

Lösungsprozessierte Kesterit-Absorber zur Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen

**Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN**

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Thomas Dieter Schnabel

aus

Schwäbisch Gmünd

Dekan: Prof. Dr. Peter Roesky

Referent: Prof. Dr. Claus Feldmann

Korreferent: Prof. Dr. Michael Powalla

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 04. 2015

Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

| | |
|--------|---|
| AES | Auger Electron Spectroscopy (Augerelektronenspektroskopie) |
| CBD | Chemical Bath Deposition (chemische Badabscheidung) |
| c-Si | einkristallines Silicium |
| CIGS | $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_y\text{Se}_{2-y}$ |
| CZTS | $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ |
| CZTSe | $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ |
| CZTSSe | $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DSC | Direct Solution Coating (direkte Lösungsbeschichtung) |
| ER | Elektroreflektanz |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| EBIC | Electron-Beam Induced Current (Elektronenstrahl-induzierter Strom) |
| EQE | Externe Quanteneffizienz |
| FF | Füllfaktor |
| GDOES | Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy (Glimmentladungsspektroskopie) |
| IPES | Inverse Photoemissionsspektroskopie |

| | |
|-------|--|
| JCPDS | Joint Committee on Powder Diffraction Standards (gemeinsames Komitee für Standards in der Pulverdiffraktometrie) |
| mc-Si | multikristallines Silicium |
| MPP | Maximum Power Point (Punkt maximaler Leistung) |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| SILAR | Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (schrittweise Adsorption von ionischen Schichten und Reaktion) |
| SNMS | Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie |
| UPS | Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie |
| w. E. | willkürliche Einheiten |
| XPS | X-Ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) |
| XRD | X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung) |
| ZAO | mit Aluminium dotiertes Zinkoxid, ZnO:Al |

Symbole

| | |
|------------------|---|
| α | Absorptionskoeffizient |
| η | Wirkungsgrad |
| Θ | Beugungswinkel |
| λ | Wellenlänge |
| ν | Frequenz |
| A_N | Numerische Apertur |
| d | Abstand zwischen zwei Gitterebenen im Kristall |
| D | Korngröße |
| e | Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$) |
| E_B | Bindungsenergie |
| E_F | Fermi-Energie |
| E_g | Bandlücke |
| E_{kin} | kinetische Energie |

| | |
|----------------------|---|
| ΔG | Änderung der Freien Enthalpie |
| h | Planck'sches Wirkungsquantum |
| I_{MPP} | Strom am MPP |
| I_{Ph} | Photostrom |
| J_{SC} | Kurzschlussstromdichte |
| K | Scherrer-Formfaktor |
| N_{eh} | Anzahl erzeugter Elektron-Loch-Paare |
| N_{p} | Anzahl einfallender Photonen |
| P_{optisch} | optische Leistung, die auf die Solarzelle eingestrahlt wird |
| P_{MPP} | Leistung am MPP |
| R_{p} | Parallelwiderstand |
| R_{s} | Serienwiderstand |
| S | Ordnungs-Parameter |
| U_{D} | Diffusionsspannung |
| U_{MPP} | Spannung am MPP |
| U_{OC} | Leerlaufspannung |

Kooperationen

Folgende Messungen sind in Kooperation mit externen Partnern entstanden:

- Die Raman-Messungen in Abschnitt 5.2 und im Anhang A wurden von Xavier Fontane am Katalanischen Institut für Energieforschung (IREC) in Barcelona, Spanien durchgeführt.
- Die in-situ-Röntgenbeugungs-Messungen in den Abschnitten 4.3 und 6.2 wurden von Andreas Kopp und Lorenz Eisenmann an der Hochschule Aalen durchgeführt. Die Bereitstellung der Messausrüstung erfolgte durch Dr. Timo Bernthaler (Hochschule Aachen) und Dr. Dieter Schmid (*DSeTec*). Dr. Huijuan Zhou vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) war an Planung und Organisation der Messungen beteiligt.
- Die nachträglichen thermischen Behandlungen der Solarzellen und Messungen der Bandlücke mittels Elektroreflektanz in Abschnitt 8.2 wurden von Christoph Krämmer, Christian Huber und Christian Zimmermann am KIT durchgeführt.
- Die Charakterisierung der Grenzfläche zwischen Absorber- und Pufferschicht in Abschnitt 7.2 wurde von Jan-Hendrik Alsmeier am Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) durchgeführt.

Veröffentlichungen

Im Rahmen dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- T. Schnabel, M. Löw, E. Ahlswede, “Vacuum-free preparation of 7.5 % efficient $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells based on metal salt precursors”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **117**, 324 (2013).
- Y. Romanyuk, C. Fella, A. R. Uhl, M. Werner, T. Schnabel, E. Ahlswede, “Recent trends in direct solution coating of kesterite absorber layers in solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **119**, 181 (2013).
- H. Dong, T. Schnabel, E. Ahlswede, C. Feldmann, “Polyol-mediated synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ kesterite nanoparticles and their use in thin-film solar cells”, *Solid State Sciences* **29**, 52 (2013).
- C. Gao, T. Schnabel, T. Abzieher, C. Krämmer, M. Powalla, H. Kalt, M. Hetterich, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells based on chemical bath deposited precursors”, *Thin Solid Films* **562**, 621 (2014).
- T. Schnabel, T. M. Friedlmeier, E. Ahlswede, “Solution-based preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ for solar cells - comparison of SnSe_2 and elemental Se as chalcogen source”, *IEEE Journal of Photovoltaics*, DOI: 10.1109/JPHOTOV.2015.2392935 (2014).
- C. Krämmer, C. Huber, C. Zimmermann, M. Lang, T. Schnabel, T. Abzieher, E. Ahlswede, H. Kalt, M. Hetterich, “Reversible order-disorder related band gap changes in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ via post-annealing of solar cells measured by electroreflectance”, *Applied Physics Letters* **105**, 262104 (2014).

Konferenzen

mit Vortrag:

- 3rd European Kesterite Workshop, “Solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells”, 22.-23. November 2012, Luxemburg.
- 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, “Solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells - different impacts on morphology and performance”, 16.-21. Juni 2013, Tampa, Florida, USA.
- 4th European Kesterite Workshop, “Hydrazine-free solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells”. 21.-22. November 2013, Berlin (auf Einladung).
- 40th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, “Vacuum-free preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells - comparison of SnSe_2 and elemental Se as chalcogen source”, 8.-13. Juni 2014, Denver, Colorado, USA.
- 5th European Kesterite Workshop, “Back contact modifications on solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells”, 13.-14. November 2014, Tallinn, Estland.

mit Posterpräsentation:

- Karlsruhe Day of Optics and Photonics, “Thin-film solar cells with a $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ absorber”, 5.-6. November 2013, Karlsruhe.
- 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference, “Solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells: influence of preparation parameters”, 30. September - 4. Oktober 2013, Paris, Frankreich.

Teilnahme:

- Spring Meeting der European Materials Research Society, 14.-18. Mai 2012, Straßburg, Frankreich.

„I'd put my money on the sun and solar energy. What a source of power! I hope we don't have to wait until oil and coal run out before we tackle that!“

Thomas Edison, 1931

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|------------|
| Abkürzungen und Symbole | III |
| Kooperationen | VII |
| Veröffentlichungen | IX |
| Konferenzen | XI |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Grundlagen | 3 |
| 2.1 Funktionsweise einer Solarzelle | 3 |
| 2.2 Von Silicium zum I ₂ -II-IV-VI ₄ -Halbleiter | 5 |
| 2.3 Kesterite als Absorber | 7 |
| 2.3.1 Eigenschaften und Herausforderungen | 7 |
| 2.3.2 Verschiedene Herstellungsverfahren | 10 |
| 3 Experimentelle Methoden | 15 |
| 3.1 Präparative Methoden | 15 |
| 3.1.1 Herstellung der Metallsalzlösung | 15 |
| 3.1.2 Herstellung der Vorläuferschichten mittels Filmziehverfahren | 18 |
| 3.1.3 Hochtemperaturrekristallisation der Vorläuferschichten | 19 |
| 3.1.4 Aufbringung der Pufferschicht mittels chemischer Badabscheidung | 22 |
| 3.1.5 Kathodenzerstäubung | 22 |
| 3.2 Analytische Methoden | 23 |
| 3.2.1 Konfokale Raman-Mikroskopie | 23 |
| 3.2.2 Röntgendiffraktometrie | 25 |
| 3.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse | 26 |
| 3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . | 27 |
| 3.2.5 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie | 28 |
| 3.2.6 Glimmentladungsspektroskopie | 28 |
| 3.2.7 Strom-Spannungs-Kennlinien | 29 |
| 3.2.8 Messung der externen Quanteneffizienz | 30 |
| 3.2.9 Elektronenstrahl-induzierte Strom-Messung | 31 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.2.10 | Röntgen-Photoelektronenspektroskopie | 31 |
| 3.2.11 | Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie | 32 |
| 3.2.12 | Inverse Photoemissionsspektroskopie | 32 |
| 3.2.13 | Augerelektronenspektroskopie | 32 |
| 3.2.14 | Messung der Elektreflektanz | 32 |
| 4 | Über die Entstehung des Kesterit-Absorbers | 33 |
| 4.1 | Abweichung von der Stöchiometrie | 33 |
| 4.2 | Variation des Schwefel-Gehaltes | 36 |
| 4.3 | Vorzeitiger Abbruch der Hochtemperaturrekristallisation | 41 |
| 4.4 | Zusammenfassung und Diskussion | 50 |
| 5 | Variation der Absorber-Schichtdicke | 53 |
| 5.1 | Motivation | 53 |
| 5.2 | Charakterisierung der Absorber | 54 |
| 5.3 | Charakterisierung der Solarzellen | 60 |
| 5.4 | Zusammenfassung und Diskussion | 63 |
| 6 | Hochtemperaturrekristallisation mit Zinndiselenid | 65 |
| 6.1 | Motivation | 65 |
| 6.2 | Charakterisierung der Absorber | 66 |
| 6.3 | Charakterisierung der Solarzellen | 74 |
| 6.4 | Zusammenfassung und Diskussion | 78 |
| 7 | Variation der Grenzflächen | 81 |
| 7.1 | Rückkontakt | 81 |
| 7.1.1 | Motivation | 81 |
| 7.1.2 | Charakterisierung der Absorber | 86 |
| 7.1.3 | Charakterisierung der Solarzellen | 90 |
| 7.1.4 | Zusammenfassung und Diskussion | 93 |
| 7.2 | Frontkontakt | 93 |
| 7.2.1 | Motivation | 93 |
| 7.2.2 | Grenzfläche und Bandanpassung | 95 |
| 7.2.3 | Zusammenfassung und Diskussion | 98 |
| 8 | Einordnung der Ergebnisse | 99 |
| 8.1 | Was macht hohe Wirkungsgrade aus? | 102 |
| 8.2 | Einflüsse auf die Leerlaufspannung | 103 |
| 8.3 | Einflüsse auf die Morphologie | 108 |
| 9 | Zusammenfassung und Ausblick | 113 |
| 9.1 | Zusammenfassung | 113 |
| 9.2 | Ausblick | 114 |

| | | |
|----------|--|------------|
| A | Zusätzliche Raman-Messungen | 117 |
| B | Proben mit verschiedenen Wirkungsgraden | 121 |
| | Literaturverzeichnis | 124 |
| | Abbildungsverzeichnis | 141 |
| | Tabellenverzeichnis | 141 |
| | Danksagung | 143 |

Der photoelektrische Effekt wurde erstmals im Jahre 1839 von dem französischen Physiker Alexandre Edmonde Becquerel beschrieben, als er beim Experimentieren mit elektrolytischen Zellen feststellte, dass der fließende Strom unter Beleuchtung höher war als bei Dunkelheit [1]. Da er seine Beobachtung nicht erklären konnte, fand sie allerdings nur wenig Beachtung. Den nächsten Schritt machte der Engländer Willoughby Smith, als er 1877 am Halbleiter Selen die Änderung seines Widerstands unter Beleuchtung entdeckte. Sechs Jahre später wurde ebenfalls aus Selen von Charles Fitts das erste Solarmodul mit einem Wirkungsgrad von 1 % entwickelt. In der Folge wurden die physikalischen Hintergründe erforscht, woran vor allem Albert Einstein mit seiner 1905 vorgestellten Lichtquantentheorie, für die er 1921 den Nobelpreis für Physik erhielt, entscheidend beteiligt war [2]. Das Konzept des pn-Übergangs ermöglichte später auch die erste Silicium-Solarzelle, welche 1954 mit einem Wirkungsgrad von 6 % vorgestellt wurde [3]. Nach weiteren Steigerungen des Wirkungsgrades wurde der amerikanische Satellit Vanguard I im Jahre 1958 mit Solarzellen ausgestattet und sendete damit acht Jahre lang.

Trotz dieses Erfolges blieb die Nutzung der Photovoltaik wegen der hohen Preise zunächst auf Weltraumanwendungen beschränkt. Durch die politisch bedingte Drosselung der Fördermenge der Organisation erdölexportierender Länder (engl. organization of the petroleum exporting countries, OPEC) und dem daraus resultierenden starken Anstieg des Rohölpreises im Jahr 1973 rückten aber zunehmend andere Energieformen in den Mittelpunkt. So wurde schließlich auch die Photovoltaik für die terrestrische Energiegewinnung interessant und spielt wegen der Endlichkeit fossiler Energieträger eine wichtige Rolle für die gegenwärtige und zukünftige Energieversorgung.

Derzeit ist Silicium (mit 90 % Marktanteil im Jahr 2013 [4]) das dominierende Absorbermaterial. Vom physikalischen Standpunkt aus betrachtet ist es aber wegen der indirekten Bandlücke und der damit verbundenen Notwendigkeit dicker Absorberschichten von etwa 180 μm nur eingeschränkt geeignet. Infolgedessen wurden verschiedene Materialien mit direkter Bandlücke und dadurch erhöhtem Absorptionskoeffizient entwickelt; die prominentesten Vertreter sind amorphes Silicium, CdTe und $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS), die lediglich Schichtdicken von 1-5 μm benötigen und somit deutlich materialsparender sind. Insbesondere CIGS hat dabei mit einem Labor-Wirkungsgrad von 21,7 % [5] mittlerweile höhere Werte erreicht als multikristallines Silicium (20,8 % [6]). Der einzige Wermutstropfen dabei ist die eingeschränkte Verfügbarkeit und daraus folgend die hohen Kosten des auch in Flachbildschirmen eingesetzten Indiums, für das bei einer Massenproduktion von CIGS-Solarmodulen eine weitere Preissteigerung zu erwarten ist.

Eine mögliche Alternative ist das Ersetzen von Indium (und Gallium) durch die in der Erdkruste reichlich vorhandenen und relativ preiswerten Elemente Zn und Sn, wodurch das Halbleitermaterial $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{4-x}$ (CZTSSe) entsteht. Da es dieselbe Kristallstruktur wie das Mineral Kesterit ($\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SnS}_4$) besitzt, wird es häufig auch so genannt. In den letzten Jahren ist ein starkes Interesse an Solarzellen mit Kesterit-Absorber entstanden, was bisher zu einem maximalen Wirkungsgrad von 12,6 % geführt hat [7]. Dafür wurde allerdings das toxische und explosive Hydrazin als Lösemittel verwendet, das in puncto Umweltfreundlichkeit und Arbeitssicherheit nur wenig erstrebenswert ist.

Der Fokus dieser Arbeit liegt darauf, ein reproduzierbares Herstellungsverfahren für Solarzellen mit Kesterit-Absorber zu entwickeln und die der Ausbildung der Kesterit-Phase zugrunde liegenden Mechanismen und ihre Auswirkungen auf die Solarzellen-Parameter zu untersuchen. Insbesondere wurde dabei auf folgende Punkte Wert gelegt:

- Entwicklung eines lösungsbasierten Verfahrens, um eine energieeffiziente Herstellung und einfache Hochskalierung zu ermöglichen
- Vermeidung toxischer Substanzen, insbesondere von Hydrazin und dem oftmals zur Einbringung von Selen verwendeten Selenwasserstoff (H_2Se)
- Verständnis des Einflusses der Hochtemperaturrekristallisation auf die Morphologie der Kesterit-Phase
- Untersuchung und Vermeidung der Zersetzung der Kesterit-Phase an der Oberfläche und am Rückkontakt
- Verständnis der limitierenden Faktoren und Optimierung des Wirkungsgrades der Solarzellen

In dieser Arbeit werden dazu zunächst in einem einführenden Kapitel die zum Verständnis notwendigen Grundlagen über die Funktionsweise einer Solarzelle, die Entwicklung vom Elementhalbleiter Silicium zum Verbindungshalbleiter Kesterit und schließlich dessen Eigenschaften diskutiert. Nach der Beschreibung der experimentellen und analytischen Methoden in Kapitel 3 folgen vier Kapitel, in denen eigene Ergebnisse vorgestellt werden. Dabei wird in Kapitel 4 der grundlegende Entstehungsprozess des Kesterit-Absorbers in Gegenwart von elementarem Selen unter besonderer Berücksichtigung der Stöchiometrie der konstituierenden Metalle und des Schwefel-Gehalts diskutiert. In Kapitel 5 wird die Schichtdicke der Absorberschicht variiert und die Auswirkungen auf Morphologie und Zellparameter untersucht. Mit SnSe_2 wird in Kapitel 6 eine Alternative zum elementaren Selen auf ihre Eignung als Chalkogen-Quelle während der Hochtemperaturrekristallisation untersucht und die Auswirkungen auf Absorber und Solarzellen beschrieben. Das letzte der vier Ergebniskapitel (Kapitel 7) beschäftigt sich mit den Grenzflächen zwischen Absorber und Molybdän-Rückkontakt bzw. CdS-Pufferschicht. Anschließend wird in Kapitel 8 ein einfaches Modell des Herstellungsprozesses erstellt und verschiedene Einflüsse auf die Morphologie der Absorber und die Leerlaufspannung als limitierenden Faktor für den Wirkungsgrad der daraus resultierenden Solarzellen diskutiert. Abschließend werden in Kapitel 9 die erzielten Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche Verbesserungen des Herstellungsverfahrens gegeben.

In diesem Kapitel sollen die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen erläutert werden. Dabei wird in Abschnitt 2.1 zunächst die Funktionsweise einer Solarzelle behandelt und erörtert, welche Voraussetzungen notwendig sind, um die von der Sonne emittierte Strahlungsenergie in elektrische Energie umzuwandeln. Anschließend werden in Abschnitt 2.2 die für photovoltaische Energieerzeugung relevanten Halbleiter vorgestellt und die Entwicklung hin zu CZTSSe erläutert, bevor in Abschnitt 2.3 genauer auf die verschiedenen Herstellungsverfahren, erzielten Ergebnisse und bestehenden Herausforderungen mit dem letztgenannten Material eingegangen wird.

2.1 Funktionsweise einer Solarzelle

Der grundlegende Vorgang bei der Umwandlung von Strahlungsenergie der Sonne in elektrische Energie ist die Absorption von Photonen, wobei Elektronen in höherenergetische Zustände angeregt werden. Um Photonen aller Wellenlängen absorbieren zu können, sollte also ein möglichst großer, ununterbrochener Bereich von Energieniveaus vorliegen; dies ist beispielsweise bei Metallen der Fall. Allerdings kann die absorbierte Energie dadurch auch schnell wieder durch Phononen abgegeben werden, weshalb die angeregten Elektronen in Metallen typischerweise nur eine Lebensdauer von etwa 10^{-12} s besitzen [8] und die Energie damit nur schwer nutzbar ist.

Bei Halbleitern verhält sich dies anders. Es handelt sich hierbei um Materialien, die eine Lücke im Bereich der Energieniveaus aufweisen: die Bandlücke E_g (siehe Abbildung 2.1a)). Sie trennt den Bereich unterhalb (das Valenzband) vom Bereich oberhalb (Leitungsband) und Photonen müssen mindestens die Energie $h\nu = E_g$ besitzen, um absorbiert zu werden; für Photonen mit geringerer Energie ist der Halbleiter transparent. Bei ausreichender Photonenenergie entsteht ein Elektron-Loch-Paar; das Elektron wird ins Leitungsband gehoben und es bleibt ein Loch (eine Elektronenleerstelle) im Valenzband zurück. Anschließend geben die angeregten Elektronen die Energiedifferenz bis zur unteren Kante des Leitungsbandes an Phononen (Gitterschwingungen) ab; wegen der fehlenden Zustände innerhalb der Bandlücke kann die restliche Energie aber nur sehr viel langsamer abgegeben werden, was zu einer Lebensdauer von bis zu 10^{-3} s führt [8] und damit auch die Umwandlung in elektrische Energie ermöglicht.

Im Vergleich zu Metallen besitzen Halbleiter allerdings nur eine sehr geringe Leitfähigkeit, da am absoluten Nullpunkt weder das unbesetzte Leitungsband (wegen der fehlenden Ladungsträger) noch das vollständig besetzte Valenzband (wegen der fehlenden freien Energieniveaus) elektrischen Strom

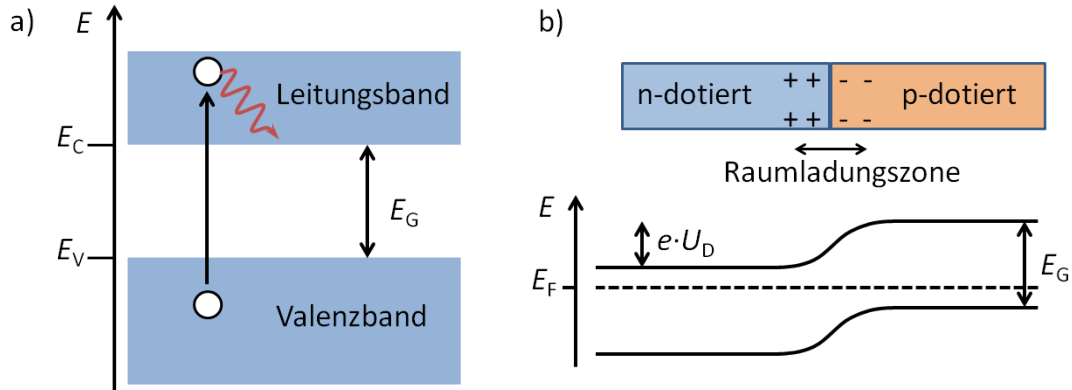


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Absorption eines Photons in einem Halbleiter (a)) und der Ausbildung einer Raumladungszone an einem pn-Übergang (b)). Abbildung nach [9].

leiten kann. Durch Dotierung mit Fremdatomen kann die Leitfähigkeit aber deutlich erhöht werden. Dabei spricht man von einer n-Dotierung, wenn das Fremdatom ein zusätzliches Valenzelektron aufweist. Dadurch werden Zustände knapp unterhalb des Leitungsbandes erzeugt, sogenannte Donatorniveaus.

gehoben werden. Ein typisches Beispiel für eine n-Dotierung ist das Einbringen von fünfwertigen Phosphor-Atomen in einen Silicium-Halbleiter, wodurch eine deutlich erhöhte Anzahl an freien Elektronen entsteht. Elektronen sind in diesem Bereich die Majoritätsladungsträger.

Das Einbringen von Fremdatomen mit einem Valenzelektron weniger wird hingegen als p-Dotierung bezeichnet und kann beispielsweise durch dreiwertige Bor-Atome geschehen. Dadurch werden Energieniveaus knapp oberhalb des Valenzbandes erzeugt (Akzeptorniveaus), welche für Elektronen aus dem Valenzband durch thermische Anregung zugänglich sind. Dadurch wird die Anzahl an Löchern deutlich erhöht, sie sind hier also die Majoritätsladungsträger.

Um die durch Absorption generierten freien Ladungsträger auch trennen und sammeln zu können, ist eine Kombination aus p- und n-dotierten Halbleitern notwendig. Durch den Überschuss an Elektronen in der n-dotierten Schicht diffundiert ein Teil davon in die p-dotierte Schicht, während ein Teil der überschüssigen Löcher aus der p- in die n-dotierte Schicht diffundiert. Dadurch ergibt sich schließlich eine Raumladungszone, wie sie in Abbildung 2.1b) dargestellt ist. Die Fermi-Energie E_F - bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit genau 50 % ist - hat dabei für beide Bereiche denselben Wert, sofern sich diese im thermischen Gleichgewicht befinden. Durch die ortsfesten Ladungen bildet sich zwischen den beiden Enden der Raumladungszone eine Potentialdifferenz aus, die Diffusionsspannung $e \cdot U_D$, und dadurch auch ein elektrisches Feld [9]. Dabei ist e die Elementarladung.

Wenn dieser pn-Übergang nun mit Licht bestrahlt wird, werden die durch Absorption innerhalb der Raumladungszone angeregten Elektronen durch elektrischen Drift aufgrund des vorliegenden elektrischen Feldes auf die n-Seite transportiert, die Löcher hingegen auf die p-Seite. Sie sind dort jeweils die Majoritätsladungsträger, wodurch die Wahrscheinlichkeit für Rekombination verringert wird. Wenn die beiden verschiedenen Dotierbereiche nun elektrisch kontaktiert werden, fließt ein Photostrom I_{ph} . Auch Ladungsträger außerhalb der Raumladungszone können zum Photostrom beitragen, diese müssen allerdings zuerst durch Diffusion in die Raumladungszone gelangen, wobei die Wahrscheinlichkeit für Rekombination erhöht ist.

2.2 Von Silicium zum I₂-II-IV-VI₄-Halbleiter

Das gebräuchlichste Halbleitermaterial zur Herstellung von Solarzellen ist kristallines Silicium. Wegen seiner indirekten Bandlücke wird für die Absorption von Photonen allerdings zusätzlich Phononen benötigt und somit der Absorptionskoeffizient deutlich verringert [10]. Deshalb sind für eine ausreichende Absorption typischerweise Schichtdicken von 180 μm notwendig. Im Gegensatz dazu reicht für Materialien mit direkter Bandlücke eine Schichtdicke von 1-3 μm aus, was einen erheblich geringeren Materialeinsatz zur Folge hat.

Eine Zusammenstellung der Kristallstrukturen verschiedener zur Herstellung von Solarzellen verwendeter Halbleiter mit den Gruppennummern der jeweiligen Elemente ist in Abbildung 2.2 gegeben. Aus der vierten Hauptgruppe des Periodensystems können Silicium und Germanium als Elementhalbleiter fungieren und kristallisieren in der Diamant-Struktur. Für die Verwendung in Solarzellen spielt hauptsächlich Silicium eine Rolle, wobei zwischen einkristallinem (c-Si) und multikristallinem (mc-Si) Silicium unterschieden wird. Wie aus Tabelle 2.1 ersichtlich, wurden mit c-Si höhere Effizienzen erreicht; die Kosten für die Herstellung von mc-Si sind allerdings deutlich geringer.

Wenn man nun das Element aus Gruppe IV durch eine Verbindung zweier Elemente aus Gruppe III bzw. V ersetzt, kommt man zu Verbindungshalbleitern, die in der Sphalerit-Struktur (Zinkblende) erstarren. Prominentester Vertreter ist hier das Galliumarsenid (GaAs). Es hat im Gegensatz zu Silicium (und ebenso wie alle folgenden Materialien) eine direkte Bandlücke und ermöglicht so die Verwendung von dünnen Schichten. GaAs weist mit 28,8 % von allen hier diskutierten Materialien den höchsten Wirkungsgrad auf. Wegen der hohen Materialkosten und der aufwändigen, meist epitaktischen Herstellung wird es aber hauptsächlich in der Raumfahrt als Absorbermaterial für Hocheffizienz-Solarzellen verwendet.

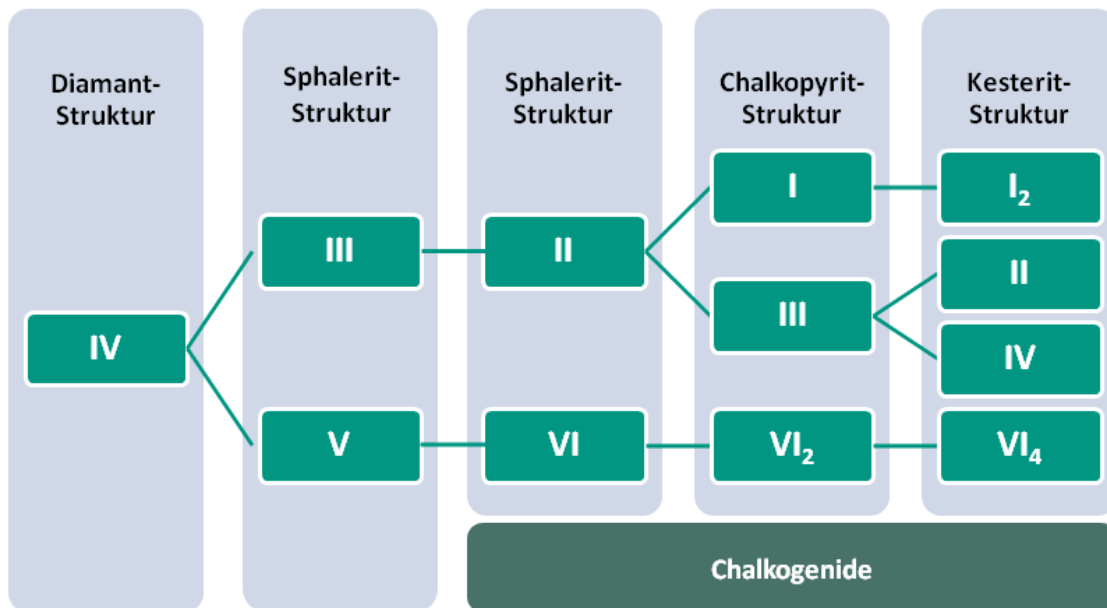


Abbildung 2.2: Schematische Übersicht über verschiedene Halbleiter-Typen mit den zugehörigen Gruppennummern der beteiligten Elemente. Abbildung nach [11].

| Material | η (%) | Referenz |
|----------|------------|----------|
| c-Si | 25,6 | [6] |
| mc-Si | 20,8 | [6] |
| GaAs | 28,8 | [6] |
| CdTe | 21,5 | [12] |
| CIGS | 21,7 | [5] |
| CZTSSe | 12,6 | [7] |

Tabelle 2.1: Zusammenstellung der höchsten erzielten Labor-Wirkungsgrade unter Standard-Bedingungen für Solarzellen mit verschiedenen Absorbermaterialien nach [6]. Stand: Februar 2015.

Bei den II-VI-Halbleitern hat Cadmiumtellurid (CdTe) hingegen durchaus praktische Relevanz für die Produktion von Solarzellen; insbesondere die amerikanische Firma *First Solar* vertreibt Solarmodule unter Verwendung dieses Absorbermaterials. CdTe gehört dabei zu den Chalkogeniden, d.h. zu den Materialien, deren Anion zur Gruppe der Chalkogene (6. Hauptgruppe) gehört. Allerdings existieren hier Bedenken wegen der schlechten Umweltverträglichkeit des Schwermetalls Cadmium, und der Verfügbarkeit des seltenen Elements Tellur [13, 14]. Eine Zusammenstellung des Anteils der Elemente in der Erdkruste und ihrer jeweiligen Preise ist in Abbildung 2.3 dargestellt [13]. Hier wird deutlich, dass vor allem Tellur sehr selten und teuer ist.

Das zweite derzeit wirtschaftlich interessante Material zur Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen ist CIGS. Dabei handelt es sich um einen I-III-VI₂-Halbleiter, der in der Chalkopyrit-Struktur (chemische Formel des Minerals: CuFeS₂) erstarrt. Über das Verhältnis der beiden Gruppe-III-Elemente Indium und Gallium kann die Bandlücke eingestellt werden. CIGS wird beispielsweise von der japanischen Firma *Solar Frontier* vermarktet. Auch hier existieren allerdings Bedenken, dass die hohen Preise von In und Ga und die geringe Verfügbarkeit von In das Produktionsvolumen von Solarmodulen limitieren könnte (siehe Abbildung 2.3 und [13, 14, 19, 20]).

Deshalb wird versucht, die Gruppe-III-Elemente In und Ga durch Elemente aus den Gruppen II und IV, namentlich Zink und Zinn, zu ersetzen, woraus ein I₂-II-IV-VI₄-Halbleiter resultiert.

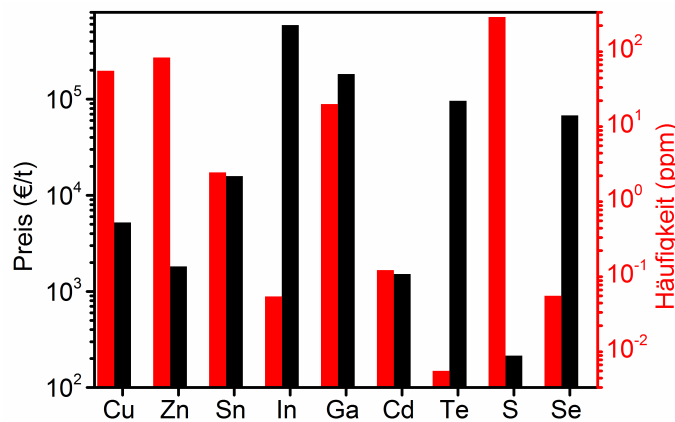


Abbildung 2.3: Häufigkeit in der Erdkruste und zugehörige Preise für Elemente, die zur Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen benötigt werden. Preise für Metalle aus [15], für Selen aus [16] und für Schwefel aus [17]. Häufigkeit der Elemente aus [18].

Dieser kristallisiert in der Kesterit-Struktur¹, die nach dem Mineral $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SnS}_4$ benannt ist. Es werden sowohl das rein sulfidische $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), das rein selenidische $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) als auch die Mischphase CZTSSe zur Herstellung von Solarzellen verwendet. Da die erzielten Wirkungsgrade allerdings noch deutlich unterhalb der der anderen beschriebenen Materialien liegen, werden Solarzellen mit Kesterit-Absorber noch nicht kommerziell vertrieben. In Bezug auf die verfügbaren Vorkommen und Preise der Rohstoffe sei hier angemerkt, dass die Verwendung von Schwefel vielversprechender ist als die von Selen (siehe Abbildung 2.3).

2.3 Kesterite als Absorber

In diesem Abschnitt wird CZTSSe als Absorbermaterial für Solarzellen genauer beschrieben. Dabei soll zunächst auf die Materialeigenschaften und die damit verbundenen Herausforderungen (Unterabschnitt 2.3.1) und anschließend auf verschiedene Herstellungsverfahren (Unterabschnitt 2.3.2) eingegangen werden.

2.3.1 Eigenschaften und Herausforderungen

Wie schon in Abschnitt 2.2 erwähnt, wird CZTSSe als Absorbermaterial für Dünnschicht-Solarzellen vom bereits etablierten CIGS abgeleitet, indem In bzw. Ga durch Zn und Sn ersetzt werden. Bei Reduktion der Kosten für die Rohmaterialien bleiben gleichzeitig entscheidende Vorteile erhalten, wie etwa der hohe Absorptionskoeffizient von $\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [21] und die direkte, durch Variation des $\frac{\text{S}}{\text{S}+\text{Se}}$ -Verhältnis einstellbare Bandlücke zwischen 1,0 eV und 1,5 eV [22]. Außerdem besteht eine große Ähnlichkeit zu CIGS, welche in Abbildung 2.4 nochmals durch Darstellung von jeweils einer Einheitszelle verdeutlicht wird. Dabei bilden die Anionen eine kubisch dichteste Packung, bei der die Kationen die Hälfte der Tetraederlücken besetzen. Die Chalkopyrit-Struktur besitzt die Raumgruppe² $\bar{I}42d$ (Teilabbildung a)). Wenn nun das dreiwertige In^{3+} jeweils zur Hälfte durch Zn^{2+} und Sn^{4+} ersetzt wird, gelangt man zu zwei möglichen geordneten Strukturen: der Kesterit-Struktur (Teilabbildung b), Raumgruppe $\bar{I}4$) oder der Stannit-Struktur (Teilabbildung d), Raumgruppe $\bar{I}42m$). Bei der Kesterit-Struktur sind auf den Ebenen $z=0$ (z ist hier die Koordinate auf der c -Achse der Einheitszelle) und $\frac{1}{2}$ jeweils alternierend Cu- und Sn-Atome zu finden, auf den Ebenen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ Cu und Zn. Bei der Stannit-Struktur hingegen sind die Ebenen $z=0$ und $\frac{1}{2}$ von Zn und Sn besetzt, während Cu sich lediglich auf den Ebenen $\frac{1}{4}$ und $\frac{3}{4}$ aufhält. Alle Strukturen können sich sowohl für die sulfidischen als auch für die selenidischen Phasen ausbilden. Zusätzlich kann auch eine ungeordnete Kesterit-Struktur vorliegen, die ebenfalls zur Raumgruppe $\bar{I}42m$ gehört (Teilabbildung c)). Hier liegen Cu und Zn willkürlich verteilt vor. Das Vorhandensein und die Auswirkungen dieser ungeordneten Struktur werden in Abschnitt 8.2 diskutiert.

Die Unterscheidung zwischen Kesterit und Stannit ist dabei nicht trivial, da Cu^+ und Zn^{2+}

¹ Hier sei angemerkt, dass auch eine Kristallisation in der Stannit-Struktur möglich ist; dies wird in Abschnitt 2.3.1 genauer diskutiert.

² Die Raumgruppe ist eine Beschreibung der Symmetrie einer Kristallstruktur; hier wird die Notation nach Hermann Mauguin verwendet. I steht dabei für raumzentriert, $\bar{4}$ für eine Drehinversionsachse mit vierzähliger Symmetrie, 2 für eine zweizählige Drehachse, d für eine Gleitspiegelebene und m für eine Spiegelebene [23].

