunden ist und somit in Form von Thiolaten vorliegt. Ähnliches lässt sich für die Zustände von Zink sowie Zinn nach der Injektion vermuten. Während die Thiolatbildung im Falle von Cu nahezu instantan verläuft, zeigt Zink einen langsameren Übergang, der erst nach mehreren  $10 \text{ s}$  vollendet ist. Durch die Bildung von gut löslichen Thiolaten fällt das Signal der Kleinwinkelstreuung mit der Injektion ab, während die optische Transmission sprunghaft ansteigt. Die Thiolatbildung verhindert bei der Injektion eine signifikante Nukleation, sodass es sich bei dieser Reaktion nicht um eine typische Heißinjektionsreaktion handelt. Es kann jedoch an dieser Stelle nicht ausgeschlossen werden, dass ein verschwindend geringer Teil des Kupfers durch die Injektion dennoch nukleiert. Bis zu einer Temperatur von  $199 \text{ }^\circ\text{C}$  ist bis auf den Anstieg der IR-Transmission in Bereich ② keine weitere Kinetik zu erkennen. Der Anstieg der IR-Transmission kann durch das Verschwinden der durch die schlagartige Injektion hervorgerufene Trübung der Lösung erklärt werden.



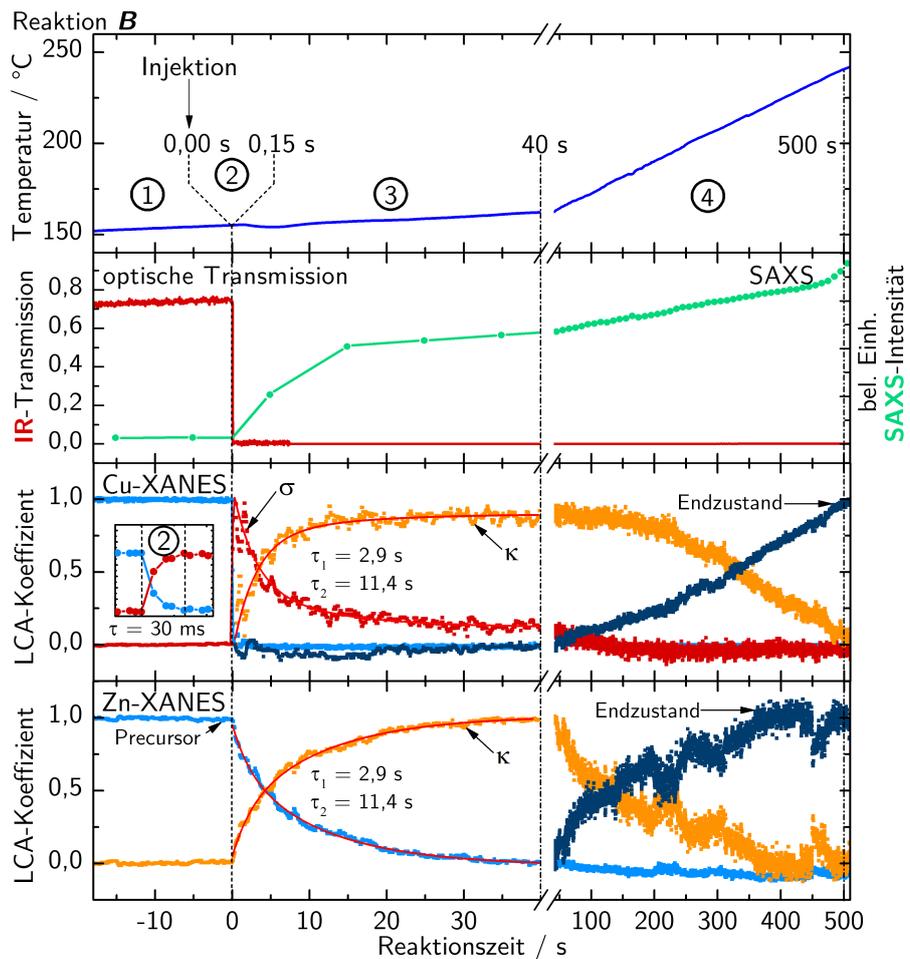
**Abbildung 6.12:** Korrelierte Darstellung der mittels simultaner in-situ Messung von Temperatur, Röntgenkleinwinkelstreuung, optischer Transmission und Röntgenabsorptionsspektroskopie an den K-Kanten von Cu und Zn ermittelten Reaktionsabläufe einer vollständigen Reaktion zur Bildung von CZTS-Nanorods in 1-Octadecen durch Heißeinjektion eines Thiolgemisches bei 155 °C.

- ③ Ab einer Temperatur von etwa  $199^\circ\text{C}$  beginnt Prozessabschnitt ③, indem sich die geformten Cu-Thiolate thermisch zersetzen und Kupfer in eine Festkörperform übergeht. Damit einher geht die Verschiebung des optisch gemessenen Onsets von einer Energie von etwa  $2,35\text{ eV}$  bis hin zu Energien unterhalb von  $1,4\text{ eV}$ . In diesem Bereich ist außerdem ein geringer kontinuierlicher Anstieg der Intensität der Kleinwinkelstreuung zu beobachten. Außer, dass Kupfer in eine dem Kupfersulfid ähnliche Festkörperform übergeht, ist an dieser Stelle nicht genau bekannt, ob eine kontinuierliche Nukleation in diesem Bereich stattfindet oder lediglich bereits nukleierte Partikel wachsen. Allerdings wäre das Ergebnis einer homogenen Größenverteilung mittels kontinuierlicher Nukleation nur schwer zu erklären. Denkbar wäre daher folgende Interpretation: Wenn man davon ausgeht, dass bei der Injektion ein geringer Anteil des Kupfers Nukleationskeime hervorruft, wären diese aufgrund der Thiolatbildung zunächst stabil und könnten deshalb nicht wachsen. Erst mit der thermischen Zersetzung des Thiolats wird weiteres Monomer freigegeben und führt aufgrund des langsamen Zersetzungsprozesses zu einem entsprechend langsamen Wachstum der vorhandenen Nuklei. Da bereits genügend Nuklei vorhanden sind, kommt es dabei nicht zu erneuter Nukleation. Das langsame Wachstum der Kupfersulfid-Nuklei zeigt sich durch eine Veränderung der Bandlückenenergie in Folge einer Verringerung des Quanten-Confinements sowie in einem leicht kontinuierlich ansteigendem SAXS-Signal.
- ④ Ab einer Temperatur von  $224^\circ\text{C}$  ist ein signifikanter Anstieg der Intensität der Kleinwinkelstreuung in Merkmal (2) zu beobachten, während die Intensität des Merkmals (1) nur wenig zunimmt. Diese geht einher mit einem steilen Abfall der optischen Transmission im IR-Bereich. Der Onset der optischen Transmission erreicht hier sein Minimum von etwa  $1,4\text{ eV}$ , bevor dieser aufgrund der hohen Absorption nicht weiter bestimmt werden kann. In Bereich ④ wird der Prozess der Dekomposition des Kupferthiolats fortgesetzt und erfährt eine signifikante Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bis bei einer Temperatur von  $229^\circ\text{C}$  das gesamte Cu-Thiolat umgesetzt wurde und Kupfer vollständig in Festkörperform gebunden vorliegt. Aufgrund der Ähnlichkeit der Nahkantenfeinstruktur des intermediären Spektrums der Cu K-Kante zu dem eines Endzustandes einer Kupfersulfid-Reaktion kann zunächst davon ausgegangen werden, dass innerhalb dieses Prozessabschnittes die Bildung von Kupfersulfid abläuft und sowohl Zink als auch Zinn erst in den folgenden Prozessabschnitten eingebaut werden. Durch die Freigabe eines Großteils des vorhandenen Kupfers in Folge der Dekomposition der Thiolate wachsen die vorhandenen Kupfersulfid-Nanokristalle innerhalb dieses Reaktionsabschnittes schnell an. Dies erklärt zum einen die Verringerung der optischen Transmission im IR-Bereich und zum Anderen den beobachteten steilen Anstieg der SAXS-Intensität in Merkmal (2), dessen Intensität direkt mit dem Volumen der Nanokristalle korreliert werden kann.
- ⑤ In dem nur schmalen Temperaturbereich von  $229^\circ\text{C}$  bis  $233^\circ\text{C}$  ist anhand der Zn K-Kante zu erkennen, dass eine vollständige Zustandsänderung des Zinks stattfindet. Da das Produkt dieser Zustandsänderung bereits den Endzustand der Reaktion beschreibt, lässt sich folgern, dass der beobachtete Übergang den Einbau von

Zn in zu diesem Zeitpunkt vorhandene Nanokristalle beschreibt. Nimmt man weiterhin wie oben beschrieben an, dass das intermediäre Referenzspektrum der Cu K-Kante Kupfersulfid beschreibt, so bedeutet dies, dass Zink und Zinn gleichzeitig in vorhandene Kupfersulfid-Nanokristalle eingebaut werden, da bislang keine stabile Phase bekannt ist, die lediglich Kupfer, Zink und Schwefel enthält [32]. Gleichzeitig zu dem an der Zinkkante beobachteten steilen Übergang findet ein ähnlich steiler Übergang an der Cu-Kante statt. Unklar ist jedoch, warum dieser nicht bis hin zum Endzustand, sondern lediglich bis zu einer 50 %igen Mischung des Intermediats mit dem Endzustand stattfindet. Weiterhin ist in diesem Reaktionsabschnitt ein Anstieg der SAXS-Intensität von Merkmal (2) sowie ein Plateau in Merkmal (1) zu beobachten. Dies könnte dahingehend interpretiert werden, dass die Größe der Einzelkristalle durch Einbau von Zink und Zinn in diesem Abschnitt zunimmt, während sich die interpartikulären Abstände aufgrund der identischen Anzahl von Partikeln kaum ändern. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die IR-Transmission innerhalb dieses Abschnittes ein lokales Maximum aufweist, das möglicherweise mit dem Einbau von Zinn in vorhandene Kupfersulfid-Nanokristalle und dem darauffolgenden Einbau von Zink korreliert.

- ⑥ Ab einer Temperatur von  $233^{\circ}\text{C}$  und damit zeitgleich mit der Vervollständigung des Zink-Einbaus bzw. der CZTS-Bildung wird das zusätzlich als Ligand wirkende Thiol gasförmig und führt zu Blasenbildung innerhalb der Flüssigkeit. Mit dieser Zustandsänderung einhergehend erfährt die Intensität der Kleinwinkelstreuung (Merkmal 1) einen sprunghaften, signifikanten Anstieg. Gleichzeitig ändert sich die Anstiegsgeschwindigkeit der Umwandlung, die an der Cu K-Kante beobachtet werden kann. Um eine fundierte Aussage über die Änderung des Wachstumsverhaltens der Nanokristalle zu treffen, sind an dieser Stelle nicht genügend Informationen, insbesondere über die Form der Nanokristalle vorhanden. Es ist jedoch durch Abbruchexperimente bekannt, dass es innerhalb eines kurzen Reaktionszeitraumes zu einer Bildung von Nanorods aus den bislang eher plattenartigen Nanokristallen kommt [327]. Daher ist denkbar, dass es an dieser Stelle durch Verdampfung des die Grundfläche stabilisierenden Liganden zu einer Art Stapelung der plattenartigen Nanokristalle kommt, um stäbchenartige Nanokristalle zu formen. Es kann also vermutet werden, dass dieser Prozess möglicherweise eine agglomerative Nukleation mit anschließendem langsameren Verbinden der Agglomerate zu einem Nanokristall darstellt. Diese Interpretation könnte sowohl den sprunghaften Anstieg des Signals der Kleinwinkelstreuung sowie den langsameren Anstieg des LCA-Koeffizienten des Endzustandes der Cu K-Kante erklären.
- ⑦ Zu Anfang von Reaktionsabschnitt ⑦ wird die Maximaltemperatur der Lösung von  $250^{\circ}\text{C}$  erreicht. Es ist jedoch nicht bekannt, aus welchem Grunde an dieser Stelle eine Änderung der Kinetik des an der Cu K-Kante beobachteten Übergangs eintritt. Des Weiteren steigt die Intensität des Merkmals (1) der Kleinwinkelstreuung weiter an, während Merkmal (2) ein Maximum erreicht und daraufhin wieder abfällt. Aufgrund mangelnder Informationen über Form und Größe der Nanokristalle an dieser Stelle, wäre eine Interpretation rein spekulativ und soll daher unterbleiben.

Abschließend ist festzustellen, dass die betrachtete Reaktion A aufgrund des dargestellten Reaktionsablaufes keine typische Heißinjektionsreaktion ist, da durch Bildung von Thiolaten eine Nukleation in signifikantem Maße verhindert wird. Ein signifikantes Wachstum der Nanokristalle ist daher erst zu beobachten, sobald die Thiolat-Verbindungen sich aufgrund thermischer Instabilität zersetzen und Kationen freisetzen. Dabei werden unterschiedliche Kationen bei unterschiedlichen Temperaturen freigesetzt, sodass ein definiertes Kristallwachstum unter Eindiffusion selektierter Kationen stattfinden kann.



**Abbildung 6.13:** Zusammenstellung der zeitlichen Verläufe aus den jeweiligen Einzelauswertungen von Temperatur, optischer Transmission, SAXS und QEXAFS an der Cu sowie der Zn K-Kante der Reaktion B (Injektion von elementarem Schwefel). Vertikale Linien unterteilen die Reaktion in verschiedene Prozessabschnitte. Prozessabschnitt 2 ist anhand der LCA-Koeffizienten der Cu K-Kante in einem Einschub vergrößert dargestellt.

## Reaktion B

Grundsätzlich unterschiedlich dazu ist der Reaktionsverlauf von Reaktion B, die durch Injektion elementaren Schwefels bei  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$  hervorgerufen wird. Die durch simultane Messung von QEXAFS der Cu und Zn K-Kanten, SAXS und optischer Spektroskopie gemessene Reaktionskinetik ist analog zu Reaktion A in Abb. 6.13 dargestellt. Im Gegensatz zu Reaktion A ist in diesem Falle aus technischen Gründen keine optische Transmission im sichtbaren Spektralbereich gemessen worden. Bei der zeitlichen Entwicklung des Signals der Kleinwinkelstreuung zeigt sich hier zu keinem Zeitpunkt ein signifikanter Anteil des Merkmals (2). Reaktion B zeigt ein weniger komplexes Verhalten, läuft jedoch in deutlich kürzerer Zeit ab und lässt sich in die Reaktionsabschnitte ① - ④ untergliedern.