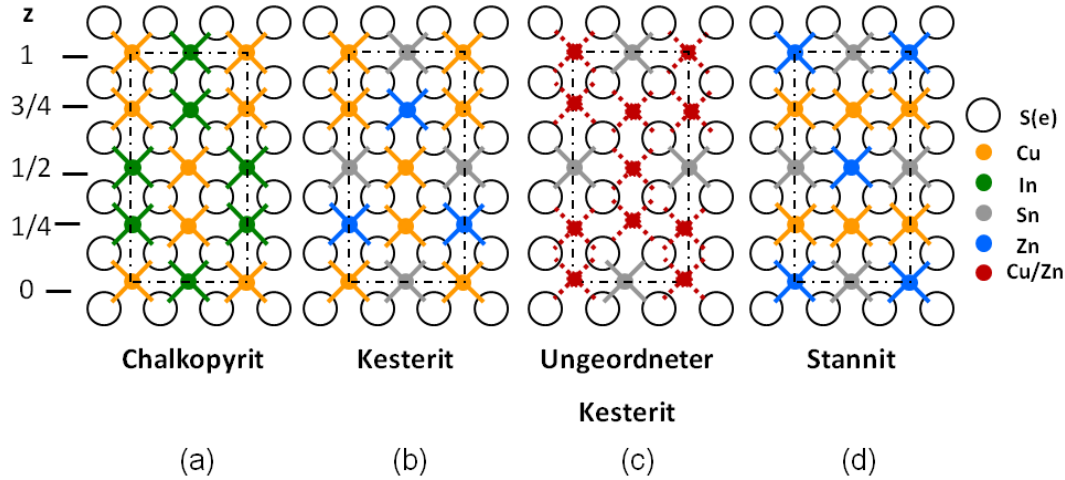


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Kristallstrukturen von Chalkopyrit (a)), geordneter (b)) und ungeordneter (c)) Kesterit und Stannit (d)). Die Anionen bilden hierbei jeweils eine kubisch flächenzentrierte Struktur aus; die Kationen besetzen die Hälfte der Tetraederlücken. Abbildung in Teilen nach [14].

| E_B CZTS ($\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$) | E_B CZTSe ($\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$) | Quelle |
|---|--|--------|
| -2,9 | -3,8 | [28] |
| -2,9...-3,4 | | [29] |
| -1,3 | -3,3 | [30] |

Tabelle 2.2: Unterschied der berechneten Bindungsenergie zwischen Stannit und Kesterit in $\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ aus verschiedenen Quellen. Tabelle nach [24].

isoelektronisch sind; da Röntgenstrahlen mit der Elektronenhülle wechselwirken, können sie somit durch Röntgenbeugung nicht voneinander getrennt werden [24]. Eine Möglichkeit der Unterscheidung stellt beispielsweise die Raman-Spektroskopie dar [25]. Mittels Neutronenbeugung wurde gezeigt, dass sowohl CZTS als auch CZTSe in der Kesterit-Modifikation kristallisieren [26], was auch durch theoretische Berechnungen bestätigt wurde [27]. Die Differenz in der Bindungsenergie zwischen Stannit und Kesterit aus verschiedenen Quellen ist in Tabelle 2.2 aufgeführt. Es gibt durchaus Abweichungen zwischen den verschiedenen Kalkulationen, aber bei allen Ergebnissen ist die Bindungsenergie von Stannit um einige meV pro Atom geringer als die von Kesterit. Daraus ergibt sich, dass Kesterit sowohl für CZTS als auch für CZTSe die stabilere Kristallstruktur ist. Wegen der kleinen Energiedifferenz ist ein gleichzeitiges Auftreten von Stannit und Kesterit aber nicht auszuschließen [26].

Diese Einschlüsse können schon bei kleiner Konzentration erhebliche Auswirkungen auf die Zellparameter der resultierenden Solarzellen haben, denn die Bandlücke der Stannit-Phase liegt etwa 100 meV unterhalb der von Kesterit [24]. Und speziell Sekundärphasen mit kleinerer Bandlücke können die Leerlaufspannung deutlich reduzieren [31]. Dies gilt auch für andere Nebenphasen mit kleinerer Bandlücke, wie beispielsweise Cu_2SnSe_3 . Hierzu sei aber auf die Diskussion des Phasendiagramms und möglicher Nebenphasen in Abschnitt 4.1 verwiesen.

Neben der Bildung von Sekundärphasen im Festkörper können aber auch an der Oberfläche des Absorbers und an der Grenzfläche zum Rückkontakt unerwünschte Nebenreaktionen auftreten, die in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt sind. Eine Herausforderung ist etwa das Abdampfen

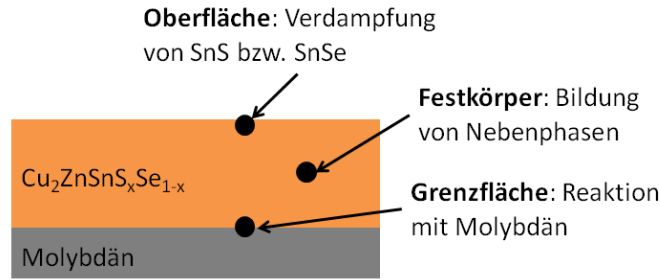


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung unerwünschter Nebenreaktionen, die während der Herstellung des CZTSSe-Absorbers auftreten können. Abbildung nach [32].

der Zinnchalkogenide Zinn(II)-Sulfid (SnS) und Zinn(II)-Selenid (SnSe). Bei den typischerweise zur Hochtemperaturrekristallisation verwendeten Temperaturen von 550 °C liegt ihr Dampfdruck jeweils im Bereich von 10^{-3} mbar [32, 33], weshalb bei den in dieser Arbeit verwendeten Heizprozessen ein Sn-Verlust von etwa 15 % auftritt. Dadurch kann auch eine Zersetzung von CZTSSe in die binären Metallchalkogenide begünstigt werden; diese Reaktion ist in Gleichung 6.1 für die sulfidische bzw. in 6.2 für die selenidische Phase dargestellt. Eine mögliche Strategie, diese Zersetzung zu verhindern, ist die Bereitstellung von SnSe_2 während der Hochtemperaturrekristallisation. Dieser Ansatz wird in Kapitel 6 ausführlich diskutiert.

An der Grenzfläche zum Molybdän-Rückkontakt kann ebenfalls eine unerwünschte Zersetzungsreaktion stattfinden, da die Mo-CZTSSe-Grenzfläche im Gegensatz zu der zwischen Mo und CIGS thermodynamisch instabil ist [34]. Dabei werden sowohl $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ als auch die binären Metallchalkogenide von Cu, Zn und Sn gebildet, wie es in Gleichung 7.1 dargestellt ist. Im Gegensatz zur Zersetzung an der Oberfläche kann diese Reaktion nicht über die Gasphase kontrolliert werden; sie kann lediglich durch die Wahl alternativer Rückkontaktmaterialien oder Einbringung von inerten Barrierschichten unterbunden werden. Diese Möglichkeiten werden in Abschnitt 7.1 genauer diskutiert.

Verschiedene bei Solarzellen auftretende optische und Sammlungsverluste sind in Abbildung 2.6a) anhand der EQE-Messung einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzelle skizziert. Der CdS-Puffer hat mit seiner Bandlücke von 2,4 eV bis 2,5 eV [35] eine starke Absorption für Wellenlängen < 500 nm (I), weshalb hier deutliche Verluste auftreten. Auch am ZnO-Frontkontakt treten Absorptionsverluste auf, hier bei Wellenlängen unterhalb von 360 nm (Bandlücke 3,4 eV [36]) und im infraroten Bereich. An der Oberfläche tritt zusätzlich Reflexion auf (IV); diese Verluste können durch Verwendung einer MgF_2 -Antireflexschicht minimiert werden. Schwerer zu beeinflussen sind hingegen die Absorptions- und Sammlungsverluste im Absorber selbst (II), die hauptsächlich durch Rekombination von Ladungsträgern entstehen.

Die in dieser Arbeit für die Herstellung von Solarzellen verwendete Schichtfolge ist in Abbildung 2.6b) dargestellt. Als Substrat dient Kalk-Natron-Glas mit einer Dicke von 1 mm; darauf wird der Mo-Rückkontakt aufgebracht, der während der Hochtemperaturrekristallisation teilweise selenisiert wird. Nach Abscheidung des Absorbers wird die Solarzelle durch eine CdS-Pufferschicht, eine i-ZnO-Fensterschicht und den ZnO:Al (ZAO)-Frontkontakt komplettiert. Die einzelnen Abscheidungsverfahren sind in Abschnitt 3.1 genauer erklärt.

Es sei hier noch erwähnt, dass auch die Bandstruktur der Pufferschicht an die des Absorbers

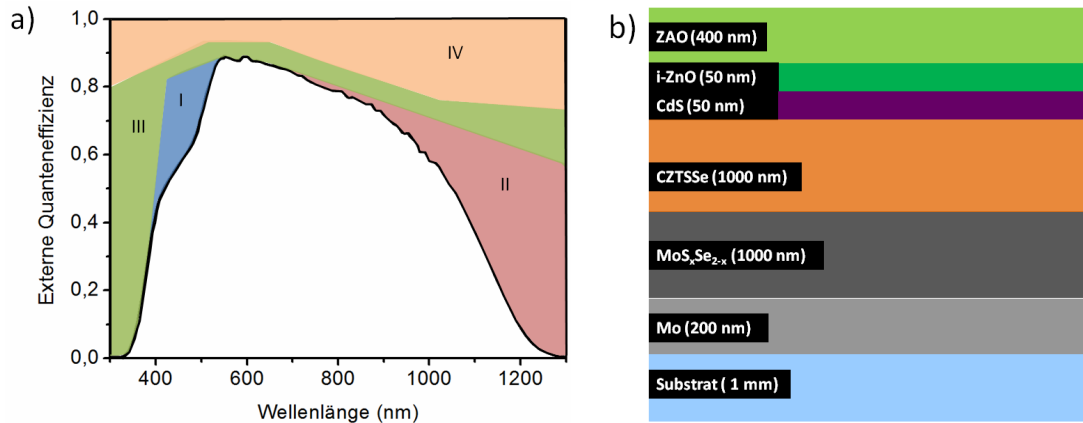


Abbildung 2.6: Externe Quanteneffizienz einer CZTSSe-Solarzelle (a) und die in dieser Arbeit verwendete Schichtfolge zur Herstellung von Solarzellen (b)). In der EQE-Messung sind typische Verluste durch (I) CdS-Absorption, (II) Absorptions- und Sammlungsverluste im Absorber, (III) ZnO-Absorption und (IV) Oberflächen-Reflexion skizziert.

angepasst sein muss, um Rekombinationsverluste an der Grenzfläche zu vermeiden. Der in dieser Arbeit verwendete CdS-Puffer wurde von der Herstellung von Solarzellen mit CIGS-Absorber übernommen und ist daher nicht explizit an das veränderte Absorbermaterial angepasst. Seine Eignung für die Anwendung in Kombination mit CZTSSe wird in Abschnitt 7.2 diskutiert.

2.3.2 Verschiedene Herstellungsverfahren

Einkristallines CZTS wurde erstmals im Jahre 1967 hergestellt und charakterisiert [37], es gab allerdings noch keine Bestrebungen, es als Absorbermaterial zu verwenden. Deshalb dauerte es bis 1988, bis aus CZTS durch zusätzliche Abscheidung einer Cd₂SnO₄-Schicht die erste Solarzelle hergestellt wurde, die eine Leerlaufspannung von 165 mV erreichte [38]. Der erste Wirkungsgrad von 0,66 % wurde schließlich 1997 von Katagiri et al. veröffentlicht [39], der den Absorber durch sukzessives Verdampfen der Metalle mit anschließender Hochtemperaturrekristallisation in einer Mischung aus Stickstoff und 5% Schwefelwasserstoff herstellte. Seither wurden eine Vielzahl verschiedener Herstellungsverfahren entwickelt, bei denen zunächst in vakuumbasierte und lösungsbasierte Verfahren unterschieden wird. Aufgrund der Vielzahl an Veröffentlichungen kann hier nur eine kleine Auswahl diskutiert werden, zur weiteren Lektüre sei auf mehrere Übersichtsartikel zum Thema verwiesen [13, 14, 20, 40, 41].

Vakuumbasierte Abscheidungsverfahren

Vakuumbasierte Abscheidungsverfahren ermöglichen eine gute Homogenität und außerdem eine sehr hohe Reinheit der Absorberschichten. Außerdem wurden die effizientesten Zellen mit anderen Absorbermaterialien ebenfalls mit vakuumbasierten Methoden hergestellt, weshalb diese auf den ersten Blick als vielversprechendste Wahl für die Herstellung von Kesterit-Solarzellen mit hohen Effizienzen erscheinen. Die Nachteile liegen in der aufwändigen Technik, womit auch hohe Kosten und ein vergleichsweise geringer Durchsatz verbunden sind. Außerdem ist die Verdampfung von flüchtigen Komponenten wie beispielsweise SnS im Vergleich zu atmosphärischen Herstellungsprozessen deutlich

höher. Bei der vakuumbasierten Abscheidung kann nochmals zwischen zwei verschiedenen Verfahren unterschieden werden: Kathodenzerstäubung und Verdampfung.

Kathodenzerstäubung Bei der Kathodenzerstäubung (oftmals auch als Sputtern bezeichnet) wird in der Regel unter Verwendung von Argon-Ionen ein Target zerstäubt und die resultierenden Teilchen auf einem Substrat abgeschieden. Auf diese Weise wurde auch die erste Solarzelle mit Kesterit-Absorber hergestellt, wobei dafür ein gemischtes, gepresstes Target mit allen vier Elementen verwendet wurde [38]. In neueren Herstellungsverfahren werden meist Targets aus elementaren Metallen verwendet und damit nacheinander Metallschichten aus Cu, Zn und Sn abgeschieden [42, 43], wobei die Reihenfolge variieren kann [44]. Die Einbringung der Chalkogene wird anschließend im Rahmen einer Rekristallisation durchgeführt, bei der sich auch die vorher getrennten Metalle durch Diffusion zu einer homogenen Schicht umwandeln. Durch anschließende Rekristallisation der metallischen Schichten zu CZTSe in Gegenwart von H_2Se wurde von Oueslati et al. ein Wirkungsgrad von 10,4 % erreicht [45], wobei besonders die hohe Kurzschlussstromdichte von $39 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ und eine maximale Quanteneffizienz von 96 % bemerkenswert sind. Die besten Ergebnisse wurden jedoch von *Solar Frontier* für CZTSSe erzielt; hier wurde durch Rekristallisieren von gestapelten Metallschichten in Schwefel-Atmosphäre ein Wirkungsgrad von 11,0 % erzielt [46]. Dabei wurde durch einen zum Rückkontakt hin ansteigenden Schwefel-Gehalt ein gezielter Gradient in der Bandlücke erzeugt, der trotz der Bildung von ZnS eine Verbesserung der Zellparameter nach sich zog.

Verdampfung Im Anschluss an die oben erwähnte Herstellung der ersten funktionierenden Solarzelle mit CZTS-Absorber [39] wurde dieses Herstellungsverfahren weiter verbessert. Durch Erhöhung der Substrattemperatur, Ersetzen der metallischen Zn-Schicht durch ZnS und weitere Modifikationen der sequentiellen Verdampfung der einzelnen Metalle und der darauf folgenden Rekristallisation konnte der Wirkungsgrad η auf 2,66 % [47] und durch Modifikation der Pufferschicht und Einbringen einer Na_2S -Schicht schließlich auf 5,45 % erhöht werden [48].

Parallel dazu wurden auch Kesterit-Absorber mit einer Verdampfungs-Methode abgeschieden, die auf den zusätzlichen Schritt der Rekristallisation verzichtet: die Koverdampfung. Dabei werden alle konstituierenden Elemente gleichzeitig auf ein geheiztes Substrat verdampft, weshalb kein nachträgliches Heizen notwendig ist. Für CZTS wurde dafür zunächst ein Wirkungsgrad von 2,3 % erreicht, für CZTSe 0,6 % [49]. Die eher geringen Effizienzen wurden mit unzureichender Materialqualität, dem Vorhandensein von Sekundärphasen und der Wiederverdampfung von Sn bei hohen Substrattemperaturen begründet. Neuere Arbeiten konnten die Qualität der Absorber und daraus resultierend die Zellparameter deutlich verbessern. Mit einer dünnen NaF-Schicht auf dem Rückkontakt und Koverdampfung aus den Elementen konnte von Repins et al. etwa eine Effizienz von 9,15 % für Solarzellen mit CZTSe-Absorber erreicht werden [50]. Dabei wurde mit $37,4 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ ein sehr guter Wert für die Kurzschlussstromdichte erzielt, wohingegen wegen des kompletten Verzichts auf den Einbau von Schwefel die Leerlaufspannung mit 377 mV eher gering war. Das mit 11,6 % bisher beste Ergebnis mittels Koverdampfung stellt gleichzeitig auch unabhängig von der Depositionsmethode die höchste Effizienz für einen rein selenidischen CZTSe-Absorber dar [51]. Als kritischer Parameter für die verbesserte Effizienz wird hier vor allem die erhöhte Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger genannt.

Lösungsbasierte Abscheidungsverfahren

Im Gegensatz zu den vakuumbasierten Abscheidungsverfahren ist für die lösungsbasierten keine Vakuumtechnik erforderlich. In der Regel bestehen sie aus zwei sukzessiven Prozessschritten: der Abscheidung einer Vorläuferschicht und der anschließenden Rekristallisation. Insbesondere für die Deposition der Vorläuferschicht gibt es eine Vielzahl verschiedener Methoden der lösungsbasierten Abscheidung.

Bei der *chemischen Badabscheidung* (engl. chemical bath deposition, CBD) werden durch eine chemische Reaktion die in Wasser schwerlöslichen Metallsulfide von Cu, Zn und Sn nacheinander auf das Substrat abgeschieden [52, 53, 54]. Die Deposition dauert hier im Allgemeinen aber mehrere Stunden und stellt in Kombination mit den bisher eher geringen Wirkungsgraden (in einer Veröffentlichung mit Beteiligung des Authors wurden 4,5 % erreicht [54]) einen Nachteil gegenüber anderen lösungsbasierten Verfahren dar.

Bei der *Elektrodeposition* nimmt die Abscheidung der Vorläuferschicht ebenfalls viel Zeit in Anspruch. Hier wird das Substrat (welches zuvor mit Mo als Rückkontakt beschichtet wurde) als Elektrode verwendet und die Metalle nacheinander durch elektrochemische Reaktion aus einer Lösung abgeschieden, die die jeweiligen Metallsalze enthält [55, 56]. Um das Vorhandensein von Sauerstoff in der Schicht zu vermeiden, können als Lösemittel statt Wasser auch ionische Flüssigkeiten verwendet werden [57]. Von Ennaoui et al. wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem als Vorläuferschicht eine Legierung aus den Metallen Cu, Zn und Sn in einem Schritt abgeschieden wird [58]. Dadurch werden Zeitaufwand und Kosten deutlich reduziert und es konnte eine Effizienz von 3,6 % erreicht werden. Die mit 8,0 % beste Effizienz für mit Elektrodeposition hergestellte Absorber wurde allerdings durch Abscheidung einzelner Metallschichten mit zwei anschließenden Heizprozessen erreicht - einer bei geringer Temperatur ohne Chalkogen, um aus den Metallen Legierungen zu bilden und einer bei hoher Temperatur in Schwefel-Atmosphäre, um CZTS zu bilden [59].

Bei der *SILAR-Methode* (engl. successive ionic layer adsorption and reaction) wird ein Substrat nacheinander in wässrige Lösungen von Metallsalzen von Cu, Zn und Sn (in den hier zitierten Arbeiten handelt es sich um Chloride bzw. Sulfate) und Natriumsulfid eingetaucht. Dabei adsorbieren zunächst die Metallkationen am Substrat und reagieren anschließend mit den Sulfiden zu CZTS [60, 61]. Auch hier ist der Aufwand zur Abscheidung von Vorläuferschichten aber vergleichsweise hoch, für die Abscheidung einer Schicht aus Cu_2S und SnS wurden von Gao et al. 60 aufeinanderfolgende Abscheidungszyklen benötigt, wobei keine Solarzellen hergestellt wurden [60]. In einer anderen Arbeit wurde mit 40 Abscheidungszyklen eine Effizienz von 0,4 % erreicht [61].

Bei der *Sprühpyrolyse* hingegen kann die Abscheidung der Kesterit-Schicht deutlich schneller sein. Hier wird eine Lösung aus Metallsalzen und einer Chalkogen-Quelle auf ein geheiztes Substrat gesprüht. Für die Abscheidung einer 1 μm dicken CZTS-Schicht wurden von Espindola-Rodriguez et al. 20 min benötigt und ohne anschließende Rekristallisation eine Effizienz von 0,5 % erreicht [62]. Durch anschließendes Rekristallisieren der CZTS-Vorläuferschicht in Selen-Atmosphäre konnte von Zeng et al. ein Wirkungsgrad von 5,1 % erreicht werden [63].

Erwähnenswert ist auch die Herstellung von Absorbern aus *Nanopartikeln*, die in einem Lösemittel suspendiert werden. Auch wenn es sich hierbei um keine echte Lösung handelt, wird dies wegen der Ähnlichkeit der Prozesse hier trotzdem unter den lösungsbasierten Abscheidungsverfahren aufgeführt. Dabei können sowohl binäre Nanopartikel aus den Sulfiden von Cu, Zn und Sn [64, 65] als auch quarternäre CZTSSe-Nanopartikel [66, 67, 68, 69, 70, 71] verwendet werden. Für letzteren Ansatz

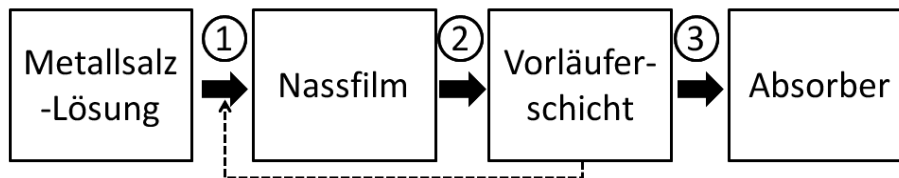


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der einzelnen Prozessschritte bei der direkten Lösungsbeschichtung. Die Lösung wird auf ein Substrat aufgebracht und anschließend getrocknet, was je nach gewünschter Schichtdicke mehrmals wiederholt werden kann. Anschließend wird die Vorläuferschicht durch Rekristallisation zum Absorber umgewandelt. Abbildung nach [40].

wurde dabei mit rein sulfidischen Partikeln und anschließender Rekristallisation in Se-Atmosphäre mit 9,0 % die höchste Effizienz erzielt [72]. Derselbe Ansatz wurde auch im Rahmen dieser Arbeit verfolgt, wobei die Nanopartikel von Hailong Dong am Karlsruher Institut für Technologie hergestellt wurden [66]; hierbei wurden aber vergleichsweise geringe Effizienzen von maximal 2,3 % erreicht. Die Synthese der Nanopartikel stellt einen hohen zeitlichen und apparativen Aufwand dar. Außerdem bleiben trotz der zumeist durchgeführten Oberflächenmodifikation zur Verringerung des Kohlenstoff-Gehalts oftmals Reste der organischen Stabilisatoren im Absorber zurück.

Deshalb ist besonders eine Gruppe von Abscheidungsmethoden interessant, die in einem kürzlich unter Beteiligung des Authors erschienenen Übersichtsartikel als *direkte Lösungsbeschichtung* (engl. direct solution coating, DSC) bezeichnet werden [40]. Diese vereinen alle Vorteile der vakuumfreien Herstellungsverfahren: geringe Kosten, hoher Durchsatz durch einfache und zeitsparende Beschichtungstechnik und einfache Hochskalierung auf größere Flächen [40]. Der schematische Ablauf ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Dabei wird eine Metallsalz-Lösung, die in der Regel auch eine Chalkogen-Quelle enthält, auf das Substrat aufgebracht (Schritt 1). Die gebräuchlichsten Beschichtungstechniken sind hier die Rotationsbeschichtung (engl. spin coating) [73, 74, 75, 76], das Rakeln (engl. knife coating bzw. doctor-blade coating) [77, 78], die Sprühbeschichtung [79, 80], die Beschichtung durch Eintauchen (engl. dip coating) [81], und das Tintenstrahl-Drucken (engl. ink jet printing) [82, 83]. Anschließend wird das Substrat bei Temperaturen zwischen 200 °C und 350 °C getrocknet (Schritt 2). Diese Temperaturen sind sowohl notwendig, um die typischerweise verwendeten hochsiedenden Lösemittel wie z.B. Propylenglykol (Siedepunkt 188 °C) und Dimethylsulfoxid (Siedepunkt 189 °C) zu verdampfen, als auch um eventuell verbleibenden Kohlenstoff von organischen Anionen zu entfernen und die Kesterit-Phase auszubilden. Da bei zu großer Schichtdicke oftmals die Homogenität verschlechtert wird, müssen die Schritte 1 und 2 meist wiederholt werden. Nach Erreichen der gewünschten Schichtdicke wird die Vorläuferschicht schließlich einer Hochtemperaturrekristallisation in Chalkogen-Atmosphäre unterzogen (Schritt 3). Die mit 12,6 % höchste Effizienz für eine Solarzelle mit Kesterit-Absorber wurde von IBM mittels DSC hergestellt [7, 84]. Dabei wurde eine Lösung der Metallchalkogenide und eines nicht näher spezifizierten Zn-Salzes in Hydrazin mittels Rotationsbeschichtung aufgebracht und anschließend bei Temperaturen oberhalb von 500 °C rekristallisiert [85]. Da Hydrazin als Lösemittel allerdings toxisch und explosiv ist, wäre es wünschenswert, auf weniger schädliche alternative Lösemittel auszuweichen. Deshalb wird von mehreren Gruppen Dimethylsulfoxid als Lösemittel verwendet, das auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommt [76, 86, 87, 88].

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden alle für die Anfertigung dieser Arbeit relevanten experimentellen Methoden beschrieben, wobei zunächst in Abschnitt 3.1 die verwendeten präparativen und anschließend in Abschnitt 3.2 die analytischen Methoden erläutert werden.

3.1 Präparative Methoden

Die untersuchten Dünnschicht-Solarzellen mit dem in Abbildung 2.6b) beschriebenen Schichtaufbau wurden durch mehrere sukzessive Prozesse hergestellt. Dabei wurde zunächst auf das gereinigte Glassubstrat durch Kathodenzerstäubung eine 550 nm dicke Molybdän-Schicht aufgebracht. Anschließend wurde mittels Filmziehverfahren die jeweilige Metallsalz-Lösung aufgebracht, was in Unterabschnitt 3.1.2 genauer beschrieben wird. Die so hergestellten Vorläuferschichten wurden dann einer Hochtemperaturrekristallisation (3.1.3) unterzogen. Um fertige Solarzellen zu erhalten, wurden anschließend eine Pufferschicht mittels chemischer Badabscheidung (3.1.4) und eine Fensterschicht aus intrinsischem Zinkoxid und der Frontkontakt aus mit Aluminium dotierten Zinkoxid mittels Kathodenzerstäubung (3.1.5) abgeschieden. Auf die beiden letztgenannten Methoden wird nur kurz eingegangen, da sie kein maßgeblicher Teil dieser Arbeit sind und nicht selbst durchgeführt wurden.

3.1.1 Herstellung der Metallsalzlösung

Zur Herstellung der Metallsalzlösung wurden Kupfer(II)-Acetat Monohydrat, Zink(II)-Chlorid Anhydrid, Zinn(II)-Chlorid Dihydrat und Thioharnstoff (THS) in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Eine Übersicht über alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Reinheitsangabe und Bezugsquelle ist in Tabelle 3.1 zusammengestellt. Das verwendete Lösemittel DMSO kann dabei in zwei isomeren Formen vorliegen, die in Abbildung 3.1 dargestellt sind; dabei sind S und O einmal durch eine polarisierte Einfachbindung und einmal durch eine Doppelbindung verknüpft. Dadurch hat DMSO auch ein sehr hohes Dipolmoment von 3,96 D, und einen mit 189 °C ebenfalls sehr hohen Siedepunkt [89]. Es kann sowohl über das S- als auch über das O-Atom an Metallionen koordinieren, wobei typischerweise “weiche”¹ Metallionen über das S-Atom und “harte” Metallionen über das



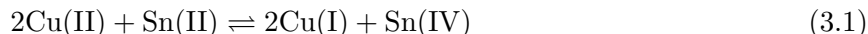
Abbildung 3.1: Struktur und Isomerie von Dimethylsulfoxid.

| Chemikalie | Reinheit (%) | Bezugsquelle |
|---------------------------|--------------|---------------|
| Cu(II)-Acetat Monohydrat | 99,99 | Sigma Aldrich |
| Zink(II)-Chlorid Anhydrid | 99,995 | Sigma Aldrich |
| Zinn(II)-Chlorid Dihydrat | 99,995 | Sigma Aldrich |
| Thioharnstoff | 99,0 | Sigma Aldrich |
| Dimethylsulfoxid | 99,9 | Sigma Aldrich |
| Acetonitril | 99,8 | Sigma Aldrich |
| Selen | 99,999 | Retorte |
| Zinn(IV)-Selenid | 99,999 | Chemos |
| Zinn(II)-Selenid | 99,995 | Sigma Aldrich |
| Zinn(II)-Sulfid | 99,5 | Alfa Aesar |
| Selenoharnstoff | 98,0 | Sigma Aldrich |

Tabelle 3.1: Zusammenstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Angabe von Reinheit und Bezugsquelle.

O-Atom koordiniert werden [90].

Bei Betrachtung der Metallsalze fällt weiterhin auf, dass die Metalle Kupfer und Zinn in der Oxidationsstufe +II vorliegen, für die Bildung von CZTSe aber Kupfer(I) und Zinn(IV) benötigt wird. Dies wird erreicht durch eine in der Lösung ablaufende Redoxreaktion nach Gleichung 3.1:



Dabei muss eine bestimmte Reihenfolge der Zugabe beachtet werden, welche in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Zunächst wird Kupfer(II)-Acetat Monohydrat in DMSO gegeben, wobei eine dunkelgrüne Suspension entsteht. Nach Zugabe von Zinn(II)-Chlorid Dihydrat läuft die in Gleichung 3.1 dargestellte Redoxreaktion ab und es bildet sich eine klare, hellgrüne Lösung. Die Färbung wird dabei durch verbleibendes Cu(II) bewirkt. Bei der Zugabe von wasserfreiem Zink(II)-Chlorid bleibt die Färbung der Lösung erhalten, da Zink(II) im vorliegenden System keine Redoxreaktion eingeht. Wenn zuletzt Thioharnstoff zugegeben wird, verfärbt sich die Lösung blassgelb, da Thioharnstoff ebenfalls in das Redoxgleichgewicht eingreift, indem es als Reduktionsmittel fungiert. Das verbliebene Cu(II) wird also von Thioharnstoff nach Gleichung 3.2 reduziert:



1 Bei dem Säure-Base-Konzept nach Pearson werden Ionen mit hoher Ladungsdichte als “hart” und Ionen mit geringer Ladungsdichte als “weich” bezeichnet. Das Konzept wird benutzt, um die Stabilität von chemischen Verbindungen vorherzusagen.

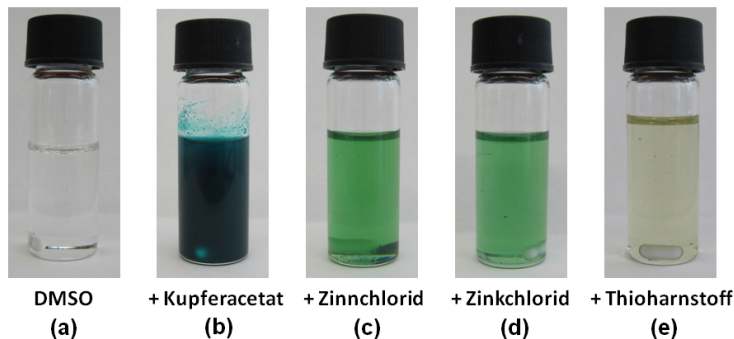


Abbildung 3.2: Darstellung der sukzessiven Zugabe der Metallsalze zur Herstellung der Lösung in DMSO. Dargestellt sind (a) reines DMSO mit zusätzlich zugegebenem (b) Kupfer(II)-Acetat Monohydrat, (c) Zinn(II)-Chlorid Dihydrat, (d) Zink(II)-Chlorid und (e) Thioharnstoff.

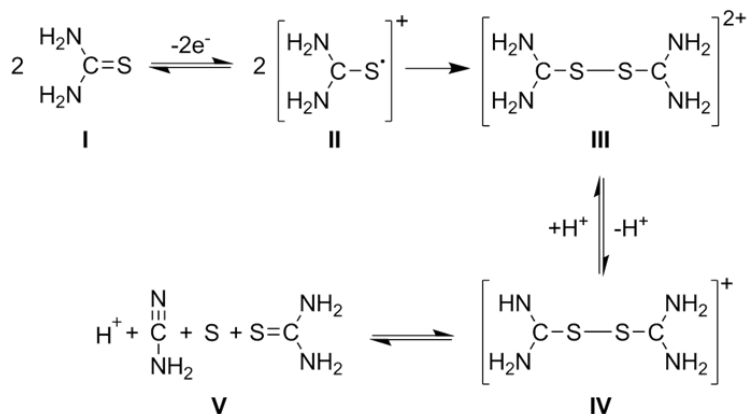


Abbildung 3.3: Mechanismus der Oxidation von Thioharnstoff mit Folgereaktionen.

Zur Redoxchemie von Thioharnstoff gibt es eine Vielzahl an Untersuchungen [91, 92, 93, 94, 95]. Die große Mehrzahl der Studien hat die in Abbildung 3.3 dargestellte Reaktion beobachtet. Dabei wird aus Thioharnstoff (I) zunächst durch einen Ein-Elektronen-Transfer ein Radikal (II) gebildet. Dieses ist jedoch sehr instabil, weshalb eine Dimerisierung folgt, in der das C,C'-Dithioformamidinium-Ion (III) gebildet wird [91, 95]. Diese Dimerisierung wurde auch in direkter Redoxreaktion mit Cu(II) beobachtet [92]. Das daraus entstehende Cu(I) kann anschließend von verbleibendem Thioharnstoff komplexiert werden, was dessen Reduktion zusätzlich begünstigt [94, 96]. Als Zersetzungsprodukte des C,C'-Dithioformamidinium-Ion bei elektrochemischer Oxidation wurden Cyanamid, Thioharnstoff und elementarer Schwefel beobachtet (V) [91, 95]. In Gegenwart von Ferraten als starkem Oxidationsmittel hingegen wurde auch ein Mechanismus ohne Dimerisierung beobachtet, in dessen Verlauf Sulfat-Ionen gebildet werden [93].

Für die Herstellung der Lösung ist also entscheidend, dass zuerst die in Gleichung 3.1 dargestellte Redoxreaktion zwischen Cu(II) und Sn(II) stattfinden kann, bevor Thioharnstoff zugegeben wird. Nur so ist gewährleistet, dass Cu und Zn in den für die Bildung von CZTSSe gewünschten Oxidationsstufen +I bzw. +IV vorliegen und keine unerwünschten Nebenprodukte auftreten.

Um eine bessere Benetzung des mit Molybdän beschichteten Substrates und somit auch eine

homogenere Verteilung der Metallsalzlösung beim Filmziehverfahren zu erreichen, wurde diese vor dem Beschichten mit 1,25 Teilen Acetonitril verdünnt. Dieses weist ein mit 3,92 D [97] sehr ähnliches Dipolmoment zu DMSO (3,96 D [89]) auf und gewährleistet so eine ausreichende Löslichkeit der Metallsalze; gleichzeitig besitzt Acetonitril aber mit 0,341 mPa · s [98] eine deutlich geringere Viskosität als DMSO (2,47 mPa · s [99]) und konnte so die Homogenität der Vorläuferschichten deutlich verbessern. Alternativ dazu wurde die DMSO-Lösung auch mit 1,25 Teilen Aceton verdünnt, was zu einer weißen Trübung der Lösung führte. Von Wang et al. wurde das Ausfällen von Partikeln durch Zugabe von Ethanolamin zu einer der in dieser Arbeit verwendeten sehr ähnlichen Metallsalzlösung als vorteilhaft dargestellt [100]. Allerdings wird dadurch der Kohlenstoff-Gehalt des Absorbers erhöht und durch die mögliche Bildung von Aggregaten die reproduzierbare Handhabung der Suspension zur Herstellung von dünnen Absorberschichten erschwert. Deshalb wurde es im Rahmen dieser Arbeit generell als vorteilhafter erachtet, mit einer echten Lösung zu arbeiten.

3.1.2 Herstellung der Vorläuferschichten mittels Filmziehverfahren

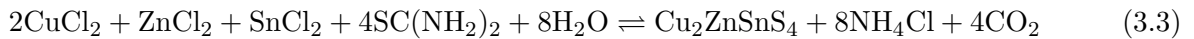
Die Zielsetzung für die Herstellung der Vorläuferschichten war, eine in der Dicke variable, reproduzierbare und homogene Beschichtung der Substrate zu erreichen. Das Filmziehverfahren (Rakeln) bietet dafür eine gute Grundlage, da man durch die Variation von Geschwindigkeit, Temperatur, Abstand zwischen Substrat und Rakel und Menge der Lösung bzw. Suspension die Dicke und Homogenität der Vorläuferschicht gezielt beeinflussen kann.

Vor dem Aufbringen der Metallsalz-Lösung wurde das mit Molybdän beschichtete Glassubstrat (Maße: 76x26 mm²) für 300 s in einem Argon-Plasma gereinigt. Dadurch wurden eventuell an der Oberfläche vorhandene Adsorbate entfernt und so die Benetzung verbessert. Anschließend wurde das Substrat in einer Flowbox auf einer Glasplatte platziert (Abbildung 3.4a)). Nach Aufbringen von 50 µl Lösung wurde das Rakel mit konstanter Geschwindigkeit über das Substrat geschoben, wie es in Teilabbildung b) schematisch dargestellt ist. Die Dicke und Homogenität der Vorläuferschicht konnte dabei über die Parameter Rakelabstand, Rakelgeschwindigkeit, Menge der verwendeten Lösung und Temperatur der Glasplatte gesteuert werden.

Zum Verdampfen des Lösemittels wurde das Substrat anschließend unter Stickstoff-Atmosphäre bei 300 °C für 1 min auf eine Heizplatte gelegt. Diese Abfolge aus Beschichten und Trocknen wurde mehrere Male wiederholt, um die gewünschte Schichtdicke einzustellen, wobei das Substrat nach jedem Beschichtungsvorgang um 180° gedreht wurde, um eine homogene Schicht zu gewährleisten. Dies wurde durch eine detaillierte Rastermessung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) überprüft, deren Ergebnisse in Abbildung 3.5 dargestellt sind. In Abbildung 3.5a) ist die Verteilung der insgesamt 55 Messpunkte über das Substrat veranschaulicht. Teilabbildung b) zeigt das Ergebnis bei Verdünnung der Metallsalzlösung in DMSO durch 1,25 Teile Acetonitril. Die Schichtdicke (hier wird stellvertretend die Cu-K-Intensität betrachtet) weist auf der gesamten Probenfläche eine relative Abweichung von 10,1 % auf. Eine Vorläuferschicht, die ohne vorherige Verdünnung mit Acetonitril gerakelt wurde (Teilabbildung c)), weist hingegen mit einer relativen Abweichung von 26,8 % eine deutlich geringere Homogenität auf. In beiden Fällen nimmt die Schichtdicke zu den Rändern hin etwas ab, weshalb für die Selenisierungen im Rohofen nur der mittlere Bereich der Proben verwendet wurde.

Neben dem bloßen Verdampfen des Lösemittels laufen während des Heizens bei 300 °C in Stickstoff-Atmosphäre aber noch andere, wichtige Reaktionen ab. Dies wird deutlich bei Betrachtung

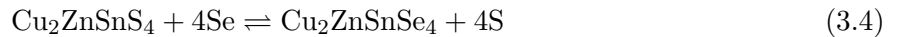
des Raman-Spektrums einer geheizten Vorläuferschicht, welches in Abbildung 3.6a) dargestellt ist. Die Halbwertsbreite der Mode ist zwar sehr groß, was auf sehr kleine Kristallite schließen lässt, jedoch stimmt ihre Position von 338 cm^{-1} genau mit der A-Mode von CZTS überein [101]. Daraus kann abgeleitet werden, dass schon bei einer Temperatur von 300 °C aus den Metallsalzen und Thioharnstoff die sulfidische Kesterit-Phase ausgebildet wird. Der Reaktionsmechanismus dafür konnte nicht exakt bestimmt werden. In der Literatur wurde für eine ähnliche Lösung - lediglich CuCl_2 und Wasser wurden anstelle von $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und DMSO verwendet - die in Gleichung 3.3 dargestellte Reaktion beschrieben [102]:



Es könnten auch noch binäre Metallsulfide vorliegen, die bei geringer Konzentration im Raman-Spektrum nicht sichtbar wären. In Abbildung 3.6b) ist schließlich die Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer Vorläuferschicht dargestellt. Sie besteht aus einer homogenen Schicht mit kleinen Kristalliten.

3.1.3 Hochtemperaturrekristallisation der Vorläuferschichten

Der wichtigste Schritt bei der Herstellung von qualitativ hochwertigen CZTSe-Absorbern ist die Hochtemperaturrekristallisation der Vorläuferschichten. Dabei findet in erster Linie eine Austauschreaktion von Schwefel gegen Selen statt, wie sie in Gleichung 3.4 beschrieben ist.



Eventuell vorhandene binäre Metallsulfide können währenddessen auch noch zu CZTSSe reagieren. Mögliche Selen-Quellen dafür sind elementares Selen, Zinn(IV)-Selenid (SnSe_2) und Selenwasserstoff (H_2Se). Letzterer wurde wegen seiner Giftigkeit in dieser Arbeit nicht verwendet. Die Einheitszelle

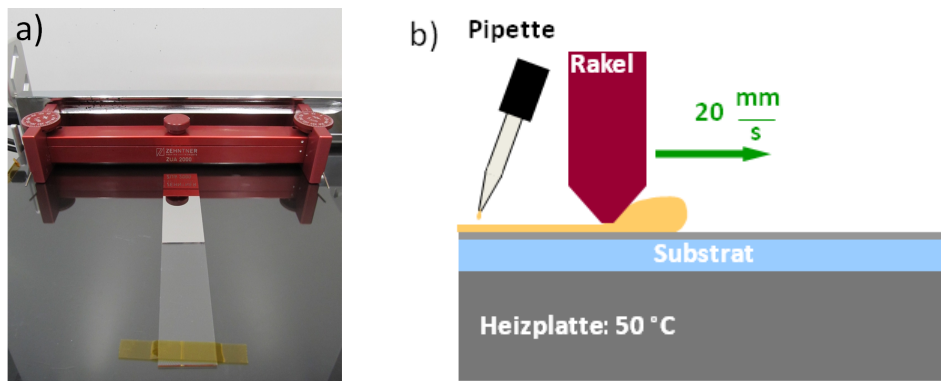


Abbildung 3.4: a) Filmziehgerät und ein davor liegendes, mit Molybdän beschichtetes Glassubstrat, das durch ein weiteres Glassubstrat fixiert wird. b) Schematische Darstellung des Beschichtungsvorgangs. Die Lösung wird am vorderen Ende des Substrates aufgetragen, anschließend wird das Rakel mit definierter Geschwindigkeit und definiertem Abstand über das Substrat geschoben. Die Substrattemperatur kann dabei über eine heizbare Glasplatte reguliert werden. Teilabbildung b) nach [11].

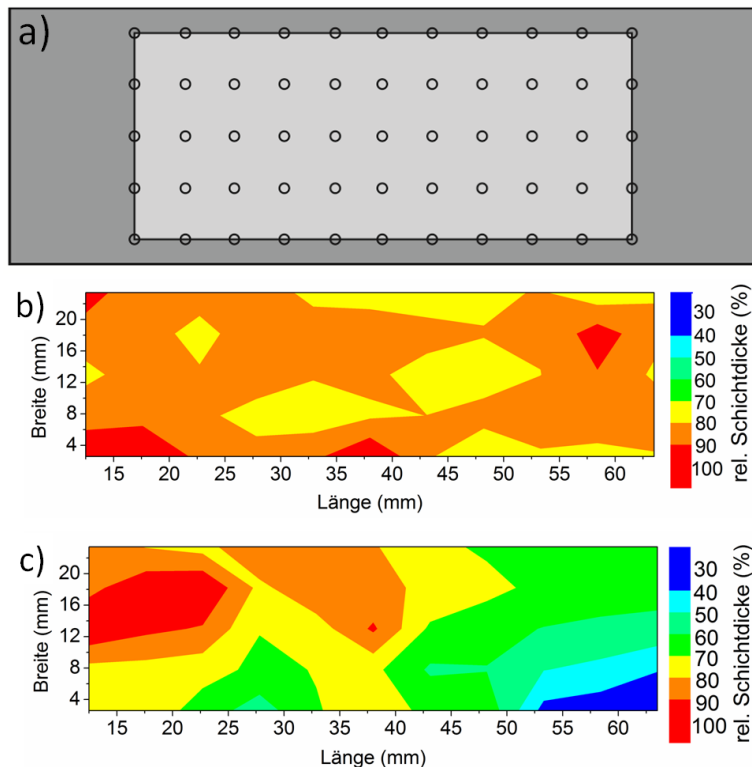


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung einer Rastermessung mittels RFA (a) und Intensitätsverteilungen von RFA-Messungen einer Vorläuferschicht mit einer mit Acetonitril verdünnten (b) und einer unverdünnten DMSO-Lösung (c). Es wurden insgesamt 55 Messpunkte gleichmäßig auf der Probe verteilt, woraus sich zu den Rändern jeweils ein Abstand von ca. 12,5 mm bzw. 2,5 mm ergab.

von CZTSe ist mit einem Volumen von 367 \AA^3 [103] gegenüber der Einheitszelle von CZTS (320 \AA^3 [104]) um 15 % größer, weshalb beim Einbau von Selen in das Kristallgitter eine Volumenexpansion stattfindet, die das Entstehen von Hohlräumen im Absorber verhindert. Außerdem werden verbleibende Verunreinigungen, die aus den Anionen der verwendeten Metallsalze entstehen, wie beispielsweise Chlor und Kohlenstoff, größtenteils aus dem Absorber entfernt.

Wie bereits erwähnt, kann die Hochtemperaturrekristallisation mit verschiedenen Chalkogen-Quellen erfolgen. Für die in dieser Arbeit hergestellten Schichten wurden ausschließlich Rekristallisationsprozesse in Gegenwart von elementarem Selen und/oder Zinn(IV)-Selenid durchgeführt. Zur Durchführung der Hochtemperaturrekristallisation standen zwei verschiedene Öfen zur Verfügung, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll.

Zum einen wurde ein Rohrofen verwendet, bei dem die erforderliche Temperatur mittels Widerstandsheizung erreicht wurde. Zur Durchführung eines Rekristallisationsprozesses wurde der Ofen an einer bestimmten Stelle des Edelstahlrohres platziert und dort für eine definierte Zeit im Vakuum vorgeheizt. Anschließend wurde der gewünschte Druck mit Stickstoff eingestellt und die Graphitbox (maximale Probengröße $76 \times 13 \text{ mm}^2$) mit den darin befindlichen Proben samt Chalkogen-Quelle mittels der variablen Durchführung an die zuvor vorgeheizte Stelle verschoben. Der Verlauf von Temperatur und Druck wurde digital aufgezeichnet. Nach Beendigung des Prozesses wurde die Graphitbox an eine kalte Stelle des Edelstahlrohres verschoben und konnte dort abkühlen.

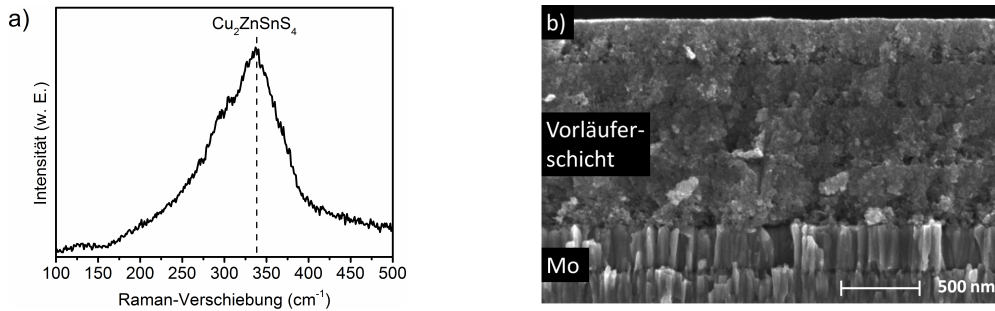


Abbildung 3.6: Mit einer Anregungs-Wellenlänge von 532 nm gemessenes Raman-Spektrum (a)) und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme (b)) einer bei 300 °C geheizten Vorläuferschicht.

Zum anderen wurde ein mit mehreren Halogenlampen geheizter Strahlungs-ofen verwendet. Im Gegensatz zum Rohrofen ist hier keine variable Durchführung vorhanden, weshalb der Ablauf des Rekristallisationsprozesses deutlich verändert ist. Die Proben wurden mitsamt der Chalkogen-Quelle in einer Graphitbox (maximale Probengröße 76 x 52 mm²) vorgelegt und der gewünschte Druck mittels Stickstoff eingestellt. Anschließend wurden die Halogenlampen angeschaltet und somit der Heizprozess gestartet. Im Vergleich zum Rohrofen resultiert dies in einer geringeren Aufheiz- und Abkühlrate (siehe Abbildung 3.7). Die Vorteile des Strahlungs-ofens liegen hingegen in der größeren verfügbaren Fläche und der direkteren Regelbarkeit der Temperatur, wodurch ein flacheres Temperaturplateau erreicht werden konnte als im Rohrofen.

In vielen anderen Arbeiten wurde die Hochtemperaturrekristallisation unter Verwendung eines Stickstoff-Flusses durchgeführt [75, 76, 78, 105]. Der Vorteil dieser Methode ist, dass während der kompletten Prozessdauer ein konstanter Druck aufrechterhalten werden kann. Allerdings werden dabei gasförmige Stoffe, wie beispielsweise SnSe₂ oder Selen, kontinuierlich abtransportiert, woraus ein hoher Zinnverlust folgt und somit die Zersetzung von CZTSe nach Gleichung 3.5 und Gleichung 3.6 begünstigt wird [33].

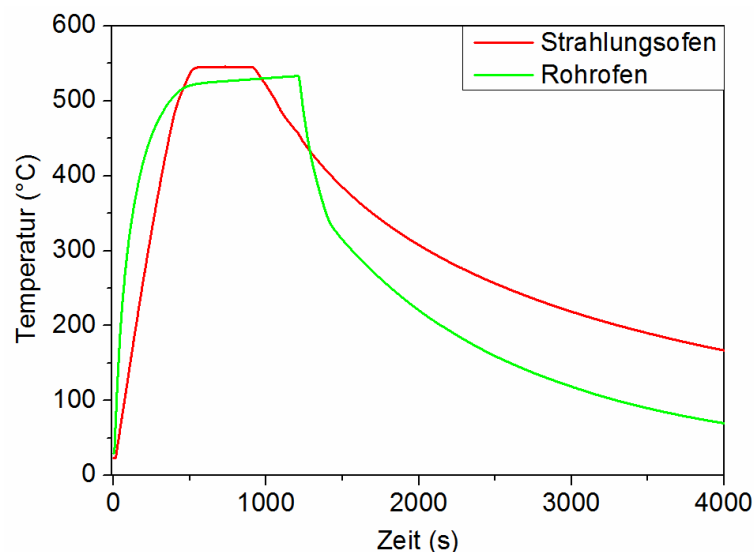
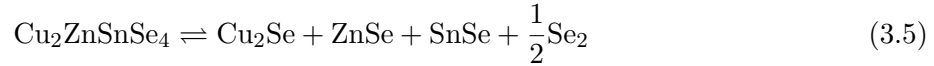


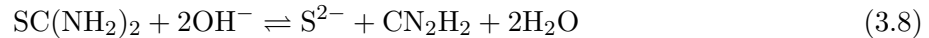
Abbildung 3.7: Vergleich der Temperaturprofile für typische Rekristallisationsprozesse in Rohrofen und Strahlungs-ofen.



Dieselbe Zersetzungsreaktion kann auch für sulfidisches CZTS stattfinden. In Kapitel 6 wird die Zersetzung der Kesterit-Phase und mögliche Maßnahmen dies zu verhindern genauer diskutiert. Generell wirkt sich die Verwendung einer Graphitbox und die Durchführung der Rekristallisation in einem abgeschlossenen Volumen positiv aus, denn sie verhindert, dass gasförmige Reaktionsprodukte kontinuierlich abtransportiert werden.

3.1.4 Aufbringung der Pufferschicht mittels chemischer Badabscheidung

Im Anschluss an die Herstellung des Kesterit-Absorbers wurde eine aus CdS bestehende Pufferschicht mittels chemischer Badabscheidung aufgebracht. Dazu wurden die Absorber für etwa 8 min bei 60 °C in eine wässrige Lösung von Cadmiumsulfat, Ammoniak und Thioharnstoff gegeben. Die dabei ablaufenden Reaktionen können durch folgendes Reaktionsschema beschrieben werden [106, 107]:



Wenn die gewünschte Schichtdicke von etwa 50 nm erreicht ist, wird die Probe aus der Lösung genommen, mit deionisiertem Wasser abgespült und getrocknet. Diese Vorgehensweise wurde von der Herstellung von Solarzellen mit CIGS-Absorber übernommen und ist daher nicht für die Verwendung mit CZTSSe-Absorbern optimiert.

3.1.5 Kathodenzerstäubung

Vor der Aufbringung der Vorläuferschichten mittels Filmziehverfahren wird mittels Kathodenzerstäubung (oftmals auch als Sputtern bezeichnet) der aus Molybdän bestehende Rückkontakt auf ein 1 mm dickes, zuvor gereinigtes Kalk-Natron-Substrat von *Menzel* abgeschieden. Dabei wird in zwei aufeinanderfolgenden, gegenläufigen Prozessen im Gleichspannungs-Modus eine insgesamt etwa 550 nm dicke Mo-Schicht aufgebracht. Das Aufbringen erfolgt in einer Durchlaufanlage der Firma *Alcatel* mit Argon als Sputtergas. Für die in Kapitel 7 beschriebenen Modifikationen des Rückkontakts wurde zusätzlich eine etwa 20 nm dicke Titanitrid-Schicht auf dem Mo-Rückkontakt aufgebracht. Diese wurde im Gleichspannungs-Modus abgeschieden.

Im Anschluss an die Aufbringung der CdS-Pufferschicht auf die fertigen Absorber wurden die Proben mit einer etwa 40 nm dicken intrinsischen Zinkoxid-Schicht (i-ZnO) und einer 400 nm dicken, mit 2 at.% Aluminium dotierten Zinkoxid-Schicht (ZnO:Al) beschichtet. Beide Schichten werden

in einer Durchlaufanlage der Firma *Oerlikon Leybold Vacuum GmbH* abgeschieden. Dabei wird die i-ZnO-Schicht im Hochfrequenz-Modus und die ZnO:Al-Schicht im Gleichspannungs-Modus aufgebracht. Als Sputtergas wird ein Argon/Sauerstoff-Gemisch mit 3 vol.% O₂ für i-ZnO und 1 vol.% O₂ für ZnO:Al verwendet. Die Kombination dieser beiden Schichten erfüllt die Funktion des transparenten Frontkontakts der Solarzelle.

Im Anschluss daran werden die Proben durch mechanisches Strukturieren in quadratische Solarzellen mit einer Fläche von 0,25 cm² geteilt.

3.2 Analytische Methoden

Um die Qualität der hergestellten Absorberschichten und der daraus resultierenden Solarzellen zu bewerten, ist eine Vielzahl verschiedener Analysemethoden notwendig. Eine Gruppe davon bilden die strukturellen Methoden (Unterabschnitte 3.2.1, 3.2.2 und 3.2.4), die benötigt werden, um Aussagen über die vorliegende Kristallstruktur und Morphologie des Absorbers zu treffen. Eine weitere Gruppe stellen die kompositionellen Methoden dar (Unterabschnitte 3.2.3, 3.2.4, 3.2.5 und 3.2.6), die verwendet werden, um die chemische Zusammensetzung des Absorbers zu beurteilen - sowohl integral in der kompletten Schicht als auch im Tiefenprofil. Außerdem wurden elektrische Charakterisierungstechniken (Unterabschnitte 3.2.7, 3.2.8 und 3.2.9) benötigt, um die Solarzellenparameter der hergestellten Solarzellen und zusätzlich deren Quanteneffizienz und tiefenabhängige Sammlungseffizienz zu bestimmen. Schließlich werden in den Unterabschnitten 3.2.10 bis 3.2.14 die von externen Kooperationspartnern durchgeführten Charakterisierungsmethoden kurz beschrieben.

3.2.1 Konfokale Raman-Mikroskopie

Die konfokale Raman-Mikroskopie dient zur Untersuchung von Materialeigenschaften wie etwa der Kristallinität der präparierten Absorberschichten. Dazu wird die Probe mit einem monochromatischen Laser bestrahlt. Die Photonen werden an der Probe gestreut, wobei zwischen elastischer (Rayleigh-Streuung) und inelastischer (Stokes- bzw. Anti-Stokes-Streuung) unterschieden wird. Für inelastisch gestreute Photonen erfolgt bei der Streuung ein Energieaustausch mit der Probe, wobei die Energie der Photonen in Schwingungs- bzw. Rotationsenergie des Kristallgitters (Phononen) umgewandelt wird. Bei der Stokes-Streuung gibt das Photon bei der Kollision einen Teil seiner Energie an das Kristallgitter ab und erscheint als Streulicht mit geringerer Energie. Bei der Anti-Stokes-Streuung hingegen nimmt es Energie vom Kristallgitter der Probe auf, was nur möglich ist, wenn sich dieses in einem angeregten Zustand befindet [108]. Der Anteil an elastisch gestreuter Strahlung wird als Rayleigh-Streuung bezeichnet. Für die Raman-Spektroskopie sind lediglich die inelastisch gestreuten Photonen interessant, da die Veränderung der Photonenenergie von der jeweils vorliegenden Kristallstruktur abhängt und so Rückschlüsse auf das zu untersuchende Material ermöglicht.

Das verwendete Raman-Mikroskop wurde mit einem grünen 532 nm Laser betrieben. Diese Anregungswellenlänge ermöglicht eine starke Anregung der Kesterit-Moden. Für die genauere Detektion einzelner Sekundärphasen wie beispielsweise ZnSe oder ZnS sind jedoch Laser anderer Wellenlänge besser geeignet, wobei man sich eine Resonanz der Anregungswellenlänge mit einem elektronischen Übergang im Festkörper, im Allgemeinen der Bandlücke, zu Nutze macht. Dadurch kann man eine Verstärkung der Intensität um mehrere Größenordnungen erreichen, wodurch auch minimale Anteile der jeweiligen Sekundärphase detektierbar sind [109]. Für ZnS (Bandlücke 3,6 eV

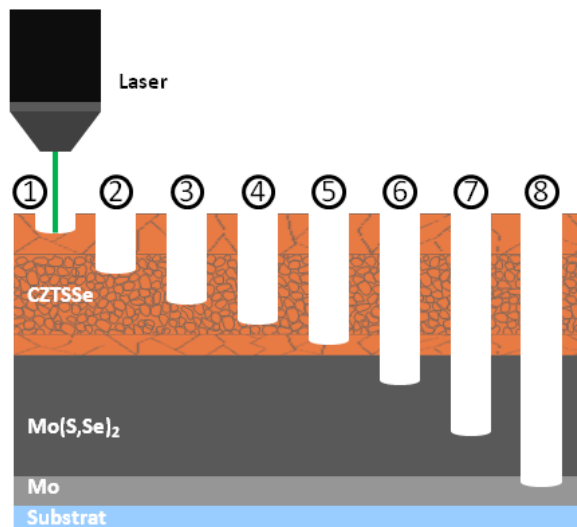


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der Aufnahme eines Raman-Tiefenprofils. Abbildung in Teilen nach [11].

[110]) wird ein 325 nm Laser verwendet, für ZnSe (Bandlücke 2,7 eV [110]) ein 457,9 nm Laser [111, 112]. Die Messungen mit resonanter Anregung wurden am *Institut de Recerca en Energia de Catalunya* (Katalonisches Forschungsinstitut für Energie, IREC) in Barcelona mit einem LabRam HR800-UV Spektrometer durchgeführt. Alle Messungen wurden mit einem Objektiv mit 100-facher Vergrößerung durchgeführt. Die Größe der gemessenen Fläche ergibt sich durch das Rayleigh-Kriterium in Formel 3.10:

$$d = \frac{1,22 \cdot \lambda}{A_N} \quad (3.10)$$

Dabei ist d der Durchmesser des Lichtflecks, λ die Wellenlänge des Lasers und A_N die numerische Apertur des Objektivs. Mit 532 nm und einer A_N von 0,9 ergibt sich folglich ein Lichtfleck mit einem Durchmesser von etwa 0,7 μm .

Da die Informationstiefe mit dem vorhandenen 532 nm Laser mit etwa 100 nm [113] deutlich geringer ist als die Schichtdicke der hergestellten Absorber, wurde in Kombination mit der in Abschnitt 3.2.6 beschriebenen Glimmentladungsspektroskopie ein Raman-Tiefenprofil aufgenommen. Dabei wird zunächst ein komplettes Tiefenprofil der chemischen Zusammensetzung des Absorbers aufgenommen. Anschließend werden durch Zerstäubung im Argon-Plasma mehrere Krater bis zur gewünschten Tiefe in die Probe getrieben (schematische Darstellung in Abbildung 3.8). Sie haben einen Durchmesser von etwa 4 mm, weshalb es problemlos möglich ist, mit dem deutlich kleineren Lichtfleck des Raman-Mikroskops in ihnen Spektren aufzunehmen. Um die nicht ganz flachen Randbereiche zu vermeiden, wurde der Lichtfleck so justiert, dass er sich genau in der Mitte des Kraters befindet. In der schematischen Darstellung befinden sich die Messpunkte 1-5 in der CZTSSe-Absorberschicht, 6 und 7 in der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht und 8 schließlich im Raman-inaktiven Mo. Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Raman-Spektren wurden mit einem Raman-Mikroskop CRM 200 der Firma *WITec* aufgenommen.

3.2.2 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction, XRD) wird die Beugung von monochromatischer Röntgenstrahlung an Kristallstrukturen untersucht. Beugung tritt auf, wenn die Abstände im Kristallgitter und die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der gleichen Größenordnung liegen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde Cu K α Strahlung mit einer Wellenlänge von 154 pm verwendet. Dies ist in der selben Größenordnung wie der Abstand der Atome im Kristall [114], deshalb wirken diese auf die Röntgenstrahlen wie ein dreidimensionales Beugungsgitter.

Um die Struktur eines Kristalls aufzuklären, müssen die Interferenzbedingung betrachtet werden. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn der Abstand zwischen den Gitterebenen im Kristall einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der Röntgenstrahlung entspricht. Diese Bedingung wird durch die Bragg-Gleichung beschrieben [115]:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\Theta) \quad (3.11)$$

Dabei ist n eine ganze Zahl, λ die Anregungswellenlänge, d der Abstand zwischen zwei Gitterebenen im Kristall und Θ der Winkel zwischen anregender Strahlung und der obersten Gitterebene. Wenn Wellenlänge und Einfallswinkel bekannt sind, kann der Abstand zwischen den Netzebenen bestimmt werden. Dabei sind die Kristallflächen durch die Miller-Indizes (hkl) definiert, welche die Lage einer Schar paralleler Netzebenen im reziproken Gitter beschreiben. Die beobachteten Reflexe im Röntgendiffraktogramm können durch Abgleich mit Referenzdiffraktogrammen aus der JCPDS (joint committee on powder diffraction standards)-Datenbank einzelnen Kristallflächen mit ihren jeweiligen Miller-Indizes zugeordnet werden. Für CZTSSe wurde dabei die Referenz-Nummer # 01-070-8930 (CZTSe) verwendet, für MoS $_y$ Se $_{2-y}$ # 03-065-3481 (MoSe $_2$) und für Mo # 01-089-5156. Wenn andere Referenzdiffraktogramme zur Identifikation benutzt werden, sind diese explizit im Text angegeben.

Allerdings sind nur in einem Pulverdiffraktogramm alle nach Gleichung 3.11 vorhergesagten Reflexe zu sehen, weil dort eine zufällige Orientierung der Körner vorhanden ist; bei einer etwaigen Vorzugsorientierung, wie sie in dünnen Schichten häufig vorkommt, sind die Intensitäten der Reflexe unterschiedlich stark ausgeprägt.

Neben der vorliegenden Kristallstruktur kann mithilfe der Röntgendiffraktometrie auch die Korngröße D der zu untersuchenden Kristallite abgeschätzt werden. Dazu wird die Halbwertsbreite der Röntgenbeugungslinien betrachtet. Neben den apparativen Parametern wie Spaltbreite und Wellenlängen-Unschärfe der Röntgenquelle hängt sie von der Größe der untersuchten Kristallite ab. Diese Abhängigkeit wird durch die in 3.12 dargestellte Scherrer-Formel beschrieben [116]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM(2\Theta) \cdot \cos(\Theta)} \quad (3.12)$$

Dabei ist K der dimensionslose Scherrer-Formfaktor, dessen Wert vom jeweiligen Kristallgitter abhängt, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, $FWHM(2\Theta)$ die Halbwertsbreite der Röntgenreflexe und Θ der Winkel zwischen einfallender Strahlung und Gitterebene.

Die in dieser Arbeit verwendeten Diffraktogramme wurden mit einem Empyrean der Firma *Panalytical* aufgenommen, teilweise in Bragg-Brentano-Geometrie und teilweise mit streifendem Einfall, um mehr Signal aus der im Vergleich zur Eindringtiefe sehr dünnen Absorberschicht zu

bekommen. Durch die Veränderung des Beugungswinkels des 112-Reflexes von CZTSSe kann auch das $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis im Absorber abgeschätzt werden [105]. Dies ist insbesondere deshalb wichtig, da der Schwefel-Gehalt weder mit Röntgenfluoreszenzmessungen (zu kleine Masse und Überlagerung mit Molybdän) noch mit Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX; hier können die Signale von Schwefel und Molybdän ebenfalls nicht getrennt werden) zuverlässig detektiert werden konnte und wird in Abschnitt 4.2 genauer beschrieben.

Zusätzlich wurden noch in-situ-XRD-Messungen während der Hochtemperaturrekristallisation durchgeführt, wozu ein anderer Messaufbau von *Seifert Analytical X-Ray* verwendet wurde. Details und Ergebnisse sind in den Abschnitten 4.3 und 6.2 beschrieben.

3.2.3 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) stellt eine einfach handhabbare Methode dar, um die chemische Zusammensetzung einer Probe zu bestimmen. Es ist keine vorherige Präparation der Probe erforderlich, die Messung ist schnell (in dieser Arbeit wurde eine Integrationszeit von 6 min pro Messpunkt verwendet) und im Gegensatz zur Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie oder Glimmentladungs-Spektroskopie zerstörungsfrei. Da für die Quantifizierung keine Referenzschichten von CZTSSe mit bekannter Zusammensetzung zur Verfügung standen, wurden dafür die vom Autor selbst hergestellten Vorläuferschichten verwendet. Eine absolute Angabe der chemischen Zusammensetzung war so nicht möglich, es konnten jedoch die Verhältnisse der Metalle Cu, Zn und Sn zueinander betrachtet werden. In dieser Arbeit werden dafür die Verhältnisse $\frac{Sn}{Cu}$ und $\frac{Zn}{Cu}$ verwendet. Für Details zur Quantifizierung mittels RFA sei auf die Masterarbeit von M. Löw [10] verwiesen. Für die durchgeführten Messungen wurde das Gerät Eagle XXL der Firma *EDAX* mit einer 50 keV Rhodium-Röntgenröhre und einem Si(Li)-Detektor verwendet.

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden in dem zu untersuchenden Material mithilfe von ionisierender Röntgenstrahlung kernnahe Elektronen aus dem Material entfernt, wie es in Abbildung 3.9 schematisch dargestellt ist. Die dabei entstehende Lücke wird anschließend von einem

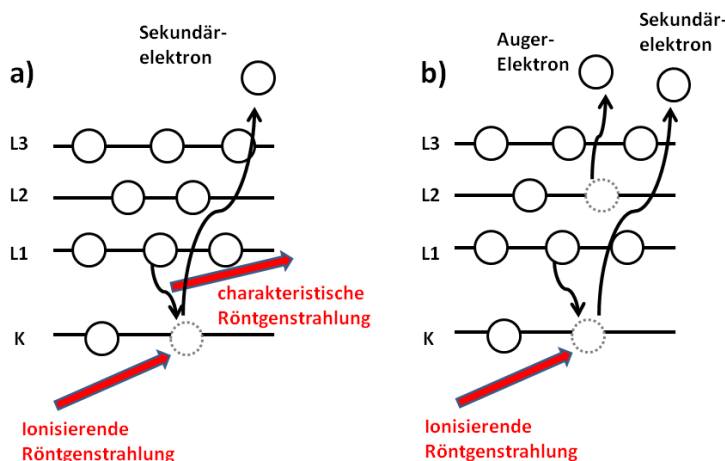


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der konkurrierenden Prozesse (a) Röntgenfluoreszenz und (b) Emission eines Auger-Elektrons.

Elektron aus einem höherenergetischen Zustand besetzt [117]. Die überschüssige Energie kann dann auf zwei verschiedene Arten abgegeben werden: Als Röntgenfluoreszenz (Teilabbildung a)) oder durch Emission eines Auger-Elektrons (Teilabbildung b)) [108]. Die Wahrscheinlichkeit für die beiden Prozesse hängt dabei von der Ordnungszahl des jeweiligen Elements ab. Bei schweren Elementen überwiegt die Röntgenfluoreszenz. Bei leichten Elementen hingegen überwiegt die Emission von Auger-Elektronen, da die Absorption der emittierten niederenergetischen Röntgenstrahlung relativ hoch ist, sodass diese nicht detektiert werden kann. Außerdem wird bei dem hier verwendeten Gerät ein Beryllium-Fenster mit einer Dicke von 5 μm verwendet, das ebenfalls einen Großteil der charakteristischen Röntgenstrahlung leichter Elemente absorbiert.

Dies hat in der Praxis zur Folge, dass die Elemente Natrium, Kohlenstoff und Schwefel nicht quantifiziert werden konnten. Bei letzterem überlagern sich die K-Linien von Schwefel zusätzlich noch mit den L-Linien von Molybdän. Deshalb wurde der Schwefel-Gehalt mittels XRD abgeschätzt, wie es in den Abschnitten 3.2.2 und 4.2 beschrieben ist.

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie und Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Um nanoskalige Objekte abzubilden, reichen durch die Wellenlänge des Lichts begrenzte optische Instrumente meist nicht aus. Deshalb hat sich die Verwendung eines fokussierten Elektronenstrahls als Verfahren zur detaillierten Abbildung von kleinen Objekten etabliert. Bei ihr wird die Probe mit einem Primärelektronenstrahl abgerastert, der verschiedene Arten von Wechselwirkungen mit der abzubildenden Probe eingehen kann. Dabei entstehen folgende Arten von Signalen [118]:

- Rückgestreute Primärelektronen
- Sekundärelektronen
- Auger-Elektronen
- Röntgenfluoreszenz

Die erzeugten Sekundärelektronen stellen dabei die beste Quelle dar, um topographische Informationen über die zu untersuchende Oberfläche zu erhalten. Wegen ihrer geringen Energie von wenigen Elektronenvolt können sie nur aus einer Tiefe von wenigen Nanometern detektiert werden, da Sekundärelektronen aus tieferen Schichten die Oberfläche nicht erreichen. Wenn der Primärelektronenstrahl nun in einem Raster über die Probe bewegt wird, kann deren Topographie sehr genau abgebildet werden, was man sich in der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zunutze macht. Die erzeugten Sekundärelektronen werden an jedem Punkt detektiert und je mehr Sekundärelektronen erzeugt werden, desto heller ist das zugehörige Pixel im resultierenden Bild. In dieser Arbeit wurden die Messungen mit dem XL30 SFEG Sirion der Firma *FEI* mit einer Beschleunigungsspannung von 5 keV verwendet.

Um die chemische Zusammensetzung bestimmen zu können, wird die charakteristische Röntgenstrahlung detektiert. Sie entsteht, wenn ein kernnahes Elektron durch Wechselwirkung mit dem Primärelektronenstrahl emittiert wird; die Leerstelle wird dann durch ein energetisch höher liegendes Elektron besetzt, wobei Energie frei wird. Diese überschüssige Energie kann auf zwei Arten abgegeben werden: Entweder durch Emission eines Auger-Elektrons oder durch Röntgenstrahlung.

Wenn diese charakteristische Röntgenstrahlung detektiert wird spricht man von Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (engl. energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Die Energie der detektierten Röntgenstrahlung entspricht dabei der Energiedifferenz zwischen zwei energetischen Zuständen im Atom, woraus wie bei der RFA Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung gezogen werden können. Dabei kann es allerdings zu Überlagerungen kommen, Molybdän und Schwefel konnten mit dem verwendeten Gerät beispielsweise nicht zuverlässig unterschieden werden. Außerdem wird nur Information aus einem begrenzten Anregungsvolumen erhalten, das von der Art des untersuchten Materials und insbesondere von der Energie des Primärelektronenstrahls abhängt. Da dies bei dünnen Schichten zu Problemen führen kann, wurde die chemische Zusammensetzung der Absorber standardmäßig mittels RFA gemessen. Der Vorteil von EDX liegt allerdings in der deutlich höheren Auflösung, weshalb es in dieser Arbeit für Rastermessungen an der Bruchkante zum Einsatz kam. Hierfür wurde eine Beschleunigungsspannung von 7 keV verwendet, um das Anregungsvolumen möglichst klein zu halten.

3.2.5 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie

Um Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung der Absorberschichten zu erhalten, wurden die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) verwendet. Dazu wurde ein Gerät der Firma *Leybold* verwendet. Die zu untersuchende Probe wird mit hochenergetischen Primärionen (Ar^+ mit einer typischen Energie von 5 keV und Fokussierung des Ionenstrahls auf eine Fläche von $2 \times 3 \text{ mm}^2$) beschossen und dadurch zerstäubt, wie es schematisch in Abbildung 3.10 dargestellt ist. Dabei werden Ionen, Elektronen und auch ungeladene Teilchen emittiert. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden lediglich die Neutralteilchen, die mehr als 90 % der gesamten Sekundärteilchen ausmachen, betrachtet. Diese wurden ionisiert und schließlich mit einem Quadrupol-Massenfilter nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt und detektiert. Die Quantifizierung erfolgte anschließend durch einen Abgleich der integrierten Intensitäten der Elemente mit zuvor an der gleichen Stelle durchgeführten Messungen mittels RFA.