- ① Vor der Injektion liegen die Precursor wie im Falle von Reaktion A in Lösung als Komplexverbindungen vor. Es zeigt sich eine signifikante Transmission im IR-Bereich sowie eine verschwindende Intensität der Kleinwinkelstreuung. Dies ist auf die bessere Löslichkeit der Precursor in Oleylamin und die damit nicht vorhandene Bildung von Precursor-Agglomeraten zurückzuführen.
- ② Mit der Injektion elementaren Schwefels bei  $t = 0\text{ s}$  sowie einer Temperatur von  $155\text{ }^{\circ}\text{C}$  geht Kupfer innerhalb kürzester Zeit (etwa  $150\text{ ms}$ ) von der Precursorform vollständig in eine Festkörperform über, die im Folgenden als  $\sigma$ -Phase bezeichnet wird. Dieser Übergang stellt damit eine Nukleation dar, verläuft in exponentieller Form und besitzt eine Zeitkonstante von etwa  $30\text{ ms}$ . Wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, kann allein aufgrund der Nahkantenfeinstruktur nicht zweifelsfrei bestimmt werden, ob es sich bei der entstehenden Phase um Kupfersulfid oder bereits Kupferzinnsulfid handelt. Die optische Transmission geht in diesem Reaktionsabschnitt vollständig auf Null zurück, während die Nukleation zu schnell verläuft, um mittels dem hier verwendeten Aufbau per Kleinwinkelstreuung verfolgt werden zu können.
- ③ Ebenfalls beginnend mit der Injektion des elementaren Schwefels, jedoch deutlich langsamer als die Nukleation, erfährt die Nahkantenfeinstruktur der Zink K-Kante einen Übergang. Da die Form der Nahkantenfeinstruktur nach Vollendung des Übergangs bis auf minimale Unterschiede der des Endzustandes gleicht, kann davon ausgegangen werden, dass während dieses Prozessabschnittes das vorhandene Zink in eine Festkörperphase übergeht, die im Folgenden als  $\kappa$  bezeichnet wird. Der Übergang besitzt, wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, einen doppelt exponentiellen Charakter mit Zeitkonstanten im Bereich weniger Sekunden und ist nach etwa  $40\text{ s}$  nahezu vollständig abgeschlossen. Da die Cu K-Kante im selben Zeitraum einen Übergang aufweist, der mittels identischen Zeitkonstanten ebenfalls zufriedenstellend beschrieben werden kann, ist davon auszugehen, dass es sich bei der  $\kappa$ -Phase um CZTS handelt. Zu beachten ist, dass die etwas unterschiedliche Form der Übergangskinetik mit den gleichen Zeitkonstanten, jedoch unterschiedlichen Amplituden der Exponentialfunktionen beschrieben werden kann, was bedeutet, dass die dahinter liegenden physikalischen Prozesse einen unterschiedlich starken

Einfluss auf die Cu- und die Zn-Kante besitzen. Es ist an dieser Stelle nicht zweifelsfrei festzustellen, ob Zinn und Zink während dieses Übergangs gleichzeitig in Nanokristalle eingebaut werden oder das Zinn schon seit der Nukleation in diesen vorhanden ist.

Die Intensität der Kleinwinkelstreuung nimmt in diesem Prozessabschnitt mit einer ähnlicher Kinetik zu, wie die der Übergänge der XANES-Strukturen. Da es sich um die Intensität des Merkmals (1) handelt, die im Wesentlichen durch interpartikuläre Abstände hervorgerufen wird und daher nicht signifikant auf eine Veränderung der Größe der Nanokristalle bei gleichbleibender Anzahl reagiert, ist die Intensitätszunahme auf ein steigendes Kontrastverhältnis zwischen Lösung und Nanokristallen zurückzuführen. Ein Einbau von gelöstem Zink und ggf. Zinn in die vorhandenen Nanokristalle lässt die Elektronendichte der Lösung abnehmen, während die Elektronendichte der Nanokristalle zunimmt und damit eine steigende Streuintensität hervorruft, vgl. Gleichung 6.3.

- ④ Ab einer Reaktionszeit von etwa 40 s nach der Injektion finden vergleichsweise langsame Übergänge an der Cu- sowie der Zn-Absorptionskante statt. Während sich die Nahkantenfeinstruktur der Cu K-Kante nicht signifikant verändert, findet eine Verschiebung der energetischen Lage der Absorptionskante um etwa 0,6 eV in Richtung geringerer Energien statt. Eine solche Verschiebung kann an der Zn K-Kante nicht beobachtet werden. Stattdessen weist die XANES der Zn K-Kante eine geringfügige Veränderung der Amplitude der Whiteline auf. Die un stetigen Veränderungen der LCA-Koeffizienten in diesem Bereich sind auf Monochromatorinstabilitäten in Hinblick auf die Messung des Inkrementalencoders zurückzuführen und haben keine physikalische Bedeutung. Gleichzeitig steigt die Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung an. Dies kann durch ein Wachstum der Nanokristalle unter Verschwinden anderer Nanokristalle (Ostwald-Reifung) interpretiert werden. Nach einer Prozesszeit von etwa 500 s sind die beobachteten Übergänge beendet und die Nahkantenfeinstruktur beider Kanten zeigt den Endzustand der Reaktion, die der von CZTS gleichkommt.

Es lässt sich somit zusammenfassen, dass Reaktion B den Verlauf einer typischen Heißinjektionsreaktion zeigt, in der mit der Injektion des elementaren Schwefels eine sofortige Nukleation eintritt, die innerhalb von weniger als 150 ms stattfindet. Durch unterschiedliche Reaktivitäten der Kationen bzw. der Precursor mit Schwefel wird die spontane Nukleation von Zinksulfid verzögert. Da nach sehr kurzer Zeit bereits genügend CuS/CTS-Nuklei vorhanden sind, wird im Laufe der vergleichsweise langsamen Reaktion von Zink mit Schwefel Zink in vorhandene Nanokristalle eingebaut, anstatt selbstständig zu nukleieren.

## Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde erstmalig in Echtzeit die Nukleation und das Wachstum von Nanokristallen durch simultane Messung der Röntgenabsorptionsfeinstruktur, Röntgenkleinwinkelstreuung sowie optischer Transmission im Infrarot- und im sichtbaren Bereich verfolgt.

Durch die Entwicklung eines chemischen Reaktors, in dem eine präzise Kontrolle der chemischen Reaktion zur Bildung der Nanokristalle möglich ist sowie eines Injektionssystems zur ultraschnellen Injektion eines Reaktanten, war es möglich, die Nukleation von Nanokristallen innerhalb weniger Millisekunden definiert auszulösen. Unter Verwendung modernster Entwicklungen im Bereich der Röntgenabsorptionsspektroskopie, insbesondere von Monochromator und Gitterionisationskammern, konnten Reaktionen mit einer Zeitaufösung von  $28\text{ ms}$  bei der Erfassung eines weiten Spektralbereichs zur simultanen Messung der Nahkantenfeinstrukturen der Cu und Zn K-Kanten sowie der kantenfernen Röntgenabsorptionsfeinstruktur der Cu-Kante in Echtzeit verfolgt werden.

Damit stellt die entwickelte Methode eine neuartige Grundlage dar, Nukleationsreaktionen aber auch weitere chemische Reaktionen, die durch Injektion eines Reaktanten ausgelöst werden, in Echtzeit auf Millisekundenskala umfassend zu untersuchen. Die untersuchte Nukleation von Nanokristallen stellt mit einer gemessenen Zeitkonstante von  $\tau = 30 \pm 5\text{ ms}$  die bisher schnellste in Echtzeit verfolgte Reaktion unter Anwendung der QEXAFS-Methode (Quick-scanning EXAFS / XANES) dar und demonstriert das Potential des entwickelten Gesamtaufbaus.

Durch eine simultane Messung von insgesamt 7 unabhängigen Informationsquellen (Cu-XANES, Zn-XANES, Cu-EXAFS, SAXS, UV-vis-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Temperatur) und deren direkte zeitliche Korrelation war es möglich, komplexe Prozesse wie die Bildung von multinären CZTS-Nanokristallen in Echtzeit umfassend zu untersuchen. Dabei wurden im Falle der Bildung von CZTS-Nanorods 7 eindeutig trennbare Reaktionsabschnitte identifiziert und deren jeweilige Mechanismen sowie deren Kinetik zu einem Großteil aufgeklärt. Die vorgestellte Reaktion, die durch Injektion eines Thiolgemisches als Schwefelquelle hervorgerufen wird, weist zur Bildung von homogen großenverteilten CZTS-Nanorods einen komplexen Prozessablauf mit Nukleationsverzögerung aufgrund der Bildung von Thiolaten auf. Im Gegensatz dazu findet bei der Injektion elementaren Schwefels eine sofortige, innerhalb weniger Millisekunden vollständig vollendete Nukleation mit anschließendem Einbau weiterer Kationen in vorhandene Nuklei statt.

Trotz der umfassenden Untersuchungen zeigt sich an verschiedenen Stellen, dass weitere Messungen von Vergleichsreaktionen und insbesondere eine dedizierte Messung der Röntgenkleinwinkelstreuung unter optimalen Bedingungen der Methode nötig sind, um Unsicherheiten in der Interpretation der Prozessablaufes auszuräumen. Auch könnte eine analoge Untersuchung der K-Kante von Zinn wichtige Informationen zu einem noch detaillierteren Verständnis der Prozesse liefern.

Die in diesem Kapitel gewonnenen Erkenntnisse über die Nukleation und das

Wachstum von multinären Nanokristallen sind von zentraler Bedeutung für ein grundlegendes Verständnis dieses bislang nur wenig verstandenen Vorgangs und bilden eine Basis, auf der neuartige Prozesse zur Herstellung von phasenreinen, homogen größenverteilten Nanokristallen von CZTS aber auch anderer multinärer Materialien entwickelt werden können.

# Zusammenfassung

Kupferzinkzinnsulfid bzw. -selenid ist ein vielversprechendes Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen, besteht ausschließlich aus ausreichend vorhandenen Elementen und könnte bei entsprechender Entwicklung Photovoltaik auf einer Terawattskala verfügbar machen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten durch die Entwicklung und Anwendung neuartiger und materialsystemspezifischer Analysemethoden wichtige Struktur-Eigenschafts-Korrelationen systematisch erforscht werden.

Die Korrelation zwischen der integralen Elementzusammensetzung einer Probe und entstehenden Fremdphasensegregationen wurde in Kapitel 2 analysiert. In diesem Rahmen wurde erstmalig eine Fremdphasenanalyse innerhalb des Cu-Zn-Sn-Se-Materialsystems mit Hilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie durchgeführt. Unter Verwendung eines hochauflösenden Si(511)-Doppelkristallmonochromators war es möglich, ZnSe-Segregationen anhand der K-Kante von Selen mit einer Genauigkeit von 5%<sub>vol.</sub> in CZTSe-Dünnschichten zu quantifizieren. Durch eine Kombination von Röntgenfluoreszenzanalyse und Röntgenabsorptionsspektroskopie konnte die tatsächliche Elementzusammensetzung der CZTS(e)-Phase aus der Gesamtelementzusammensetzung und der Phasenzusammensetzung bestimmt werden. Dabei zeigte sich, dass sowohl ein Kupferüberschuss ( $Cu/Sn > 2$ ) als auch ein Zinküberschuss ( $Zn/Sn > 1$ ) unweigerlich zur Ausscheidung von Kupfersulfid- bzw. Zinksulfid-Segregationen führt, sodass die resultierende Kesterit-Phase auf die Elementverhältnisse von  $Cu/Sn \leq 2$  und  $Zn/Sn \leq 1$  limitiert ist. Damit bestätigen die Messungen prinzipielle Überlegungen zur Limitierung des Kupferreichtums und zeigen, dass makroskopische Abweichungen von der Stöchiometrie einerseits die Oktettregel innerhalb der CZTS-Phase erfüllen müssen und andererseits keine signifikanten Zwischengitterplatzbesetzungen hervorrufen. Die bestimmten Elementzusammensetzungen der CZTS-Phasen verschiedener sowohl Cu- als auch Zn-reicher Proben, die mittels Nicht-Gleichgewichtsprozessen wie der physikalischen Gasphasenabscheidung hergestellt wurden, befinden sich alle in unmittelbarer Nähe des Stöchiometriepunktes und entsprechen somit dem häufig in Frage gestellten Gleichgewichtsphasendiagramm. Die hier erzielten Ergebnisse haben erhebliche Konsequenzen bezüglich der Interpretation elektronischer Eigenschaften: Während bisher die Bildung von Fremdphasen gänzlich vernachlässigt wurde, ist es nun durch Anwendung der entwickelten Methode mittels einer Kombination von XRF- und XANES-Messungen erstmals möglich, elektronische Ei-

## ZUSAMMENFASSUNG

genschaften des resultierenden CZTS(e) mit der tatsächlichen Zusammensetzung der CZTS(e)-Phase zu korrelieren.

Die Stöchiometrieabhängigkeit elektronischer Eigenschaften von CZTS wurde in Kapitel 3 in Korrelation mit Fremdphasensegregationen betrachtet. Durch eine quantitative Auswertung des bildgebenden Verfahrens der Messung elektronenstrahlinduzierter Ströme (EBIC) mit Hilfe von analytischen Modellen wurden elektronische Eigenschaften wie die Ladungsträgerdichte und Diffusionslänge in Abhängigkeit der Phasen- und Elementzusammensetzungen untersucht. Die erzielten Ergebnisse lassen sich im Rahmen der Bildung intrinsischer Defekte erklären und begründen damit eine systematische Korrelation elektronischer Materialeigenschaften mit der Elementzusammensetzung des CZTS. Während die Bildung tiefer Defekte durch die Vermeidung von Cu-Reichtum während der Deposition verringert werden kann, sind Zn-reiche und gleichzeitig Cu-arme Wachstumsbedingungen notwendig, um die Nettoladungsträgerdichte durch Kompensation, möglicherweise mittels  $Zn_{Cu}$ -Donatoren, gering zu halten. Nur in diesem Falle wird eine nahezu vollständige Sammlung optisch generierter Ladungsträger erreicht, was derartige Depositionsbedingungen essentiell für die Erzielung einer maximalen Kurzschlussstromdichte erscheinen lässt.

Neben den indirekten Auswirkungen der Bildung von Fremdphasen auf die Elementzusammensetzung der Hauptphase ist die direkte Auswirkung von Fremdphasensegregationen auf CZTS-Solarzellen empfindlich von deren geometrischem Ort innerhalb der Absorberschicht abhängig. Um eine Tiefenprofilanalyse von Fremdphasensegregationen zu ermöglichen, wurde eine Methode auf Basis winkelabhängiger Röntgenabsorptionsspektroskopie entwickelt, die in Kapitel 4 vorgestellt wurde. Hierzu wurde ein analytisches, auf Schichtstapeln basierendes Modell zur selbstkonsistenten Beschreibung unter verschiedenen Einfallswinkeln gemessener Absorptionsspektren erstellt, welches die Bestimmung quantitativer Tiefenprofile von Fremdphasensegregation erlaubt. Die Analyse verschiedener CZTS-Dünnschichten zeigt, dass die Segregation von Kupfersulfid und Zinksulfid stark abhängig von der Depositionsmethode ist und überwiegend an den Absorbergrenzflächen auftritt, was erhebliche Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften von CZTS-Bauelementen impliziert. Im Falle der PVD-Deposition lässt sich die Fremdphasensegregation im Wesentlichen auf Dekompositionsreaktionen des CZTS zurückführen und ließe sich daher durch eine geeignete Prozessführung vermeiden.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse wurde in Kapitel 5 ein neuartiger Depositionsprozess beschrieben, durch den sowohl unkontrollierte Fremdphasensegregationen vermieden werden als auch die Auswirkung der Elementzusammensetzung auf die elektronischen Eigenschaften berücksichtigt wird. Während bei herkömmlichen Depositionsprozessen die zur Minimierung tiefer Defekte notwendigen chemischen Potentiale der Elemente zur Bildung von Fremdphasen führen, erfolgt in dem neu entwickelten, 3-stufigen Depositionsprozess eine Entkopplung dieser Prozesse. Der vorgestellte Depositionsprozess basiert auf einer Precursorab-