3.2.6 Glimmentladungsspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit, um Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung zu messen, ist die Glimmentladungsspektroskopie (engl. glow discharge optical emission spectroscopy, GDOES). Der größte Vorteil ist dabei der im Vergleich zur SNMS deutlich geringere Zeitaufwand, da kein Hochvakuum notwendig und auch die Abtragung der zu untersuchenden Probe deutlich schneller ist. Letztere erfolgt hier mit einem Argon-Plasma. Die zu untersuchende Probe fungiert als Kathode und wird mittels Kathodenzerstäubung schichtweise abgetragen. Die dadurch freigesetzten Teilchen werden im Plasma durch Stoßprozesse angeregt und emittieren bei der Relaxation Photonen im Infraroten bis Ultravioletten Bereich. Deren Wellenlänge ist für die jeweiligen Elemente charakteristisch und wird in einem Spektrometer detektiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden mit dem GD-Profilier 2 von *Horiba Scientific* durchgeführt. Für mehr Details zur Messmethode sei auf weiterführende Literatur [119] und insbesondere auf eine an unserem Institut durchgeführte Masterarbeit [11] verwiesen, in der diese ausführlich thematisiert wird.

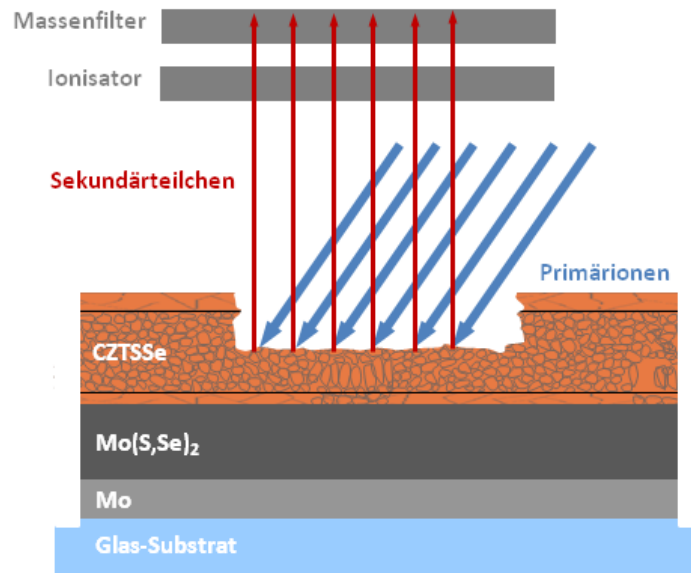


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Aufnahme eines Tiefenprofils der chemischen Zusammensetzung mittels SNMS. Abbildung nach [11].

3.2.7 Strom-Spannungs-Kennlinien

Eine Vielzahl an elektrischen Parametern ist über die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle zugänglich. Dazu wird die Solarzelle bei 25 °C von einem Sonnensimulator der Firma *Oriel* mit dem Spektrum AM 1.5G bestrahlt. Dieses Spektrum entspricht der auf der Erde im Zenitwinkel von 48,2° einfallendem Sonnenstrahlung und hat eine Strahlungsleistung von $1000 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$. Um das Sonnenspektrum möglichst genau zu simulieren wurde eine Kombination aus zwei Lampen verwendet: einer Wolfram-Halogenlampe und einer Xenon-Gasentladungslampe. Während der Bestrahlung wird zwischen ZAO-Frontkontakt und Mo-Rückkontakt eine variable Gleichspannung angelegt und der daraus resultierende Strom gemessen.

Eine typische Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Aus der Kennlinie können die Parameter Leerlaufspannung (U_{OC} , am Schnittpunkt mit der x-Achse) und Kurzschlussstromdichte (J_{SC} , Schnittpunkt mit der y-Achse) direkt bestimmt werden. Der Füllfaktor (FF) ist ein Maß für die Qualität einer Solarzelle. Er ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen der Leistung am Punkt der höchsten Leistung (engl. maximum power point, MPP) und dem Produkt aus J_{SC} und U_{OC} , was in Abbildung 3.11 grafisch und in Gleichung 3.13 als Formel dargestellt ist.

$$\text{FF} = \frac{J_{\text{MPP}} \cdot U_{\text{MPP}}}{J_{\text{SC}} \cdot U_{\text{OC}}} \quad (3.13)$$

Der elektrische Wirkungsgrad η einer Solarzelle ergibt sich aus dem Verhältnis der erzeugten elektrischen Leistung am MPP P_{MPP} und der eingestrahlt optischen Leistung P_{optisch} und wird nach Formel 3.14 berechnet.

$$\eta = \frac{P_{\text{MPP}}}{P_{\text{optisch}}} = \frac{U_{\text{OC}} \cdot J_{\text{SC}} \cdot \text{FF}}{P_{\text{optisch}}} \quad (3.14)$$

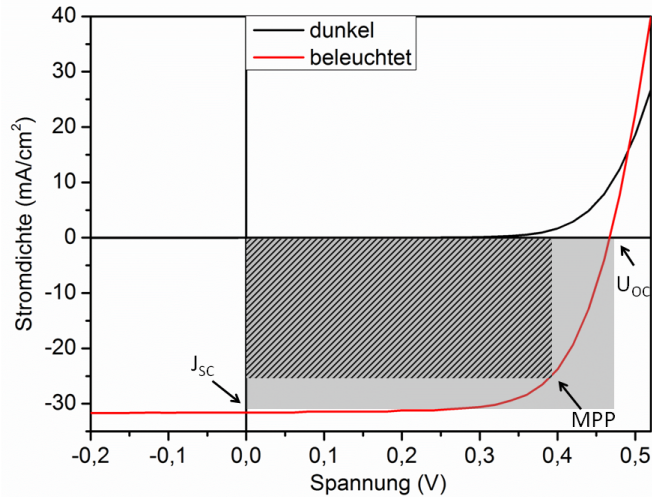


Abbildung 3.11: Strom-Spannungs-Kennlinie eines CZTSSe-Absorbers mit Verdeutlichung der Solarzellenparameter U_{OC} , J_{SC} , FF und MPP.

Schließlich können auch der Serienwiderstand R_S und der Parallelwiderstand R_P abgeschätzt werden, indem die gemessene Kennlinie der Solarzelle unter Zuhilfenahme einer Software wie beispielsweise Mathematica mit dem Modell einer realen Diode abgeglichen wird [120].

3.2.8 Messung der externen Quanteneffizienz

In einer idealen Solarzelle würden alle Photonen mit einer Energie oberhalb der Bandlücke absorbiert und damit ein Elektron-Loch-Paar erzeugt werden. In einer realen Solarzelle hingegen finden verschiedene Verlustmechanismen statt, die bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben sind und bewirken, dass nicht jedes Photon auch zum Kurzschlussstrom beiträgt. Genauere Informationen über das tatsächliche Sammlungsverhalten der Ladungsträger können durch die Messung der externen Quanteneffizienz (EQE) erhalten werden. Sie hängt von der Wellenlänge des einfallenden Lichts ab und gibt das Verhältnis von erzeugten Elektron-Loch-Paaren N_{eh} zu einfallenden Photonen N_p an:

$$EQE(\lambda) = \frac{N_{eh}}{N_p(\lambda)} \quad (3.15)$$

Bei gewichteter Integration der EQE über den gesamten Wellenlängen-Bereich des eingestrahlteten Spektrums ergibt sich dann die Kurzschlussstromdichte J_{SC} . Die Messung der EQE kann damit auch verwendet werden, um den aus der Strom-Spannungs-Kennlinie erhaltenen Wert für J_{SC} zu kontrollieren, da die EQE unabhängig von der Fläche ist und somit die reale Materialstromdichte bestimmt werden kann. Dadurch können Unsicherheiten in Bezug auf die Fläche der Solarzelle, die sich durch mechanische Strukturierung und Abschattung durch Grid und/oder die verwendeten Messspitzen ergeben, umgangen werden.

Eine weitere Anwendung der EQE-Messung ist die Abschätzung der minimalen Bandlücke des Absorbers. Für einen Absorber mit direkter Bandlücke kann der Absorptionskoeffizient ausgedrückt werden durch [121]:

$$\alpha(h\nu) \cdot h\nu \sim \sqrt{h\nu - E_g} \quad (3.16)$$

Dabei ist $\alpha(h\nu)$ der Absorptionskoeffizient, $h\nu$ die Energie der absorbierten Photonen, und E_g die Bandlücke des Absorbers. In der Nähe der Bandkante kann der Absorptionskoeffizient durch die EQE ersetzt werden. Es ergibt sich also folgende einfache Proportionalitätsbeziehung:

$$EQE(h\nu) \cdot h\nu \sim \sqrt{h\nu - E_g} \implies EQE(h\nu)^2 \cdot (h\nu)^2 \sim h\nu - E_g \quad (3.17)$$

Aus der Auftragung von $EQE(h\nu)^2 \cdot (h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie $h\nu$ lässt sich folglich durch Extrapolation des X-Achsenabschnittes die Bandlücke des Absorbers abschätzen. In der Literatur werden auch andere Methoden zur Bestimmung der Bandlücke diskutiert [122, 123]. Die Abschätzung aus der EQE hat sich allerdings als zuverlässig herausgestellt und wird deshalb sowohl in dieser Arbeit als auch zur Charakterisierung der meisten anderen Dünnschicht-Solarzellen verwendet.

3.2.9 Elektronenstrahl-induzierte Strom-Messung

Elektronenstrahl-induzierte Strom-Messungen (engl. electron-beam induced current, EBIC) wurden mit einem DISS5-EBIC System der Firma *point electric* mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV durchgeführt. Dazu wurden die Solarzellen mechanisch gebrochen und an Front- und Rückkontakt elektrisch kontaktiert.

Bei der Messung wird der Elektronenstrahl über die Bruchkante der Solarzelle gerastert. Dabei werden Elektron-Loch-Paare erzeugt, die, wenn sie gesammelt werden, schließlich als resultierender Strom detektiert werden. Es kann somit die örtlich aufgelöste Sammlung der Ladungsträger visualisiert werden. Dazu wird in der Regel die EBIC-Rastermessung mit der REM-Aufnahme derselben Stelle überlagert. Die Gebiete mit hoher Ladungsträgersammlung werden rot markiert, Gebiete, in denen keine Ladungsträger gesammelt werden sind hingegen nicht gefärbt.

3.2.10 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) liefert Informationen über die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche. Sie beruht darauf, dass Elektronen durch Röntgenstrahlung, deren Energie höher ist als die Bindungsenergie des Elektrons, aus dem Atom emittiert werden. Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 3.9 dargestellt. Ihre kinetische Energie E_{kin} ergibt sich vereinfacht nach Formel 3.18 [124]:

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B \quad (3.18)$$

Dabei ist $h\nu$ die Energie der Röntgenstrahlung und E_B die Bindungsenergie des Elektrons. Diese Bindungsenergie liefert zusätzlich Informationen über den Oxidationszustand des jeweiligen Elements, da sich auch Veränderungen in den Valenzelektronen auf die Abstände der kernnahen Energieniveaus auswirken. Die Messungen wurden mit einer Magnesium K_α Röntgenquelle XR 50 und einem PHOIBOS 150MCD Elektronenanalysator von *SPECS* durchgeführt.

3.2.11 Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie

Die Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) funktioniert nach dem gleichen Prinzip wie XPS, lediglich die Energie des anregenden Lichts ist geringer und liegt im ultravioletten Bereich des Spektrums. Damit ist sie zu gering, um kernnahe Elektronen zu emittieren; es werden lediglich Valenzelektronen emittiert. Dadurch kann die elektronische Struktur des Valenzbandes untersucht werden [124]. Die Messungen wurden mit einer Helium UVS 10/35 Photonenquelle und einem PHOIBOS 100MCD Elektronenanalysator von *SPECS* durchgeführt.

3.2.12 Inverse Photoemissionsspektroskopie

Bei der Inversen Photoemissionsspektroskopie (IPES) wird die Absorption von Elektronen durch eine Oberfläche untersucht. Die Wechselwirkung der Elektronen findet dabei mit den unbesetzten Energieniveaus des Leitungsbandes statt, wobei die überschüssige Energie in Form von Photonen abgegeben wird [124]. Für die Messungen wurde eine Elektronenquelle mit BaO-Kathode und Photonenenergiebandpassfilter (KF-Fenster und NaCl-beschichtete Ta-Röhre) mit Elektronenvervielfacher von *PSP Vacuum Technology* verwendet.

3.2.13 Augerelektronenspektroskopie

Bei der Augerelektronenspektroskopie (AES) wird ein möglicher Folgeprozess der durch Röntgenstrahlung angeregten Emission eines Elektrons untersucht. Dabei wird ein ionisiertes, elektronisch angeregtes Atom erzeugt. Die durch Emission erzeugte Leerstelle in einem kernnahen Energieniveau kann durch ein Elektron aus einem höherliegenden Energieniveau besetzt werden. Dadurch wird Energie frei, die auf zwei verschiedene Arten abgegeben werden kann: Entweder durch Röntgenfluoreszenz (Abbildung 3.2.3a), die bei der RFA detektiert wird (siehe Unterabschnitt 3.2.3) oder durch Emission eines Auger-Elektrons (Abbildung 3.9b), wobei ein zweifach ionisiertes Atom entsteht. Voraussetzung dafür ist, dass die Bindungsenergie des Auger-Elektrons geringer ist als die Energie, die beim Besetzen der kernnahen Leerstelle aus einem höheren Energieniveau frei wird. Die Energie des Auger-Elektrons hängt dabei von den Abständen zwischen den Energieniveaus im Atom ab [124]. Für AES wurde derselbe Messaufbau wie für XPS verwendet.

3.2.14 Messung der Elektroreflektanz

Zur Messung von Elektroreflektanz-Spektren (ER) wird eine Rechteckspannung in Sperrichtung an die Solarzelle angelegt und monochromatisches Licht auf die Solarzelle fokussiert. Dabei wird sowohl die diffuse Reflektanz R als auch die Änderung der Reflektanz ΔR in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlenen Lichts gemessen. Nach der Aufzeichnung durch einen Computer ergibt sich das Mess-Signal $\Delta R/R$ durch Quotientenbildung, durch welche Einflüsse wie die variierende Bestrahlungsintensität oder die Detektorsensitivität korrigiert werden. Anschließend werden die gemessenen Spektren mit einem auf der Kramers-Kronig Transformation basierenden Algorithmus in ein Modulus-Spektrum transformiert, aus dem man die Bandlücke des Absorbers bestimmen kann. Nähere Details zur Messmethode sind in [123] beschrieben. Grundlagen zur Modulationsspektroskopie sind in [125] und zum Transformationsalgorithmus in [126] zu finden.

Über die Entstehung des Kesterit-Absorbers

Nachdem in den vorigen Kapiteln einige theoretische und experimentelle Grundlagen erläutert wurden, soll nun die Herstellung des gemischt sulfo-selenidischen Kesterit-Absorbers aus den rein sulfidischen Vorläuferschichten genauer beleuchtet werden. Es handelt sich hierbei um den wohl wichtigsten Schritt zur Herstellung effizienter Solarzellen, da sowohl die chemischen, morphologischen und elektrischen Eigenschaften der Absorberschicht maßgeblich beeinflusst werden. Zunächst wird in Abschnitt 4.1 erklärt, warum nahezu alle in der Literatur zur Herstellung von Solarzellen verwendeten Kesterit-Absorber deutlich von der Stöchiometrie abweichen und eine Cu-arme und Zn-reiche Zusammensetzung besitzen. Anschließend werden in Abschnitt 4.2 die Auswirkungen eines veränderten Schwefel-Gehalts auf Absorber und Solarzellen diskutiert. Um die während der Hochtemperaturrekristallisation stattfindenden Veränderungen genauer zu verstehen, wurde in Abschnitt 4.3 sowohl eine Reihe von Abbruchexperimenten nach verschiedenen langen Heizprozessen als auch in-situ-XRD-Messungen durchgeführt. Schließlich wird in Abschnitt 4.4 eine kurze Zusammenfassung gegeben.

4.1 Abweichung von der Stöchiometrie

Wie schon in Kapitel 2 erläutert, hat das Mineral Kesterit ($\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SnS}_4$) eine feste Zusammensetzung, bei der die Verhältnisse $\frac{S_n}{Cu}$ und $\frac{Zn}{Cu}$ jeweils gleich 0,5 sind (solange man das Eisen vernachlässigt, welches im natürlich vorkommenden Kesterit zwar als Substitution für Zink vorhanden ist, aber für Halbleiter-Anwendungen keine Rolle spielt). Sämtliche auf der Grundlage dieses Absorbermaterials hergestellten Solarzellen, die Wirkungsgrade im Prozent-Bereich aufweisen, weichen allerdings deutlich von diesen Verhältnissen ab; es wird stattdessen ein Cu-armer und Zn-reicher Absorber verwendet [50, 77, 127].

Die Auswirkungen auf die Zellparameter der daraus hergestellten Solarzellen sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Für Absorber nahe der Stöchiometrie konnte keine funktionierende Solarzelle hergestellt werden; alle Zellparameter sind sehr schlecht mit einem Wirkungsgrad, der gerundet bei 0 % liegt. Im Gegensatz dazu zeigen die Solarzellen mit Cu-armer und Zn-reicher Zusammensetzung mit im Mittel 4,9 % einen deutlich höheren Wirkungsgrad. Auch U_{OC} (352 mV), J_{SC} ($28,9 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$) und FF

| | $\frac{\text{Sn}}{\text{Cu}}$ | $\frac{\text{Zn}}{\text{Cu}}$ | η (%) | U_{OC} (mV) | J_{SC} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$) | FF (%) |
|------------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|----------------------|---|----------------|
| stöchiometrisch | 0,53 | 0,52 | $0,0 \pm 0,0$ | 35 ± 16 | $1,6 \pm 0,2$ | $17,9 \pm 9,2$ |
| Cu-arm, Zn-reich | 0,59 | 0,73 | $4,9 \pm 0,9$ | 352 ± 20 | $28,9 \pm 1,8$ | $47,4 \pm 4,5$ |

Tabelle 4.1: Zellparameter und deren Standardabweichungen für Solarzellen mit stöchiometrischem und Cu-armem und Zn-reichem CZTSSe-Absorber.

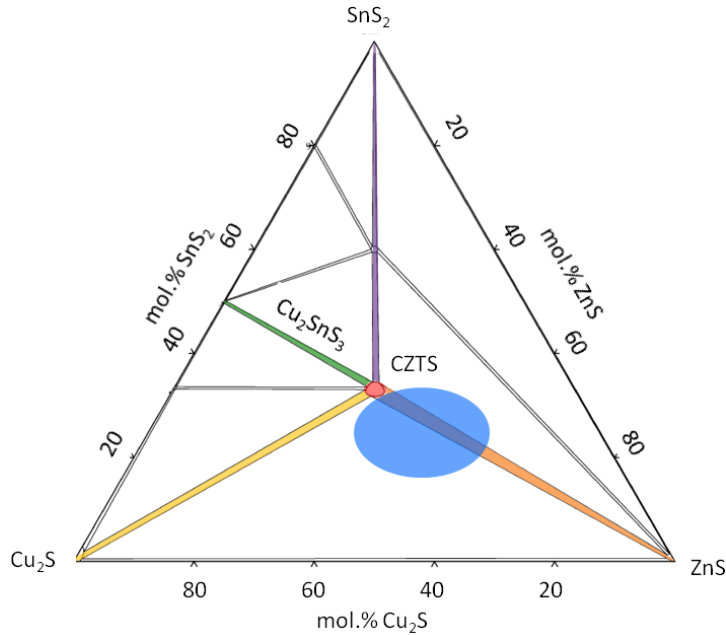
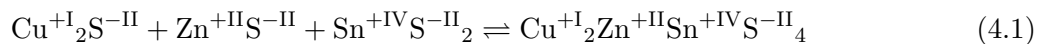


Abbildung 4.1: Zweidimensionales Phasendiagramm des Cu-Zn-Sn-S-Systems (nach [11]). Die höchsten Wirkungsgrade werden im blau markierten Bereich beobachtet.

(47,4 %) sind im Vergleich zu den Solarzellen mit stöchiometrischem Absorber deutlich erhöht.

Um diese drastischen Unterschiede zu verstehen, muss genauer betrachtet werden, welche Auswirkungen die Abweichungen von der Stöchiometrie haben. Für die Phase Kesterit gibt es im zweidimensionalen Phasendiagramm nur einen sehr kleinen Bereich (deutlich kleiner als etwa für Chalkopyrite [24]), in dem sie stabil ist (siehe rote Markierung in Abbildung 4.1). Es gibt allerdings auch Hinweise darauf, dass die Region, in der phasenreines Kesterit existieren kann, etwas größer ist; in [128] wurde etwa durch Röntgenbeugung an Pulver und Einkristallen eine nichtstöchiometrische Phase $\text{Cu}_{1,71}\text{Zn}_{1,18}\text{Sn}_{0,99}\text{S}_4$ nachgewiesen, wobei die strukturelle Flexibilität auch hier im Vergleich zu CIGS als deutlich kleiner beschrieben wird. Das Phasendiagramm ist hier für rein sulfidisches CZTS dargestellt, für CZTSe treten die analogen Sekundärphasen mit Selen auf. Die Achsen sind als Cu_2S , ZnS und SnS_2 definiert, wobei die Metallkationen in der gleichen Oxidationsstufe auftreten wie in CZTS.



Auch kleinste Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung haben unmittelbar die Bildung von Sekundärphasen bzw. Defekten zur Folge. Am wahrscheinlichsten ist hier neben den binären Phasen Cu_2S (gelb), ZnS (orange) und SnS_2 (violett) noch Cu_2SnS_3 (grün). Dabei muss vor allem deren

Auswirkung auf die Zellparameter der Solarzellen betrachtet werden. Hierfür sind besonders Nebenphasen mit kleinerer Bandlücke als der von CZTSSe schädlich, da sie die Leerlaufspannung deutlich reduzieren. Eine Nebenphase mit einer um 100 meV kleineren Bandlücke kann den Wirkungsgrad der Solarzelle bereits um 8 % absolut reduzieren [31]. Nebenphasen mit größerer Bandlücke hingegen können zwar den Serienwiderstand erhöhen [129] und bei hoher Konzentration den Transport der Ladungsträger blockieren [130], sind in der Summe aber weitaus weniger schädlich [22].

Eine Zusammenstellung möglicher Nebenphasen und deren Bandlücke ist in Tabelle 4.2 dargestellt [22]. Hierbei fällt auf, dass es für rein sulfidische Kesterite mehr Nebenphasen mit kleinerer Bandlücke gibt; es können sowohl Cu_2SnS_3 als auch Cu_2S und SnS (bei letzterem entspricht 1,0 eV der indirekten und 1,3 eV der direkten Bandlücke) die Leerlaufspannung beeinträchtigen. Beim rein selenidischen CZTSe hingegen hat lediglich Cu_2SnSe_3 eine kleinere Bandlücke. Dies könnte bedeuten, dass Nebenphasen in selenidischen Kesterit-Absorbern generell weniger schädlich sind als in sulfidischen. Bei Betrachtung der Bandlücken wird deutlich, dass Cu_2SnS_3 bzw. Cu_2SnSe_3 als Nebenphase unbedingt vermieden werden sollte. Dies ist auch der Grund, warum alle aus Kesterit-Absorbern hergestellten Solarzellen mit guten Wirkungsgraden in dem in Abbildung 4.1 blau markierten Bereich liegen; hier kann die Bildung jener ternären Nebenphasen aufgrund der Cu-armen Zusammensetzung nahezu ausgeschlossen werden. Dafür wird in Kauf genommen, dass sich die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von ZnS bzw. ZnSe und SnS_2 bzw. SnSe_2 erhöht. Die Zinn-Verbindungen sind bei Temperaturen oberhalb von 500 °C allerdings flüchtig [141] und ihre Bildung deshalb ebenfalls sehr unwahrscheinlich; demnach bleiben die Zink-Chalkogenide als wahrscheinlichste Nebenphase. Ihre Bandlücken sind allerdings deutlich größer als die von CZTSSe, wodurch sie im Vergleich zu den Cu- und Sn-haltigen Nebenphasen weniger schädlich und somit akzeptabel für die Herstellung von Solarzellen sind. Dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass CZTSSe sowohl in der Kesterit- als auch in der Stannit-Modifikation kristallisieren kann. Mögliche Inklusionen der Stannit-Phase können durch Abweichung von der Stöchiometrie nicht verhindert werden und die Leerlaufspannung ebenfalls verringern. Dies wird in Abschnitt 8.2 genauer diskutiert.

Bei einer stöchiometrischen Zusammensetzung des Kesterit-Absorbers steigt also die Wahrschein-

| Phase | Bandlücke (eV) | Quelle |
|----------------------------|----------------|------------|
| CZTS | 1,5 | [24] |
| ZnS | 3,7 | [131] |
| SnS_2 | ca. 2,5 | [132] |
| Cu_2SnS_3 | 1,0 | [133] |
| Cu_2S | 1,2 | [134] |
| SnS | 1,0 bzw. 1,3 | [135, 136] |
| CZTSe | 1,0 | [24] |
| ZnSe | 2,7 | [131] |
| SnSe_2 | 1,0-1,6 | [137] |
| Cu_2SnSe_3 | 0,8 | [138] |
| Cu_2Se | 1,2 | [139] |
| SnSe | 1,3 | [140] |

Tabelle 4.2: Mögliche Sekundärphasen, die bei der Herstellung von CZTSSe-Absorbern auftreten können und ihre jeweiligen Bandlücken.

lichkeit für Bildung der besonders schädlichen Nebenphase Cu_2SnSe_3 . Ob dies auch der Grund für die deutlich verschlechterte Effizienz der in Tabelle 4.1 beschriebenen Solarzellen ist, kann nicht mit Sicherheit bestätigt werden. Bei durchgeführten Raman- und XRD-Messungen zeigten sich keine Unterschiede zwischen stöchiometrischen und Cu-armen und Zn-reichen Absorbern und damit auch keine Hinweise auf das Vorhandensein von Cu_2SnSe_3 . Aufgrund der sehr schlechten Effizienz kann aber vom Vorhandensein schädlicher Sekundärphasen ausgegangen werden. Abschätzungen der Nachweisgrenzen für XRD liegen im Bereich zwischen 0,5 wt% [142] und 3,3 wt% [143], für die Raman-Spektroskopie bei etwa 1 wt% [143]. Sie hängt aber sehr stark vom verwendeten Material und den nachzuweisenden Einschlüssen ab. Eine Existenz von Sekundärphasen unterhalb der Nachweisgrenze wird daher als wahrscheinlichste Ursache für die deutlich verschlechterte Effizienz von Solarzellen angesehen, die aus stöchiometrischen CZTSSe-Absorbern hergestellt wurden.

4.2 Variation des Schwefel-Gehaltes

Da während der Hochtemperaturrekristallisation der Großteil des in der Vorläuferschicht vorhandenen Schwefels (zur Erinnerung sei erwähnt, dass die Vorläuferschicht bereits sulfidische Kesterit-Kristallite aufweist) gegen Selen ausgetauscht wird, sind die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Absorber typischerweise sehr schwefelarm und haben ein $\frac{\text{S}}{\text{S}+\text{Se}}$ -Verhältnis von $< 0,1$ und eine Bandlücke von etwa 1,07 eV. Bei Betrachtung des Shockley-Queisser-Limits werden für eine Bandlücke von 1,1 eV die höchsten möglichen Wirkungsgrade vorhergesagt [144]. Die besten bisher erzielten Wirkungsgrade für CZTSSe und CIGS weisen jeweils eine Bandlücke von 1,13 eV auf [5, 7], was leicht oberhalb der Bandlücke von den im Rahmen dieser Arbeit mit elementarem Selen rekristallisierten Absorber liegt. Deshalb wird in diesem Abschnitt der Schwefel-Gehalt des Absorbers variiert, indem zusätzlich zum elementarem Selen noch SnS während der Hochtemperaturrekristallisation angeboten wird. Dadurch kann die Bandlücke der CZTSSe-Absorber theoretisch zwischen 1,0 eV für CZTSe und 1,5 eV für CZTS variiert werden. Prinzipiell könnte dies auch durch das zusätzliche Anbieten von elementarem Schwefel während der Hochtemperaturrekristallisation erreicht werden. SnS hat allerdings den Vorteil, dass es bei 550 °C einen mit etwa $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar [33] zwar geringen, aber dafür über längere Zeit konstanten Dampfdruck erzeugt. Bei Schwefel hingegen wird der Siedepunkt bereits bei 445 °C [145] erreicht, was ein spontanes und unkontrolliertes Verdampfen zur Folge hat. Alle in diesem Abschnitt diskutierten Heizprozesse wurden für 20 min bei 50 mbar Stickstoff und einer Temperatur von 540 °C durchgeführt. Als Chalkogen-Quelle wurden 500 mg Selen und zusätzlich eine variable Menge an SnS angeboten.

Die Auswirkungen der Zugabe von SnS während der Hochtemperaturrekristallisation werden in den Röntgen-Diffraktogrammen deutlich, die in Abbildung 4.2a) dargestellt sind. Es zeigten sich hierbei keine zusätzlichen Reflexe, weshalb nur der 112-Reflex im Detail dargestellt wurde. Es wird deutlich, dass er sich mit der Zugabe von SnS durch den Einbau von Schwefel in den Absorber zu höheren Beugungswinkeln verschiebt. Außerdem ist in Teilabbildung b) die Halbwertsbreite der 112-Reflexe in Abhängigkeit vom $\frac{\text{S}}{\text{S}+\text{Se}}$ -Verhältnis dargestellt. Die Berechnung dieses Verhältnisses erfolgt dabei in Anlehnung an die auf Vegards Gesetz [146] beruhende Formel von Salome [105]:

$$\frac{\text{S}}{\text{S} + \text{Se}} = \frac{\Theta_{\text{AB}} - \Theta_{\text{A}}}{\Theta_{\text{B}} - \Theta_{\text{A}}} = \frac{(\Theta_{\text{AB}} - 27,162^\circ)}{1,369^\circ} \quad (4.2)$$

Prinzipiell ist dies mit jedem Reflex von CZTSSe möglich, es wurde jedoch der 112-Reflex gewählt,

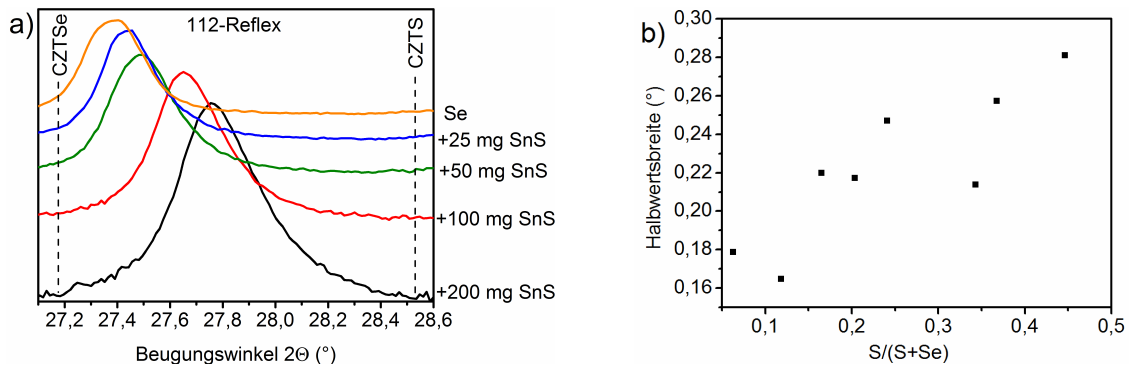


Abbildung 4.2: Auf den 112-Reflex von CZTSSe vergrößerte Röntgen-Diffraktogramme von Absorbern, die in Gegenwart von Selen und verschiedenen Mengen SnS hergestellt wurden (a) und die Halbwertsbreite der 112-Reflexe in Abhängigkeit vom $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis (b).

da dieser die geringste Halbwertsbreite aufweist und damit die höchste Genauigkeit ermöglicht. Dabei ist Θ_{AB} der vom $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis abhängige Beugungswinkel von CZTSSe, Θ_A der von CZTSe ($27,162^\circ$) und Θ_B der von CZTS ($28,531^\circ$). Der 112-Reflex der sulfoselenidischen Mischphase liegt dabei immer zwischen den Reflexen der reinen Phasen. Für $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnisse um 0,1 liegt die Halbwertsbreite des 112-Reflexes zwischen $0,16^\circ$ und $0,18^\circ$ (Teilabbildung b)). Mit zunehmender Schwefel-Inkorporation nimmt schließlich auch die Halbwertsbreite näherungsweise linear zu und steigt bis auf etwa $0,28^\circ$ für Absorber mit einem $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis von 0,45. Diese Zunahme deutet auf eine Verschlechterung der Kristallqualität mit zunehmendem Schwefel-Gehalt hin.

Eine ähnliche Entwicklung zeigt sich auch bei Betrachtung der Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen, die in Abbildung 4.3 dargestellt sind. Für eine Aufnahme nach Hochtemperaturrekristallisation einzig in Gegenwart von Selen sei auf Abbildung 4.10f) in Abschnitt 4.3 verwiesen. Bei Zugabe von 25 mg SnS (Abbildung 4.3 a)) bildet sich eine deutliche Tripelschicht aus, wobei die beiden großkristallinen Schichten jeweils etwa 300 nm dick sind. Die sich zwischen Rückkontakt und Absorber ausbildende MoS_ySe_{2-y} -Schicht ist mit 500 nm etwa halb so dick wie nach der Rekristallisation ohne Zugabe von SnS. Mit zusätzlichen 50 mg SnS (Teilabbildung b)) zeigt die Morphologie des Absorbers keine klaren Veränderungen; die Dicke der MoS_ySe_{2-y} -Schicht hingegen ist mit etwa 200 nm nochmals deutlich geringer.

Dieser Trend setzt sich auch bei weiterer Erhöhung der SnS-Menge auf 100 mg fort (Teilabbildung c)). Hier ist die MoS_ySe_{2-y} -Schicht nur noch 100 nm bis 150 nm dick, wobei auch die Dicke der großkristallinen Schichten mit etwa 200 nm im Vergleich zu Teilabbildung a) abgenommen hat. In Teilabbildung d) verringert sich die MoS_ySe_{2-y} -Schichtdicke weiter auf etwa 100 nm; die großkristalline Schicht am Rückkontakt ist ebenfalls noch etwa 100 nm dick, wogegen jene am Frontkontakt nicht mehr als geschlossene Schicht existiert, hier sind nur noch einzelne größere Kristalle zu sehen.

Die Ursache für die Abnahme der MoS_ySe_{2-y} -Schichtdicke konnte hierbei nicht eindeutig ergründet werden. Es wäre denkbar, dass durch den erhöhten Schwefel-Anteil eine Art Passivierung auftritt, wodurch die Diffusion von Selen bzw. weiterem Schwefel in das Molybdän erschwert wird. Für CIGS wurde bei Erhöhung des Schwefel-Gehalts ebenfalls eine dünnere MoS_ySe_{2-y} -Schicht beobachtet als im rein selenidischen Absorber [147]. Es wird beobachtet, dass die Bildung von MoS_2 gegenüber der

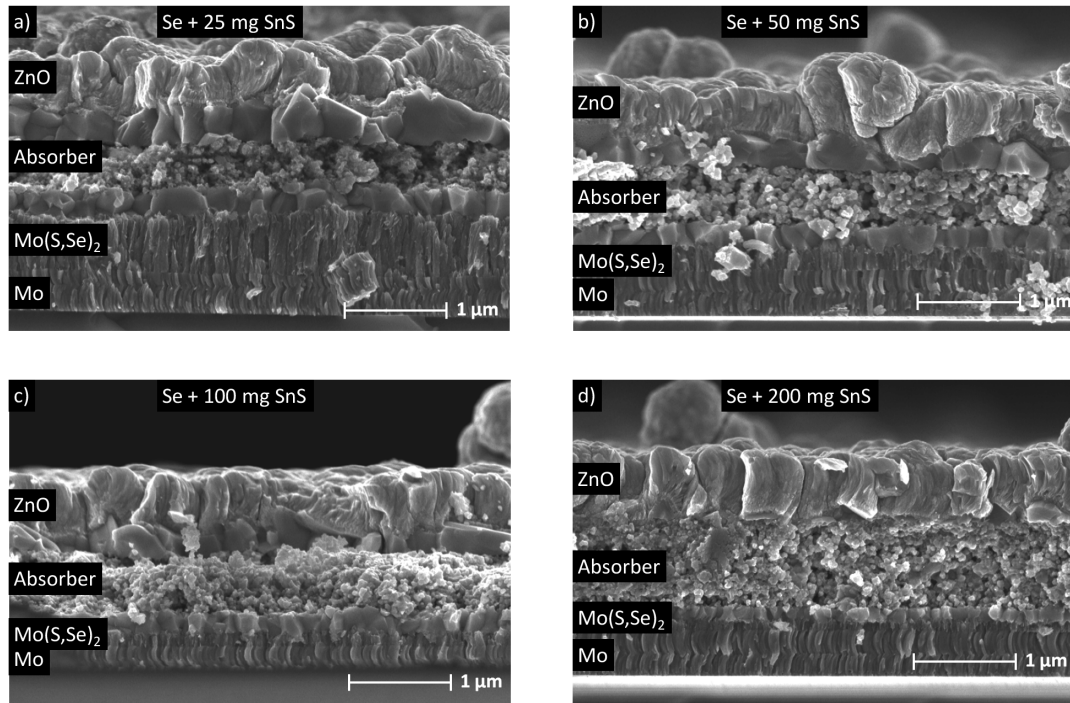


Abbildung 4.3: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Absorbern nach Rekristallisationen in Gegenwart von 500 mg Se und zusätzlich (a) 25 mg SnS, (b) 50 mg SnS, (c) 100 mg SnS und (d) 200 mg SnS. Alle Proben sind zusätzlich mit einer CdS-Pufferschicht und einem ZnO-Frontkontakt beschichtet.

von MoSe_2 bevorzugt ist, was durch die höhere Freie Bildungsenthalpie ¹ ($\Delta G_f^0(\text{MoS}_2) = -266,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\Delta G_f^0(\text{MoSe}_2) = -225,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) auch thermodynamisch erklärt wird. Allerdings wurden auch verschiedene Natrium-Gehalte beobachtet, wodurch die Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ ebenfalls beeinflusst werden kann. Die Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ wird in Abschnitt 8.3 nochmals diskutiert.