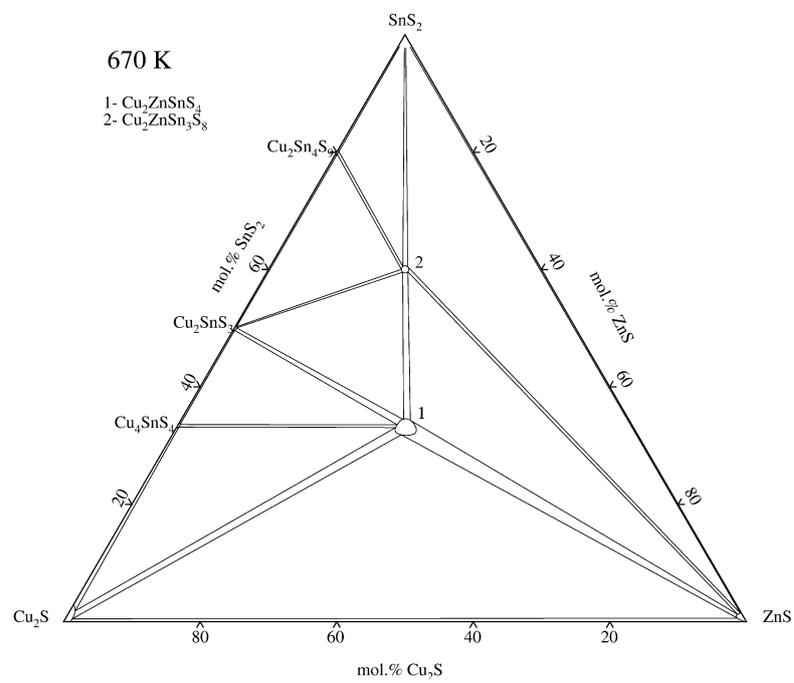
scheidung von Kupferzinnsulfid (CTS) und Zinksulfid (ZnS) mit anschließender Festkörperreaktion zu CZTS durch Kationeninterdiffusion bei hoher Temperatur. Durch ein Überangebot von ZnS an der Oberfläche werden Zn-reiche Wachstumsbedingungen erreicht, ohne dass eine unkontrollierte Segregation von Fremdphasen auftritt. Gleichzeitig wird die Oberfläche während des Hochtemperaturschritts thermodynamisch vor Dekomposition geschützt. Durch eine systematische Untersuchung der enthaltenen Festkörperreaktionen wurde ein tiefgehendes Verständnis der ablaufenden Prozesse auf atomarer Skala erlangt und ermöglicht so eine Optimierung der Reaktionsbedingungen. Es zeigt sich, dass der Reaktionsablauf im Wesentlichen durch die Kinetik der kreuzkorrelierten Kationeninterdiffusion in der entstehenden CZTS-Produktschicht limitiert ist. In dieser Weise hergestellte CZTS-Dünnschichten weisen eine Reihe von Eigenschaften auf, die bisher nicht simultan zu erreichen waren: Die resultierende CZTS-Schicht ist einphasig ohne unkontrollierte Fremdphasensegregationen, besitzt auch im Falle einer Cu-armen Zusammensetzung eine Morphologie mit Korngrößen von mehreren Mikrometern, die sonst nur im Falle von Kupferreichtum zu beobachten sind und weist mit einer Ladungsträgerlebensdauer von über  $10\text{ ns}$  gute elektronische Eigenschaften auf. Weiterhin konnten durch lokale Entfernung der ZnS-Deckelschicht erste Miniatur-Solarzellen hergestellt werden, welche exzellente Volumeneigenschaften aufweisen, jedoch im Heterogrenzflächenbereich noch weiterer Optimierung bedürfen.

Neben Vakuumdepositionsverfahren spielen bei der Herstellung von CZTS-Dünnschichten auf Nanokristalltinten basierende zweistufige Prozesse eine wichtige Rolle. Um ein mechanistisches Verständnis der Nukleation und des Wachstums von multinären Nanokristallen zu entwickeln, wurde ein Reaktionsaufbau zur in-situ Untersuchung mittels zeitaufgelöster Röntgenabsorptionsspektroskopie (QEXAFS), Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) und optischer Spektroskopie entwickelt. Hiermit konnte die Bildung von CZTS-Nanokristallen, wie in Kapitel 6 dargestellt, erstmals in Echtzeit an zwei komplementären Reaktionsverläufen verfolgt werden. Unter Zuhilfenahme modernster Entwicklungen der zeitaufgelösten Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde dabei eine Zeitauflösung von etwa  $28\text{ ms}$  erreicht, womit die Kinetik der Nukleationsreaktion quantitativ untersucht werden konnte. Von zentraler Bedeutung für eine gezielte Kontrolle der Reaktion und die Vermeidung von Fremdphasen ist im Falle beider untersuchter Reaktionsabläufe die Trennung von Nukleation und dem darauffolgenden Einbau spezifischer Kationen in vorhandene Nanokristalle. Es zeigt sich, dass eine solche Trennung sowohl durch Beeinflussung des Reaktionsverlaufs mittels der Bildung geeigneter chemischer Intermediate als auch mittels einer gezielten Einstellung der Reaktionskinetik verschiedener beteiligter Kationen erfolgen kann. Diese Ergebnisse stellen eine wichtige Grundlage für die weitere Erforschung von Nukleations- und Wachstumsprinzipien multinärer Nanokristalle dar, die nicht nur im Bereich der Photovoltaik sondern auch bei der Energiespeicherung und der Energiewandlung im Allgemeinen wichtige Anwendung finden.

## ZUSAMMENFASSUNG

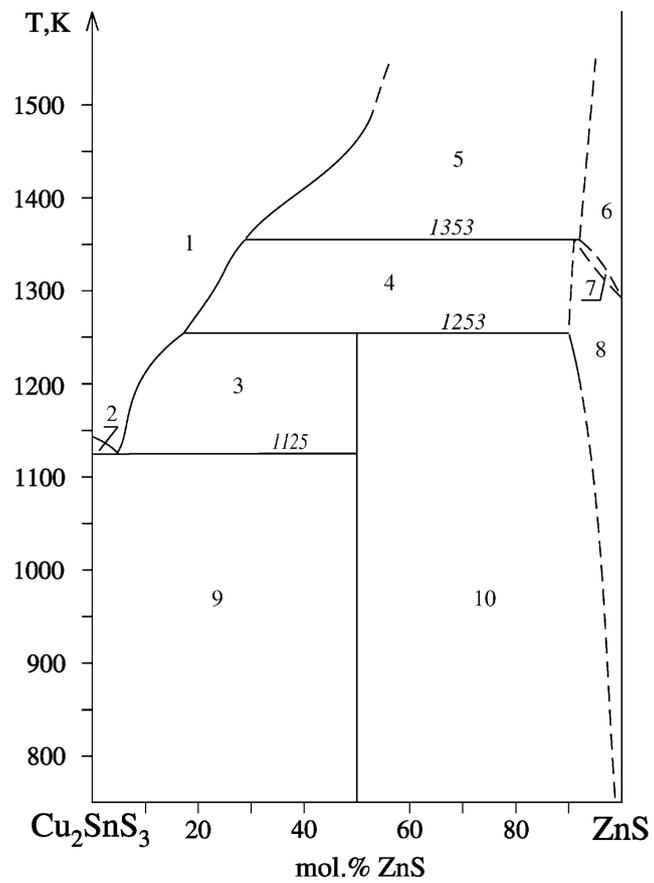
In dieser Arbeit wurden neue, speziell auf das CZTS(e)-Materialsystem zugeschnittene, synchrotronbasierte Analysemethoden entwickelt, um die gezielte Untersuchung von zentralen Fragestellungen, die für eine weitere Verbesserung von CZTS(e)-basierter Photovoltaik relevant sind, zu ermöglichen. Durch deren Anwendung wurden Struktur-Eigenschafts-Beziehungen verbunden mit der Identifikation und Kontrolle von Fremdphasen, der Charakterisierung des Phasenraumes sowie der elektronischen Eigenschaften und der Rolle intrinsischer Defekte systematisch analysiert. Auf Basis der erzielten Erkenntnisse wurde ein neuartiger Depositionsprozess vorgestellt, der die Herstellung phasenreiner CZTS-Dünnschichten mit vielversprechenden elektronischen Eigenschaften erlaubt und damit einen wesentlichen Fortschritt für die Entwicklung von CZTS-Solarzellen darstellen kann.

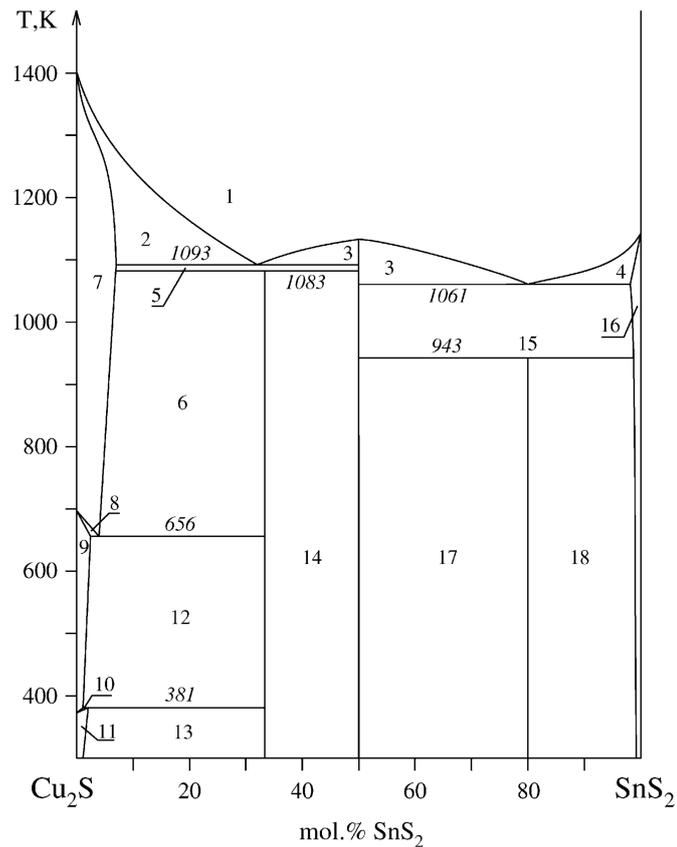
## Phasendiagramme



**Abbildung A.1:** Quasiternäres Phasendiagramm der Komponenten  $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS} - \text{SnS}_2$  im Gleichgewicht bei  $397^\circ\text{C}$ , aus [32].

**Abbildung A.2:** Gleichgewichtsphasendiagramm des quasibinären Schnittes einer linearen Mischung von  $Cu_2SnS_3$  mit  $ZnS$ : (1)  $L$ , (2)  $L + Cu_2SnS_3$ , (3)  $L + Cu_2ZnSnS_4$ , (4)  $L + \beta'$ , (5)  $L + \beta$ , (6)  $\beta$ , (7)  $\beta + \beta'$ , (8)  $\beta'$ , (9)  $Cu_2SnS_3 + Cu_2ZnSnS_4$ , (10)  $\beta' + Cu_2ZnSnS_4$ . Dabei bezeichnen  $\beta$  und  $\beta'$  die Hoch- und Niedrigtemperatur-Festkörperphasen von Substitutionsmischkristallen aus  $ZnS$  und  $Cu_2SnS_3$ , aus [32].





**Abbildung A.3:** Gleichgewichtsphasendiagramm des quasibinären Schnittes einer linearen Mischung von  $Cu_2S$  mit  $SnS_2$ : (1)  $L$ , (2)  $L + \alpha$ , (3)  $L + Cu_2SnS_3$ , (4)  $L + \gamma$ , (5)  $Cu_2SnS_3 + \alpha$ , (6)  $Cu_4SnS_4 + \alpha$ , (7)  $\alpha$ , (8)  $\alpha + \alpha'$ , (9)  $\alpha'$ , (10)  $\alpha' + \alpha''$ , (11)  $\alpha''$ , (12)  $Cu_4SnS_4 + \alpha'$ , (13)  $Cu_4SnS_4 + \alpha''$ , (14)  $Cu_2SnS_3 + Cu_4SnS_4$ , (15)  $Cu_2SnS_3 + \gamma$ , (16)  $\gamma$ , (17)  $Cu_2SnS_3 + Cu_2Sn_4S_9$ , (18)  $Cu_2Sn_4S_9 + \gamma$ . Dabei bezeichnen  $\alpha$ ,  $\alpha'$  und  $\alpha''$  Temperaturmodifikationen von Festkörpermischkristallphasen aus  $Cu_2S$  und  $SnS_2$  für geringe Anteile an  $SnS_2$ , während  $\gamma$  die  $SnS_2$ -seitige Festkörpermischkristallphase der beiden binären Verbindungen bezeichnet, aus [32].

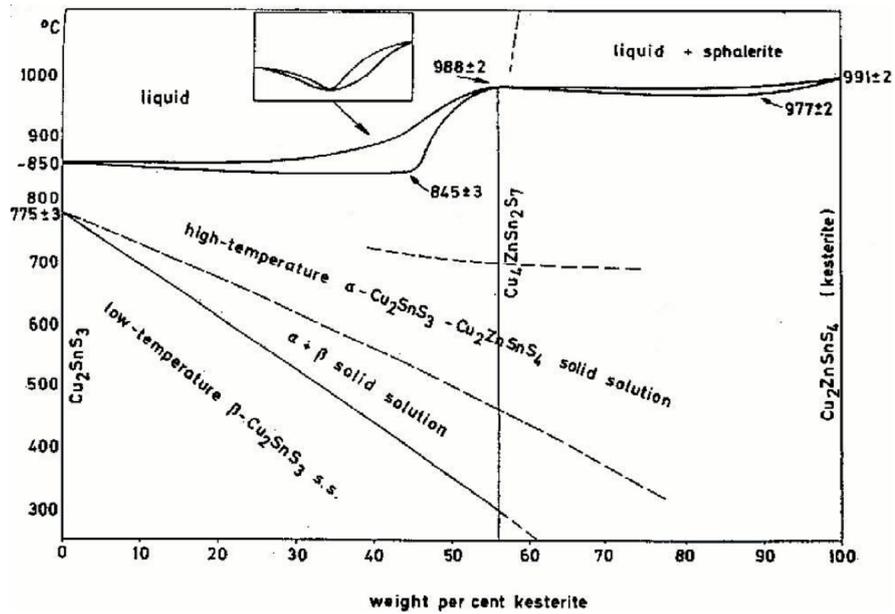


Abbildung A.4: Gleichgewichtsphasendiagramm des quasibinären Schnittes einer linearen Mischung von  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$  mit  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , aus [336].

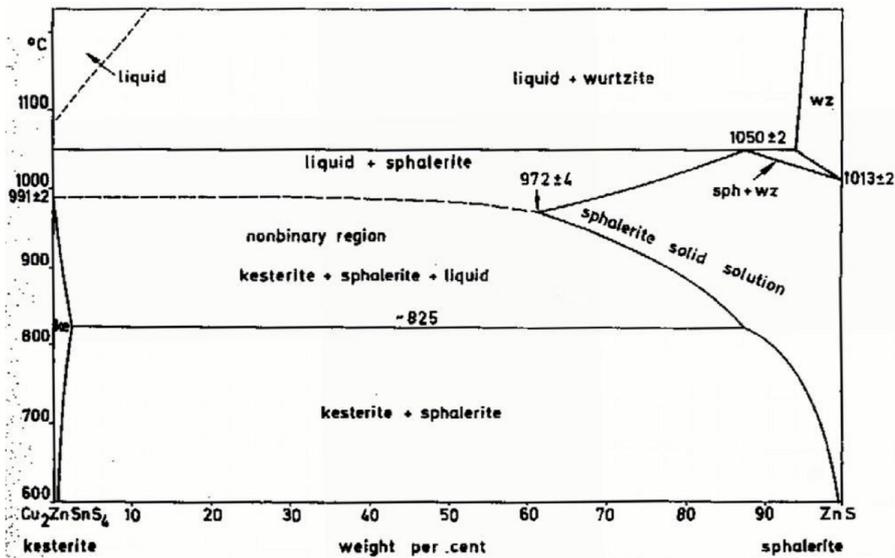
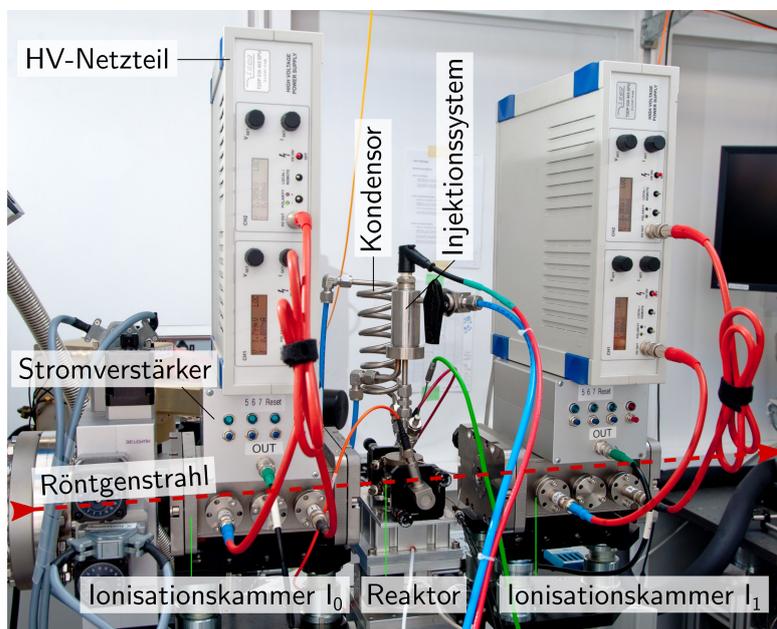


Abbildung A.5: Gleichgewichtsphasendiagramm des quasibinären Schnittes einer linearen Mischung von  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  mit  $\text{ZnS}$ , aus [273].

## Fotos



**Abbildung A.6:** Foto der unmittelbaren Probenumgebung zur in-situ Untersuchung der Nukleation und des Wachstums von CZTS-Nanokristallen, s. Kapitel 6. Zur Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der Röntgenabsorptionsmessung sind die Stromverstärker und Hochspannungsquellen direkt oberhalb der jeweiligen Ionisationskammer angeordnet und über kurze Kabelwege elektrisch verbunden.



# Literatur

- [1] J. P. HOLDREN. Science and Technology for Sustainable Well-Being. *Science*, **319**: S. 424, 2008.
- [2] M. I. HOFFERT, K. CALDEIRA, G. BENFORD, D. R. CRISWELL, C. GREEN, H. HERZOG et al. Advanced Technology Paths to Global Climate Stability: Energy for a Greenhouse Planet. *Science*, **298**: S. 981, 2002.
- [3] M. I. HOFFERT, K. CALDEIRA, A. K. JAIN, E. F. HAITES, L. D. D. HARVEY, S. D. POTTER et al. Energy implications of future stabilization of atmospheric CO<sub>2</sub> content. *Nature*, **395**: S. 881, 1998.
- [4] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. *Climate Change 2007 - Impacts, Adaptation and Vulnerability: Working Group II contribution to the Fourth Assessment Report of the IPCC*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [5] C. D. KEELING, S. C. PIPER, R. B. BACASTOW, M. WAHLEN, T. P. WHORF, M. HEIMANN et al. Exchanges of Atmospheric CO<sub>2</sub> and <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> with the Terrestrial Biosphere and Oceans from 1978 to 2000. I. Global Aspects; Recent Data from Muna Lao 2015. *Scripps Institution of Oceanography*, 2001.
- [6] R. F. SERVICE. Is It Time to Shoot for the Sun? *Science*, **309**: S. 548, 2005.
- [7] C. KOST, J. N. MAYER, J. THOMSEN, N. HARTMANN, C. SENKPIEL, S. PHILLIPS et al. *Levelized Cost of Electricity Renewable Energy Technologies*. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, 2013.
- [8] P. VIEBAHN, A. PATYK und U. FRITSCHKE. *Erstellung der Grundlagen für einen harmonisierten und fortschreibbaren Datensatz des deutschen Strommixes*. Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart, Mai 2008.
- [9] V. M. FTHENAKIS, H. C. KIM und E. ALSEMA. Emissions from Photovoltaic Life Cycles. *Environ. Sci. Technol.*, **42**: S. 2168, 2008.
- [10] C. S. TAO, J. JIANG und M. TAO. Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**: S. 3176, 2011.
- [11] M. A. GREEN. *Power to the People: Sunlight to Electricity Using Solar Cells*. UNSW Press, 2000.

## LITERATUR

- [12] M. A. GREEN. Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **9**: S. 123, 2001.
- [13] US GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral Commodity Summaries (2015)*. 2015.
- [14] POLINARES. *POLINARES working paper n. 39, Fact Sheet: Indium*. März 2012.
- [15] D. SINGER und W. D. MENZIE. *Quantitative Mineral Resource Assessments: An Integrated Approach*. 1 edition. New York: Oxford University Press, März 2010.
- [16] M. TAO. *Terawatt Solar Photovoltaics: Roadblocks and Opportunities*. Springer Science & Business Media, Apr. 2014.
- [17] US GEOLOGICAL SURVEY. *Mineral Commodity Summaries (2009)*. 2009.
- [18] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). *Key World Energy Statistics 2014*. Paris: Organisation for Economic Co-operation und Development, Sep. 2014.
- [19] NREL. *Research Cell Efficiency Records Chart*. National Renewable Energy Laboratory, 2015.
- [20] T. UNOLD und H.-W. SCHOCK. Nonconventional (Non-Silicon-Based) Photovoltaic Materials. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**: S. 297, 2011.
- [21] K. ITO und T. NAKAZAWA. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **27**: 1988.
- [22] C. WADIA, A. P. ALIVISATOS und D. M. KAMMEN. Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. *Environ. Sci. Technol.*, **43**: S. 2072, 2009.
- [23] J. PAIER, R. ASAHI, A. NAGOYA und G. KRESSE.  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study. *Phys. Rev. B.*, **79**: 2009.
- [24] C. PERSSON. Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ . *J. Appl. Phys.*, **107**: 2010.
- [25] S. CHEN, J.-H. YANG, X. G. GONG, A. WALSH und S.-H. WEI. Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Phys. Rev. B*, **81**: S. 245204, 2010.
- [26] M. FRIEDLMEIER, N. WIESER, T. WALTER, H. DITTRICH und H.-W. SCHOCK. Heterojunctions based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films. *Conference proceeding: European photovoltaic solar energy conference*, 1997.
- [27] H. KATAGIRI, N. SASAGUCHI, S. HANDO, S. HOSHINO, J. OHASHI und T. YOKOTA. Preparation and evaluation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **49**: S. 407, 1997.
- [28] B. SHIN, O. GUNAWAN, Y. ZHU, N. A. BOJARCZUK, S. J. CHEY und S. GUHA. Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **21**: S. 72, 2013.

- [29] I. REPINS, C. BEALL, N. VORA, C. DEHART, D. KUCIAUSKAS, P. DIPPO et al. Co-evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  films and devices. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **101**: S. 154, 2012.
- [30] W. WANG, M. T. WINKLER, O. GUNAWAN, T. GOKMEN, T. K. TODOROV, Y. ZHU et al. Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Adv. Energy Mater.*, **4**: S. 1301465, 2014.
- [31] A. POLIZZOTTI, I. L. REPINS, R. NOUFI, S.-H. WEI und D. B. MITZI. The state and future prospects of kesterite photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, **6**: S. 3171, 2013.
- [32] I. D. OLEKSEYUK, I. V. DUDCHAK und L. V. PISKACH. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$  system. *J. Alloys Compd.*, **368**: S. 135, 2004.
- [33] J. JUST, D. LÜTZENKIRCHEN-HECHT, R. FRAHM, S. SCHORR und T. UNOLD. Determination of secondary phases in kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by x-ray absorption near edge structure analysis. *Appl. Phys. Lett.*, **99**: S. 262105, 2011.
- [34] A. REDINGER, K. HÖNES, X. FONTANÊ, V. IZQUIERDO-ROCA, E. SAUCEDO, N. VALLE et al. Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, **98**: S. 101907, 2011.
- [35] A. REDINGER, D. M. BERG, P. J. DALE und S. SIEBENTRITT. The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**: S. 3320, 2011.
- [36] T. SCHWARZ, O. COJOCARU-MIRÉDIN, P. CHOI, M. MOUSEL, A. REDINGER, S. SIEBENTRITT et al. Atom probe study of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin-films prepared by co-evaporation and post-deposition annealing. *Appl. Phys. Lett.*, **102**: S. 042101, 2013.
- [37] J. T. WÄTJEN, J. ENGMAN, M. EDOFF und C. PLATZER-BJÖRKMAN. Direct evidence of current blocking by ZnSe in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, **100**: S. 173510, 2012.
- [38] H. KATAGIRI, K. JIMBO, M. TAHARA, H. ARAKI und K. OISHI. The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1165**: S. M04, 2009.
- [39] D. M. BERG, M. ARASIMOWICZ, R. DJEMOUR, L. GÜTAY, S. SIEBENTRITT, S. SCHORR et al. Discrimination and detection limits of secondary phases in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  using X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, **569**: S. 113, 2014.
- [40] C. KITTEL. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2006.
- [41] S. M. SZE und K. K. NG. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, Nov. 2006.
- [42] A. HAUG. *Theoretische Festkörperphysik*. F. Deuticke, 1970.
- [43] A. L. FAHRENBRUCH und R. H. BUBE. *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion*. Academic Press, Jan. 1983.

## LITERATUR

- [44] O. MADELUNG. *Grundlagen der Halbleiterphysik*. Springer-Verlag, März 2013.
- [45] R. SAUER. *Halbleiterphysik: Lehrbuch für Physiker und Ingenieure*. Oldenbourg Verlag, 2009.
- [46] H. IBACH und H. LÜTH. *Festkörperphysik Einführung in die Grundlagen*. Springer Berlin Heidelberg, Jan. 2009.
- [47] P. WÜRFEL. *Physik der Solarzellen*. Spektrum Akademischer Verlag, Nov. 2000.
- [48] ASTM-G173-03(2012). *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. Techn. Ber. ASTM International, 2012.
- [49] M. A. GREEN. Do built-in fields improve solar cell performance? *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **17**: S. 57, 2009.
- [50] R. ANDERSON. Germanium-Gallium Arsenide Heterojunctions. *IBM J. Res. Dev.*, **4**: S. 283, 1960.
- [51] M. BURGELMAN, P. NOLLET und S. DEGRAVE. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films*, **361**: S. 527, 2000.
- [52] W. SHOCKLEY und W. T. READ. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.*, **87**: S. 835, 1952.
- [53] R. N. HALL. Electron-Hole Recombination in Germanium. *Phys. Rev.*, **87**: S. 387, 1952.
- [54] C.-T. SAH, R. NOYCE und W. SHOCKLEY. Carrier Generation and Recombination in P-N Junctions and P-N Junction Characteristics. *Proceedings of the IRE*, **45**: S. 1228, 1957.
- [55] C. H. HENRY. Limiting efficiencies of ideal single and multiple energy gap terrestrial solar cells. *J. Appl. Phys.*, **51**: S. 4494, 1980.
- [56] S. BAG, O. GUNAWAN, T. GOKMEN, Y. ZHU, T. K. TODOROV und D. B. MITZI. Low band gap liquid-processed CZTSe solar cell with 10.1% efficiency. *Energy Environ. Sci.*, **5**: S. 7060, 2012.
- [57] R. KLENK. Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells. *Thin Solid Films*, **387**: S. 135, 2001.
- [58] W. SHOCKLEY und H. J. QUEISSER. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.*, **32**: S. 510, 1961.
- [59] T. TIEDJE, E. YABLONOVITCH, G. CODY und B. BROOKS. Limiting efficiency of silicon solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **31**: S. 711, 1984.
- [60] K. BOTHE, G. H. BAUER und T. UNOLD. Spatially resolved photoluminescence measurements on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films. *Thin Solid Films*, **403**: S. 453, 2002.

- [61] B. I. SHKLOVSKII und A. L. EFROS. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer Science & Business Media, Nov. 2013.
- [62] I. DIRNSTORFER, M. WAGNER, D. M. HOFMANN, M. D. LAMPERT, F. KARG und B. K. MEYER. Characterization of CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> Thin Films. *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, **168**: S. 163, 1998.
- [63] J. H. WERNER, J. MATTHEIS und U. RAU. Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. *Thin Solid Films*, **480**: S. 399, 2005.
- [64] I. REPINS, M. A. CONTRERAS, B. EGAAS, C. DEHART, J. SCHARF, C. L. PERKINS et al. 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> solar cell with 81.2% fill factor. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **16**: S. 235, 2008.
- [65] W. SHOCKLEY. The Theory of p-n Junctions in Semiconductors and p-n Junction Transistors. *Bell System Technical Journal*, **28**: S. 435, 1949.
- [66] R. SCHEER und H.-W. SCHOCK. *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. John Wiley & Sons, März 2011.
- [67] A. ORTIZ-CONDE und F. GARCIA SANCHEZ. Approximate analytical expression for equation of ideal diode with series and shunt resistances. *Electron. Lett.*, **28**: S. 1964, 1992.
- [68] J. HILLIBRAND und R. D. GOLD. Determination of the impurity distribution in junction diodes from capacitance-voltage measurements. *RCA Rev.*, **21**: S. 245, 1960.
- [69] G. MILLER. A feedback method for investigating carrier distributions in semiconductors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **19**: S. 1103, 1972.
- [70] J. T. HEATH, J. D. COHEN und W. N. SHAFARMAN. Bulk and metastable defects in CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin films using drive-level capacitance profiling. *J. Appl. Phys.*, **95**: S. 1000, 2004.
- [71] C. E. MICHELSON, A. V. GELATOS und J. D. COHEN. Drive-level capacitance profiling: Its application to determining gap state densities in hydrogenated amorphous silicon films. *Appl. Phys. Lett.*, **47**: S. 412, 1985.
- [72] J. D. COHEN und D. V. LANG. Calculation of the dynamic response of Schottky barriers with a continuous distribution of gap states. *Phys. Rev. B*, **25**: S. 5321, 1982.
- [73] J. I. PANKOVE. *Optical Processes in Semiconductors*. Courier Corporation, 1971.
- [74] R. K. WILLARDSON und A. C. BEER, Hrsg. *Semiconductors and Semimetals, Vol. 8: Transport and Optical Phenomena*. New York, NY: Academic Press, Apr. 1972.
- [75] B. I. SHKLOVSKII und A. L. EFROS. Impurity Band and Conductivity of Compensated Semiconductors. *Sov. Phys. - JETP*, **33**: S. 468, 1971.