Bei Erhöhung des Schwefel-Anteils im Absorber zeigen somit XRD-Messungen und REM-Aufnahmen übereinstimmend eine Verschlechterung der Kristallqualität. Neben der Kristallqualität wird auch die Bandlücke vom $\frac{\text{S}}{\text{S}+\text{Se}}$ -Verhältnis beeinflusst, da sie, wie schon in Abschnitt 2.3 erwähnt, für reines CZTSe bei etwa 1,0 eV und für reines CZTS bei etwa 1,5 eV liegt [22]. Mischphasen aus CZTSSe können sämtliche dazwischen liegenden Werte annehmen. Dies wird in Abbildung 4.4 deutlich. Hier sind die EQE-Messungen von Solarzellen mit verschiedenem $\frac{\text{S}}{\text{S}+\text{Se}}$ -Verhältnis dargestellt, die Bandlücken sind in den jeweiligen Farben skizziert. Mit Erhöhung der Menge an angebotenen SnS geht die maximale EQE trotz gleicher Absorber-Schichtdicke deutlich zurück und erreicht für 200 mg zusätzliches SnS nur noch etwa 0,75 (im Vergleich zu etwa 0,90 ohne Zugabe von SnS). Im langwelligen Bereich fallen alle Kurven deutlich ab. Dies kann mehrere Gründe haben, die unter

1 Die Änderung der Freien Enthalpie ist ein Maß dafür, ob eine chemische Reaktion freiwillig stattfindet. Ist sie gleich null, ist ein System im thermodynamischen Gleichgewicht, für negative Werte läuft die Reaktion freiwillig ab. Ein größerer, negativer Wert ist also gleichbedeutend mit einer höheren thermodynamischen Triebkraft für die betrachtete Reaktion. Auch bei vorliegen einer negativen Freien Enthalpie kann eine Reaktion allerdings kinetisch limitiert sein [108].

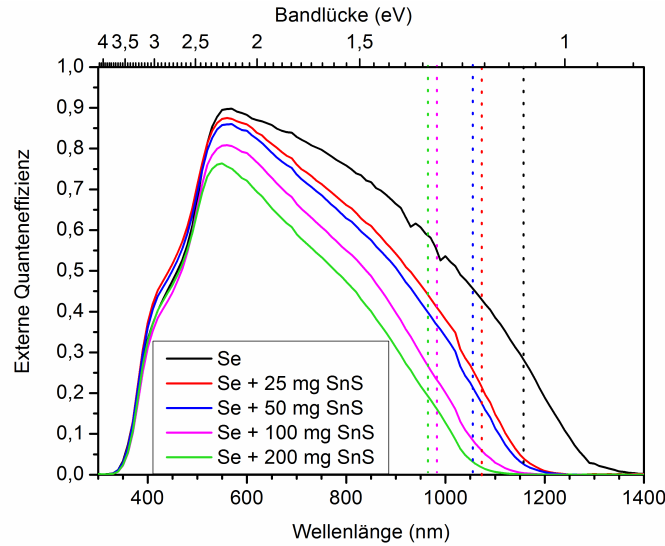


Abbildung 4.4: Messungen der externen Quanteneffizienz an Solarzellen, die auf Absorbern mit verschiedenen $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnissen beruhen. Die Bandlücken der verschiedenen Absorber sind in den entsprechenden Farben skizziert.

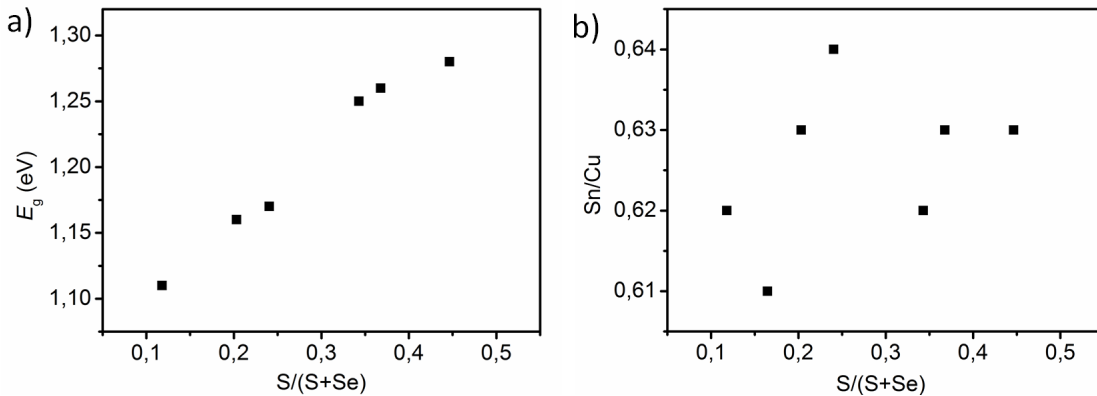


Abbildung 4.5: Aus der EQE abgeschätzte Bandlücken (a)) und mittels RFA bestimmtes $\frac{Sn}{Cu}$ -Verhältnis (b)) für Absorber mit verschiedenen $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnissen.

anderem in [148] besprochen werden. Der Absorptionskoeffizient hängt etwa von der Wellenlänge ab und wird zu größeren Wellenlängen hin kleiner. Außerdem werden in Kesterit-Solarzellen für Ladungsträger meist sehr kurze Lebensdauern im Bereich von wenigen Nanosekunden gemessen [149]. Dies ist gleichbedeutend mit einer geringen Diffusionslänge und führt dazu, dass Ladungsträger, die von langwelliger Strahlung wegen deren höherer Eindringtiefe außerhalb der Raumladungszone erzeugt werden, nicht in die Raumladungszone diffundieren können und wieder rekombinieren. Kurzwellige Strahlung hingegen wird bevorzugt in der Raumladungszone absorbiert, wodurch die erzeugten Ladungsträger gesammelt werden können.

In den EQE-Messungen wird auch deutlich, dass sich die Bandlücke der Absorber mit dem höheren Schwefel-Gehalt deutlich verändert hat. Ihre Abhängigkeit vom $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis ist in Abbildung 4.5a) dargestellt. Bei steigendem Schwefel-Gehalt nimmt wie erwartet auch die Bandlücke höhere Werte an und zeigt eine lineare Abhängigkeit.

| | $\frac{S}{S+Se}$ | E_g (eV) | η (%) | U_{OC} (mV) | FF (%) | J_{SC} ($\frac{mA}{cm^2}$) |
|-----------------|------------------|------------|---------------|---------------|----------------|--------------------------------|
| Se | 0,16 | 1,12 | $4,0 \pm 1,5$ | 406 ± 16 | $41,6 \pm 8,5$ | $23,0 \pm 4,4$ |
| Se + 25 mg SnS | 0,20 | 1,16 | $4,1 \pm 1,7$ | 390 ± 52 | $45,4 \pm 6,7$ | $22,0 \pm 6,1$ |
| Se + 50 mg SnS | 0,24 | 1,17 | $3,4 \pm 1,8$ | 364 ± 45 | $47,4 \pm 9,0$ | $18,0 \pm 7,8$ |
| Se + 100 mg SnS | 0,37 | 1,26 | $2,3 \pm 1,4$ | 328 ± 72 | $40,0 \pm 6,6$ | $15,0 \pm 6,4$ |
| Se + 200 mg SnS | 0,45 | 1,28 | $3,0 \pm 0,8$ | 410 ± 24 | $47,2 \pm 5,4$ | $15,2 \pm 2,1$ |

Tabelle 4.3: Mittelwerte und Standardabweichungen der Zellparameter von Solarzellen aus Absorbern mit verschiedenen $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnissen.

Ein weiterer Effekt, der bei Zugabe von SnS während der Hochtemperaturrekristallisation zu erwarten ist - die Verringerung des Sn-Verlustes - wurde allerdings nicht beobachtet. Nach Reaktionsgleichung 3.5 ist bei Temperaturen oberhalb von 500 °C die Zersetzung von CZTSSe in die binären Metallsulfide bzw. -selenide zu erwarten, wobei besonders die Zinnchalkogenide einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck aufweisen und deshalb aus dem Absorber verdampfen. Wenn nun während des Heizprozesses zusätzlich SnS angeboten wird, sollte dies das Verdampfen von SnS aus dem Absorber verhindern und somit den Sn-Verlust verringern. In Abbildung 4.5b) wird allerdings deutlich, dass keine klare Abhängigkeit des $\frac{Sn}{Cu}$ -Verhältnis vom Schwefel-Gehalt im Absorber besteht. Im Vergleich zu den in Abschnitt 6.2 beschriebenen Absorberschichten sind die hier beobachteten $\frac{Sn}{Cu}$ -Verhältnisse allerdings etwas höher, wenn auch innerhalb der Standardabweichung der verwendeten RFA-Messungen.

Mit der durch den vermehrten Einbau von Schwefel vergrößerten Bandlücke des Absorbers sollten auch höhere Leerlaufspannungen möglich sein, wie es beispielsweise in [150] mit 661 mV für einen rein sulfidischen Absorber demonstriert wurde. Die Mittelwerte der Zellparameter für die in dieser Serie hergestellten Solarzellen, die in Tabelle 4.3 dargestellt sind, bestätigen das jedoch nicht. Den höchsten Mittelwert für U_{OC} weist hier zwar die Probe mit dem höchsten Schwefel-Gehalt auf, allerdings sind die Spannungs-Werte für die Proben mit einem $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis von 0,24 und 0,37 mit 364 mV bzw. 328 mV deutlich geringer als die des Heizprozesses komplett ohne SnS. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Leerlaufspannung durch andere Effekte verkleinert wird, die den positiven Effekt der vergrößerten Bandlücke übertreffen. Dies wurde auch für CIGS beobachtet [151]. Möglich wären dabei zum einen der vermehrte Einschluss von Stannit und zum anderen eine schlechtere Bandanpassung an den CdS-Puffer. Beide Effekte werden nochmals in Abschnitt 8.2 und die Bandanpassung im Detail in Abschnitt 7.2 diskutiert.

Die Kurzschlussstromdichte folgt allerdings dem erwarteten Verlauf und verkleinert sich deutlich mit zunehmendem Einbau von Schwefel in den Absorber und damit steigender Bandlücke. Den mit $23,0 \frac{mA}{cm^2}$ in dieser Serie höchsten Wert erreicht sie für den Heizprozess ohne zusätzliches SnS mit einem $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis von 0,16. Bei zusätzlichem Bereitstellen von SnS sinkt sie deutlich ab, bis sie mit 100 mg bzw. 200 mg zusätzlichem SnS schließlich auf einen Wert von etwa $15 \frac{mA}{cm^2}$ abfällt.

Es wurde auch versucht, einen Absorber aus rein selenidischem CZTSe herzustellen, indem in der Metallsalzlösung THS durch Selenoharnstoff ersetzt wurde. Diese Probe entspricht dem Datenpunkt mit einem $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis von 0,07 in Abbildung 4.2b). Es wurde also während der Rekristallisation trotzdem in geringem Maße Schwefel in den Absorber eingebaut, vermutlich durch Desorption von Ofenrohr oder Graphitbox. Für die Herstellung eines reinen CZTSe-Absorbers müsste beides also komplett S-frei sein. Da Selenoharnstoff aber zusätzlich eine im Vergleich zu THS geringere

Löslichkeit in DMSO aufweist und deutlich teurer ist, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

4.3 Vorzeitiger Abbruch der Hochtemperaturrekristallisation

Um den zeitlichen Ablauf der Transformation der sehr feinkörnigen und rein sulfidischen Vorläuferschicht in kristallines CZTSSe genauer zu untersuchen, wurde die typischerweise 20 min dauernde Hochtemperaturrekristallisation vorzeitig abgebrochen und die daraus resultierenden Absorber untersucht. Alle Heizprozesse wurden in Stickstoff-Atmosphäre (50 mbar) durchgeführt; beim Abkühlen wurde das Ofenrohr evakuiert, sobald die Temperatur auf 350 °C gesunken war. Dies entspricht denselben Bedingungen, die auch für die Rekristallisationsprozesse in den Kapiteln 5 und 7 verwendet wurden.

Die Temperaturprofile der zugehörigen Heizprozesse sind in Abbildung 4.6 dargestellt. Hier wird deutlich, dass bei dem in dieser Arbeit verwendeten Rohrofen die Heiz- und vor allem die Abkühlraten nicht beliebig hoch gewählt werden können. Das Temperaturplateau bei etwa 540 °C wird erst nach einer Heizdauer von 10 min erreicht, für die kürzeren Heizprozesse liegen die Maximaltemperaturen bei etwa 500 °C (5 min), 450 °C (3,5 min) und 390 °C (2 min). Das in der Graphitbox bereitgestellte Selen war nach einer Heizdauer von 10 min komplett verdampft; daraus kann allerdings nicht mit Sicherheit abgeleitet werden, dass bei längeren Rekristallisationsprozessen nach 10 min ebenfalls kein Selen mehr vorliegt, da auch während des Abkühlens (insbesondere beim Evakuieren des Ofenrohres) Selen verdampfen kann. Der Zeitpunkt, zu dem das bereit gestellte Selen komplett verdampft ist, kann also mit dem verwendeten experimentellen Aufbau nicht exakt bestimmt werden.

Zunächst soll hier kurz auf die Zellparameter der aus den Absorbieren hergestellten Solarzellen eingegangen werden. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der jeweiligen Proben sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Hier wird deutlich, dass für Heizzeiten von 2 min bzw. 3,5 min nur sehr geringe Wirkungsgrade von 0,1 % bzw. 0,5 % erzielt wurden. Die relativ hohe Leerlaufspannung für

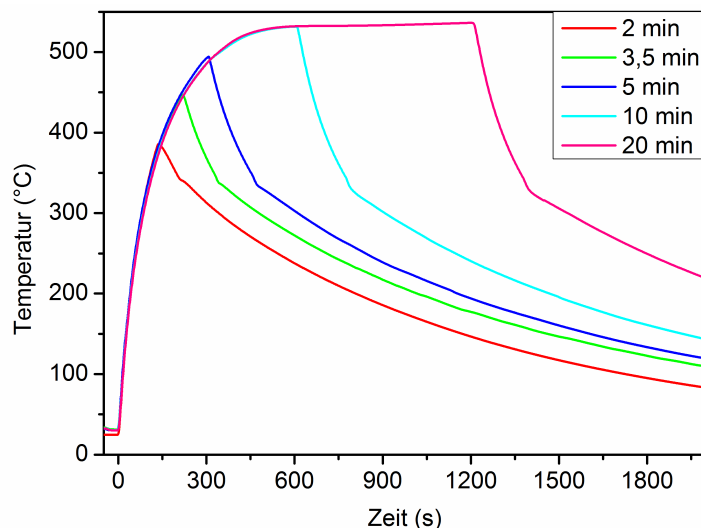


Abbildung 4.6: Temperaturprofile der vorzeitig abgebrochenen Hochtemperaturrekristallisationsprozesse mit Heizdauern zwischen 2 min und 20 min. Alle Prozesse wurden bei 50 mbar durchgeführt, nach Beendigung der Heizdauer wurde das Ofenrohr evakuiert, sobald die Temperatur auf 350 °C gefallen war.

| Zeit (min) | η (%) | U_{OC} (mV) | FF (%) | J_{SC} ($\frac{mA}{cm^2}$) |
|------------|---------------|---------------|----------------|--------------------------------|
| 2 | $0,1 \pm 0,1$ | 411 ± 156 | $38,1 \pm 9,8$ | $0,7 \pm 0,2$ |
| 3,5 | $0,5 \pm 0,3$ | 189 ± 80 | $29,1 \pm 6,4$ | $7,6 \pm 2,1$ |
| 5 | $1,2 \pm 0,9$ | 254 ± 126 | $28,8 \pm 8,7$ | $11,9 \pm 1,5$ |
| 10 | $2,0 \pm 1,4$ | 307 ± 105 | $31,6 \pm 5,0$ | $16,6 \pm 8,1$ |
| 20 | $5,5 \pm 1,3$ | 394 ± 34 | $51,3 \pm 4,0$ | $27,0 \pm 3,9$ |

Tabelle 4.4: Mittelwerte und Standardabweichungen der Zellparameter von Solarzellen mit CZTSSe-Absorber nach Hochtemperaturrekristallisationszeiten zwischen 2 min und 20 min.

den 2 min-Prozess ist dabei etwas kritisch zu sehen, da die Kennlinie (hier nicht gezeigt) mit einer Kurzschlussstromdichte von $0,7 \frac{mA}{cm^2}$ mit einer typischen Diodenkennlinie nur wenig gemein hat. Mit zunehmender Heizdauer steigt J_{SC} dann deutlich an und erreicht nach 20 min schließlich einen Wert von $27,0 \frac{mA}{cm^2}$.

Auch alle anderen Solarzellen-Parameter nehmen zwischen Hochtemperaturrekristallisationszeiten von 3,5 min und 20 min stetig zu, bis schließlich ein mittlerer Wirkungsgrad von 5,5 %, eine Leerlaufspannung von 394 mV und ein Füllfaktor von 51,3 % erreicht wird. Der Hochtemperaturrekristallisationsprozess mit einer Heizdauer von 20 min liefert in Bezug auf die Zellparameter also deutlich bessere Ergebnisse als die kürzeren Heizprozesse. Im Folgenden werden nun die den hier diskutierten Zellparametern zugehörigen Absorber genauer charakterisiert, um mehr Informationen über den zeitlichen Ablauf der Rekristallisation in Bezug auf chemische Zusammensetzung, Morphologie und Kristallinität zu erhalten.

Die aus den verschiedenen Heizzeiten resultierenden Veränderungen der chemischen Zusammensetzung sind in Abbildung 4.7 dargestellt. In Teilabbildung a) sind die Intensitäten für Selen zu sehen, die mittels RFA an jeweils 22 Punkten pro Probe gemessen wurden. Bereits nach 2 min wurde Selen in den Absorber eingebaut, allerdings ist die Verteilung inhomogen und die Selen-Inkorporation mit einer mittleren Intensität von 250 noch sehr gering. Nach 3,5 min bzw. 5 min steigt diese für Selen auf 1000 bzw. 1400 an und die Homogenität wird ebenfalls verbessert. Die Heizprozesse mit einer Dauer von 10 min bzw. 20 min zeigen nochmals deutlich erhöhte Se-Intensitäten von 3100 bzw. 3200; sie unterscheiden sich nur geringfügig, was auch daran liegen kann, dass eventuell kein festes Selen mehr vorliegt und der Se-Partialdruck in der Gasphase deshalb abnimmt.

Die mit verschieden langen Rekristallisationsprozessen hergestellten Absorber unterscheiden sich neben dem Einbau von Selen auch deutlich im $\frac{Sn}{Cu}$ -Verhältnis, was in Teilabbildung b) deutlich wird. In der Vorläuferschicht sind die Verhältnisse $\frac{Sn}{Cu}$ und $\frac{Zn}{Cu}$ jeweils gleich 0,69. Bei Verlängerung der Heizdauer verringert sich das $\frac{Sn}{Cu}$ -Verhältnis bis auf 0,58 für den 20-min-Heizprozess, wogegen das $\frac{Zn}{Cu}$ -Verhältnis abgesehen von geringen messtechnischen Schwankungen konstant bleibt. Dies entspricht einem relativen Sn-Verlust von 16 %, wobei der Großteil davon schon in den ersten 3,5 min stattfindet, obwohl die Maximaltemperatur hier nur bei 450 °C liegt.

Der schrittweise Einbau von Selen wird auch in den gemessenen Raman-Spektren deutlich, die in Abbildung 4.8 dargestellt sind. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass sich die für Heizzeiten zwischen 2 min und 5 min in den RFA-Messungen festgestellte schlechte laterale Homogenität bei der Aufnahme der Raman-Spektren, die auf einer deutlich kleineren Fläche gemessen werden, noch drastischer auswirkt. Bei diesen Proben gab es Punkte, an denen kein Raman-Signal detektiert werden konnte. Es lag an diesen Stellen also offensichtlich keine kristalline Schicht vor. Die im

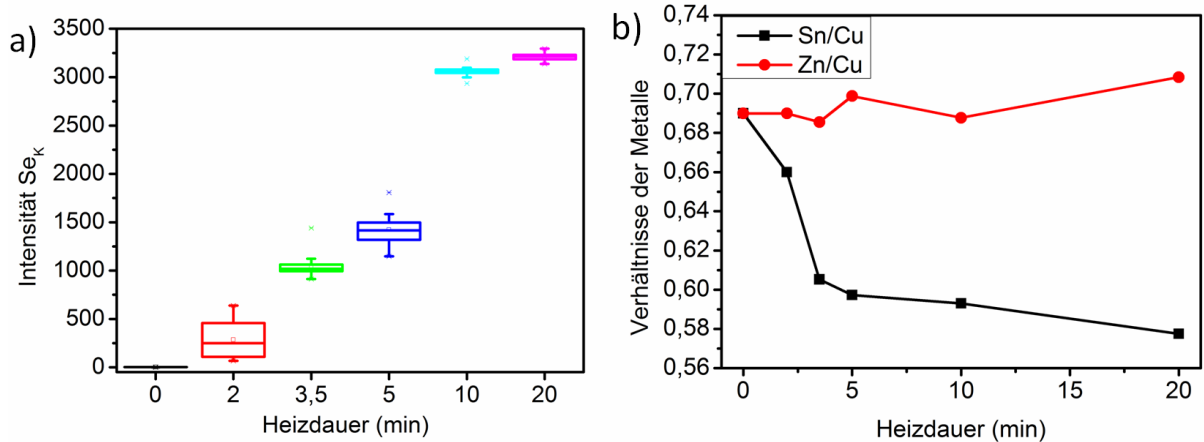


Abbildung 4.7: Mittels RFA gemessene Intensität für Selen (a) und die Verhältnisse $\frac{Zn}{Cu}$ und $\frac{Sn}{Cu}$ (b) für Heizprozesse zwischen 0 min (Vorläuferschicht) und 20 min.

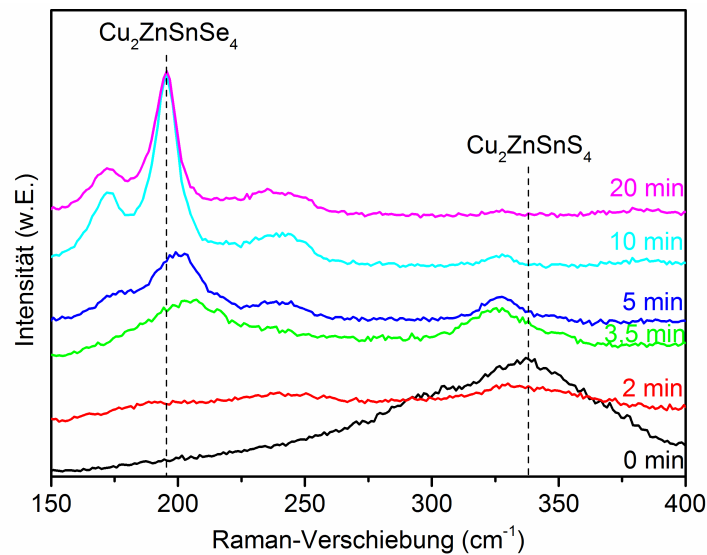


Abbildung 4.8: An der Oberfläche gemessene Raman-Spektren von CZTSSe-Absorber nach Heizdauern zwischen 0 min (Vorläuferschicht) und 20 min. Alle Spektren wurden mit einer Anregungs-Wellenlänge von 532 nm gemessen.

Folgenden diskutierten Spektren wurden allesamt im kristallinen Bereich der Proben aufgenommen, der sich über den Großteil der gesamten Probe erstreckte.

Die Vorläuferschicht (hier als 0 min markiert) zeigt nur eine einzige, sehr breite Mode, die ihr Maximum bei 338 cm^{-1} hat; es handelt sich hier um eine A-Mode von CZTS [101]. Mit zunehmender Rekristallisationszeit verliert diese A-Mode an Intensität und die A-Mode von CZTSe tritt stärker hervor. Ihre Position verändert sich dabei von 205 cm^{-1} für die 3,5 min geheizte Probe bis auf 196 cm^{-1} nach einer Heizdauer von 20 min, was in dem zunehmenden Austausch von Schwefel gegen Selen begründet ist und auch in Abbildung 6.3 und unter anderem in [152] beobachtet wurde.

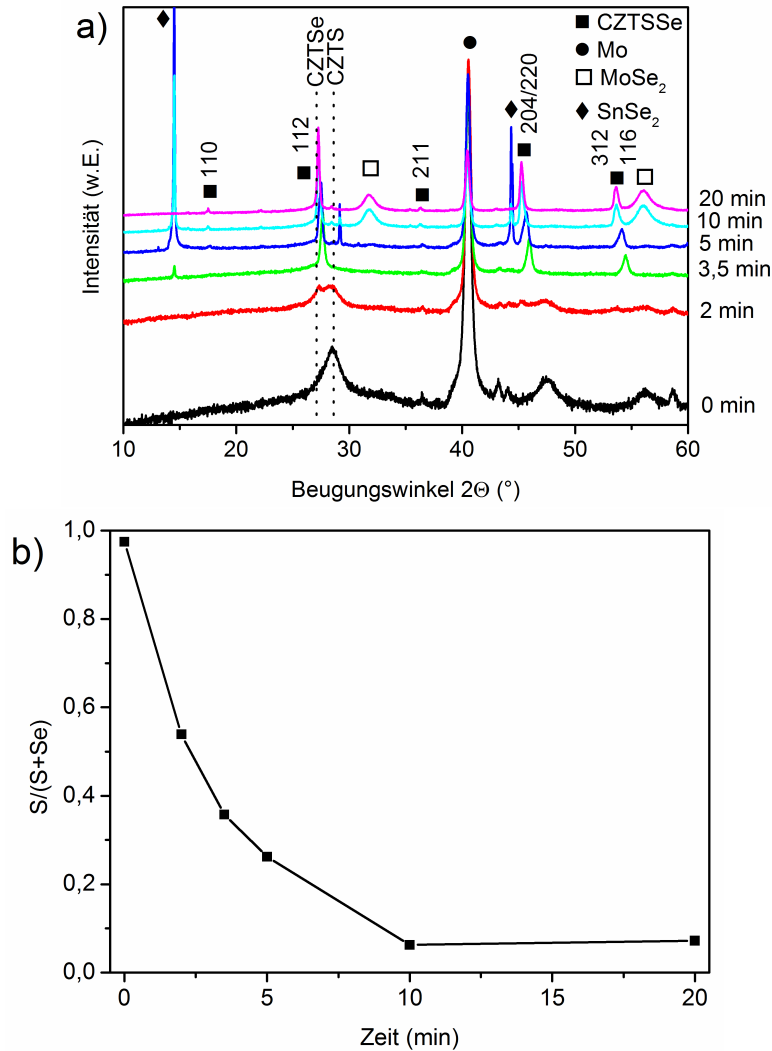


Abbildung 4.9: Röntgen-Diffraktogramme von Absorbern nach Rekristallisationszeiten zwischen 0 min (Vorläuferschicht) und 20 min in semilogarithmischer Auftragung (a) und das aus der Position der 112-Reflexe in Anlehnung an Vegards Gesetz berechnete Verhältnis von $\frac{S}{S+Se}$ in Abhängigkeit von der Heizdauer (b).

Die Raman-Spektren liefern allerdings nur Information über den oberflächennahen Teil der Absorberschicht. Hier bietet die Aufnahme von Röntgen-Diffraktogrammen einen Vorteil, da sie integral im gesamten Absorber gemessen werden. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in semilogarithmischer Auftragung in Abbildung 4.9a) dargestellt. Hierbei werden CZTS und CZTSe nicht als separate Phasen unterschieden, da in allen untersuchten Absorbern eine Mischphase vorliegt.

Die Vorläuferschicht (als 0 min markiert) weist sehr breite Reflexe auf, die auf eine sehr geringe Korngröße schließen lassen. Neben dem in allen Diffraktogrammen sichtbaren Mo-Reflex können hier lediglich die zu CZTSSe gehörigen Reflexe 112 (bei etwa 28°), 204/220 (bei etwa 47°) und 312/116 bei 56° eindeutig zugeordnet werden. Die Herkunft der schwächeren Reflexe bei 43° , 44° und 58° kann nicht eindeutig geklärt werden.

Beim Vergleich der Vorläuferschicht mit dem für 2 min geheizten Absorber fällt auf, dass alle Reflexe (bis auf den von Mo) schwächer und breiter werden, die kleineren verschwinden vollständig.

Der 112-Reflex weist hier eine Doppelstruktur auf, die auf eine Trennung von CZTS und CZTSe hinweist. Nach einer Heizdauer von 3,5 min verschieben sich die zu CZTSSe gehörigen Reflexe wegen der Se-Inkorporation zu kleineren Winkeln und werden schärfer. Der 312/116-Reflex bleibt jedoch etwas breiter als die anderen, da er aus zwei separaten Reflexen besteht, die nicht voneinander getrennt werden können. Zusätzlich tritt bei $14,5^\circ$ ein Reflex auf, dessen Beugungswinkel mit dem des 100-Reflexes von SnSe_2 übereinstimmt. Nach 5 min nimmt seine Intensität zu.

Weitere Reflexe sind bei Beugungswinkeln von 29° und 44° zu sehen; letzterer stimmt mit dem 003-Reflex von SnSe_2 überein, bei ersterem könnte es sich entweder um den 011-Reflex von SnSe oder um den 002-Reflex von SnSe_2 handeln. Beide verlieren nach einer Heizdauer von 10 min deutlich an Intensität und verschwinden zusammen mit dem 110-Reflex von SnSe_2 nach 20 min komplett. Bei den Röntgen-Diffraktogrammen nach Hochtemperaturrekristallisationsprozessen mit einer Dauer von 10 min und 20 min zeigen sich zusätzlich zwei Reflexe von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ bei Beugungswinkeln von 32° und 56° und die sehr schwach ausgeprägten, aber für CZTSSe charakteristischen Reflexe 110 bei $17,5^\circ$ und 211 bei 36° , die auch im Diffraktogramm nach einer Heizdauer von 5 min schon andeutungsweise vorhanden sind.

In Abbildung 4.9b) ist zusätzlich das aus der Position der 112-Reflexe abgeschätzte $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis in Abhängigkeit von der Heizdauer dargestellt. Für die Vorläuferschicht liegt es bei 1, da noch kein Selen in den Absorber eingebaut wurde. Mit zunehmender Heizdauer sinkt es aber deutlich ab und hat nach 10 min einen Wert von etwa 0,07 erreicht, der sich auch bei Verlängerung der Rekristallisationszeit auf 20 min nicht mehr verändert. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den RFA- und Raman-Messungen, bei denen sich zwischen den Rekristallisationszeiten von 10 min und 20 min ebenfalls nur minimale Unterschiede zeigen.

Weiterhin sind auch die Veränderungen der Absorber-Morphologie mit der Hochtemperaturrekristallisationszeit interessant, welche in Abbildung 4.10 dargestellt sind. Alle Absorber sind mit Pufferschicht und Frontkontakt beschichtet. Die ungeheizte Probe (Teilabbildung a)) ist homogen, weist aber lediglich sehr kleine Kristalle auf. Nach einer Heizdauer von 2 min (Teilabbildung b)) zeigt die Morphologie keine klaren Veränderungen, was anhand der erreichten Maximaltemperatur von nur 390°C und der daraus resultierenden geringen Selen-Inkorporation (siehe Abbildung 4.7) auch nicht verwundert.

Bereits nach einer Heizdauer von 3,5 min (Abbildung 4.10c)) allerdings beginnt die Bildung einer etwa 200 nm dicken Schicht mit größeren Kristallen an der Oberfläche des Absorbers, das darunter liegende Volumen bleibt unverändert kleinkristallin. Bei weiterer Verlängerung der Heizdauer breitet sich die Schicht mit größeren Kristallen allerdings nicht in Richtung des Rückkontakts aus, sondern bleibt, wie im REM-Bild nach 5 min (Abbildung 4.10d)) zu sehen, vorerst unverändert. Es bilden sich stattdessen ebenfalls größere Kristalle an der Grenze zum Rückkontakt, zusätzlich Nadeln und auch Hohlräume. Der Rückkontakt selbst bleibt unverändert, das heißt es hat sich noch kein $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ gebildet.

Nach 10 min (Teilabbildung e)) sind sowohl die Kristalle an der Oberfläche des Absorbers als auch jene an der Grenze zum Rückkontakt deutlich gewachsen. Die Nadeln am Rückkontakt sind verschwunden und es existieren auch weniger Hohlräume als nach 5 min. Außerdem hat sich nun eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht von etwa 1 μm Dicke gebildet. Das erstmalige Auftreten von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ nach 10 min ist in Übereinstimmung mit den Röntgen-Diffraktogrammen. Nach einer Heizdauer von 20 min (Teilabbildung f)) hat sich die Morphologie des Absorbers im Vergleich zum 10 min-Heizprozess

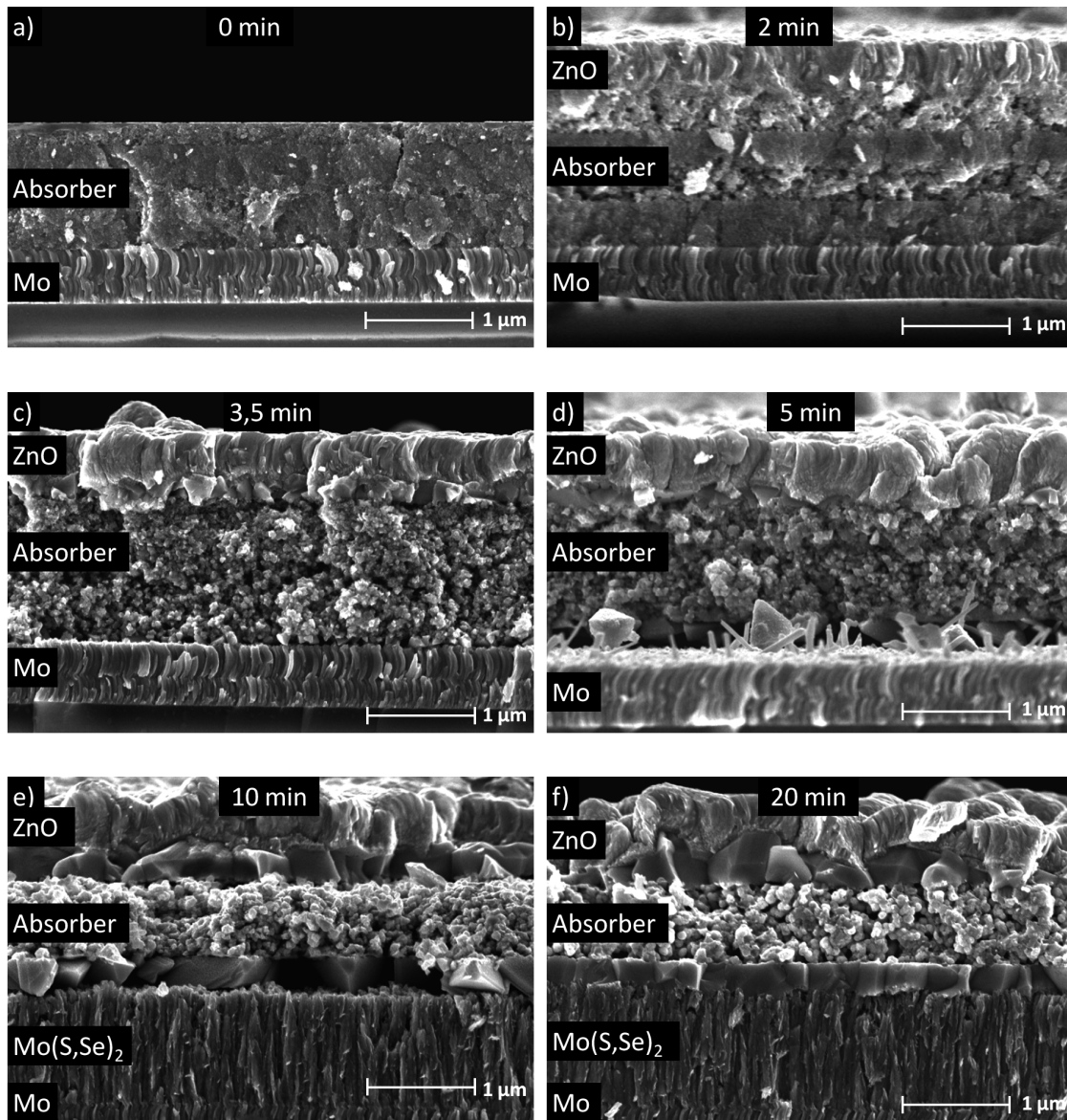


Abbildung 4.10: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von CZTSSe-Absorbern nach Hochtemperaturrekristallisationszeiten von 0 min (a), 2 min (b), 3,5 min (c), 5 min (d), 10 min (e) und 20 min (f). Mit Ausnahme der Vorläuferschicht in (a)) sind alle Proben mit CdS-Pufferschicht und ZAO-Frontkontakt beschichtet.

nicht mehr verändert.

Zusätzliche Informationen über die genauen Vorgänge während der Hochtemperaturrekristallisation können die mittels GDOES aufgenommenen Tiefenprofile geben, welche in Abbildung 4.11 dargestellt sind. Alle Absorber waren mit einer CdS-Pufferschicht beschichtet, um die ansonsten durch das Messverfahren bedingten Oberflächeneffekte zu vermeiden. Dies hat zur Folge, dass der Signalverlauf von Schwefel nur bedingt aussagekräftig ist, da CdS sich teilweise auch in der feinkristallinen Mittelschicht befindet.