## LITERATUR

- [76] T. N. MORGAN. Luminescence and Recombination through Defects in p-n Junctions. *Phys. Rev.*, **139**: A294, 1965.
- [77] E. O. KANE. Thomas-Fermi Approach to Impure Semiconductor Band Structure. *Phys. Rev.*, **131**: S. 79, 1963.
- [78] B. C. CONNELLY, G. D. METCALFE, H. SHEN und M. WRABACK. Direct minority carrier lifetime measurements and recombination mechanisms in long-wave infrared type II superlattices using time-resolved photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.*, **97**: S. 251117, 2010.
- [79] J. ALS-NIELSEN und D. MCMORROW. *Elements of Modern X-ray Physics, 2<sup>nd</sup> Edition*. John Wiley & Sons, Apr. 2011.
- [80] E. B. SALOMAN, J. H. HUBBELL und J. H. SCOFIELD. X-ray attenuation cross sections for energies 100 eV to 100 keV and elements  $Z = 1$  to  $Z = 92$ . *Atom. Data Nucl. Data*, **38**: S. 1, 1988.
- [81] J. A. VICTOREEN. The Absorption of Incident Quanta by Atoms as Defined by the Mass Photoelectric Absorption Coefficient and the Mass Scattering Coefficient. *J. Appl. Phys.*, **19**: S. 855, 1948.
- [82] H. FRICKE. The K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium. *Phys. Rev.*, **16**: S. 202, 1920.
- [83] D. E. SAYERS, E. A. STERN und F. LYTLE. New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray Absorption Fine Structure. *Phys. Rev. Lett.*, **27**: S. 1204, 1971.
- [84] E. A. STERN, D. E. SAYERS und F. LYTLE. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters. *Phys. Rev. B*, **11**: S. 4836, 1975.
- [85] F. LYTLE. *Physics of non-crystalline solids*. Amsterdam, North Holland, 1965.
- [86] Y. NISHIHATA, J. MIZUKI, S. EMURA und T. URUGA. EXAFS spectra above Pb and Pt K edges observed at low temperature. *J. Synchrotron Radiat.*, **8**: S. 294, 2001.
- [87] T. HAYES und J. BOYCE. "Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy". In: *Solid State Physics*. Hrsg. von F. SEITZ, D. TURNBULL und H. EHRENREICH. Bd. 37. Academic Press, 1983. S. 173.
- [88] D. C. KONINGSBERGER und R. PRINS, Hrsg. *X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. 1 edition. New York: Wiley-Interscience, Jan. 1988.
- [89] B. K. TEO. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis, Inorganic Chemistry Concepts, Bd. 9*. Springer Verlag, New York, 1986.
- [90] J. J. REHR und R. C. ALBERS. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, **72**: S. 621, 2000.

- [91] J. J. REHR, J. MUSTRE-DE-LEON, S. I. ZABINSKY und R. ALBERTS. Theoretical x-ray absorption fine structure standards. *J. Amer. Chem. Soc.*, **113**: S. 5153, 1991.
- [92] B. RAVEL und M. NEWVILLE. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.*, **12**: S. 537, 2005.
- [93] M. NEWVILLE. EXAFS Analysis using FEFF and FEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.*, **8**: S. 96, 2001.
- [94] R. FRAHM. Quick scanning exafs: First experiments. *Nucl. Instrum. Meth. A*, **270**: S. 578, 1988.
- [95] R. FRAHM. Beamline X - Hasylab. *Rev. Sci. Instr.*, **60**: S. 2515, 1989.
- [96] J. STÖTZEL, D. LÜTZENKIRCHEN-HECHT und R. FRAHM. A new flexible monochromator setup for quick scanning x-ray absorption spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, **81**: S. 073109, 2010.
- [97] M. FUHRMANN, S. BAJT und M. A. A. SCHOONEN. Sorption of iodine on minerals investigated by X-ray absorption near edge structure (XANES) and  $^{125}\text{I}$  tracer sorption experiments. *Appl. Geochem.*, **13**: S. 127, 1998.
- [98] W. A. REED, I. MAY, F. R. LIVENS, J. M. CHARNOCK, A. P. JEAPES, M. GRESLEY et al. XANES fingerprinting of iodine species in solution and speciation of iodine in spent solvent from nuclear fuel reprocessing. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: S. 541, 2002.
- [99] R. JENKINS, R. W. GOULD und D. GEDCKE. *Quantitative X-ray Spectrometry*. M. Dekker, 1995.
- [100] R. GRIEKEN und A. MARKOWICZ. *Handbook of X-ray Spectrometry*. Marcel Dekker, 2002.
- [101] B. BECKHOFF, N. LANGHOFF, B. KANNGIEFER, R. WEDELL und H. WOLFF. *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*. Springer Verlag, Berlin, 2006.
- [102] B. R. PAMPLIN. Super-Cell Structure of Semiconductors. *Nature*, **188**: S. 136, 1960.
- [103] B. PAMPLIN. The adamantine family of compounds. *Prog. Cryst. Growth Ch.*, **3**: S. 179, 1980.
- [104] U. RAU, K. TARETTO und S. SIEBENTRITT. Grain boundaries in  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$  thin-film solar cells. *Appl. Phys. A*, **96**: S. 221, 2008.
- [105] P. JACKSON, D. HARISKOS, R. WUERZ, O. KIOWSKI, A. BAUER, T. M. FRIEDLMEIER et al. Properties of  $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Phys. Status Solidi RRL*, **9**: S. 28, 2015.
- [106] G. UNGVARY. Embryotoxic and teratogenic effects of indium chloride in rats and rabbits. *J. Toxicol. Environ. Health A.*, **59**: S. 27, 2000.

## LITERATUR

- [107] S. R. HALL, J. T. SZYMANSKI und J. M. STEWART. Kesterite  $Cu_2(Zn,Fe)SnS_4$  and stannite  $Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$  structurally similar but distinct minerals. *Can. Mineral.*, **16**: S. 131, 1978.
- [108] A. WALSH, S. CHEN, S.-H. WEI und X.-G. GONG. Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of  $Cu_2ZnSnS_4$ . *Adv. Energy Mater.*, **2**: S. 400, 2012.
- [109] S. BOTTI, D. KAMMERLANDER und M. A. L. MARQUES. Band structures of  $Cu_2ZnSnS_4$  and  $Cu_2ZnSnSe_4$  from many-body methods. *Appl. Phys. Lett.*, **98**: S. 241915–241915, 2011.
- [110] S. SCHORR, H.-J. HOEBLER und M. TOVAR. A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. *Eur. J. Mineral.*, **19**: S. 65, 2007.
- [111] S. SCHORR. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**: S. 1482, 2011.
- [112] I. OLEKSEYUK, L. GULAY, I. DYDCHAK, L. PISKACH, O. PARASYUK und O. MARCHUK. Single crystal preparation and crystal structure of the  $Cu_2Zn/Cd,Hg/SnSe_4$  compounds. *J. Alloys Compd.*, **340**: S. 141, 2002.
- [113] J. J. SCRAGG, L. CHOUBRAC, A. LAFOND, T. ERICSON und C. PLATZER-BJÖRKMAN. A low-temperature order-disorder transition in  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, **104**: S. 041911, 2014.
- [114] H. KATAGIRI, K. SAITOH, T. WASHIO, H. SHINOHARA, T. KURUMADANI und S. MIYAJIMA. Development of thin film solar cell based on  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **65**: S. 141, 2001.
- [115] J. J. SCRAGG, P. DALE und L. PETER. Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of  $Cu_2ZnSnS_4$ . *Electrochem. Commun.*, **10**: S. 639, 2008.
- [116] L. GÜTAY, A. REDINGER, R. DJEMOUR und S. SIEBENTRITT. Lone conduction band in  $Cu_2ZnSnSe_4$ . *Appl. Phys. Lett.*, **100**: S. 102113, 2012.
- [117] M. BÄR, B.-A. SCHUBERT, B. MARSEN, S. SCHORR, R. G. WILKS, L. WEINHARDT et al. Electronic structure of  $Cu_2ZnSnS_4$  probed by soft x-ray emission and absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **84**: S. 035308, 2011.
- [118] M. GROSSBERG, J. KRUSTOK, J. RAUDOJA, K. TIMMO, M. ALTOSAAR und T. RAADIK. Photoluminescence and Raman study of  $Cu_2ZnSn(Se_xS_{1-x})_4$  monograins for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, **519**: S. 7403, 2011.
- [119] S. CHEN, A. WALSH, J.-H. YANG, X. G. GONG, L. SUN, P.-X. YANG et al. Compositional dependence of structural and electronic properties of  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  alloys for thin film solar cells. *Phys. Rev. B*, **83**: S. 125201, 2011.
- [120] H. KATAGIRI.  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cells. *Thin Solid Films*, **480-481**: S. 426, 2005.

- [121] A. ENNAOUI, M. LUX-STEINER, A. WEBER, D. ABOU-RAS, I. KÖTSCHAU, H.-W. SCHOCK et al.  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective. *Thin Solid Films*, **517**: S. 2511, 2009.
- [122] K. TANAKA, M. OONUKI, N. MORITAKE und H. UCHIKI.  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cells prepared by non-vacuum processing. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**: S. 583, 2009.
- [123] T. K. TODOROV, K. B. REUTER und D. B. MITZI. High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber. *Adv. Mater.*, **22**: 2010.
- [124] Q. GUO, G. M. FORD, W.-C. YANG, B. C. WALKER, E. A. STACH, H. W. HILLHOUSE et al. Fabrication of 7.2% Efficient CZTSSe Solar Cells Using CZTS Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**: S. 17384, 2010.
- [125] C. J. HAGES, N. J. CARTER, R. AGRAWAL und T. UNOLD. Generalized current-voltage analysis and efficiency limitations in non-ideal solar cells: Case of  $Cu_2ZnSn(S_xSe_{1-x})_4$  and  $Cu_2ZnSn_yGe_{1-y}S_xSe_{1-x_4}$ . *J. Appl. Phys.*, **115**: S. 234504, 2014.
- [126] M. A. GREEN, K. EMERY, Y. HISHIKAWA, W. WARTA und E. D. DUNLOP. Solar cell efficiency tables (Version 45). *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **23**: S. 1, 2015.
- [127] S. TAJIMA, H. KATAGIRI, K. JIMBO, N. SUGIMOTO und T. FUKANO. Temperature Dependence of  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) Photovoltaic Cell Properties. *Proc. 21 st International Photovoltaic Science and Engineering Conference*, 2011.
- [128] J. J. SCRAGG, T. KUBART, J. T. WÄTJEN, T. ERICSON, M. K. LINNARSSON und C. PLATZER-BJÖRKMAN. Effects of Back Contact Instability on  $Cu_2ZnSnS_4$  Devices and Processes. *Chem. Mater.*, **25**: S. 3162, 2013.
- [129] B.-A. SCHUBERT, B. MARSEN, S. CINQUE, T. UNOLD, R. KLENK, S. SCHORR et al.  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cells by fast coevaporation. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **19**: S. 93, 2011.
- [130] G. BRAMMERTZ, M. BUFFIÈRE, S. OUESLATI, H. ELANZEERY, K. B. MESSAOUD, S. SAHAYARAJ et al. Characterization of defects in 9.7 % efficient  $Cu_2ZnSnSe_4 - CdS - ZnO$  solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, **103**: S. 163904, 2013.
- [131] H. HIROI, N. SAKAI, T. KATO und S. HIROKI. High Voltage  $Cu_2ZnSnS_4$  Submodules by Hybrid Buffer Layer. *Proc. of the 39<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2013.
- [132] V. CHAWLA und B. CLEMENS. Effect of Composition on High Efficiency CZTSSe Devices Fabricated Using Co-sputtering of Compound Targets. *Proc. of the 38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2012.

## LITERATUR

- [133] Q. GUO, Y. CAO, J. V. CASPAR, W. E. FARNETH, A. S. IONKIN, L. K. JOHNSON et al. A Simple Solution-based Route to High-Efficiency CZTS-Se Thin-film Solar Cells. *Proc. of the 38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2012.
- [134] A. NEISSER, C. WALDAUF, T. HOLOPAINEN, K. ERNITS, S. MOSER und D. MEISSNER. Flexible Monocrystalline Membrane Photovoltaic Modules - Roadmap to Production. *Proc. of the 28<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris*, 2013.
- [135] W. YANG, H.-S. DUAN, B. BOB, H. ZHOU, B. LEI, C.-H. CHUNG et al. Novel Solution Processing of High-Efficiency Earth-Abundant  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  Solar Cells. *Adv. Mater.*, **24**: S. 6323, 2012.
- [136] C. M. FELLA, Y. E. ROMANYUK und A. N. TIWARI. Technological status of  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  thin film solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **119**: S. 276, 2013.
- [137] T. ERICSON, T. KUBART, J. J. SCRAGG und C. PLATZER-BJÖRKMAN. Reactive sputtering of precursors for  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cells. *Thin Solid Films*, **520**: S. 7093, 2012.
- [138] T. ERICSON, J. J. SCRAGG, T. KUBART, T. TÖRNDAHL und C. PLATZER-BJÖRKMAN. Annealing behavior of reactively sputtered precursor films for  $Cu_2ZnSnS_4$  solar cells. *Thin Solid Films*, **535**: S. 22, 2013.
- [139] W. WITTE, D. ABOU-RAS, K. ALBE, G. H. BAUER, F. BERTRAM, C. BOIT et al. Gallium gradients in  $Cu(In,Ga)Se_2$  thin-film solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **23**: S. 717, 2015.
- [140] A. CHIRILA, S. BUECHELER, F. PIANEZZI, P. BLOESCH, C. GRETENER, A. R. UHL et al. Highly efficient  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells grown on flexible polymer films. *Nat. Mater.*, **10**: S. 857, 2011.
- [141] M. KAELIN, D. RUDMANN und A. N. TIWARI. Low cost processing of CIGS thin film solar cells. *Solar Energy*, **77**: S. 749, 2004.
- [142] G. P. BERNARDINI, P. BONAZZI, M. CORAZZA, F. CORSINI, G. MAZZETTI, L. POGGI et al. New data on the  $Cu_2FeSnS_4 - Cu_2ZnSnS_4$  pseudobinary system at 750° and 550° C. *Eur. J. Mineral.*, **2**: S. 219, 1990.
- [143] K. MILLS. *Thermodynamic data of Sulphides, Selenides and Tellurides*. Butterworths, London, 1974.
- [144] F. G. SMITH. Structure of zinc-sulfide minerals. *Am. Mineral.*, **40**: S. 658, 1955.
- [145] H. SCHRÖCKE und K. L. WEINER. *Mineralogie: Ein Lehrbuch Auf Systematischer Grundlage*. W. de Gruyter, 1981.
- [146] I. BARIN und O. KNACKE. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer Verlag, Berlin, 1973.

- [147] T. CHATTOPADHYAY, J. PANNETIER und H. G. VON SCHNERING. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. *J. Phys. Chem. Solids*, **47**: S. 879, 1986.
- [148] M. PATEL, I. MUKHOPADHYAY und A. RAY. Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films. *Opt. Mater.*, **35**: S. 1693, 2013.
- [149] R. M. HAZEN und L. W. FINGER. The crystal structures and compressibilities of layer minerals at high pressure. I.  $SnS_2$ , berndtite. *Am. Mineral.*, **63**: S. 289, 1978.
- [150] W. L. ROBERTS, T. J. CAMPBELL und J. G. R. RAPP. *Encyclopedia of Minerals*. 2nd edition. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, Feb. 1990.
- [151] O. KUBASCHEWSKI. *Metallurgical Thermochemistry, 4th edition*. Pergamon Press, Oxford, 1967.
- [152] G. ERIKSSON. *Acta Polytechnica Scandinavica*, **99**: S. 20, 1971.
- [153] H. T. EVANS. Crystal Structure of Low Chalcocite. *Nature*, **232**: S. 69, 1971.
- [154] X.-A. CHEN, H. WADA, A. SATO und M. MIENO. Synthesis, Electrical Conductivity, and Crystal Structure of  $Cu_4Sn_7S_{16}$  and Structure Refinement of  $Cu_2SnS_3$ . *J. Solid State Chem.*, **139**: S. 144, 1998.
- [155] L. L. BARANOWSKI, P. ZAWADZKI, S. CHRISTENSEN, D. NORDLUND, S. LANY, A. C. TAMBOLI et al. Control of Doping in  $Cu_2SnS_3$  through Defects and Alloying. *Chem. Mater.*, **26**: S. 4951, 2014.
- [156] A. F. WELLS. *Structural inorganic chemistry*. Clarendon Press, 1984.
- [157] H. RODRIGUEZ-ALVAREZ, A. WEBER, J. LAUCHE, C. A. KAUFMANN, T. RISSOM, D. GREINER et al. Formation of  $CuInSe_2$  and  $CuGaSe_2$  Thin-Films Deposited by Three-Stage Thermal Co-Evaporation: A Real-Time X-Ray Diffraction and Fluorescence Study. *Adv. Energy Mater.*, **3**: S. 1381, 2013.
- [158] E. H. KISI und M. M. ELCOMBE. u parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallogr. C*, **45**: S. 1867, 1989.
- [159] X. CHEN, H. WADA und A. SATO. Preparation, crystal structure and electrical properties of  $Cu_4SnS_6$ . *Mater. Res. Bull.*, **34**: S. 239, 1999.
- [160] D. WU. Copper-Tin Sulphides in the System Cu-Sn-S. *Mineral. Mag.*, **50**: S. 323, 1986.
- [161] S. JAULMES, J. RIVET und P. LARUELLE. Cuivre-étain-soufre  $Cu_4SnS_4$ . *Acta Crystallogr. B*, **33**: S. 540, 1977.
- [162] G. MOH.  $Cu_3SnS_4$ . *Neues Jb. Miner. Abh.*, **144**: S. 291, 1982.
- [163] M. ONODA, X.-A. CHEN, A. SATO und H. WADA. Crystal structure and twinning of monoclinic  $Cu_2SnS_3$ . *Mater. Res. Bull.*, **35**: S. 1563, 2000.

## LITERATUR

- [164] X. LU, Z. ZHUANG, Q. PENG und Y. LI. Wurtzite  $Cu_2ZnSnS_4$  nanocrystals: a novel quaternary semiconductor. *Chem. Commun.*, **47**: S. 3141, 2011.
- [165] T. UNOLD, J. JUST und H.-W. SCHOCK. "Coevaporation of CZTS Films and Solar Cells". In: *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*. Hrsg. von K. ITO. John Wiley & Sons Ltd, 2014. S. 221.
- [166] C. KITTEL und H. KRÖMER. *Thermodynamik*. Oldenbourg Verlag München, 2001.
- [167] O. TUKHLIBAEV und U. Z. ALIMOV. Laser photoionization spectroscopy of the zinc atom and the study of zinc sulfide evaporation. *Opt. Spectrosc.*, **88**: S. 506, 2000.
- [168] W. J. WÖSTEN und M. G. GEERS. The Vapor Pressure of Zinc Selenide. *J. Phys. Chem.*, **66**: S. 1252, 1962.
- [169] D.-Y. PENG und J. ZHAO. Representation of the vapour pressures of sulfur. *J. Chem. Thermodyn.*, **33**: S. 1121, 2001.
- [170] C. HIRAYAMA, Y. ICHIKAWA und A. M. DEROO. Vapor Pressures of Tin Selenide and Tin Telluride. *J. Phys. Chem.*, **67**: S. 1039, 1963.
- [171] F. GEIGER, C. A. BUSSE und R. I. LOEHRKE. The vapor pressure of indium, silver, gallium, copper, tin, and gold between 0.1 and 3.0 bar. *Int. J. Thermophys.*, **8**: S. 425, 1987.
- [172] L. S. BROOKS. The Vapor Pressures of Tellurium and Selenium. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**: S. 227, 1952.
- [173] H. WIEDEMEIER und F. J. CSILLAG. Equilibrium sublimation and thermodynamic properties of SnS. *Thermochim. Acta*, **34**: S. 257, 1979.
- [174] M. OHRING. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, 1992.
- [175] C. LU und M. J. LIGHTNER. Rate controlling and composition analysis of alloy deposition processes by electron impact emission spectroscopy (EIES). *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**: S. 103, 1977.
- [176] S. SCHORR, A. WEBER, V. HONKIMÄKI und H.-W. SCHOCK. In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulphides. *Thin Solid Films*, **517**: S. 2461, 2009.
- [177] X. FONTANÉ, L. CALVO-BARRIO, V. IZQUIERDO-ROCA, E. SAUCEDO, A. PÉREZ-RODRIGUEZ, J. R. MORANTE et al. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of  $Cu_2ZnSnS_4$  layers for solar cell applications. *Appl. Phys. Lett.*, **98**: S. 181905–181905, 2011.
- [178] T. T. T. NGUYEN, H.-Y. SHIN, G. Y. KIM, J. R. KIM, W. JO, S. YOON et al. Raman scattering studies of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films: Local distribution of the secondary phase  $Cu_{2-x}S$  and the effect of KCN etching on  $Cu_{2-x}S$ . *J. Korean Phys. Soc.*, **66**: S. 117, 2015.

- [179] F. WANG, V. N. RICHARDS, S. P. SHIELDS und W. E. BUHRO. Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth. *Chem. Mater.*, **26**: S. 5, 2013.
- [180] T. K. TODOROV, J. TANG, S. BAG, O. GUNAWAN, T. GOKMEN, Y. ZHU et al. Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  Solar Cells. *Adv. Energy Mater.*, **3**: S. 34, 2013.
- [181] H. KATAGIRI, K. JIMBO, W. S. MAW, K. OISHI, M. YAMAZAKI, H. ARAKI et al. Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, **517**: S. 2455, 2009.
- [182] K. TANAKA, Y. FUKUI, N. MORITAKE und H. UCHIKI. Chemical composition dependence of morphological and optical properties of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films deposited by sol-gel sulfurization and  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cell efficiency. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**: S. 838, 2011.
- [183] J. HE, L. SUN, S. CHEN, Y. CHEN, P. YANG und J. CHU. Composition dependence of structure and optical properties of  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  solid solutions: An experimental study. *J. Alloys Compd.*, **511**: S. 129, 2012.
- [184] C. MALERBA, F. BICCARI, C. L. AZANZA RICARDO, M. VALENTINI, R. CHIERCHIA, M. MÜLLER et al. CZTS stoichiometry effects on the band gap energy. *J. Alloys Compd.*, **582**: S. 528, 2014.
- [185] W.-C. HSU, I. REPINS, C. BEALL, C. DEHART, G. TEETER, B. TO et al. The effect of Zn excess on kesterite solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **113**: S. 160, 2013.
- [186] W.-C. HSU, I. REPINS, C. BEALL, G. TEETER, C. DEHART, B. TO et al. Growth kinetics during kesterite coevaporation. *38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference 2012*, S. 000674, 2012.
- [187] V. A. SOLÉ, E. PAPILLON, M. COTTE, P. WALTER und J. SUSINI. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochim. Acta B*, **62**: S. 63, 2007.
- [188] D. J. VAUGHAN und J. R. CRAIG. *Mineral Chemistry of Metal Sulfides*. Cambridge: Cambridge University Press, Juni 1978.
- [189] E. WELTER. Beamline A1 - Hasylab. *AIP Conf. Proc.*, S. 955, 2010.
- [190] B. L. HENKE, E. M. GULLIKSON und J. C. DAVIS. X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at  $E = 50 - 30000 eV$ ,  $Z = 1 - 92$ . *Atom. Data Nucl. Data*, **54**: S. 181, 1993.
- [191] F. SCHAEFERS, M. MERTIN und M. GORGOI. KMC-1: A high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY. *Rev. Sci. Instrum.*, **78**: S. 123102, 2007.
- [192] C. SUGIURA, Y. GOHSHI und I. SUZUKI. Sulfur  $K\beta$  x-ray emission spectra and electronic structures of some metal sulfides. *Phys. Rev. B*, **10**: S. 338, 1974.

## LITERATUR

- [193] D. LI, G. M. BANCROFT, M. KASRAI, M. E. FLEET, X. H. FENG, B. X. YANG et al. Sulfur K- and L-edge XANES and electronic structure of some copper sulfide minerals. *J. Phys. Chem. Solids*, **21**: S. 317, 1994.
- [194] D. LI, G. M. BANCROFT, M. KASRAI, M. E. FLEET, B. X. YANG, X. H. FENG et al. Sulfur K- and L-edge X-ray absorption spectroscopy of sphalerite, chalcopyrite and stannite. *Phys. Chem. Minerals*, **20**: S. 489, 1994.
- [195] D. LI, G. M. BANCROFT, M. KASRAI, M. E. FLEET, X. H. FENG, K. H. TAN et al. Sulfur K- and L-edge XANES and electronic structure of zinc, cadmium and mercury monosulfides: a comparative study. *J. Phys. Chem. Solids*, **55**: S. 535, 1994.
- [196] V. KUMAR, S. MASUDY-PANAH, C. TAN, T. WONG, D. CHI und G. DALAPATI. Copper oxide based low cost thin film solar cells. *Proc. of the Nanoelectronics Conference (INEC), 2013 IEEE 5<sup>th</sup> International*, S. 443, 2013.
- [197] R. ALONSO MORI, E. PARIS, G. GIULI, S. G. EECKHOUT, M. KAVCIC, M. ZITNIK et al. Electronic Structure of Sulfur Studied by X-ray Absorption and Emission Spectroscopy. *Anal. Chem.*, **81**: S. 6516, 2009.
- [198] K. LAWNICZAK-JABLONSKA, R. J. IWANOWSKI, Z. GOLACKI, A. TRAVERSE, S. PIZZINI, A. FONTAINE et al. Local electronic structure of ZnS and ZnSe doped by Mn, Fe, Co, and Ni from x-ray-absorption near-edge structure studies. *Phys. Rev. B*, **53**: S. 1119, 1996.
- [199] E. ZILLNER, A. PAUL, J. JUTIMOOSIK, S. CHANDARAK, T. MONNOR, S. RUJIRAWAT et al. Lattice positions of Sn in  $Cu_2ZnSnS_4$  nanoparticles and thin films studied by synchrotron X-ray absorption near edge structure analysis. *Appl. Phys. Lett.*, **102**: S. 221908, 2013.
- [200] M. O. KRAUSE und J. H. OLIVER. Natural widths of atomic K and L levels,  $K\alpha$  X-ray lines and several KLL Auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**: S. 329, 1979.
- [201] B. W. BATTERMAN und H. COLE. Dynamical Diffraction of X-Rays by Perfect Crystals. *Rev. Mod. Phys.*, **36**: S. 681, 1964.
- [202] A. AUTHIER. *Dynamical Theory of X-Ray Diffraction*. Oxford University Press, Nov. 2003.
- [203] A. AUTHIER, S. LAGOMARSINO und B. TANNER. *X-Ray and Neutron Dynamical Diffraction: Theory and Applications*. Springer Science & Business Media, Dez. 2012.
- [204] C. M. FELLA, A. R. UHL, Y. E. ROMANYUK und A. N. TIWARI.  $Cu_2ZnSnSe_4$  absorbers processed from solution deposited metal salt precursors under different selenization conditions. *Phys. Status Solidi A*, **209**: S. 1043, 2012.
- [205] C. FELLA. *Solution Processed Kesterite Absorbers for Thin Film Solar Cells*. Diss. ETH Zürich, 2014.

- [206] A. REDINGER, D. BERG, P. DALE, R. DJEMOUR, L. GÜTAY, T. EISENBARTH et al. Route Toward High-Efficiency Single-Phase CuZnSn(S,Se) Thin-Film Solar Cells: Model Experiments and Literature Review. *IEEE J. Photovolt.*, **1**: S. 200, 2011.
- [207] K. ITO. *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells*. John Wiley & Sons, Feb. 2015.
- [208] X. SONG, X. JI, M. LI, W. LIN, X. LUO und H. ZHANG. A Review on Development Prospect of CZTS Based Thin Film Solar Cells. *Int. J. Photoenergy*, **2014**: e613173, 2014.
- [209] K. RAMASAMY, M. A. MALIK und P. O'BRIEN. Routes to copper zinc tin sulfide  $Cu_2ZnSnS_4$  a potential material for solar cells. *Chem. Commun.*, **48**: S. 5703, 2012.
- [210] M. JIANG und Y. XINGZHONG. “ $Cu_2ZnSnS_4$  Thin Film Solar Cells: Present Status and Future Prospects”. In: *Solar Cells - Research and Application Perspectives*. Hrsg. von A. MORALES-ACEVEDO. InTech, März 2013.
- [211] M. P. SURYAWANSHI, G. L. AGAWANE, S. M. BHOSALE, S. W. SHIN, P. S. PATIL, J. H. KIM et al. CZTS based thin film solar cells: a status review. *Mater. Technol.*, **28**: S. 98, 2013.
- [212] P. JACKSON, D. HARISKOS, R. WUERZ, W. WISCHMANN und M. POWALLA. Compositional investigation of potassium doped  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells with efficiencies up to 20.8%. *Phys. Status Solidi-R.*, **8**: S. 219, 2014.
- [213] R. CABALLERO, C. A. KAUFMANN, T. EISENBARTH, T. UNOLD, R. KLENK und H.-W. SCHOCK. High efficiency low temperature grown Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells on flexible substrates using NaF precursor layers. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **19**: S. 547, 2011.
- [214] P. XU, S. CHEN, B. HUANG, H. J. XIANG, X.-G. GONG und S.-H. WEI. Stability and electronic structure of  $Cu_2ZnSnS_4$  surfaces: First-principles study. *Phys. Rev. B*, **88**: S. 045427, 2013.
- [215] H. J. LEAMY. Charge collection scanning electron microscopy. *J. Appl. Phys.*, **53**: R51, 1982.
- [216] C. DONOLATO. On the analysis of diffusion length measurements by SEM. *Solid-State Electron.*, **25**: S. 1077, 1982.
- [217] C. DONOLATO. An alternative proof of the generalized reciprocity theorem for charge collection. *J. Appl. Phys.*, **66**: S. 4524, 1989.
- [218] J. RECHID, A. KAMPMANN und R. REINEKE-KOCH. Characterising superstrate CIS solar cells with electron beam induced current. *Thin Solid Films*, **361–362**: S. 198, 2000.
- [219] S. P. SHEA, L. D. PARTAIN und P. J. WARTER. Resolution Limits of the EBIC Technique in the Determination of Diffusion Lengths in Semiconductors. *Scan. Electron Microsc.*, **1**: S. 435, 1978.