Abgesehen vom Puffer besteht die Vorläuferschicht (Teilabbildung a)) aus zwei verschiedenen Schichten: Absorber (5-35 s) und Mo-Rückkontakt (ab 35 s). Im Absorber ist kein Selen vorhanden,

es handelt sich also lediglich um CZTS. Zink und Zinn weisen einen leichten Gradient zum Puffer hin auf, Kupfer in die entgegengesetzte Richtung. Eine Cu-arme Oberfläche ist bei allen im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben vorhanden. An diesen Verhältnissen ändern sich nach einer Heizdauer von 2 min (Teilabbildung b)) nur wenig, lediglich der Schwefel scheint etwas in den Mo-Rückkontakt zu diffundieren. Zusätzlich wird ein schwaches Selen-Signal sichtbar, das aber nur in der oberen Hälfte des Absorbers vorhanden ist.

Nach 3,5 min (Teilabbildung c)) ist das Se bereits bis zum Rückkontakt diffundiert, wobei das Signal in der oberen Hälfte des Absorbers in etwa doppelt so stark ist. Zn und Sn sind jetzt etwas homogener verteilt als in der Vorläuferschicht, haben aber immer noch einen leichten Gradient zum Puffer hin. Deutlich verändert hat sich hingegen die Verteilung von Cu. Es ist bevorzugt im unteren, Se-ärmeren Teil des Absorbers vorhanden, was den Anschein erweckt, als ob es vom in Richtung Rückkontakt diffundierenden Selen verdrängt würde. Eine ähnliche Verteilung der Cu-Konzentration während der Durchführung von Abbruchexperimenten wurde auch in [153] beobachtet.

Nach einer Heizdauer von 5 min (Abbildung 4.11d)) bleibt dieses Bild ähnlich: Das Maximum des Se-Signals ist jetzt etwa in der Mitte der Absorber-Schicht, während sich Cu immer noch bevorzugt im unteren Teil aufhält. Der Schwefel-Gehalt nimmt allmählich ab, während die Profile von Zn und Sn sich nicht verändern, was auch bis zur Gesamtheizdauer von 20 min so bleibt. Nach 10 min (Abbildung 4.11e)) ist das Se schließlich bis weit in den Rückkontakt diffundiert und hat dort eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht gebildet. Im Absorber sind sowohl Se als auch Cu homogen verteilt, was eine Rückdiffusion von Cu in Richtung Pufferschicht nahelegt. Außerdem ist zu sehen, dass ein kleiner Teil des Cu durch die $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht diffundiert ist und sich an der Grenzfläche zum Mo angelagert hat. Nach der Gesamtdauer von 20 min (Teilabbildung f)) ergeben sich schließlich keine klaren Unterschiede mehr im Vergleich zu einer Heizdauer von 10 min, was ebenso in den Abbildungen 4.8, 4.9 und 4.10 deutlich wird.

Im Gegensatz zu den in Abbildung B.2 (Anhang B) beschriebenen Tiefenprofilen ist hier wegen der Abscheidung von CdS und dessen Eindringen in die feinkristalline Mittelschicht der Schwefel-Gehalt deutlich verändert. Deshalb bilden sich nicht wie ansonsten beobachtet zwei Maxima im Schwefel-Profil nahe der Oberfläche und nahe des Rückkontakts aus, sondern der Großteil befindet sich in der feinkristallinen Mittelschicht.

Zum Vergleich mit den durch vorzeitigen Abbruch der Hochtemperaturrekristallisation hergestellten Proben wurden von Andreas Kopp und Lorenz Eisenmann an der Hochschule Aalen an einer Apparatur von *DSeTec* in-situ-Messungen mittels XRD aufgenommen, welche in Abbildung 4.12 dargestellt sind. Dazu wurde eine Vorläuferschicht einer Rekristallisation in Gegenwart von Selen unterzogen und alle 3 s ein Röntgen-Diffraktogramm aufgenommen. Die Intensitäten sind in Kontur-Darstellung gezeigt, wobei rote Färbung für hohe und blaue Färbung für geringe Intensität steht. Zwischen Beugungswinkeln von 33° und 37° bzw. 51° und 54° konnte aus messtechnischen Gründen kein Signal detektiert werden, weshalb diese Bereiche schwarz gefärbt sind. Zusätzlich ist der Temperaturverlauf dargestellt.

Zu Beginn des Heizprozesses (es handelt sich hier um eine Vorläuferschicht, in die noch kein Selen eingebaut wurde) ist neben dem 110-Reflex von Mo und dem 112- Reflex von CZTS noch ein schwach vorhandener Reflex bei $48,0^\circ$ zu erkennen, bei dem es sich um den 220-Reflex von CZTS handeln könnte, eine klare Zuordnung ist aber nicht möglich. Das Temperaturplateau mit 560°C ist nach etwa 12 min erreicht; ab diesem Zeitpunkt verschiebt sich der 112-Reflex zu geringeren

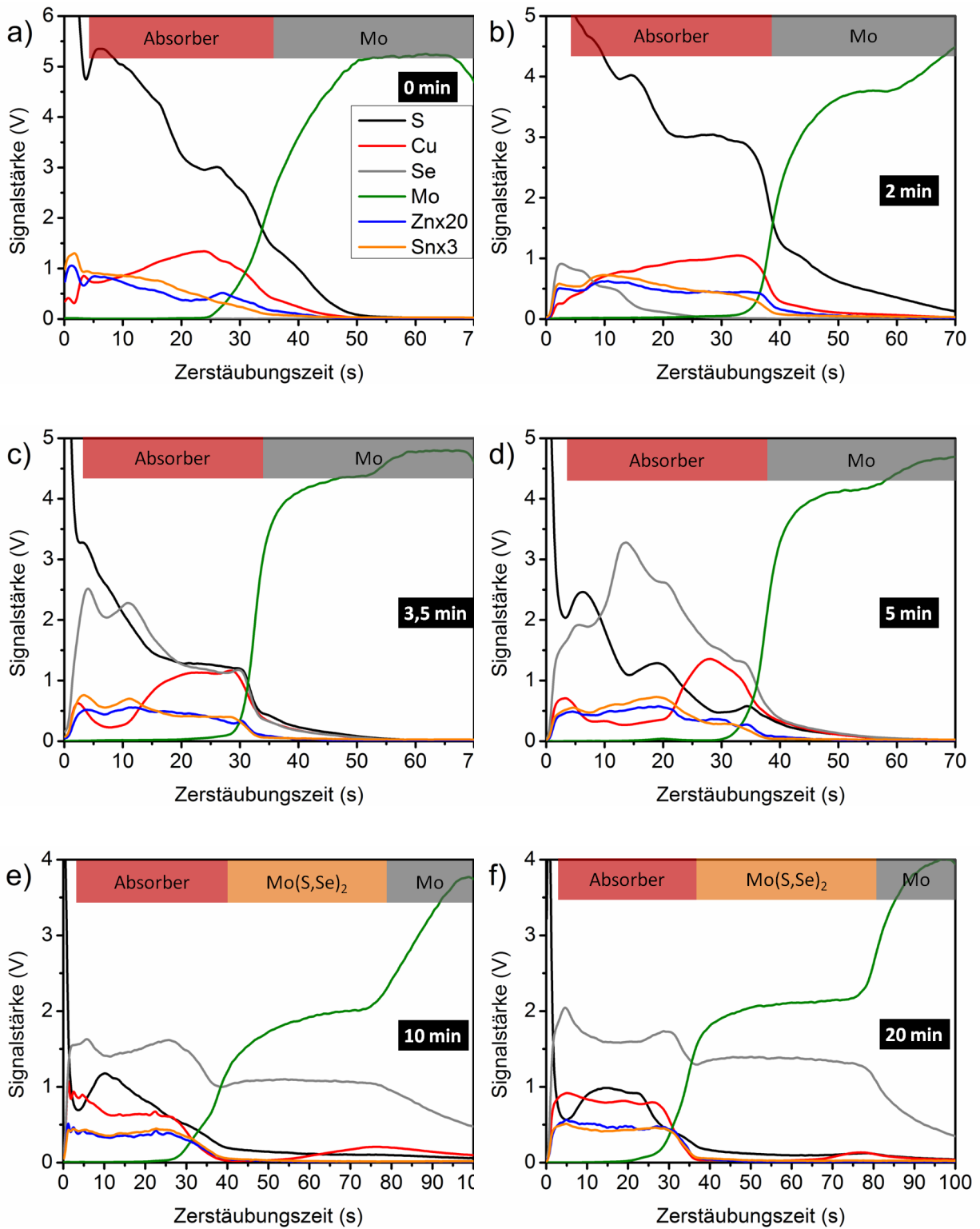


Abbildung 4.11: GDOES-Messungen von CZTSSe-Absorbern nach Hochtemperaturrekristallisationszeiten von 0 min (a)), 2 min (b)), 3,5 min (c)), 5 min (d)), 10 min (e)) und 20 min (f)). Alle Proben sind mit CdS beschichtet.

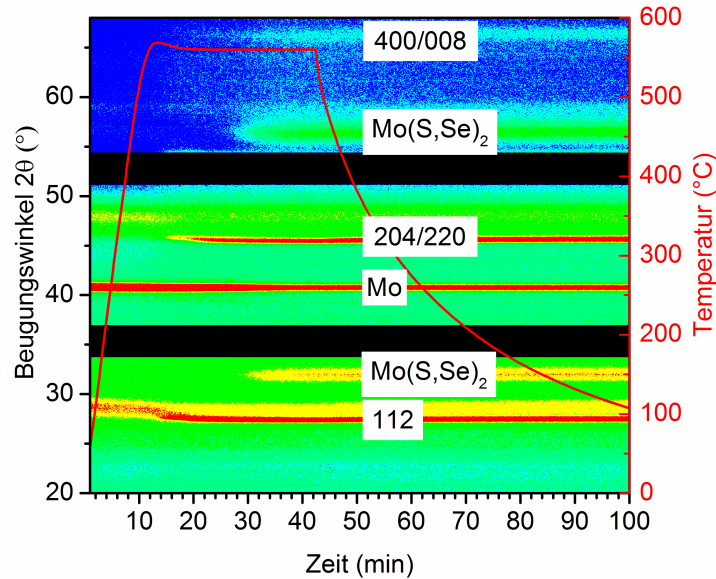


Abbildung 4.12: Kontur-Darstellung der in-situ-XRD-Messungen während der Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von elementarem Selen. In der Grafik ist der Temperaturverlauf und die jeweilige Intensität bei einem bestimmten Beugungswinkel zu einer bestimmten Zeit dargestellt. Rot steht dabei für hohe und blau für geringe Intensität. Die Bereiche zwischen 33° und 37° und 51° und 54° konnten dabei von den Detektoren nicht erfasst werden. Die Messung wurde von Andreas Kopp und Lorenz Eisenmann an der Hochschule Aalen durchgeführt.

Beugungswinkeln, woran die zunehmende Inkorporation von Selen unter Ausbildung von CZTSSe zu erkennen ist. Nach etwa 18 min ist zusätzlich der 204/220-Reflex von CZTSSe zu erkennen; die Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ setzt nach 32 min ein, was an den 100- und 110-Reflexen bei etwa 32° und 56° zu sehen ist, während zeitgleich auch ein der 400/008-Reflex mit schwacher Intensität sichtbar wird. Im weiteren Verlauf der Rekristallisation und beim Abkühlen zeigen sich keine Veränderungen.

Zum besseren Verständnis der zeitlichen Abfolge werden in Abbildung 4.13 nochmals der 112-Reflex von CZTSSe und der $10\bar{1}0$ -Reflex von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ genauer betrachtet. In Teilabbildung a) wird deutlich, dass die Position des 112-Reflexes und dessen Halbwertsbreite einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen. Beide verringern sich mit fortschreitendem Einbau von Selen in den Absorber deutlich, ab einer Prozessdauer von 30 min unterliegen sie aber nur noch minimalen Veränderungen. Daraus kann abgeleitet werden, dass sowohl der Einbau von Selen (der die Position des 112-Reflexes beeinflusst) als auch das Wachstum der Kristalle (das die Halbwertsbreite beeinflusst) nach 30 min weitestgehend abgeschlossen sind. Der in Teilabbildung b) dargestellte $10\bar{1}0$ -Reflex von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ hingegen tritt nach etwa 30 min erstmals auf. Bei weiterem Fortschreiten der Rekristallisation verringern sich auch hier Position und Halbwertsbreite, wegen der deutlich breiteren Reflexe ist die Genauigkeit allerdings geringer als bei der Auswertung des 112-Reflexes von CZTSSe.

Es wird also deutlich, dass Selen zunächst von der Oberfläche ausgehend durch die Vorläuferschicht diffundiert und dabei CZTSSe bildet. Erst wenn es durch den kompletten Absorber diffundiert ist, setzt die Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ ein. Aus der in den Abbruchexperimenten beobachteten Cu-Verarmung im oberen Teil des Absorbers ergibt sich dort eine erhöhte Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Nebenphasen, namentlich ZnSe und SnSe bzw. SnSe_2 . Die ex-situ-Messungen mittels

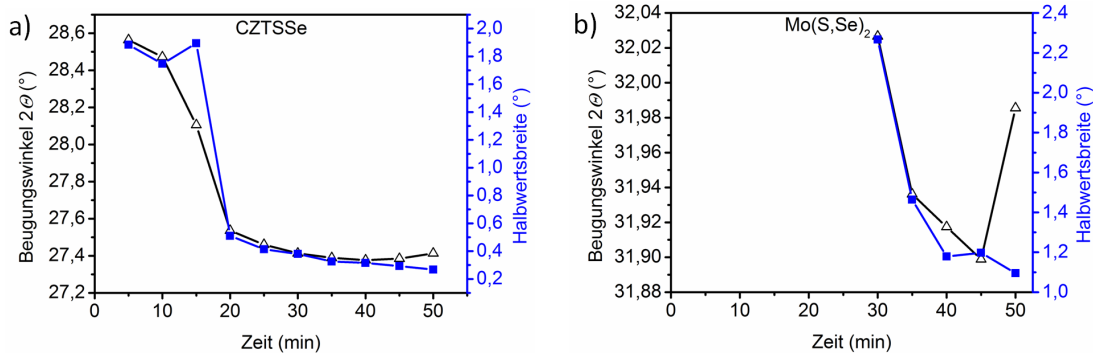


Abbildung 4.13: Position des 112-Reflexes von CZTSSe (a)), des $10\bar{1}0$ -Reflexes von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ (b)) und deren Halbwertsbreiten.

XRD geben Hinweise auf SnSe_2 , ZnSe wäre dort wegen der Ähnlichkeit des Diffraktogramms zu dem von CZTSe nicht zu sehen. In den Raman-Spektren, die eine Informationstiefe von etwa 100 nm haben und so speziell den zwischenzeitlich Cu-armen Bereich messen sollten, sind keine Nebenphasen zu sehen. Dasselbe gilt für die in-situ-XRD-Messungen. Der in den ex-situ-Messungen beobachtete Reflex mit der höchsten Intensität liegt dabei außerhalb des detektierbaren Bereichs der in-situ-Messungen, weshalb kein direkter Vergleich gezogen werden kann. Andere Reflexe innerhalb des messbaren Bereichs wurden aber ebenfalls nicht beobachtet, weshalb die detektierten Nebenphasen dem durch vorzeitigen Abbruch geänderten Rekristallisationsprozess zugeschrieben werden. Die REM-Aufnahmen zeigen eine Tripelschicht-Struktur; da es aber keine nachgewiesenen Nebenphasen gibt, scheinen alle drei Schichten aus CZTSSe zu bestehen, lediglich die Korngröße unterscheidet sich.

4.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden die generellen Vorgänge bei der Bildung des Kesterit-Absorbers aus der CZTS-Vorläuferschicht untersucht. Dazu wurden in Abschnitt 4.1 stöchiometrische mit Cu-armen und Zn-reichen Absorbern anhand des Phasendiagramms und möglicher auftretender Nebenphasen verglichen. Obwohl keine Nebenphasen nachgewiesen werden konnten, ist die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von Sekundärphasen mit geringerer Bandlücke, wie beispielsweise Cu_2SnSe_3 , bei stöchiometrischer Zusammensetzung deutlich erhöht. Durch eine Verringerung der Leerlaufspannung können Nebenphasen mit geringerer Bandlücke auch schon in kleinen Konzentrationen deutliche Verschlechterungen der Effizienz der Solarzellen bewirken.

In Abschnitt 4.2 wurde der Schwefel-Gehalt der Absorber durch zusätzliches Anbieten von SnS während der Hochtemperaturrekristallisation variiert. Die Bandlücke der Absorber konnte so erhöht werden, zusätzlich veränderte sich die Morphologie des Absorbers und die Dicke der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht nahm ab. Die Effizienzen der Solarzellen verschlechterten sich mit Hinzufügen von SnS aber deutlich, da sich die Kurzschlussstromdichte zwar wie erwartet verringerte, der erwartete Anstieg der Leerlaufspannung mit der Bandlücke aber ausblieb. Der während der Rekristallisation auftretende Zinn-Verlust zeigte keine Abhängigkeit von der angebotenen Menge an SnS.

In Abschnitt 4.3 wurde schließlich das Wachstum der Absorber-Schicht durch Abbruchexperimente und in-situ-Röntgenbeugung untersucht. Dabei wurde deutlich, dass der Einbau von Selen in den

Absorber und das Kristallwachstum gleichzeitig stattfinden. Erst wenn Selen durch den Absorber diffundiert ist, kann die Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ einsetzen. In den Abbruchexperimenten zeigte sich, dass sich die Absorber nach einer Rekristallisationszeit von 10 min in Bezug auf chemische Zusammensetzung, Morphologie und Kristallinität nicht mehr verändern. Die Effizienzen der Solarzellen waren nach 20 min allerdings nochmals deutlich erhöht.

Variation der Absorber-Schichtdicke

In diesem Kapitel wird die Dicke der verwendeten Vorläuferschichten durch Anpassung der Parameter beim Filmziehverfahren variiert. Diese Vorläuferschichten wurden anschließend einer identischen Hochtemperaturrekristallisation im in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Rohrofen unterzogen, die bei 550 °C und 50 mbar für 20 min durchgeführt wurde. Dabei wurden jeweils drei verschiedene Vorläuferschichten gemeinsam prozessiert und jeder Prozess wurde drei Mal wiederholt. Die so hergestellten Absorber mit Schichtdicken im Bereich von etwa 250 nm bis 3700 nm wurden im Hinblick auf Morphologie, Tiefenprofil und Zellparameter untersucht. In Abschnitt 5.1 wird kurz auf die Motivation für eine Variation der Schichtdicke eingegangen, anschließend werden in Abschnitt 5.2 die Charakterisierung der Absorber-Schichten und in 5.3 die Eigenschaften der daraus resultierenden Solarzellen diskutiert. In Abschnitt 5.4 wird schließlich eine kurze Zusammenfassung gegeben.

5.1 Motivation

Ein wesentlicher Parameter für die Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen ist die Dicke der Absorberschicht. Sie muss einerseits groß genug sein, um die einfallenden Photonen möglichst komplett zu absorbieren, andererseits aber nicht zu dick, um den Ladungsträgertransport nicht unnötig zu erschweren und den Materialverbrauch möglichst gering zu halten. Kesterit-Absorber weisen im Bereich des sichtbaren Lichts einen relativ hohen Absorptionskoeffizient von etwa $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich des sichtbaren Lichts [154] auf. Die Absorption in Abhängigkeit von der Absorber-Schichtdicke kann nach dem Lambert-Beer-Gesetz berechnet werden [155]:

$$\frac{I(d)}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (5.1)$$

Dabei ist I_0 die eingestrahelte Intensität, α der Absorptionskoeffizient, d die Schichtdicke und $I(d)$ die verbleibende Intensität bei der Schichtdicke d . Einige Werte für die Absorption für typische Schichtdicken in Dünnschicht-Absorbern sind in Abbildung 5.1 dargestellt. In einer Tiefe von 1 μm werden nur etwa 63 % des Lichtes absorbiert. Für eine möglichst komplette Absorption sollten demzufolge deutlich dickere Absorber verwendet werden, bei einer Dicke von 2 μm würden immerhin rund 87 % absorbiert, bei einer Dicke von 3 μm etwa 95 %. Es hat sich in der Praxis aber als schwierig herausgestellt, Absorber mit einer Dicke von 2 - 3 μm und gleichzeitig guter Morphologie der Schicht herzustellen. Deshalb werden für CZTSSe-Absorber mit hohen Wirkungsgraden oftmals

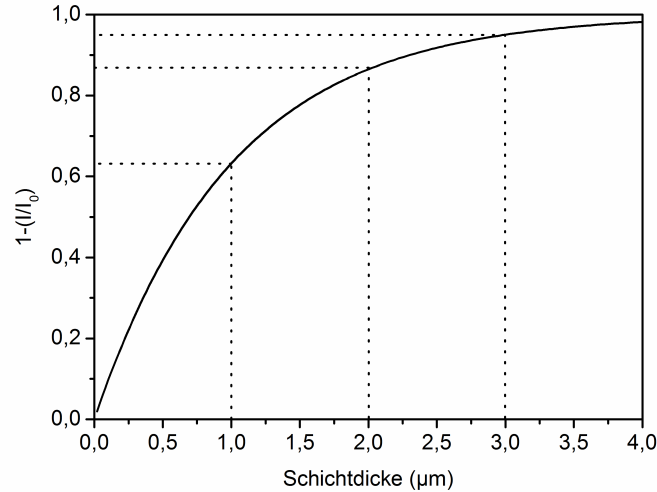


Abbildung 5.1: Anteil an absorbiertener Strahlung in Kesterit-Schichten für Absorber-Schichtdicken zwischen 0 und 4 μm . Die Berechnung erfolgte über das Lambert-Beer-Gesetz unter Annahme eines Absorptionskoeffizienten von $1 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Schichtdicken von etwa 1 - 1,5 μm verwendet [50, 64, 73, 156]. Es sei noch angemerkt, dass durch Texturierung der Oberfläche und des Rückkontakts der Weg des Lichts im Absorber verlängert werden kann [9], was hier allerdings nicht diskutiert wird.

Zusätzlich dazu ist die Variation der Schichtdicke auch für die Morphologie der hergestellten Absorber interessant. Wie beispielsweise aus Abbildung 4.10 ersichtlich, bildet sich für die in dieser Arbeit hergestellten Absorber typischerweise eine Tripelschicht aus, die aus zwei großkristallinen Schichten - jeweils eine an der Oberfläche und an der Grenzfläche zum Rückkontakt - und einer feinkristallinen Mittelschicht besteht. Da Korngrenzen als Zentren für Rekombination bekannt sind, wäre eine Vermeidung jener feinkristallinen Mittelschicht (bzw. eine Verringerung ihrer Schichtdicke) potentiell eine Möglichkeit, die Zellparameter der hergestellten Solarzellen zu verbessern.

Dazu werden sowohl mit kompositionellen als auch mit strukturellen Charakterisierungsmethoden die Eigenschaften der verschiedenen Schichten untersucht. Um (insbesondere für die Zellparameter der Solarzellen) eine gewisse Statistik zu ermöglichen, wurde jeder Rekristallisationsprozess, der jeweils drei Vorläuferschichten verschiedener Dicke enthielt, drei Mal wiederholt.

5.2 Charakterisierung der Absorber

Die Morphologie der in diesem Kapitel untersuchten Absorber ist anhand von REM-Aufnahmen der Bruchkanten in Abbildung 5.2 dargestellt. Bei allen Proben hat sich zwischen Absorber und Rückkontakt eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht gebildet, deren Schichtdicke (mit Ausnahme von Absorberdicken $> 2 \mu\text{m}$, bei denen die Dicke etwas reduziert ist) etwa 1 μm beträgt. Außerdem sind alle Proben mit einer Pufferschicht aus CdS, einer Fensterschicht aus intrinsischem ZnO und einem Frontkontakt aus mit Aluminium dotiertem ZnO beschichtet.

Für den Absorber mit einer Schichtdicke von 3700 nm (Abbildung 5.2a)) bildet sich eine feinkörnige Schicht aus, die nur vereinzelte größere Kristalle nahe des Frontkontaktes und eine sehr dünne kristalline Schicht am Rückkontakt aufweist. Die sichtbaren Stufen in der Schicht sind darauf

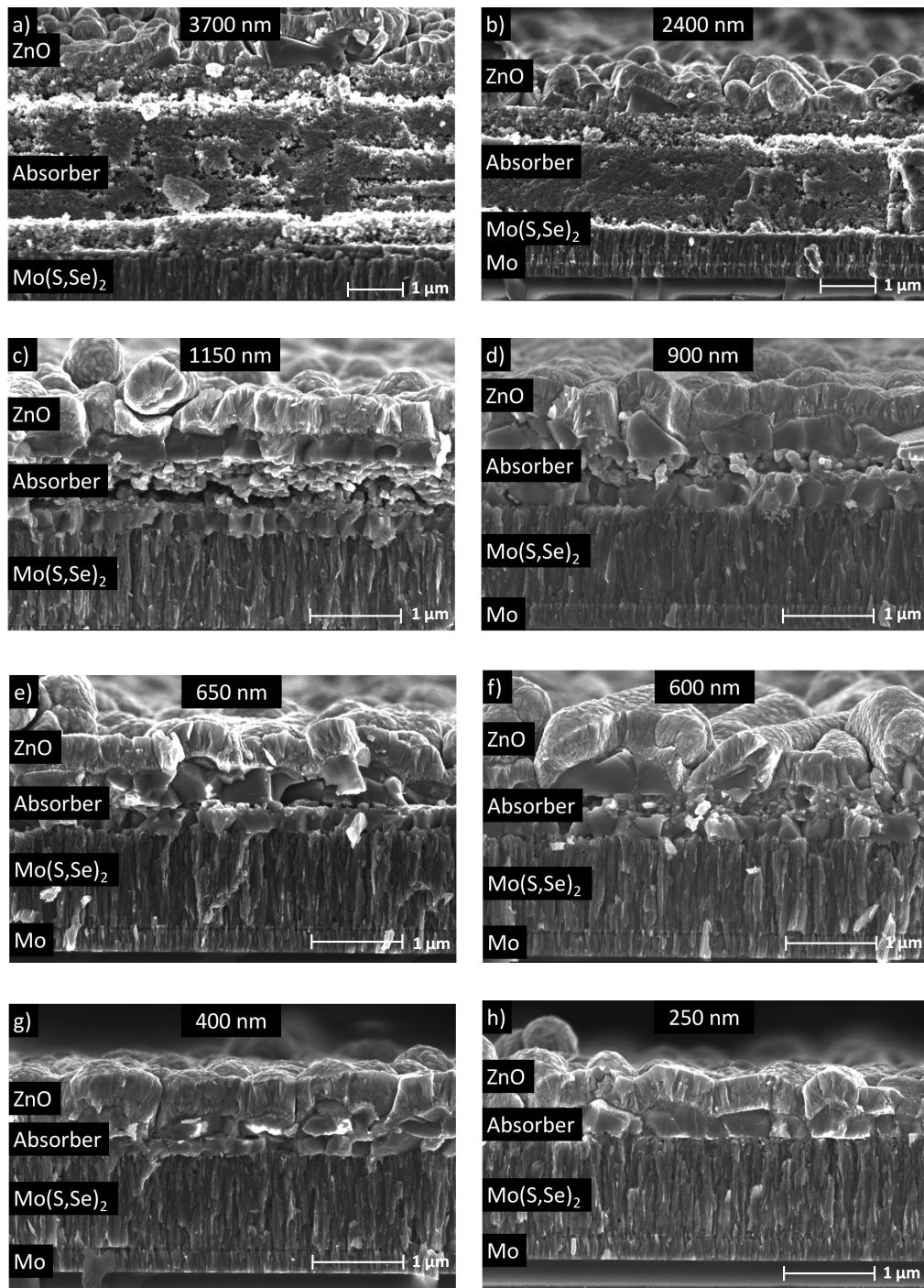


Abbildung 5.2: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Bruchkanten von Solarzellen mit Absorber-Schichtdicken von 3700 nm (a)), 2700 nm (b)), 1150 nm (c)), 900 nm (d)), 650 nm (e)), 600 nm (f)), 400 nm (g)) und 250 nm (h)). Alle Proben sind mit einer CdS-Pufferschicht, einer Zinkoxid-Fensterschicht und dem Frontkontakt aus mit Aluminium dotierten Zinkoxid beschichtet. Zwischen Absorber und Rückkontakt hat sich eine MoS_ySe_{2-y}-Schicht gebildet. Alle Bilder wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen.

zurückzuführen, dass keine ideale Bruchkante vorliegt, was auch mit der feinkörnigen Struktur des Absorbers zusammen hängen kann. Am Rückkontakt hat sich eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht von etwa 1 μm Dicke gebildet. Bei Verringerung der Absorber-Dicke auf 2400 nm (Abbildung 5.2b)) zeigt sich ein sehr ähnliches Bild, es handelt sich ebenfalls um eine feinkörnige Schicht mit vereinzelt größeren Kristallen nahe des Frontkontaktes; auch die durch das Brechen zustande gekommenen Stufen sind sichtbar. Allerdings unterscheidet sich die Dicke der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht mit etwa 400 nm bis 600 nm deutlich von der aller anderen Absorber. Dies kann damit erklärt werden, dass bei einer höheren Schichtdicke weniger Selen bis zum Rückkontakt diffundieren kann. Allerdings kann die Diffusion von Selen zusätzlich noch von anderen Faktoren wie etwa der Porosität des Absorbers abhängen, weshalb für den 3700 nm Absorber aus Teilabbildung a) keine Reduzierung der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht beobachtet wurde.

In Abbildung 5.2c) ist eine Solarzelle mit einer Absorber-Schichtdicke von 1150 nm dargestellt. Hier bildet der Absorber eine Tripelschicht aus, bestehend aus zwei durchgehenden, großkristallinen Schichten, die von einer feinkristallinen Mittelschicht getrennt werden. Die Mittelschicht weist außerdem einige kleinere Hohlräume auf. Die Dicke der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht beträgt hier, wie auch für alle nachfolgend beschriebenen Absorber, etwa 1 μm . Bei Verringerung der Absorberdicke auf 900 nm (Abbildung 5.2d)) zeigt sich eine ähnliche Tripelschicht-Struktur. Die großkristallinen Schichten haben sich dabei nur wenig verändert, die Kristalle sind sogar etwas größer als beim dickeren Absorber. Die feinkristalline Mittelschicht hingegen hat deutlich abgenommen und bildet hier auch weniger Hohlräume.

Bei weiterer Verringerung der Absorberdicke auf 650 nm (Abbildung 5.2e)) bzw. 600 nm (Abbildung 5.2f)) setzt sich dieser Trend fort: Die großkristallinen Schichten bleiben unverändert, während die Mittelschicht weiter abnimmt. Beim 450 nm Absorber (Teilabbildung g)) ist die Mittelschicht nicht mehr existent und die beiden großkristallinen Schichten grenzen nun direkt aneinander an. Beim mit 250 nm dünnsten Absorber (Teilabbildung h)) ist sogar nur noch eine einzelne großkristalline Schicht zu erkennen. Sie ist allerdings nicht ganz durchgängig. An der linken Seite des Bildes ist zu erkennen, wie CdS und auch ZAO direkten Kontakt zur $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht haben. Dies ist unerwünscht und kann zu Kurzschlüssen und somit zur Unbrauchbarkeit der Zelle führen.

Um den Zusammenhang der Morphologie mit der chemischen Zusammensetzung zu untersuchen, wurden exemplarisch zwei verschieden dicke Absorberschichten mit Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie untersucht (Abbildung 5.3). Die Signale der einzelnen Elemente sind gegen die Sputterzeit aufgetragen, die Quantifizierung erfolgte über eine Röntgenfluoreszenzanalyse der gleichen Probe. Auf den ersten Blick zeigen beide Messungen einen ähnlichen Verlauf, wobei drei verschiedene Schichten zu erkennen sind: der eigentliche Absorber aus den Elementen Cu, Zn, Sn, S und Se, die $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht und schließlich der Rückkontakt aus Mo, bei dem die Messungen abgebrochen wurden.

Beim Absorber mit einer Schichtdicke von 250 nm (Teilabbildung a)) kann nicht abschließend beurteilt werden, ob die Elemente in der Absorberschicht homogen verteilt vorliegen, da die Unschärfe der Grenzfläche Absorber/ $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ im Vergleich zur Absorberdicke recht hoch ist. Der Massenanteil von Cu liegt bei etwa 20 %, die von Zn und Sn bei etwa 15 %. Nach einer Sputterzeit von 1000 s fallen die Signale der drei Metalle steil ab, während die von Mo und Se ansteigen und somit den Übergang zur $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht markieren. Das Maximum des S-Signals ist genau an dieser Grenzfläche, sein Anteil ist mit etwa 5 % recht gering.

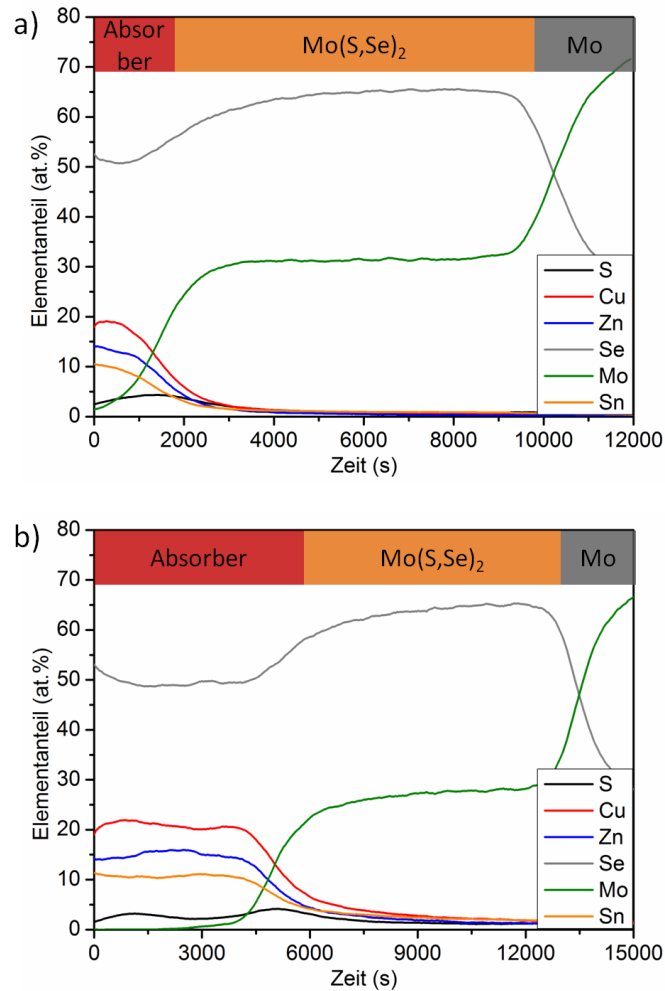


Abbildung 5.3: SNMS-Tiefenprofile von Absorbern mit Schichtdicken von etwa 250 nm (a)) und 1150 nm (b)). Die Signale der Elemente sind gegen die Sputterzeit aufgetragen, die Quantifizierung erfolgte mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse.

Bei einer Schichtdicke von 1150 nm (Teilabbildung b)) hingegen sind die Tiefenprofile der einzelnen Elemente im Absorber deutlich zu erkennen. Der Anteil an Cu liegt wiederum bei 20 %, das Zn-Signal ist bei etwa 15 %, während nur 11 % Sn vorhanden sind. Kleinere Schwankungen in den Signalen der drei Metalle sind zwar vorhanden, aber es liegen keine klaren Gradienten vor. Der Übergang zur $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht erfolgt nach einer Sputterzeit von etwa 4500 s. Weiterhin ist hier interessant, dass das Tiefenprofil des S-Signals zwei Maxima aufweist, eines in Nähe zur Oberfläche und eines an der Grenze zur $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Gradient im Schwefel-Signal in Zusammenhang mit der in Abbildung 5.2 dargestellten Tripelschicht-Struktur im Absorber steht. In den Kapiteln 6 und 7 wird noch gezeigt, dass für Absorber ohne Tripelschicht auch kein solcher Gradient im Schwefel-Signal existiert.

Um mehr Informationen über eventuelle Veränderungen des Absorbermaterials in Abhängigkeit von der verwendeten Schichtdicke zu erhalten, wurden Raman-Spektren in verschiedenen tiefen Kratern aufgenommen, die durch Abtragung mittels Argon-Ionen erzeugt wurden. So konnten die Kristall-

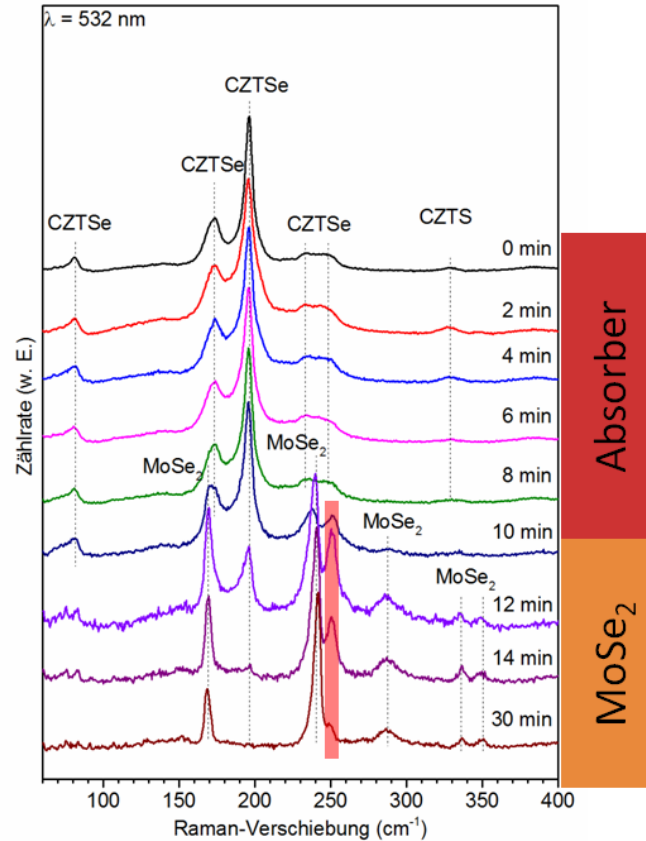


Abbildung 5.4: Raman-Tiefenprofil eines CZTSSe-Absorbers mit einer Schichtdicke von 650 nm. Der anregende Laser hatte eine Wellenlänge von 532 nm. Die einzelnen Spektren wurden an derselben Stelle gemessen, nach jedem Spektrum wurde mittels Argon-Ionen ein Teil des Absorbers abgetragen. Diese Messung wurde am IREC in Barcelona von Xavier Fontane durchgeführt.

qualität und eventuell vorhandene Fremdphasen in Form eines Tiefenprofils untersucht werden. Diese Messungen wurden am IREC in Barcelona von Xavier Fontane durchgeführt. Das so erhaltene Raman-Tiefenprofil mit einer anregenden Wellenlänge von 532 nm für einen Absorber mit einer Schichtdicke von etwa 650 nm ist in Abbildung 5.4 in Abhängigkeit von der Sputterzeit dargestellt. Es handelt sich hierbei um einen Absorber ohne eine feinkristalline Mittelschicht, wie er beispielsweise in Abbildung 5.2e) dargestellt ist.