## LITERATUR

- [220] A. E. GRÜN. Lumineszenz-photometrische Messungen der Energieabsorption im Strahlungsfeld von Elektronenquellen Eindimensionaler Fall in Luft. *Z. Naturforsch. A*, **12**: S. 89, 1957.
- [221] C. A. KLEIN. Bandgap Dependence and Related Features of Radiation Ionization Energies in Semiconductors. *J. Appl. Phys.*, **39**: S. 2029, 1968.
- [222] M. NICHTERWITZ. *Charge carrier transport in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar-cells studied by electron beam induced current and temperature and illumination dependent current Voltage analyses*. Diss. Technische Universität Berlin, 2012.
- [223] M. NICHTERWITZ, R. CABALLERO, C. A. KAUFMANN, H.-W. SCHOCK und T. UNOLD. Generation-dependent charge carrier transport in *Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/CdS/ZnO* thin-film solar-cells. *J. Appl. Phys.*, **113**: S. 044515, 2013.
- [224] M. NICHTERWITZ und T. UNOLD. Numerical simulation of cross section electron-beam induced current in thin-film solar-cells for low and high injection conditions. *J. Appl. Phys.*, **114**: S. 134504, 2013.
- [225] C. DONOLATO. Evaluation of diffusion lengths and surface recombination velocities from electron beam induced current scans. *Appl. Phys. Lett.*, **43**: S. 120, 1983.
- [226] T. E. EVERHART und P. H. HOFF. Determination of Kilovolt Electron Energy Dissipation vs Penetration Distance in Solid Materials. *J. Appl. Phys.*, **42**: S. 5837, 1971.
- [227] O. GUNAWAN, T. GOKMEN, C. W. WARREN, J. D. COHEN, T. K. TODOROV, D. A. R. BARKHOUSE et al. Electronic properties of the *Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se,S)<sub>4</sub>* absorber layer in solar cells as revealed by admittance spectroscopy and related methods. *Appl. Phys. Lett.*, **100**: S. 253905, 2012.
- [228] C. R. CROWELL und G. I. ROBERTS. Surface State and Interface Effects on the Capacitance-Voltage Relationship in Schottky Barriers. *J. Appl. Phys.*, **40**: S. 3726, 1969.
- [229] L. YIN, G. CHENG, Y. FENG, Z. LI, C. YANG und X. XIAO. Limitation factors for the performance of kesterite *Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>* thin film solar cells studied by defect characterization. *RSC Adv.*, **5**: S. 40369, 2015.
- [230] E. A. LUND und M. A. SCARPULLA. Modeling *Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>* (CZTS) solar cells with kesterite and stannite phase variation. *Proc. SPIE 8620, Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices II*, **8620**: S. 862015–862015, 2013.
- [231] I. L. REPINS, M. J. ROMERO, J. V. LI, S.-H. WEI, D. KUCIAUSKAS, C.-S. JIANG et al. Kesterite successes, ongoing work, and challenges: A perspective from vacuum deposition. *Proc. of Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Volume 2, 2012 IEEE 38<sup>th</sup>*, S. 1, 2012.

- [232] D. A. R. BARKHOUSE, O. GUNAWAN, T. GOKMEN, T. K. TODOROV und D. B. MITZI. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed  $Cu_2ZnSn(Se,S)_4$  solar cell. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **20**: S. 6, 2012.
- [233] E. A. STERN und K. KIM. Thickness effect on the extended-x-ray-absorption-fine-structure amplitude. *Phys. Rev. B*, **23**: S. 3781, 1981.
- [234] H. CHEN und S. M. HEALD. Comparison of Glancing Angle Extended X-ray Absorption Fine Structure Obtained from Fluorescence and Reflectivity Measurements. *J. Appl. Phys.*, **73**: S. 2467, 1993.
- [235] D. L. BREWE, D. M. PEASE und J. I. BUDNICK. Corrections of residual fluorescence distortions for a glancing-emergence-angle x-ray-absorption technique. *Phys. Rev. B*, **50**: S. 9025, 1994.
- [236] R. CARBONI, S. GIOVANNINI, G. ANTONIOLI und F. BOSCHERINI. Self-absorption correction strategy for fluorescence-yield soft x-ray near edge spectra. *Phys. Scr.*, **2005**: S. 986, 2005.
- [237] C. H. BOOTH und F. BRIDGES. Improved self-absorption correction for fluorescence measurements of extended x-ray absorption fine-structure. *Phys. Scr.*, **2005**: S. 202, 2005.
- [238] J. M. ABLETT, J. C. WOICIK und C. C. KAO. New Correction Procedure for X-Ray Spectroscopic Fluorescence Data: Simulations and Experiment. *Advances in X-ray Analysis, Proc. of Denver X-Ray Conference 2005*, **48**: S. 266, 2005.
- [239] Z. TAN, J. I. BUDNICK und S. M. HEALD. Structural parameter determination in fluorescence EXAFS of concentrated samples. *Rev. Sci. Instrum.*, **60**: S. 1021, 1989.
- [240] L. TRÖGER, D. ARVANITIS, K. BABERSCHKE, H. MICHAELIS, U. GRIMM und E. ZSCHECH. Full correction of the self-absorption in soft-fluorescence extended x-ray-absorption fine structure. *Phys. Rev. B*, **46**: S. 3283, 1992.
- [241] A. RYAZHKIN, Y. BABANOV und T. MIYANAGA. Thickness inhomogeneity and fluorescence effects in EXAFS spectroscopy for powder samples: solution of the inverse problem. *J. Synchrotron Radiat.*, **8**: S. 291, 2001.
- [242] I. DAVOLI, H. N. THANH und F. D'ACAPITO. ReflEXAFS technique: a powerful tool for structural study in new materials. *AIP Conference Proceedings*, **652**: S. 388, 2003.
- [243] L. GUEN und W. S. GLAUNSINGER. Electrical, magnetic, and EPR studies of the quaternary chalcogenides  $Cu_2A^{II}B^{IV}X_4$  prepared by iodine transport. *J. Solid State Chem.*, **35**: S. 10, 1980.
- [244] COLLABORATION: AUTHORS AND EDITORS OF THE VOLUMES III/17E-17F-41C. "Tin sulfide (SnS) Debye temperature, heat capacity, density, melting point". In: *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. Hrsg. von O. MADELUNG, U. RÖSSLER und M. SCHULZ. Bd. 41C. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. S. 1.

## LITERATUR

- [245] COLLABORATION: AUTHORS AND EDITORS OF THE VOLUMES III/17E-17F-41C. "Tin disulfide ( $SnS_2$ ) heat capacity, density, melting point". In: *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*. Hrsg. von O. MADELUNG, U. RÖSSLER und M. SCHULZ. Bd. 41C. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. S. 1.
- [246] J. J. SCRAGG, T. ERICSON, X. FONTANÉ, V. IZQUIERDO-ROCA, A. PÉREZ-RODRÍGUEZ, T. KUBART et al. Rapid annealing of reactively sputtered precursors for  $Cu_2ZnSnS_4$  solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **22**: S. 10, 2014.
- [247] H. DATHE, A. JENTYS und J. A. LERCHER. Sulfate formation on  $SO_x$  trapping materials studied by Cu and S K-edge XAFS. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**: S. 1283, 2005.
- [248] S. PIN, T. HUTHWELKER, M. A. BROWN und F. VOGEL. Combined Sulfur K-Edge XANES–EXAFS Study of the Effect of Protonation on the Sulfate Tetrahedron in Solids and Solutions. *J. Phys. Chem. A*, **117**: S. 8368, 2013.
- [249] P. J. JUGO, M. WILKE und R. E. BOTCHARNIKOV. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**: S. 5926, 2010.
- [250] J. J. MORÉ. "The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory". In: *Numerical Analysis*. Hrsg. von G. A. WATSON. Lecture Notes in Mathematics 630. Springer Berlin Heidelberg, 1978. S. 105.
- [251] E. A. LUND, H. DU, W. M. H. OO, G. TEETER und M. A. SCARPULLA. Investigation of combinatorial coevaporated thin film  $Cu_2ZnSnS_4$  (II): Beneficial cation arrangement in Cu-rich growth. *J. Appl. Phys.*, **115**: S. 173503, 2014.
- [252] V. V. V. N. S. R. RAO und K. P. ABRAHAM. Kinetics of oxidation of copper sulfide. *Metall. Trans.*, **2**: S. 2463, 1971.
- [253] C. PLATZER-BJÖRKMAN, T. TÖRNDAHL, D. ABOU-RAS, J. MALMSTRÖM, J. KESSLER und L. STOLT. Zn(O,S) buffer layers by atomic layer deposition in  $Cu(In,Ga)Se_2$  based thin film solar cells: Band alignment and sulfur gradient. *J. Appl. Phys.*, **100**: S. 044506, 2006.
- [254] A. GRIMM, J. JUST, D. KIEVEN, I. LAUERMANN, J. PALM, A. NEISSER et al. Sputtered Zn(O,S) for junction formation in chalcopyrite-based thin film solar cells. *Phys. Status Solidi-R.*, **4**: S. 109, 2010.
- [255] J. J. SCRAGG, J. T. WÄTJEN, M. EDOFF, T. ERICSON, T. KUBART und C. PLATZER-BJÖRKMAN. A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  Thin-Film Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: S. 19330, 2012.
- [256] V. PIACENTE, S. FOGLIA und P. SCARDALA. Sublimation study of the tin sulphides  $SnS_2$ ,  $Sn_2S_3$  and SnS. *J. Alloys Compd.*, **177**: S. 17, 1991.

- [257] H. RAU, T. R. N. KUTTY und J. R. F. GUEDES DE CARVALHO. High temperature saturated vapour pressure of sulphur and the estimation of its critical quantities. *J. Chem. Thermodyn.*, **5**: S. 291, 1973.
- [258] J. J. SCRAGG, T. ERICSON, T. KUBART, M. EDOFF und C. PLATZER-BJÖRKMAN. Chemical Insights into the Instability of  $Cu_2ZnSnS_4$  Films during Annealing. *Chem. Mater.*, **23**: S. 4625, 2011.
- [259] A. WEBER, R. MAINZ und H.-W. SCHOCK. On the Sn loss from thin films of the material system Cu–Zn–Sn–S in high vacuum. *J. Appl. Phys.*, **107**: S. 013516, 2010.
- [260] A. WEBER, H. KRAUTH, S. PERLT, B. SCHUBERT, I. KÖTSCHAU, S. SCHORR et al. Multi-stage evaporation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin films. *Thin Solid Films*, **517**: S. 2524, 2009.
- [261] A. REDINGER und S. SIEBENTRITT. Coevaporation of  $Cu_2ZnSnSe_4$  thin films. *Appl. Phys. Lett.*, **97**: S. 092111, 2010.
- [262] M. BÄR, B.-A. SCHUBERT, B. MARSEN, S. KRAUSE, S. POOKPANRATANA, T. UNOLD et al. Impact of KCN etching on the chemical and electronic surface structure of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin-film solar cell absorbers. *Appl. Phys. Lett.*, **99**: S. 152111, 2011.
- [263] W. BAO und M. ICHIMURA. Influence of Secondary Phases in Kesterite- $Cu_2ZnSnS_4$  Absorber Material Based on the First Principles Calculation. *Int. J. Photoenergy*, **2015**: e592079, 2015.
- [264] W. LI, J. CHEN, C. YAN und X. HAO. The effect of ZnS segregation on Zn-rich CZTS thin film solar cells. *J. Alloys Compd.*, **632**: S. 178, 2015.
- [265] I. L. REPINS, J. V. LI, A. KANEVCE, C. L. PERKINS, K. X. STEIRER, J. PANKOW et al. Effects of deposition termination on  $Cu_2ZnSnSe_4$  device characteristics. *Thin Solid Films*, **582**: S. 184, 2015.
- [266] S. CHEN, A. WALSH, X.-G. GONG und S.-H. WEI. Classification of Lattice Defects in the Kesterite  $Cu_2ZnSnS_4$  and  $Cu_2ZnSnSe_4$  Earth-Abundant Solar Cell Absorbers. *Adv. Mater.*, **25**: S. 1522, 2013.
- [267] A. NAGAOKA, H. MIYAKE, T. TANIYAMA, K. KAKIMOTO und K. YOSHINO. Correlation between intrinsic defects and electrical properties in the high-quality  $Cu_2ZnSnS_4$  single crystal. *Appl. Phys. Lett.*, **103**: S. 112107, 2013.
- [268] R. SCHEER, A. NEISSER, K. SAKURAI, P. FONS und S. NIKI.  $Cu(In_{1-x}Ga_x)Se_2$  growth studies by in situ spectroscopic light scattering. *Appl. Phys. Lett.*, **82**: S. 2091, 2003.
- [269] R. HUNGER, K. SAKURAI, A. YAMADA, P. FONS, K. IWATA, K. MATSUBARA et al. In situ deposition rate monitoring during the three-stage-growth process of  $Cu(In,Ga)Se_2$  absorber films. *Thin Solid Films*, **431–432**: S. 16, 2003.

## LITERATUR

- [270] I. L. REPINS, D. FISHER, W. K. BATCHELOR, L. WOODS und M. E. BECK. A non-contact low-cost sensor for improved repeatability in co-evaporated CIGS. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **13**: S. 311, 2005.
- [271] B. FAN und T. NAGAI. In situ optical monitor system for CIGS solar cell applications. *Chinese Optics Letters*, **8**: S. 186, 2010.
- [272] R. HESSE. *Entwicklung und Applikation von optischen Prozesssteuerungen und -kontrollen zur Herstellung von Chalkopyritschichten*. Diss. Technische Universität Berlin, 2010.
- [273] G. MOH. Phasendiagramm  $Cu_2ZnSnS_4-ZnS$ . *Chem. Erde*, **34**: S. 1, 1975.
- [274] H. MEHRER. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer Science & Business Media, Juli 2007.
- [275] A. FICK. (Diffusionsgesetze). *Annalen der Physik und Chemie*, **94**: 1855.
- [276] A. FAIRBROTHER, E. GARCÍA-HEMME, V. IZQUIERDO-ROCA, X. FONTANÉ, F. A. PULGARIN-AGUDELO, O. VIGIL-GALÁN et al. Development of a Selective Chemical Etch To Improve the Conversion Efficiency of Zn-Rich  $Cu_2ZnSnS_4$  Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: S. 8018, 2012.
- [277] P. VILLARS. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2<sup>nd</sup> Edition*. Metals Park, Ohio: A S M Intl, Jan. 1991.
- [278] L. VAN PUYVELDE, J. LAUWAERT, P. F. SMET, S. KHELIFI, T. ERICSON, J. J. SCRAGG et al. Photoluminescence investigation of  $Cu_2ZnSnS_4$  thin film solar cells. *Thin Solid Films*, **582**: S. 146, 2015.
- [279] J. P. LEITÃO, N. M. SANTOS, P. A. FERNANDES, P. M. P. SALOMÉ, A. F. DA CUNHA, J. C. GONZÁLEZ et al. Photoluminescence and electrical study of fluctuating potentials in  $Cu_2ZnSnS_4$ -based thin films. *Phys. Rev. B*, **84**: S. 024120, 2011.
- [280] M. GROSSBERG, J. KRUSTOK, J. RAUDOJA und T. RAADIK. The role of structural properties on deep defect states in  $Cu_2ZnSnS_4$  studied by photoluminescence spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **101**: S. 102102, 2012.
- [281] T. GERSHON, B. SHIN, N. BOJARCZUK, T. GOKMEN, S. LU und S. GUHA. Photoluminescence characterization of a high-efficiency  $Cu_2ZnSnS_4$  device. *J. Appl. Phys.*, **114**: S. 154905, 2013.
- [282] P. VAN MIEGHEM. Theory of band tails in heavily doped semiconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **64**: S. 755, 1992.
- [283] W. K. METZGER, D. ALBIN, D. LEVI, P. SHELDON, X. LI, B. M. KEYES et al. Time-resolved photoluminescence studies of CdTe solar cells. *J. Appl. Phys.*, **94**: S. 3549, 2003.
- [284] T. NELIS und R. PAYLING. *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide*. Royal Society of Chemistry, Jan. 2003.
- [285] R. K. MARCUS und J. A. C. BROEKAERT. *Glow Discharge Plasmas in Analytical Spectroscopy*. Wiley, Jan. 2003.

- [286] U. GHORPADE, M. SURYAWANSHI, S. W. SHIN, K. GURAV, P. PATIL, S. PAWAR et al. Towards environmentally benign approaches for the synthesis of CZTSSe nanocrystals by a hot injection method: a status review. *Chem. Commun.*, **50**: S. 11258, 2014.
- [287] S. E. HABAS, H. A. S. PLATT, M. F. A. M. VAN HEST und D. S. GINLEY. Low-Cost Inorganic Solar Cells: From Ink To Printed Device. *Chem. Rev.*, **110**: S. 6571, 2010.
- [288] H. ZHOU, T.-B. SONG, W.-C. HSU, S. LUO, S. YE, H.-S. DUAN et al. Rational Defect Passivation of  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  Photovoltaics with Solution-Processed  $Cu_2ZnSnS_4 : Na$  Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **135**: S. 15998, 2013.
- [289] F.-J. FAN, L. WU und S.-H. YU. Energetic  $I-III-VI_2$  and  $I_2-II-IV-VI_4$  nanocrystals: synthesis, photovoltaic and thermoelectric applications. *Energy Environ. Sci.*, **7**: S. 190, 2013.
- [290] C. J. HAGES, S. LEVCENCO, C. K. MISKIN, J. H. ALSMEIER, D. ABOURAS, R. G. WILKS et al. Improved performance of Ge-alloyed CZTGeSSe thin-film solar cells through control of elemental losses. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **23**: S. 376, 2015.
- [291] C. K. MISKIN, W.-C. YANG, C. J. HAGES, N. J. CARTER, C. S. JOGLEKAR, E. A. STACH et al. 9.0% efficient  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  solar cells from selenized nanoparticle inks. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **23**: S. 654, 2015.
- [292] R. MAINZ, B. C. WALKER, S. S. SCHMIDT, O. ZANDER, A. WEBER, H. RODRIGUEZ-ALVAREZ et al. Real-time observation of  $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$  solar cell absorber layer formation from nanoparticle precursors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**: S. 18281, 2013.
- [293] W.-C. YANG, C. K. MISKIN, N. J. CARTER, R. AGRAWAL und E. A. STACH. Compositional Inhomogeneity of Multinary Semiconductor Nanoparticles: A Case Study of  $Cu_2ZnSnS_4$ . *Chem. Mater.*, **26**: S. 6955, 2014.
- [294] N. T. K. THANH, N. MACLEAN und S. MAHIDDINE. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.*, **114**: S. 7610, 2014.
- [295] J. BAUMGARTNER, A. DEY, P. H. H. BOMANS, C. LE COADOU, P. FRATZL, N. A. J. M. SOMMERDIJK et al. Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat. Mater.*, **12**: S. 310, 2013.
- [296] E. E. FINNEY und R. G. FINKE. Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. *J. Colloid Interface Sci.*, **317**: S. 351, 2008.
- [297] S. G. KWON und T. HYEON. Colloidal Chemical Synthesis and Formation Kinetics of Uniformly Sized Nanocrystals of Metals, Oxides, and Chalcogenides. *Acc. Chem. Res.*, **41**: S. 1696, 2008.
- [298] Y. YIN und A. P. ALIVISATOS. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. *Nature*, **437**: S. 664, 2005.

## LITERATUR

- [299] D. W. OXTOBY. Phase transitions: Catching crystals at birth. *Nature*, **406**: S. 464, 2000.
- [300] Y. XIA, Y. XIONG, B. LIM und S. E. SKRABALAK. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**: S. 1, 2009.
- [301] F. MENEAU, G. SANKAR, N. MORGANTE, R. WINTER, C. R. A. CATLOW, G. N. GREAVES et al. Following the formation of nanometer-sized clusters by time-resolved SAXS and EXAFS techniques. *Faraday Discuss.*, **122**: S. 203, 2003.
- [302] V. K. LAMER und R. H. DINEGAR. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**: S. 4847, 1950.
- [303] V. K. LAMER. Nucleation in Phase Transitions. *Ind. Eng. Chem.*, **44**: S. 1270, 1952.
- [304] J. W. MULLIN. *Crystallization*. Butterworth-Heinemann, Mai 2001.
- [305] S. G. KWON und T. HYEON. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small*, **7**: S. 2685, 2011.
- [306] W. OSTWALD. *Phys. Chem.*, **34**: S. 495, 1900.
- [307] M. A. WATZKY und R. G. FINKE. Nanocluster Size-Control and Magic Number Investigations. Experimental Tests of the Living-Metal Polymer Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters Centering about Four Sequential Magic Numbers. *Chem. Mater.*, **9**: S. 3083, 1997.
- [308] C. B. MURRAY, D. J. NORRIS und M. G. BAWENDI. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**: S. 8706, 1993.
- [309] K. BISWAS, B. DAS und C. N. R. RAO. Growth Kinetics of ZnO Nanorods: Capping-Dependent Mechanism and Other Interesting Features. *J. Phys. Chem. C*, **112**: S. 2404, 2008.
- [310] F. HUBERT, F. TESTARD, A. THILL, Q. KONG, O. TACHE und O. SPALLA. Growth and Overgrowth of Concentrated Gold Nanorods: Time Resolved SAXS and XANES. *Cryst. Growth Des.*, **12**: S. 1548, 2012.
- [311] A. HENKEL, O. SCHUBERT, A. PLECH und C. SÖNNICHSEN. Growth Kinetic of a Rod-Shaped Metal Nanocrystal. *J. Phys. Chem. C*, **113**: S. 10390, 2009.
- [312] T. MORITA, E. TANAKA, Y. INAGAKI, H. HOTTA, R. SHINGAI, Y. HATAKEYAMA et al. Aspect-Ratio Dependence on Formation Process of Gold Nanorods Studied by Time-Resolved Distance Distribution Functions. *J. Phys. Chem. C*, **114**: S. 3804, 2010.

- [313] J. POLTE, R. ERLER, A. F. THÜNEMANN, S. SOKOLOV, T. T. AHNER, K. RADEMANN et al. Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via in situ Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution. *ACS Nano*, **4**: S. 1076, 2010.
- [314] M. TAKESUE, T. TOMURA, M. YAMADA, K. HATA, S. KUWAMOTO und T. YONEZAWA. Size of Elementary Clusters and Process Period in Silver Nanoparticle Formation. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**: S. 14164, 2011.
- [315] B. L. CAETANO, C. V. SANTILLI, F. MENEAU, V. BRIOIS und S. H. PULCINELLI. In Situ and Simultaneous UV-vis/SAXS and UV-vis/XAFS Time-Resolved Monitoring of ZnO Quantum Dots Formation and Growth. *J. Phys. Chem. C*, **115**: S. 4404, 2011.
- [316] B. L. CAETANO, F. MENEAU, C. V. SANTILLI, S. H. PULCINELLI, M. MAGNANI und V. BRIOIS. Mechanisms of  $SnO_2$  Nanoparticles Formation and Growth in Acid Ethanol Solution Derived from SAXS and Combined Raman–XAS Time-Resolved Studies. *Chem. Mater.*, **26**: S. 6777, 2014.
- [317] Q. GUO, H. W. HILLHOUSE und R. AGRAWAL. Synthesis of  $Cu_2ZnSnS_4$  Nanocrystal Ink and Its Use for Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**: S. 11672, 2009.
- [318] A. SINGH, H. GEANEY, F. LAFFIR und K. M. RYAN. Colloidal Synthesis of Wurtzite  $Cu_2ZnSnS_4$  Nanorods and Their Perpendicular Assembly. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**: S. 2910, 2012.
- [319] R. MAINZ, A. SINGH, S. LEVCENKO, M. KLAUS, C. GENZEL, K. M. RYAN et al. Phase-transition-driven growth of compound semiconductor crystals from ordered metastable nanorods. *Nat. Commun.*, **5**: 2014.
- [320] R. FRAHM, M. NACHTEGAAL, J. STÖTZEL, M. HARFOUCHE, J. A. v. BOKHOVEN und J.-D. GRUNWALDT. The dedicated QEXAFS facility at the SLS: Performance and Scientific Opportunities. *AIP Conf. Proc.*, **1234**: S. 251, 2010.
- [321] O. MÜLLER, D. LÜTZENKIRCHEN-HECHT und R. FRAHM. Quick scanning EXAFS monochromator for millisecond in-situ and in-operando X-ray absorption spectroscopy. *Rev. Sci. Instr.*, **submitted**: 2015.
- [322] O. MÜLLER, M. NACHTEGAAL, J. JUST, D. LÜTZENKIRCHEN-HECHT und R. FRAHM. QEXAFS setup at the SuperXAS beamline for in-situ X ray absorption spectroscopy with 10 ms time resolution. *J. Synchrotron Radiat.*, **submitted**: 2015.
- [323] O. MÜLLER, J. STÖTZEL, D. LÜTZENKIRCHEN-HECHT und R. FRAHM. Gridded Ionization Chambers for Time Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **425**: S. 092010, 2013.
- [324] J. J. REHR, J. J. KAS, F. D. VILA, M. P. PRANGE und K. JORISSEN. Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: S. 5503, 2010.

## LITERATUR

- [325] K. CLARK-BALDWIN, D. L. TIERNEY, N. GOVINDASWAMY, E. S. GRUFF, C. KIM, J. BERG et al. The Limitations of X-ray Absorption Spectroscopy for Determining the Structure of Zinc Sites in Proteins. When Is a Tetrathiolate Not a Tetrathiolate? *J. Am. Chem. Soc.*, **120**: S. 8401, 1998.
- [326] Y. WANG, Y. HU, Q. ZHANG, J. GE, Z. LU, Y. HOU et al. One-Pot Synthesis and Optical Property of Copper(I) Sulfide Nanodisks. *Inorg. Chem.*, **49**: S. 6601, 2010.
- [327] C. COUGHLAN und K. M. RYAN. Complete study of the composition and shape evolution in the synthesis of  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) semiconductor nanocrystals. *Cryst. Eng. Comm.*, 2015.
- [328] A. KHARE, A. W. WILLS, L. M. AMMERMAN, D. J. NORRIS und E. S. AYDIL. Size control and quantum confinement in  $Cu_2ZnSnS_4$  nanocrystals. *Chem. Commun.*, **47**: S. 11721, 2011.
- [329] A. GUINIER und G. FOURNET. *Small-angle scattering of X-rays*. Wiley, 1955.
- [330] O. GLATTER und O. KRATKY. *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press, 1982.
- [331] L. A. FEIGIN und D. I. SVERGUN. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Springer Science & Business Media, Nov. 2013.
- [332] J. TEIXEIRA. Small-angle scattering by fractal systems. *J. Appl. Crystallogr.*, **21**: S. 781, 1988.
- [333] N. GHOBADI. Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure. *Int. Nano Lett.*, **3**: S. 2, 2013.
- [334] F. URBACH. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.*, **92**: S. 1324, 1953.
- [335] P. VAN MIEGHEM, G. BORGHES und R. MERTENS. Generalized semiclassical model for the density of states in heavily doped semiconductors. *Phys. Rev. B*, **44**: S. 12822, 1991.
- [336] K. ROY-CHOUDHURY. Phasendiagramm CTS-CZTS. *Neu. Jb. Mineral., Abh.*, **9**: S. 432, 1974.

# Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei all denjenigen bedanken, die mich während der Promotionszeit und des Schreibens dieser Arbeit unterstützt haben.

Besonderer Dank gilt dabei *Prof. Ronald Frahm* von der Bergischen Universität Wuppertal für die Ermöglichung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe und seine Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion, mit der er durch einerseits angeregte Diskussionen und andererseits die Gewährung eines nötigen, produktiven Freiraums zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen hat.

Besonders möchte ich mich auch bei *Thomas Unold* bedanken, der mich ebenfalls während des gesamten Zeitraums der Promotion in seiner Arbeitsgruppe am Helmholtz-Zentrum Berlin sehr gut betreut und optimal unterstützt hat. Die zahlreichen intensiven Diskussionen, die fachliche Unterstützung und seine durchgängige Motivation waren für diese Arbeit unerlässlich.

Weiterhin möchte ich *Dirk Lützenkirchen-Hecht* für sein stets offenes Ohr und seine fachliche Unterstützung in vielen Diskussionen danken. Besonderer Dank gilt meinen Kollegen *Oliver Müller* und *Pascal Becker*, die mich sowohl immer wieder im Büro, im Labor und auf Strahlzeiten tatkräftig unterstützt und motiviert haben als auch in vielen fachlichen Diskussionen wertvolle Denkanstöße lieferten. Ich danke auch meinen Sommerstudenten, Bacheloranden und insbesondere meinem Masteranden *Jan-Christoph Hebig*, die durch Untersuchungen einzelner Fragestellungen zu einem besseren Gesamtverständnis des Materialsystems beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt auch meinen Kesterite-Friends *Tove Ericson* und *Carolin Fella*, die mich durch eine enge Kooperation, den Austausch von Proben, intensive Diskussionen, abgefahrene Ideen und persönliche Bereicherung fortwährend unterstützen. Auch möchte ich *Claudia Coughlan* für die gute Kooperation, ihre Unterstützung während herausfordernder Strahlzeiten im Chemielabor und meine persönliche Ausbildung in „How to become a chemist“ danken.

Ich danke *Susan Schorr* und *Anna Ritscher* für die Herstellung und Bereitstellung der verwendeten pulverförmigen Referenzproben. Für die Unterstützung während zahlreicher Strahlzeiten zu beliebiger Uhrzeit bedanke ich mich auch bei den Beamlinbetreuern *Maarten Nachtegaal* (SLS) und *Edmund Welter* (DORIS).

## DANKSAGUNG

Des Weiteren möchte ich mich bei den Mitgliedern und Ehemaligen der AG Frahm *Daniel Krämer, Benjamin Bornmann, Oliver von Polheim, Jan Gasse, Serena Schlottmann, Ralph Wagner* und *Iwona Wüster* bedanken, die durch eine freundschaftliche Atmosphäre, die Unterstützung bei der Vorbereitung und Durchführung von Strahlzeiten und fachliche Diskussionen ebenfalls zum Ergebnis dieser Arbeit beigetragen haben.

Für seine unermüdliche Unterstützung im Depositionslabor bei der Herstellung von Schichten sowie Wartung und Reparatur von Anlagen gilt *Lars Steinkopf* großer Dank. *Melanie Nichterwitz* möchte ich für ihre Unterstützung bei den EBIC-Messungen sowie ihre wichtigen Beiträge zu angeregten Diskussionen danken. Weiterhin danke ich *Steffen Kretzschmar* und *Sergej Levcenko* für deren Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der optischen Messungen. Auch möchte ich mich bei *Roland Mainz* für all die wertvollen fachlichen Diskussionen und Hinweise bedanken.

Bei *Helena Stange* und *Marc Heinemann* bedanke ich mich für deren während der gesamten Zeit fortwährende, motivierende Unterstützung, für viele fachliche und persönliche Diskussionen und deren klaren Blick auf die Dinge. Auch möchte ich *Klara Suchan* besonders für ihre persönlich motivierende Unterstützung und ihr Engagement während der „heißen“ Phase dieser Arbeit mit bereichernden Diskussionen und Inspirationen danken.

Ich hatte eine sehr schöne Zeit während der letzten Jahre in den Arbeitsgruppen am Helmholtz-Zentrum Berlin und an der Uni Wuppertal und möchte mich bei allen bedanken, die zu einer solch lustigen, freundschaftlichen und inspirativen Atmosphäre beigetragen haben.

Besonderer und herzlicher Dank gilt auch allen Freunden und Verwandten sowie meinen Mitbewohnern, die mich während der gesamten Zeit immer wieder motivierend unterstützt haben und in guten sowie in schwierigen Zeiten immer für mich da waren. Großer Dank gilt auch meinen Eltern *Margarete Just* und *Manfred Finke*, die mich in allen Situationen meines Lebens und während dieser Arbeit unterstützt und gestärkt haben, immer herzlichst für mich da waren und so auch maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

# Eigenständigkeitserklärung

Ich versichere, diese Arbeit selbständig verfasst zu haben, nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt und alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche gekennzeichnet zu haben.

Diese Dissertation hat in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung noch keinem anderen Fachbereich, keiner Gesamthochschule und keiner anderen wissenschaftlichen Hochschule vorgelegen.

Wuppertal, den 19.08.2015

Justus Just