Das Raman-Spektrum an der Oberfläche (entsprechend 0 min Sputterzeit) zeigt Moden für CZTSe bei Verschiebungen von 81 cm^{-1} , 173 cm^{-1} und 196 cm^{-1} . Eine weitere Raman-Mode von CZTSe könnte in dem breiteren Signal zwischen 230 cm^{-1} und 250 cm^{-1} enthalten sein, allerdings kann diese nicht klar zugeordnet werden. Es ist ebenfalls die sehr schwach ausgeprägte A-Mode von CZTS bei etwa 330 cm^{-1} erkennbar, auf Fremdphasen gibt es keinen Hinweis. Bis zu einer Sputterzeit von 8 min sind keine Veränderungen an den gemessenen Raman-Spektren zu beobachten, es wurden weder neue Moden noch eine Verschiebung oder Verbreiterung der bestehenden beobachtet. Nach einer Sputterzeit von 10 min treten allerdings zusätzliche Moden auf. Die Mode mit einer Verschiebung von 252 cm^{-1} (rot markiert) konnte dabei nicht eindeutig identifiziert werden. Eine Möglichkeit wäre die binäre Sekundärphase ZnSe [157].

Um dies zu überprüfen, wurde eine zusätzliche Messung mit einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm durchgeführt, was für ZnSe (mit einer Bandlücke von 2,7 eV [158]) einer präresonanten Anregung¹ entspricht und damit eine Verstärkung der Mode zur Folge haben müsste [159] (siehe Anhang A). Es wurde allerdings keine resonante Verstärkung beobachtet, weshalb ZnSe als Sekundärphase ausgeschlossen werden kann. Weitere mögliche Zuordnungen sind elementares Selen, für das Schwingungsmoden im Bereich von 246 cm⁻¹ bis 254 cm⁻¹ beobachtet wurden [160], oder eine Mischphase von MoS_ySe_{2-y}. Für letzteres spricht insbesondere, dass in sämtlichen Tiefenprofilen eine Schwefel-Anreicherung an der Grenzfläche zwischen Absorber und MoS_ySe_{2-y}-Schicht beobachtet wurde (siehe Abbildung 5.4 und 5.5). Die Moden bei 169 cm⁻¹ und 240 cm⁻¹ können hingegen MoSe₂ zugeordnet werden [160, 161]. Damit markiert dieses Spektrum den Übergang vom Absorber zur MoS_ySe_{2-y}-Schicht, da Signale von beiden Phasen vorhanden sind. Nach einer Sputterzeit von 12 min treten zusätzliche Moden bei 287 cm⁻¹ und 350 cm⁻¹ auf, die ebenfalls MoSe₂ zugeordnet werden können [161]. Nach 14 min ist die CZTSSe-Phase schließlich komplett verschwunden. Die Schwingungsmoden bei 252 cm⁻¹ verliert ebenfalls an Intensität, bis sie schließlich nach einer Sputterzeit von 30 min nur noch als Schulter der MoSe₂-Moden bei 240 cm⁻¹ zu erkennen ist.

Zum Vergleich wurde dieselbe Messung auch an einem 1150 nm dicken Absorber durchgeführt (Anhang A), der im Gegensatz zu der in Abbildung 5.4 untersuchten Probe auch eine feinkristalline Mittelschicht aufweist, wie sie beispielsweise in Abbildung 5.2c) zu sehen ist. Es treten keine zusätzlichen Schwingungsmoden auf, deshalb sollen die einzelnen Spektren hier nicht im Detail diskutiert werden.

Interessant sind allerdings die Veränderungen der Raman-Verschiebung und der Halbwertsbreite der A-Mode von CZTSSe. Diese sind in Abbildung 5.5 in Abhängigkeit von der Sputterzeit dargestellt. Für den mit etwa 1150 nm dickeren Absorber mit einer Tripelschicht-Struktur sind deutliche Unterschiede zu erkennen (Teilabbildung a)). Bei Sputterzeiten zwischen 4 und 10 min ist die typischerweise bei 196 cm⁻¹ liegende Raman-Verschiebung deutlich geringer und sinkt nach 4 min bis auf 192 cm⁻¹ ab. Dies deutet auf einen geringeren Schwefel-Gehalt hin [162] und ist in Übereinstimmung mit dem SNMS-Tiefenprofil in Abbildung 5.3, das für die mittlere Schicht ebenfalls einen im Vergleich zu den beiden großkristallinen Schichten verringerten Schwefel-Gehalt zeigt. Die Halbwertsbreite verhält sich reziprok zur Raman-Verschiebung und steigt in der feinkörnigen Schicht deutlich an und bestätigt somit die verschlechterte Kristallqualität.

Für den mit etwa 650 nm dünneren Absorber ohne die feinkristalline Mittelschicht (Teilabbildung b)) hingegen zeigen sich abgesehen von geringen messtechnischen Schwankungen keine Unterschiede, sowohl die Position als auch die Halbwertsbreite bleiben gleich. Dies passt zu der beobachteten durchgehend großkörnigen Schicht.

¹ Um die bei der Raman-Spektroskopie relativ geringen Intensitäten zu erhöhen, kann die Anregungswellenlänge so gewählt werden, dass sie gleich (resonant) oder ähnlich (präresonant) einem elektronischen Übergang in der zu untersuchenden Probe ist. Die Probe kann so die eingestrahelten Photonen absorbieren, wodurch sie mehr Energie aufnimmt und ein Anstieg der Intensität um mehrere Größenordnungen erreicht werden kann.

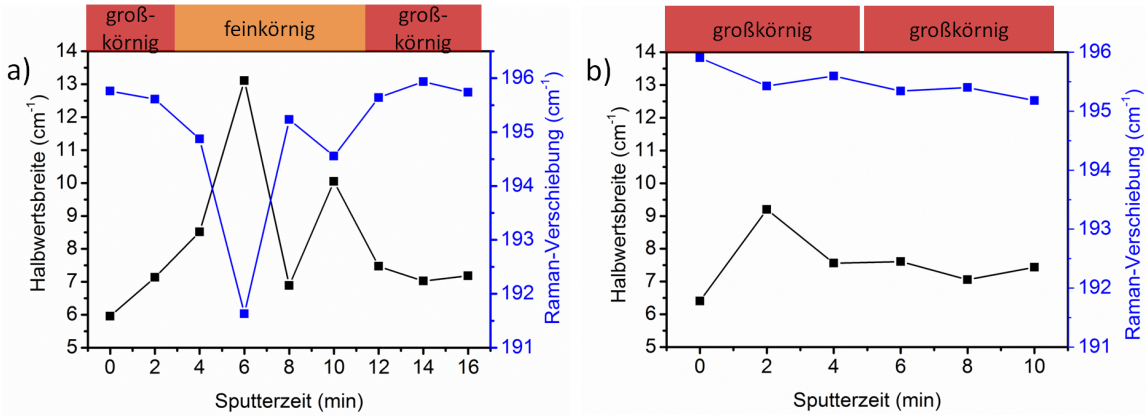


Abbildung 5.5: Raman-Verschiebung der A-Mode von CZTSSe und deren Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Sputterzeit für (a)) einen etwa 1150 nm dicken Absorber mit Tripelschicht und (b)) einen etwa 650 nm dicken Absorber mit Doppelschicht. Alle Messungen wurden von Xavier Fontane mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt.

5.3 Charakterisierung der Solarzellen

Die Kennlinien von Solarzellen unter Beleuchtung mit verschiedenen dicken Absorberschichten sind in Abbildung 5.6 dargestellt und wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit in zwei Teilabbildungen unterteilt. In Teilabbildung a) sind die Kennlinien von Solarzellen mit Absorber-Schichtdicken zwischen 250 nm und 1150 nm zu sehen. Hier wird deutlich, dass der 250 nm Absorber die am weitesten von der idealen Diodenform abweichende Kennlinie aufweist, da alle Zellparameter im Vergleich zu den dickeren Schichten deutlich verschlechtert sind. Bei Vergrößerung der Schichtdicke nähern sich die Kennlinien schrittweise der idealen Rechteckform an, wobei die Absorber mit Dicken von 650 nm und 900 nm in weiten Bereichen einen sehr ähnlichen Verlauf zeigen. Die höchsten Solarzellenparameter in dieser Serie wurden an der Solarzelle mit einer Absorber-Schichtdicke von 1150 nm gemessen.

Wenn der Absorber nun über diese ideale Schichtdicke hinaus vergrößert wird (Teilabbildung b)), zeigt sich eine deutliche Verschlechterung der daraus hergestellten Solarzellen. Zum Vergleich wurde nochmals die Kennlinie für den 1150 nm Absorber hinzugefügt. Die Solarzellen mit Absorber-Schichtdicken von 2400 nm und 3700 nm weisen zwar sehr ähnliche Werte für J_{SC} auf und der 2400 nm Absorber hat sogar eine höhere U_{OC} als der mit 1150 nm Schichtdicke, allerdings ist der FF bei beiden Kennlinien deutlich reduziert.

Ein weiteres Problem der Solarzellen mit Absorber-Schichtdicken größer als 1150 nm wird in Abbildung 5.7 deutlich. Hier sind die einzelnen Zellparameter der in dieser Serie hergestellten Solarzellen als Boxplots dargestellt. Aus diesen wird ersichtlich, dass es insbesondere für sehr dicke Absorber eine erhöhte Varianz im Kurzschlussstrom und damit auch im Wirkungsgrad gibt. Für den 2400 nm Absorber beispielsweise liegt der Mittelwert der Wirkungsgrade knapp unterhalb von 3 %, obwohl der Bestwert oberhalb von 5 % liegt. Weiterhin ist auffällig, dass die sehr dicken Absorber im Mittel eine höhere Leerlaufspannung und eine geringere Kurzschlussstromdichte aufweisen. Insbesondere die niedrigere J_{SC} ist hierbei verwunderlich, da sie nach Gleichung 5.1 und Abbildung 5.1 mit der Schichtdicke eher zunehmen sollte. Die Solarzellen mit Absorber-Schichtdicken zwischen 1150 nm und 650 nm haben recht ähnliche Wirkungsgrade; der 900 nm Absorber weist hierbei den höchsten

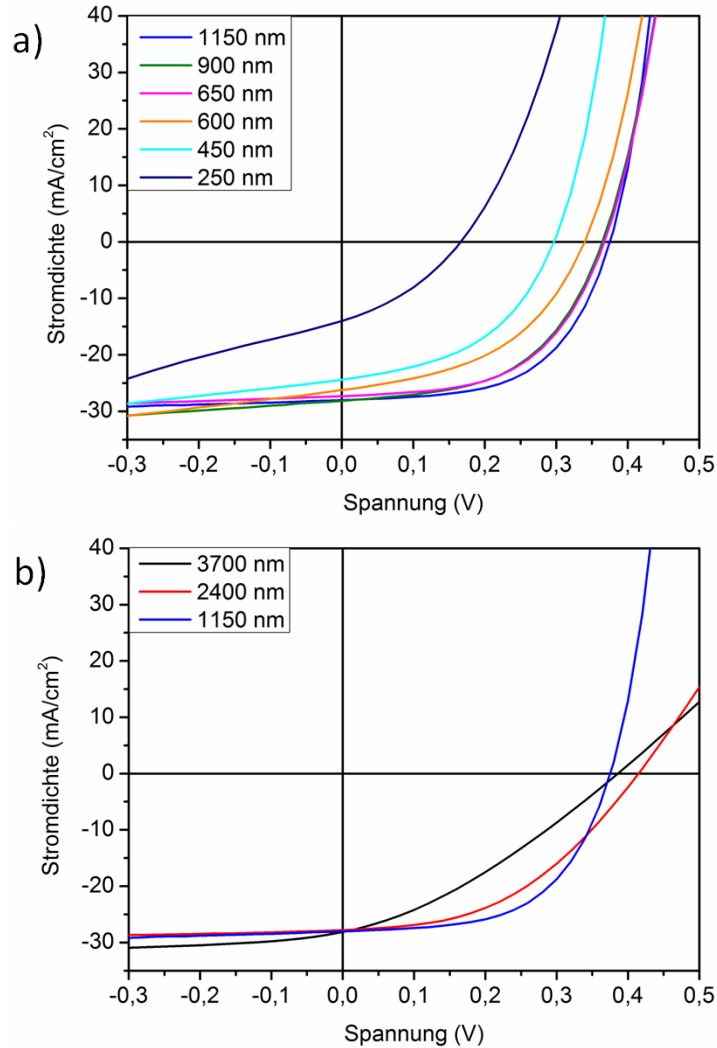


Abbildung 5.6: Kennlinien von Solarzellen mit Absorber-Schichtdicken zwischen 250 nm und 1150 nm (a)) und 1150 nm und 3700 nm (b)) unter Beleuchtung. Von jedem Probenotyp wird hier die Kennlinie der Solarzelle mit der höchsten Effizienz gezeigt.

Mittelwert auf, während die Einzelzelle mit der höchsten Effizienz mit einer Absorber-Schichtdicke von 1150 nm hergestellt wurde. Die Leerlaufspannungen liegen für diese drei Schichtdicken bei etwa 340 mV, die Füllfaktoren knapp unterhalb von 50 %. Für Absorber-Schichtdicken unterhalb von 650 nm ergeben sich deutliche Verschlechterungen bei U_{OC} und FF und somit auch bei η . Konkret sinken die mittleren Wirkungsgrade für Solarzellen mit Absorber-Schichtdicken von 600 nm und 400 nm auf etwa 3 % ab, was in leichten Verschlechterungen bei U_{OC} (etwa 300 mV), J_{SC} (etwa $24 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$) und FF (etwa 40 % mit großer Varianz für 400 nm Absorber) begründet liegt. Bei weiterer Verringerung der Absorber-Schichtdicke auf 250 nm verringern sich alle Zellparameter rapide, insbesondere die Kurzschlussstromdichte sinkt hier auf weniger als $5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ und somit resultiert daraus auch ein durchschnittlicher Wirkungsgrad von nur 0,3 %.

Um die Sammlungseffizienz in Abhängigkeit von der eingestrahlten Wellenlänge zu untersuchen, wurde die externe Quanteneffizienz von Solarzellen mit verschiedenen dicken Absorberschichten gemes-

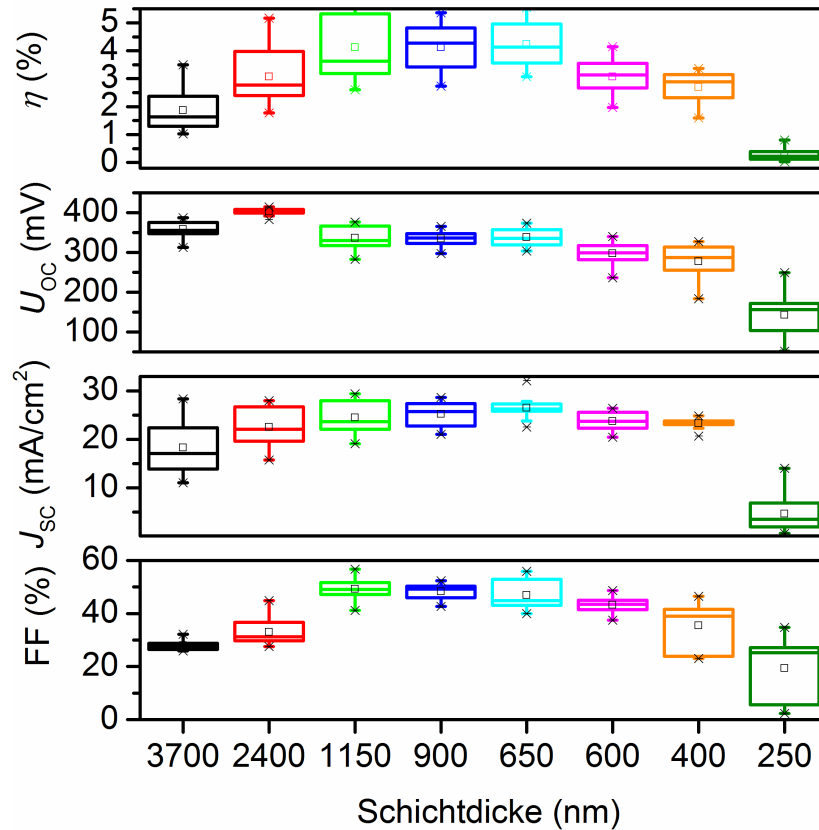


Abbildung 5.7: Darstellung der einzelnen Zellparameter η , U_{OC} , J_{SC} und FF von Solarzellen mit verschieden dicken Absorberschichten als Boxplot.

sen (Abbildung 5.8). Für die Messungen wurde jeweils die beste Zelle jedes Probenotyps verwendet. Die Form der Kurven ist für alle untersuchten Zellen sehr ähnlich und damit von der Schichtdicke nahezu unabhängig. Alle Kurven zeigen eine Schulter bei einer Wellenlänge von etwa 450 nm. Diese ist auf die Absorption der CdS-Pufferschicht zurückzuführen, welche mit einer Bandlücke von 2,4 eV bis 2,5 eV [35] eine starke Absorption bei Wellenlängen unterhalb von 500 nm zeigt. Das Maximum der Quanteneffizienz liegt für alle untersuchten Absorber-Schichtdicken bei einer Wellenlänge von etwa 550 nm, wobei die Maximalwerte zwischen 0,8 und 0,9 liegen. Lediglich die Solarzellen mit sehr dünnen Absorbern (400 und 250 nm) weichen hiervon ab und können Maximalwerte von 0,77 bzw. 0,37 erreichen. Insbesondere die Quanteneffizienz für die Solarzelle mit 250 nm Absorber ist insgesamt deutlich geringer, was in guter Übereinstimmung mit den sehr geringen Werten für J_{SC} ist (vergleiche Abbildung 5.7). Für Wellenlängen oberhalb von 600 nm fallen alle gemessenen Kurven deutlich ab, was bereits in Abschnitt 4.2 beschrieben und erläutert wurde. Im langwelligen Bereich zwischen 800 und 1150 nm zeigt sich dann, dass die EQE von Solarzellen mit dickeren Absorbern deutlich höhere Werte annimmt. Bei 900 nm etwa liegt die Quanteneffizienz der Zelle mit 2400 nm Absorber mit 0,73 deutlich über dem Wert für die in dieser Serie beste Absorber-Schichtdicke von 1150 nm (0,66).

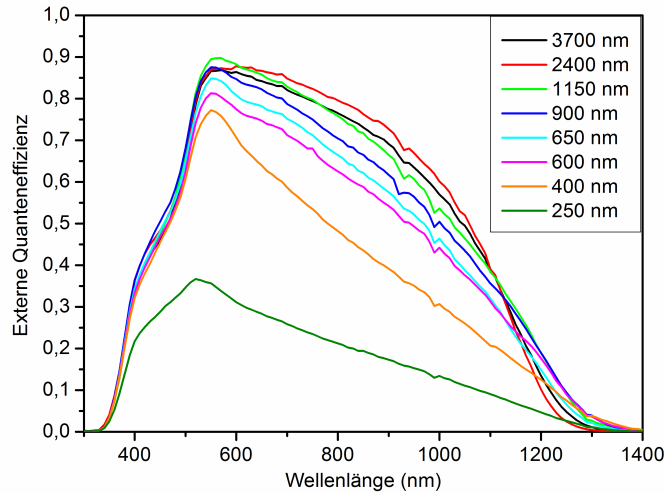


Abbildung 5.8: Messungen der externen Quanteneffizienz von Solarzellen mit verschiedenen Absorber-Schichtdicken. Die Messungen wurden ohne Beleuchtung durchgeführt. Es wurde jeweils die Zelle mit der höchsten Effizienz jedes Probenotyps verwendet.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurden CZTSSe-Schichten mit Schichtdicken zwischen 250 nm und 3700 nm hergestellt, und sowohl die reinen Absorber als auch die daraus hergestellten Solarzellen charakterisiert. Für Schichtdicken größer als 2 μm bildeten sich feinkörnige Absorber mit nur vereinzelt auftretenden größeren Kristallen aus. Bei einer Dicke von 1150 nm besteht der Absorber aus einer Tripelschicht mit zwei grob- und einer feinkörnigen Schicht; letztere verschwindet bei Verringerung der Schichtdicke. Außer $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ konnten keine Sekundärphasen nachgewiesen werden, im Tiefenprofil ergab sich neben einer Cu-armen Oberfläche jedoch ein leichter Schwefel-Gradient.

Die besten Wirkungsgrade konnten für Absorber-Schichtdicken von 1150 nm erzielt werden, wobei der Mittelwert der Wirkungsgrade für etwas dünnere Absorber (900 nm) am höchsten war. Für dickere Absorber wurden trotz der nach dem Lambert-Beer-Gesetz erwarteten höheren Absorption niedrigere Werte für die Kurzschlussstromdichte erzielt als bei mittleren Schichtdicken. Lediglich im langwelligen Bereich zwischen 800 nm und 1150 nm wurde für dickere Absorber eine höhere Quanteneffizienz beobachtet.

Die Solarzellen mit den höchsten Effizienzen wurden also mit Absorber-Schichtdicken zwischen 900 nm und 1150 nm hergestellt. In diesem Bereich liegt die berechnete Absorption allerdings nur bei 60 bis 67 % und stellt somit eine deutlich Limitierung für die Kurzschlussstromdichte und den maximalen Wirkungsgrad der Solarzellen dar. Wenn also CZTSSe als Absorbermaterial mit den derzeit führenden Dünnschicht-Materialien CIGS und CdTe in Konkurrenz treten soll, müssen entweder die Schichteigenschaften dahingehend verbessert werden, dass auch mit dickeren Absorbern gute Solarzellen hergestellt werden können. Alternativ könnte durch optische Maßnahmen wie beispielsweise einer Texturierung der Oberfläche und/oder des Rückkontakts der Lichtweg im Absorber verlängert werden.

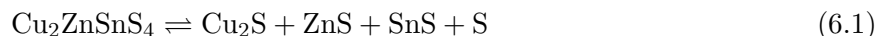
Hochtemperaturrekristallisation mit Zinndiselenid

In diesem Kapitel wird die Verwendung von SnSe_2 als Chalkogen-Quelle während der Hochtemperaturrekristallisation untersucht. Es hat sich gezeigt, dass die für Heizprozesse mit elementarem Selen verwendeten Parameter hier nicht zur Herstellung effizienter Solarzellen führen. Durch Verlängerung der Heizdauer konnte jedoch die Morphologie des Absorbers deutlich verbessert werden, was in der hier diskutierten Messreihe auch zu einer Erhöhung des Wirkungsgrades der Solarzellen bis zu maximal 5,0 % führte. Im Vergleich zur Hochtemperaturrekristallisation mit elementarem Selen, bei der Wirkungsgrade von bis zu 10,3 % erreicht wurden, ist dies zwar deutlich geringer; trotzdem eröffnet die Verwendung von SnSe_2 eine Möglichkeit, die Kristallinität von CZTSSe-Absorbern zu verbessern und ermöglicht eine bessere Prozesskontrolle durch die Aufrechterhaltung eines konstanten Selen-Partialdrucks über längere Zeit.

Zunächst werden in Abschnitt 6.1 Motivation für die Verwendung von und Ergebnisse anderer Gruppen mit SnSe_2 diskutiert. Anschließend wird in Abschnitt 6.2 auf die Charakterisierung der Absorber und in Abschnitt 6.3 auf die Charakterisierung der fertigen Solarzellen eingegangen.

6.1 Motivation

Wie bereits in Kapitel 3.1.3 beschrieben, ist die Hochtemperaturrekristallisation der wichtigste Schritt bei der Herstellung von qualitativ hochwertigen CZTSSe-Absorbern. Für die in Gleichung 3.4 beschriebene Austauschreaktion von Schwefel gegen Selen ist es notwendig, eine ausreichende Menge an Selen über die Gasphase in den Absorber einzubringen. Neben dieser Austauschreaktion können bei Temperaturen um 550 °C auch folgende Reaktionen ablaufen [32, 163]:



Dabei zersetzen sich CZTS und CZTSe in die binären Metallsulfide bzw. -selenide und Schwefel bzw. Selen. Problematisch dabei ist insbesondere, dass neben den elementaren Chalkogenen auch

die Zinnchalkogenide einen nicht zu vernachlässigenden Dampfdruck haben ($2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar für SnS [33] und $3,6 \cdot 10^{-3}$ mbar für SnSe [32]). Im Folgenden wird genauer auf die Beeinflussung des in Gleichung 6.2 beschriebenen Gleichgewichts eingegangen, sämtliche Betrachtungen gelten aber analog auch für Gleichung 6.1.

Bei hohen Temperaturen können also SnSe und Se verdampfen und verschieben das Gleichgewicht nach dem Prinzip von Le Chatelier [164] weiter auf die rechte Seite, was eine Zersetzung der Kesterit-Phase beschleunigt und sich insbesondere in einem Zinn-Verlust bemerkbar macht. Dies ist auch das wohl größte Problem von Hochtemperaturrekristallisationsprozessen, die mit einem stetigen Gasfluss durchgeführt werden, da dort die gasförmigen Reaktionsprodukte kontinuierlich abtransportiert werden und somit der Zinn-Verlust verstärkt wird [33]. Dieser Problematik kann auf zwei verschiedene Arten begegnet werden: mit einem kinetischen oder einem thermodynamischen Lösungsansatz. Bei ersterem muss die Temperatur möglichst niedrig und die Reaktionszeit möglichst kurz gehalten werden, um die Zersetzung von CZTSe zu minimieren. Außerdem wird in der Regel in den Vorläuferschichten mehr Zinn verwendet, um den während des Heizprozesses stattfindenden Zinn-Verlust zu kompensieren [71, 77]. Ein Vorteil dieses Lösungsansatzes ist, dass die kurzen Prozesszeiten auch für eine spätere Hochskalierung im industriellen Maßstab wünschenswert sind. Auf der anderen Seite benötigt das Kristallwachstum aber eine gewisse Zeit, weshalb hier ein Kompromiss gefunden werden muss. Beim thermodynamischen Lösungsansatz wird während des kompletten Heizprozesses Se und SnSe in ausreichender Menge angeboten [165, 166]. Auf diese Weise kann die Gleichgewichtsreaktion 6.2 auf die linke Seite verschoben und somit eine Zersetzung von CZTSe verhindert werden. Um dies zu erreichen bietet sich die Verwendung von SnSe₂ als Selen-Quelle an, da es sich bei Temperaturen von mehr als 350 °C nach Reaktionsgleichung 6.3 zersetzt [167]:



Es entstehen also beide Produkte, die bei der Zersetzungsreaktion einen signifikanten Dampfdruck haben. Beim Vergleich mit elementarem Selen zeigen sich allerdings einige deutliche Unterschiede. Elementares Selen ist bei der typischerweise für die Hochtemperaturrekristallisation verwendeten Temperatur von 550 °C flüssig und besitzt einen Dampfdruck von etwa 139 mbar [168], weshalb es sehr schnell verdampft. SnSe₂ hingegen liegt als Feststoff vor und hat mit etwa 1 mbar [32] einen um mehr als zwei Größenordnungen geringeren Selen-Dampfdruck, kann diesen aber über einen deutlich längeren Zeitraum aufrecht erhalten.

6.2 Charakterisierung der Absorber

Die Unterschiede zwischen den beiden Chalkogen-Quellen werden schon beim Betrachten der daraus resultierenden Absorber unter dem optischen Mikroskop deutlich, was in Abbildung 6.1 für eine typische Hochtemperaturrekristallisation für 20 min bei 540 °C dargestellt ist. Auf der mit SnSe₂ geheizten Probe (Teilabbildung b)) sind keine Kristalle erkennbar, außerdem weist sie deutliche Risse auf. Damit sieht sie der Probe, die komplett ohne Chalkogen-Quelle geheizt wurde und in Teilabbildung a) dargestellt ist, sehr ähnlich. Die mit elementarem Selen geheizte Probe (Teilabbildung c)) hingegen ist gleichmäßig kristallisiert und lässt keinerlei Risse erkennen.

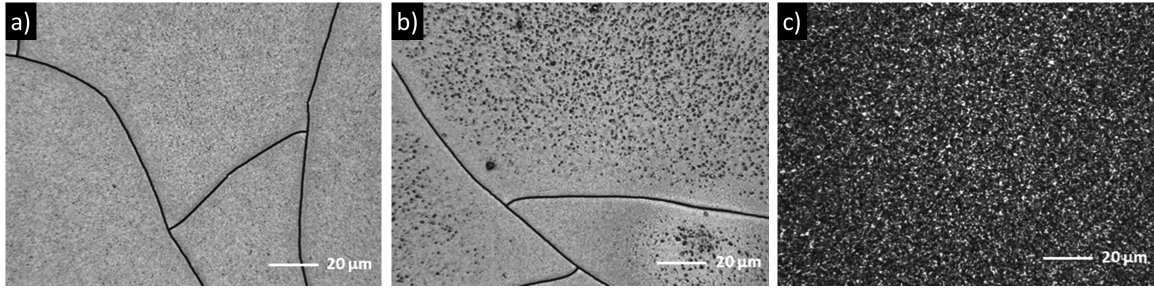


Abbildung 6.1: Aufnahmen mit einem optischen 3D-Mikroskop von Proben, die einer Hochtemperaturrekristallisation von 20 min bei 540 °C unterzogen worden sind. Dabei wurde keine Chalkogen-Quelle (a), SnSe₂(b) und elementares Selen (c) verwendet.

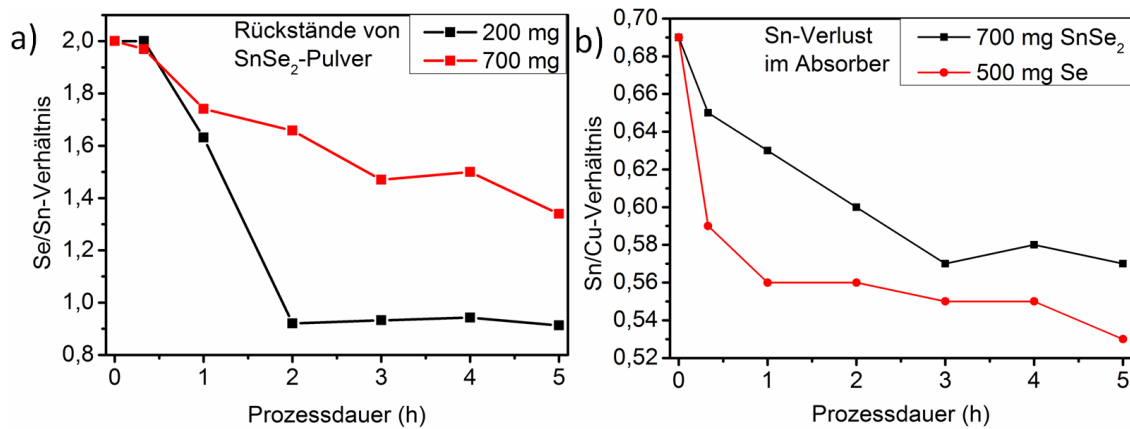


Abbildung 6.2: Auftragung des $\frac{\text{Se}}{\text{Sn}}$ -Verhältnisses der Rückstände des SnSe₂-Pulvers nach verschiedenen langen Hochtemperaturrekristallisationsprozessen (a) und $\frac{\text{Sn}}{\text{Cu}}$ -Verhältnis der Absorber aus RFA-Messungen nach verschiedenen langen Heizprozessen (b) mit SnSe₂ (schwarz) oder Se (rot). Alle Prozesse wurden bei 550 °C und 50 mbar durchgeführt. Die Messungen erfolgten mittels RFA und als Bezugspunkt für das $\frac{\text{Se}}{\text{Sn}}$ -Verhältnis wurde das reine SnSe₂-Pulver verwendet.

Die schlechte Kristallinität der mit SnSe₂ geheizten Proben hängt maßgeblich mit dem unzureichenden Einbau von Selen in den Absorber zusammen. Bei einer RFA-Messung ergab sich für die mit SnSe₂ geheizte Probe lediglich eine Intensität von 982 für die Se_K-Linie, für die in Gegenwart von elementarem Selen geheizte hingegen 3176. Um sowohl die Kristallinität als auch die Selenversorgung zu verbessern, wurden die Hochtemperaturrekristallisationsprozesse verlängert bis zu einer Gesamtzeit von 5 h. Diese Serie wurde mit zwei verschiedenen Mengen an SnSe₂ durchgeführt, 200 mg und 700 mg. Dabei blieb nach der Hochtemperaturrekristallisation jeweils der Großteil des eingesetzten Pulvers in der Graphitbox zurück. Die Ergebnisse der RFA-Messungen der Rückstände sind in Abbildung 6.2a) dargestellt. Hierbei wurden jeweils die Intensitäten für Zinn und Selen gemessen, wobei die Messung des ursprünglichen SnSe₂-Pulvers als Referenz verwendet wurde. Es wird nochmals deutlich, warum der in Abbildung 6.1 dargestellte, für 20 min mit SnSe₂ geheizte Absorber eine unzureichende Selen-Versorgung aufweist: Das nach dem Heizprozess verbleibende Pulver ist nahezu unverändert, es konnte also kein Selen in den Absorber eingebaut werden. Nach einer Heizdauer von 1 h nimmt das $\frac{\text{Se}}{\text{Sn}}$ -Verhältnis für beide eingesetzten Mengen an SnSe₂ deutlich

ab. Nach 2 h ist für eine ursprüngliche Menge von 200 mg nur noch SnSe übrig, die Zersetzung nach Gleichung 6.3 ist also abgeschlossen und es kann kein weiteres Selen an die Gasphase abgegeben werden. Im Gegensatz dazu wurde bei 700 mg eingesetztem SnSe₂ noch ein $\frac{\text{Se}}{\text{Sn}}$ -Verhältnis von etwa 1,7 gemessen, das für längere Heizzeiten näherungsweise linear absinkt, bis es nach 5 h etwa 1,4 erreicht hat. Bei 700 mg eingesetztem SnSe₂ wird also auch nach einer Heizdauer von 5 h noch Selen an die Gasphase abgegeben und es sollte während der gesamten Dauer ein konstanter Selen-Partialdruck vorliegen. Deshalb wurden alle im Folgenden diskutierten Proben, wenn nicht explizit anders gekennzeichnet, einer Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von 700 mg SnSe₂ unterzogen.

Ein Vergleich des $\frac{\text{Sn}}{\text{Cu}}$ -Verhältnisses aus RFA-Messungen für Hochtemperaturrekristallisationsprozesse in Gegenwart von 700 mg SnSe₂ und 500 mg elementarem Selen ist in Abbildung 6.2b) dargestellt. Die Vorläuferschichten (in der Grafik bei 0 min) weisen in beiden Fällen ein $\frac{\text{Sn}}{\text{Cu}}$ -Verhältnis von 0,69 auf. Bei Verwendung von Se sinkt es bereits nach einer Heizdauer von 20 min auf 0,59, was einem Sn-Verlust von etwa 15 % entspricht. Bei Verlängerung der Heizprozesse sinkt es weiter auf 0,56 für 1 h, anschließend verlangsamt sich der Sn-Verlust, bis die Absorber nach 5 h schließlich noch ein $\frac{\text{Sn}}{\text{Cu}}$ -Verhältnis von 0,54 zeigen. Bei Verwendung von SnSe₂ hingegen verläuft der Sn-Verlust deutlich langsamer, nach 20 min wurde hier im Absorber noch ein $\frac{\text{Sn}}{\text{Cu}}$ -Verhältnis von 0,65 gemessen, was einem im Vergleich zu elementarem Se deutlich geringeren Sn-Verlust von etwa 6 % entspricht. Bei Verlängerung der Heizdauer sinkt das $\frac{\text{Sn}}{\text{Cu}}$ -Verhältnis kontinuierlich auf 0,63 (1 h), 0,60 (2 h) und 0,58 (3 h), bis es für längere Prozesszeiten von 4 und 5 h trotz des weiterhin vorhandenen Selen-Partialdrucks näherungsweise Abzieherunverändert bleibt.

Dieser Effekt kann auf zwei verschiedene Arten erklärt werden: Entweder dadurch, dass es sich bei dem auftretenden Sn-Verlust um einen selbstregulierenden Prozess handelt, wie es in [10] beobachtet wurde. Hier wurden Vorläuferschichten mit unterschiedlichem Sn-Gehalt identischen Rekristallisationsprozessen unterzogen, wobei der Sn-Verlust nahezu linear mit dem $\frac{\text{Sn}}{\text{Cu}}$ -Verhältnis in der Vorläuferschicht anstieg. In den rekristallisierten Absorbern waren die $\frac{\text{Sn}}{\text{Cu}}$ -Verhältnisse hingegen sehr ähnlich und strebten gegen einen Wert von 0,5. Die zweite mögliche Erklärung ist, dass der Sn-Verlust ausschließlich (oder zumindest hauptsächlich) in Form von SnS stattfindet. Mit zunehmender Heizdauer ist immer weniger Schwefel im Absorber vorhanden, wodurch der abnehmende Sn-Verlust erklärt werden kann. Zu dieser Erklärung passt auch, dass beim Heizen einer Vorläuferschicht ohne Schwefel in Gegenwart von SnS Schwefel in den Absorber eingebaut wurde, wohingegen beim Heizen einer Vorläuferschicht ohne Selen in Gegenwart von SnSe (in einer ansonsten Se-freien Atmosphäre) kein Einbau von Selen in den Absorber beobachtet wurde. SnS besitzt also bei Temperaturen von 550 °C einen ausreichend hohen Dampfdruck, um über die Gasphase in den Absorber eingebaut zu werden, wohingegen dies für SnSe trotz des laut Literatur höheren Dampfdrucks nicht beobachtet wurde. Die in [10] beobachtete Abhängigkeit des Sn-Verlustes vom ursprünglichen Sn-Gehalt unabhängig vom Schwefel-Gehalt der Vorläuferschichten kann damit allerdings nicht erklärt werden.

Die aus der Verlängerung der Hochtemperaturrekristallisationszeit resultierenden Veränderungen der Kristallstruktur werden an einer Serie von Raman-Spektren deutlich, die in Abbildung 6.3a) dargestellt sind. Die keiner Rekristallisation unterzogene Vorläuferschicht, hier mit 0 min bezeichnet, zeigt ein sehr breites Signal, dessen Zentrum bei etwa 338 cm⁻¹ liegt und einer A-Mode von CZTS zugeordnet werden kann [101]. Nach 20 min tritt dieselbe Mode bei 328 cm⁻¹ auf. Die Verschiebung

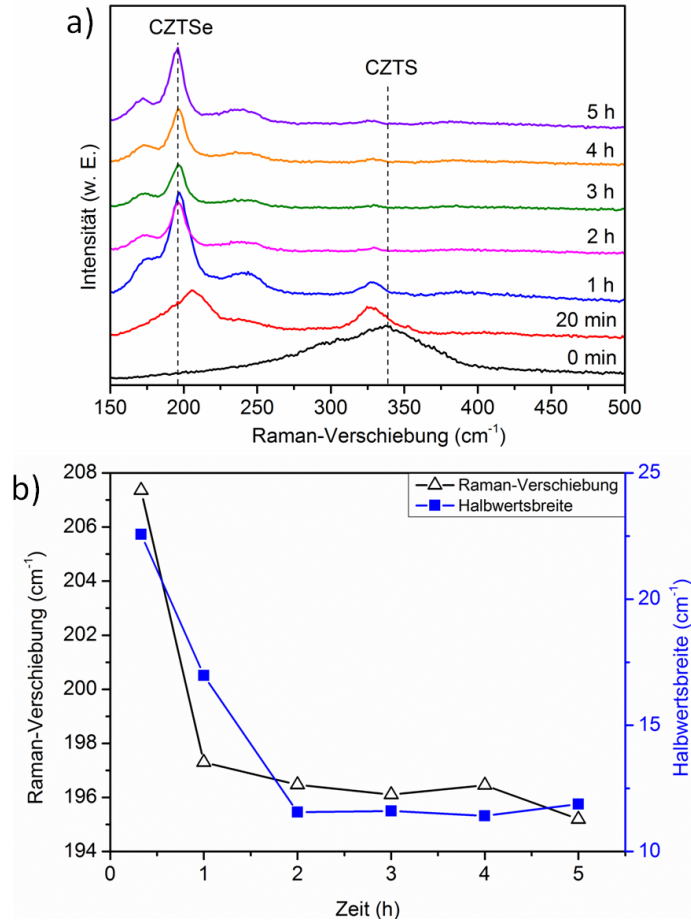


Abbildung 6.3: Raman-Spektren (a)) und Position und Halbwertsbreite der A-Mode von CZTSe (b)) für Absorber nach Heizdauern zwischen 20 min und 5 h. In Teilabbildung a) wurde noch ein Raman-Spektrum der Vorläuferschicht hinzugefügt. Alle Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm aufgenommen.

ist durch den Einbau von Selen in das Kristallgitter begründet [162]. Gleichzeitig wird auch die A-Mode von CZTSe bei 205 cm^{-1} sichtbar. Im Vergleich zur rein selenidischen Phase ist sie zu höheren Wellenzahlen verschoben und auch deutlich verbreitert, was an der strukturellen Unordnung liegt, die durch die zufällige Verteilung der Schwefel- und Selenatome hervorgerufen wird [162]. Mit zunehmender Dauer der Hochtemperaturrekristallisation wird nun nach Gleichung 3.4 immer mehr Schwefel gegen Selen ausgetauscht.

Nach 1 h ist die A-Mode von CZTS nur noch sehr schwach erkennbar, während die A-Mode von CZTSe deutlich an Intensität gewinnt und eine Raman-Verschiebung von 197 cm^{-1} aufweist. Zusätzlich ist eine weitere A-Mode von CZTSe bei 172 cm^{-1} und ein breiteres Signal zwischen 230 cm^{-1} und 250 cm^{-1} zu sehen, das weitere Moden von CZTSe bei 230 cm^{-1} , 237 cm^{-1} und 245 cm^{-1} enthalten könnte [152], die aber nicht klar zuzuordnen sind.

Für die weiteren Raman-Spektren nach Heizdauern von 2 h bis 5 h ergeben sich nur noch minimale Änderungen, lediglich die stärkste A-Mode von CZTSe verschiebt sich noch um eine Wellenzahl auf 196 cm^{-1} und die Mode bei 172 cm^{-1} wird etwas schärfer. Die mit verlängerter Heizdauer stattfindenden Veränderungen werden in Abbildung 6.3b) nochmals deutlich: die Position der

A-Mode verschiebt sich wegen des allmählichen Einbaus von Selen in den Absorber zu niedrigeren Wellenzahlen und gleichzeitig nimmt die Halbwertsbreite des Raman-Peaks von 22 cm^{-1} auf 11 cm^{-1} ab. Diese Veränderungen sind nach einer Heizdauer von 2 h allerdings weitestgehend abgeschlossen, sowohl die Position als auch die Halbwertsbreite der A-Mode verändern sich für Heizdauern zwischen 2 h und 5 h nur noch minimal.

Die Veränderungen der Kristallinität der Absorberschichten werden auch an den REM-Bildern deutlich, die in Abbildung 6.4 dargestellt sind. Alle Proben sind mit einem transparenten Frontkontakt beschichtet, der in den Bildern als oberste Schicht zu sehen ist. Nach einer Heizdauer von 20 min sind nur sehr kleine Kristalle zu sehen und der Absorber hat große Ähnlichkeit mit einer nicht nachträglich geheizten Vorläuferschicht (siehe Abbildung 3.6). Wegen der unzureichenden Selen-Inkorporation hat sich auch keine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht gebildet.

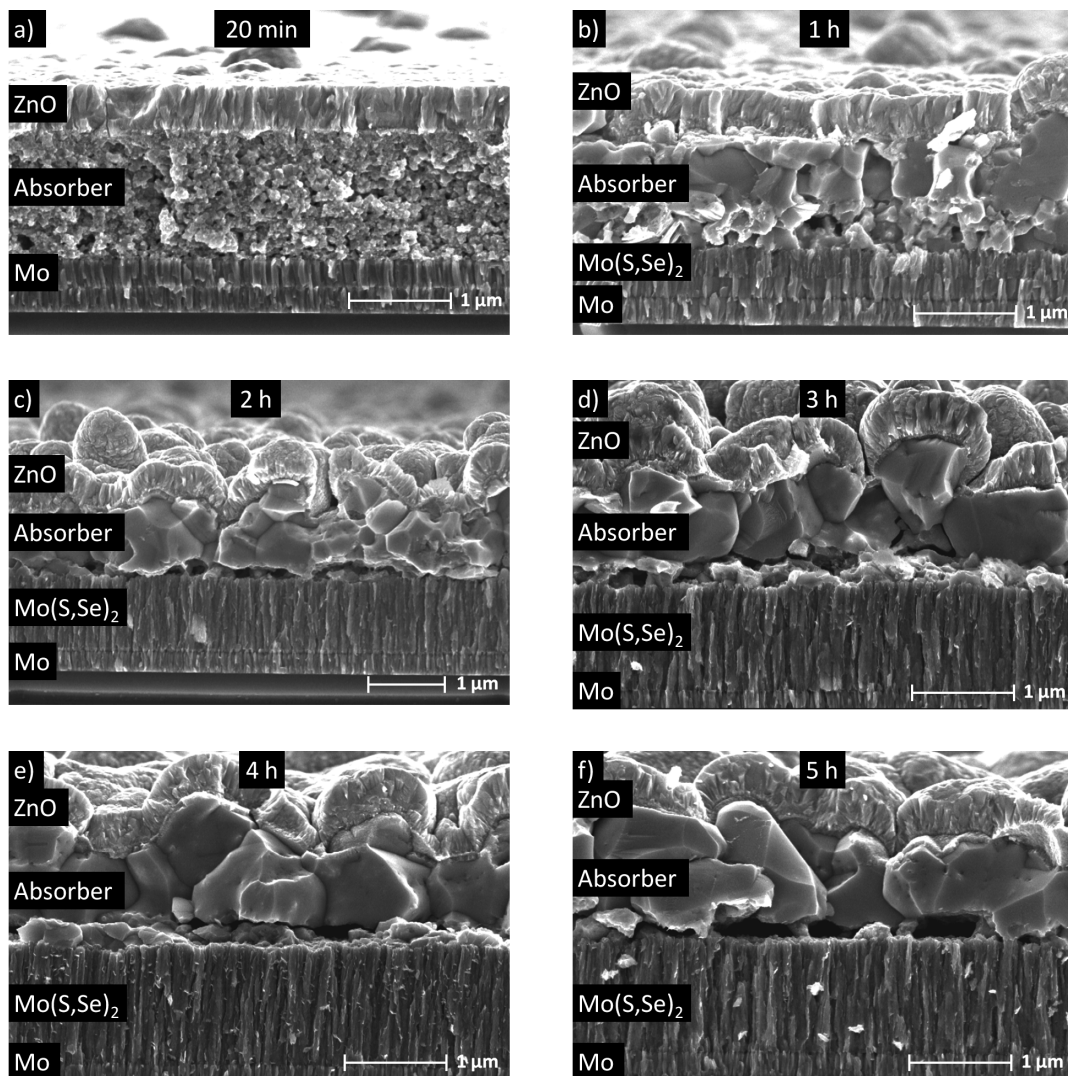


Abbildung 6.4: REM-Aufnahmen der Bruchkanten von CZTSSe-Absorbern, die einer Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von SnSe_2 für Zeiten von 20 min (a)), 1 h (b)), 2 h (c)), 3 h (d)), 4 h (e)) und 5 h (f)) unterzogen wurden. Alle Proben sind mit einem CdS-Puffer und einem transparenten Frontkontakt beschichtet, der in den Bildern als oberste Schicht zu sehen ist.

Nach einer Heizdauer von 1 h hingegen sind in der oberen Hälfte des Absorbers bereits Kristalle von bis zu 1 μm Größe entstanden. Die untere Hälfte besteht vornehmlich aus kleineren Kristallen, unterhalb hat sich eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht von etwa 250 nm Dicke gebildet. Die folgenden Proben, deren Hochtemperaturrekristallisation zwischen 2 h und 5 h dauerte, haben eine sehr ähnliche Morphologie. Sie weisen allesamt große Kristalle auf, lediglich an der Grenzfläche zum Rückkontakt verbleiben ein paar kleinere Kristalle. Außerdem bilden sich dort kleinere Hohlräume, die besonders für die Probe mit einer Heizdauer von 5 h in Teilabbildung f) deutlich werden. Die Dicke der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht bleibt konstant bei etwa 1 μm und ist damit gleich groß wie nach einem Rekristallisationsprozess mit elementarem Selen für 20 min.

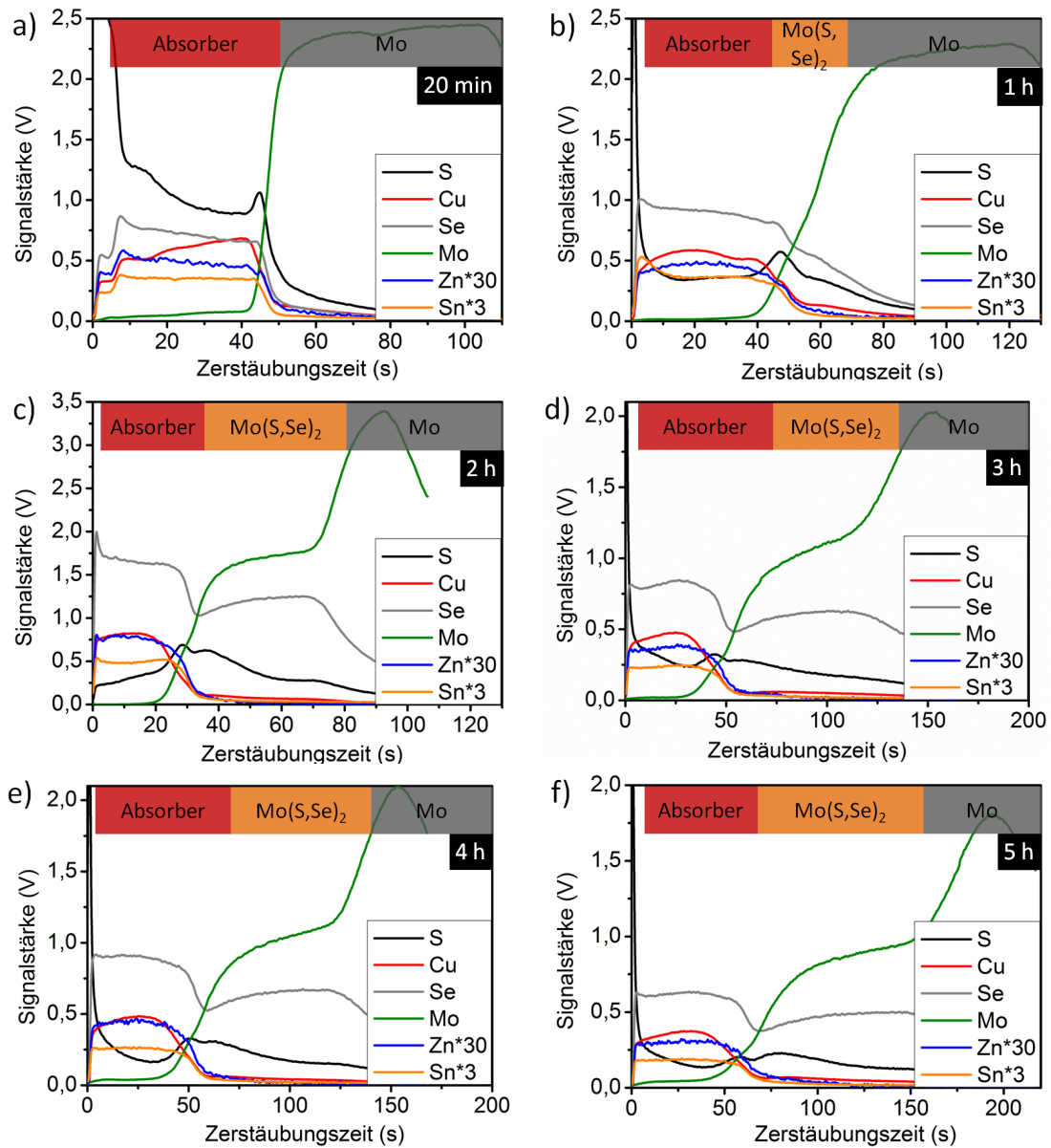


Abbildung 6.5: GDOES-Tiefenprofile von CZTSSe-Absorbern, die durch Rekristallisationsprozesse für a) 20 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 3 h, e) 4 h und f) 5 h in Gegenwart von SnSe_2 hergestellt wurden. Mit Ausnahme von Teilabbildung c) waren alle Absorber mit CdS beschichtet.

Zur genaueren Untersuchung der Absorber-Schichten wurden mittels GDOES Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung aufgenommen, die in Abbildung 6.5 dargestellt sind. Mit Ausnahme der Probe nach einer Heizdauer von 2 h weisen dabei alle Absorber zusätzlich eine CdS-Schicht auf, da hier von fertig prozessierten Solarzellen mit einprozentiger Salzsäure das Zinkoxid abgeätzt wurde. Dabei wurde auch ein Teil des CdS gelöst, weshalb dessen Schichtdicke leicht variiert. Die ersten Sekunden der Tiefenprofile (mit Ausnahme von Teilabbildung c)) gehören also noch nicht zum Absorber, was in den Teilabbildungen mit den farbigen Balken angedeutet ist.

Bei der Messung der Probe nach einer Heizdauer von 20 min (Teilabbildung a)) etwa wird in den ersten 7 s die CdS-Schicht abgetragen, was an dem erhöhten Schwefel-Signal deutlich wird. Der Absorber wird in der Zeit zwischen 7 s und 44 s abgetragen. Hier zeigt sich, dass die Signale von Zn und Sn recht homogen im Absorber verteilt sind. Das Cu-Signal hingegen ist an der Grenze zum CdS deutlich geringer. Dies ist für alle im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Absorber der Fall (siehe auch Abbildung 5.3). Bei den Chalkogenen ist das Signal von S deutlich stärker als das von Se, was die bereits in Abbildung 6.3 gezeigte unzureichende Se-Inkorporation nach einer Heizdauer von 20 min bestätigt. Des weiteren ist beim Selen ein Abfall zum Rückkontakt hin zu sehen, der durch Diffusion erklärt werden kann. Beim Schwefel hingegen zeigt sich ein lokales Maximum an der Grenze zum Rückkontakt. Nach einer Zerstäubungszeit von etwa 45 s beginnt schließlich der Mo-Rückkontakt und die Signale aller anderen Elemente fallen stark ab. Eine klare $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht ist hier noch nicht zu sehen.

Bei der Probe nach einer Heizdauer von 1 h (Teilabbildung b)) zeigt sich ein deutlich veränderter Verlauf. Die CdS-Schicht wurde hier in den ersten 3 s abgetragen, der Absorber erstreckt sich dann bis zu einer Messzeit von etwa 45 s. Die Signalverläufe für Cu (Verarmung in Nähe der CdS-Schicht) und Zn (recht homogen) sind denen in Teilabbildung a) sehr ähnlich. Beim Tiefenprofil von Sn hingegen zeigt sich ein deutlich erhöhtes Signal an der Grenzfläche zum Puffer. Selen hat durch die längere Prozessdauer ein deutlich stärkeres Signal als Schwefel. Der S-Gehalt nimmt wiederum zum Rückkontakt hin zu, das lokale Maximum dort ist sogar noch etwas deutlicher ausgeprägt, als nach einer Heizdauer von 20 min. Anhand der Tiefenprofile kann keine eindeutige $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht identifiziert werden. Allerdings ist sowohl der Anstieg im Mo-Signal als auch der Abfall in den Signalen von S und Se ab ca. 45 s deutlich langsamer als in Teilabbildung a) und bestätigt so in Kombination mit der REM-Aufnahme aus Abbildung 6.4b) das Vorhandensein einer dünnen $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht.

Die Messung der Probe nach einer Rekristallisationszeit von 2 h (Teilabbildung c)) fand am reinen Absorber, also ohne CdS-Schicht statt. Deshalb zeigen sich hier auch Oberflächeneffekte, die bewirken, dass die Signale von Se, Zn und Sn dort Maxima aufweisen. Im Absorber, der bis zu einer Zerstäubungszeit von etwa 28 s abgetragen wird, sind Zn und Sn dann homogen verteilt. Cu zeigt wiederum eine Verarmung an der Oberfläche und fällt zum Rückkontakt hin etwas langsamer ab als Zn und Sn. Der Schwefel-Gehalt zeigt einen klaren Gradient zum Rückkontakt hin, während der Se-Anteil in derselben Richtung leicht absinkt. Bei etwa 29 s beginnt schließlich die $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht; die Signale von Cu, Zn und Sn fallen deutlich ab, während das von Mo ansteigt. Das Se-Signal hat an der Grenzfläche zum $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ ein 1100leichtes Minimum, bleibt dann aber bis zum reinen Mo (ab ca. 80 s) relativ konstant, wohingegen das S-Signal zum Mo hin etwas abnimmt. Bei den Proben mit Heizdauern zwischen 3 h und 5 h (allesamt wieder mit CdS-Schicht) verändern sich die Tiefenprofile nicht mehr wesentlich.

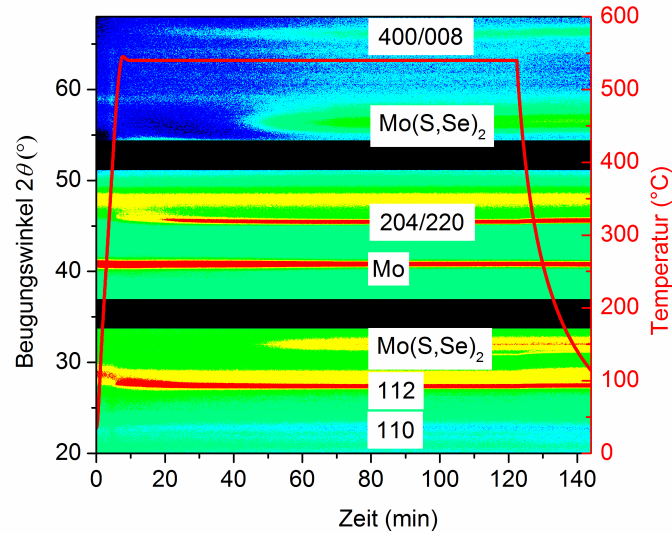


Abbildung 6.6: Kontur-Darstellung der in-situ-XRD-Messungen während der Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von SnSe_2 . In der Grafik ist der Temperaturverlauf und die jeweilige Intensität bei einem bestimmten Beugungswinkel zu einer bestimmten Zeit dargestellt. Rot steht dabei für hohe und blau für geringe Intensität. Die Bereiche zwischen 33° und 37° und 51° und 54° konnten dabei von den Detektoren nicht erfasst werden. Die Messung wurde von Andreas Kopp und Lorenz Eisenmann an der Hochschule Aalen durchgeführt.

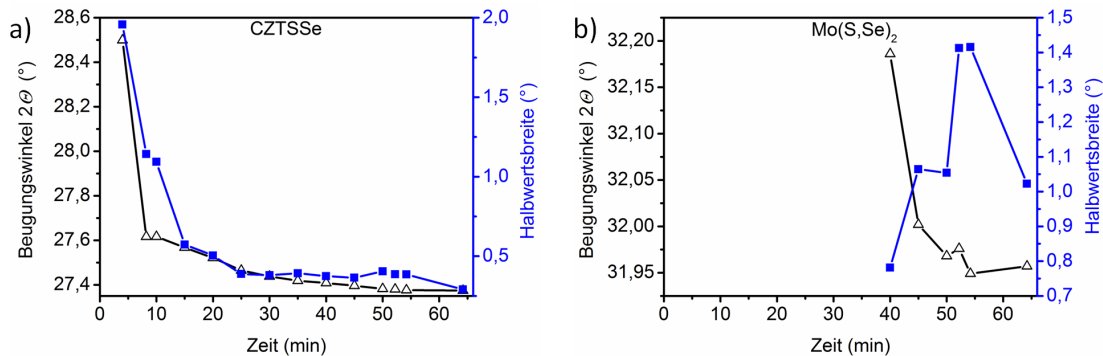


Abbildung 6.7: Position des 112-Reflexes von CZTSSe (a)), des $10\bar{1}0$ -Reflexes von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ (b)) und deren Halbwertsbreiten.

Um noch detailliertere Einblicke in das Wachstum der Absorber zu gewinnen, wurden von Andreas Kopp und Lorenz Eisenmann an der Hochschule Aalen an einer Apparatur von *DSeTec* in-situ-XRD-Messungen durchgeführt. Dazu wurde eine Vorläuferschicht einer 120 min dauernden Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von SnSe_2 unterzogen und währenddessen alle 3 s ein Röntgen-Diffraktogramm aufgenommen. Die Intensitätsverteilung in Kontur-Darstellung und das Temperaturprofil sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Rote Färbung steht hier für hohe und blaue Färbung für geringe Intensität. Für Beugungswinkel zwischen 33° und 37° und zwischen 51° und 54° konnte aus messtechnischen Gründen kein Signal detektiert werden, weshalb diese Bereiche schwarz eingefärbt sind. Zu Beginn des Heizprozesses sind der 112-Reflex von CZTS und der 110-Reflex von Mo zu erkennen. Außerdem befindet sich bei etwa 48° ein Reflex, der zu CZTS (220) gehören könnte;

allerdings kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass er von SnSe_2 -Pulver stammt, da dieses durch den Gasstrom beim Befüllen des Ofens mit Stickstoff teilweise auf der Probe verteilt wurde. Bei zum Vergleich durchgeführten ex-situ-Messungen (hier nicht gezeigt) wurde dieser Reflex nur in der Vorläuferschicht beobachtet. Mit zunehmender Heizdauer verschiebt sich der 112-Reflex von CZTS zu geringeren Beugungswinkeln, was in dem Austausch von Schwefel gegen Selen begründet ist und in einer CZTSSe-Mischphase resultiert. Nach 20 min ist auch der 204/220-Reflex von CZTSSe zu sehen, ab etwa 40 min zusätzlich die weniger intensiven 110- und 400/408-Reflexe. Nach etwa 50 min ist das Se durch den kompletten Absorber diffundiert und beginnt, am Rückkontakt eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht zu bilden, was sich in den Reflexen bei $31,4^\circ$ bzw. $55,8^\circ$ zeigt. Dies deckt sich vom zeitlichen Ablauf gut mit den ex-situ-Messungen mittels REM und GDOES, bei denen sich erstmals nach 1 h eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht am Rückkontakt zeigt. Im weiteren Verlauf der Rekristallisation und beim anschließenden Abkühlen sind keine Änderungen mehr zu sehen.

Der zeitliche Ablauf des Absorber-Wachstums ist nochmals in Abbildung 6.7 dargestellt. Bei Betrachtung des des 112-Reflexes von CZTSSe und dessen Halbwertsbreite in Teilabbildung a) wird deutlich, dass sich die Position des 112-Reflexes mit zunehmender Heizdauer zu geringeren Beugungswinkeln verschiebt, eine Sättigung tritt nach etwa 50 min ein. Auch wenn es bei einer Heizdauer von 10 min etwas langsamer voranzuschreiten scheint als der Einbau von Selen, ist das Kristallwachstum bereits nach 25 min abgeschlossen, denn bei längeren Prozesszeiten bleibt die Halbwertsbreite des Reflexes unverändert. Die Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ (Teilabbildung b)) setzt nach 40 min ein und in der Folge verschiebt sich der 10 $\bar{1}$ 0-Reflex zu geringeren Beugungswinkeln. Die Halbwertsbreite hingegen vergrößert sich eher. Im Gegensatz zu den Messungen mit elementarem Selen (siehe Abbildung 4.13) wird deutlich, dass sich der Selen-Einbau in Gegenwart von SnSe_2 auch bei längerer Heizdauer fortsetzt. Das Kristallwachstum hingegen schreitet mit der gleichen Geschwindigkeit voran, da sich die Halbwertsbreite des 112-Reflexes in beiden Fällen nach 25 min nur noch unmerklich verändert. Wegen des langsameren Einbaus von Se setzt auch die Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ deutlich später ein (nach 40 min im Vergleich zu 30 min für elementares Se).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit zunehmender Hochtemperaturrekristallisationszeit mehr Selen in den Absorber eingebaut wird. Das Wachstum der Kristalle findet in etwa zeitgleich statt wie bei Verwendung von elementarem Selen, der Se-Einbau in den Absorber und die Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ sind hingegen langsamer. Durch den Einbau von Selen wird der Schwefel verdrängt, teilweise zum Rückkontakt hin. Für Rekristallisationsprozesse länger als 2 h verändert sich die Dicke der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht nicht mehr und auch die chemische Zusammensetzung des Absorbers bleibt nahezu unverändert. Mit Ausnahme von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ konnten keine Sekundärphasen beobachtet werden.

6.3 Charakterisierung der Solarzellen

Um den Einfluss der Rekristallisation in Gegenwart von SnSe_2 auf den Wirkungsgrad der kompletten Solarzellen zu untersuchen, wurden die in Abschnitt 6.2 beschriebenen Absorber durch Aufbringung eines CdS-Puffers und eines transparenten Frontkontaktes aus i-ZnO und ZnO:Al zu Solarzellen weiterverarbeitet. Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Proben nach Heizen in Gegenwart von SnSe_2 und elementarem Selen für jeweils 20 min bei 540°C für (zugehörige Aufnahmen mit einem optischen Mikroskop siehe Abbildung 6.1) sind in Abbildung 6.8 dargestellt. Die Zelle mit der

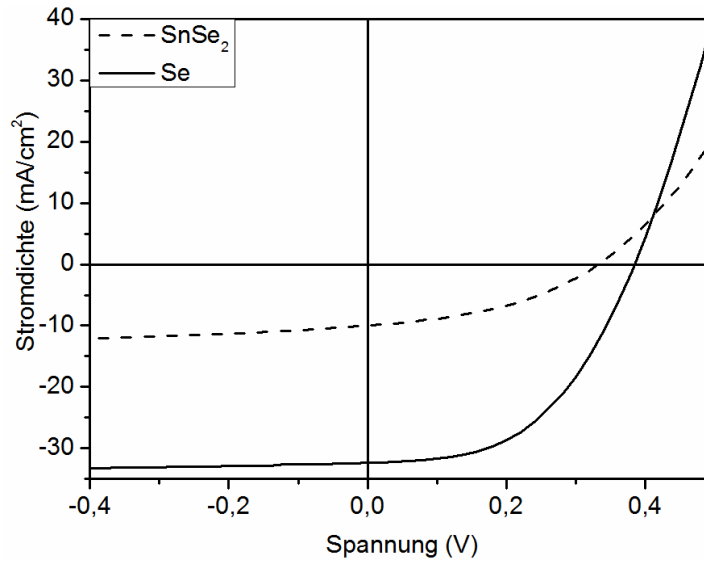


Abbildung 6.8: Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien von Absorbern, die in Gegenwart von SnSe_2 oder elementarem Selen bei $540\text{ }^\circ\text{C}$ für 20 min geheizt wurden. Es werden hier die Kennlinien der jeweils besten Zellen jedes Probenotyps gezeigt.

höchsten Effizienz der mit SnSe_2 geheizten Probe weist eine Leerlaufspannung von 332 mV, eine Kurzschlussstromdichte von $10\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, einen Füllfaktor von 40 % und einen Wirkungsgrad von 1,3 % auf. Im Gegensatz dazu sind die Zellparameter der mit elementarem Selen geheizten Probe deutlich besser; sie hat eine Leerlaufspannung von 385 mV, eine Kurzschlussstromdichte von $32\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, einen Füllfaktor von 50 % und daraus resultierend einen Wirkungsgrad von 6,2 %.

Der geringe Wirkungsgrad für die mit SnSe_2 geheizten Solarzellen hängt mit der in Abschnitt 6.2 beschriebenen schlechten Kristallinität und unzureichenden Selen-Inkorporation zusammen. Durch eine Verlängerung der Heizdauer konnten allerdings auch hier deutliche Verbesserungen erzielt werden, was in Abbildung 6.9 deutlich wird. Hier werden die Strom-Spannungs-Kennlinien der besten Zellen jedes Probenotyps unter Beleuchtung gezeigt. Die Kennlinie der Probe mit einer Heizdauer von 20 min weicht am deutlichsten von den anderen ab, da sie eine bei weitem geringere Stromdichte aufweist. Die Kennlinien der Proben mit Heizdauern zwischen 1 h und 5 h sind im Vergleich dazu recht ähnlich; die Leerlaufspannungen verringern sich tendenziell mit zunehmender Heizdauer, während die Kurzschlussstromdichten nur unwesentliche Unterschiede zeigen. Die beste Kennlinie zeigt hier die Zelle mit einer Prozessdauer von 1 h; sie hat die höchste Leerlaufspannung und den höchsten Füllfaktor und erzielte so einen Wirkungsgrad von 5,0 %.

Um einen besseren Eindruck über die Varianz der Zellparameter für Solarzellen mit verschiedenen langen Rekristallisationsprozessen zu geben sind diese in Abbildung 6.10 als Boxplots dargestellt. Bei der Betrachtung der Wirkungsgrade wird deutlich, dass für eine Heizdauer von 2 h der Mittelwert mit 4,5 % am größten und die Abweichungen davon am kleinsten sind, auch wenn die beste Einzelzelle mit einer Prozessdauer von 1 h hergestellt wurde. Hier liegt der Mittelwert mit 3,5 % allerdings deutlich niedriger. Für Zeiten zwischen 3 h und 5 h sinken die Wirkungsgrade leicht ab und haben Mittelwerte von 2,6 % bis 3,4 %. Wie oben bereits erwähnt, zeigen die Proben mit einer Heizdauer von 20 min mit Abstand die geringsten Werte und bleiben im Mittelwert knapp unterhalb von 1 %. Bei U_{OC} hingegen sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Probenotypen deutlich

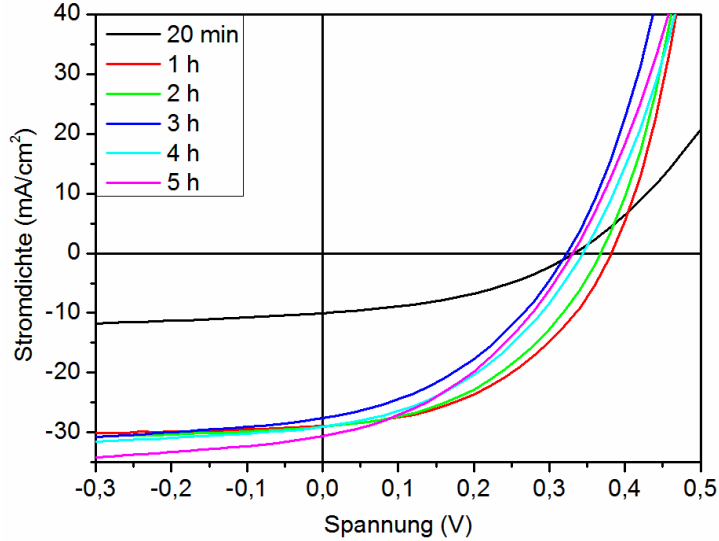


Abbildung 6.9: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen unter Beleuchtung, deren Absorber durch Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von SnSe_2 hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Heizdauer. Die Beleuchtung entsprach dem AM 1.5G-Spektrum.

geringer, hier wurde auch nach 20 min ein Mittelwert von etwa 320 mV erreicht. Bei Verlängerung der Heizdauer steigen die Mittelwerte über 340 mV für 1 h bis auf 360 mV für 2 h an, was wiederum den höchsten Wert mit den geringsten Abweichungen darstellt. Der 3 h Prozess zeigt mit 280 mV die geringste Leerlaufspannung, bei weiterer Verlängerung der Heizdauer liegen die Werte mit 330 mV (4 h) und 320 mV (5 h) wieder etwas höher.

Der Grund für die geringen Wirkungsgrade der nur für 20 min geheizten Proben wird deutlich, wenn man J_{SC} betrachtet. Hier wurde lediglich ein Mittelwert von $8 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ erzielt, was deutlich unterhalb allen anderen Proben liegt. Dies liegt wiederum im deutlich erhöhten Serienwiderstand begründet, der im Mittel bei $2,7 \Omega\text{cm}^2$ liegt. Der höchste Einzelwert lag dabei sogar bei $31 \Omega\text{cm}^2$, aus Gründen der Übersichtlichkeit wird dies in der Grafik jedoch nicht gezeigt. Bei Verlängerung der Prozessdauer auf 1 h bzw. 2 h erhöht sich J_{SC} deutlich auf $24 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ bzw. $29 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, wodurch letzterer Prozess neben Wirkungsgrad und Leerlaufspannung auch bei der Kurzschlussstromdichte den höchsten Wert aufweist. Die Serienwiderstände liegen hier im Mittel bei $0,6 \Omega\text{cm}^2$ bzw. $0,9 \Omega\text{cm}^2$. Für Prozesszeiten zwischen 3 h und 5 h verringert sich J_{SC} leicht auf Mittelwerte zwischen $25 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ und $26 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$, obwohl die Werte von R_{S} (mit Ausnahme denen der Heizdauer von 3 h, wo hauptsächlich wegen eines Ausreißers der Mittelwert auf $1 \Omega\text{cm}^2$ erhöht ist) mit $0,3 \Omega\text{cm}^2$ bzw. $0,2 \Omega\text{cm}^2$ sogar noch niedriger liegen.

Obwohl die für Hochtemperaturrekristallisationsprozesse in Gegenwart von SnSe_2 erzielten Wirkungsgrade durch Verlängerung der Prozessdauer deutlich erhöht werden konnten, sind sie im Vergleich zu den besten Werten in Gegenwart von elementarem Selen deutlich niedriger. Dies ist insbesondere verwunderlich, da die Korngrößen deutlich gesteigert und die Bildung einer feinkörnigen Mittelschicht gänzlich vermieden werden konnte. Da Korngrenzen bekanntermaßen bevorzugte Zentren für die Rekombination der Ladungsträger sind [127], sollten die genannten Verbesserungen auf die fertigen Solarzelle in erster Linie eine Verbesserung der Sammlungseffizienz bewirken. Um dies zu überprüfen, wurden EBIC-Messungen an Zellen durchgeführt, die mit elementarem Selen

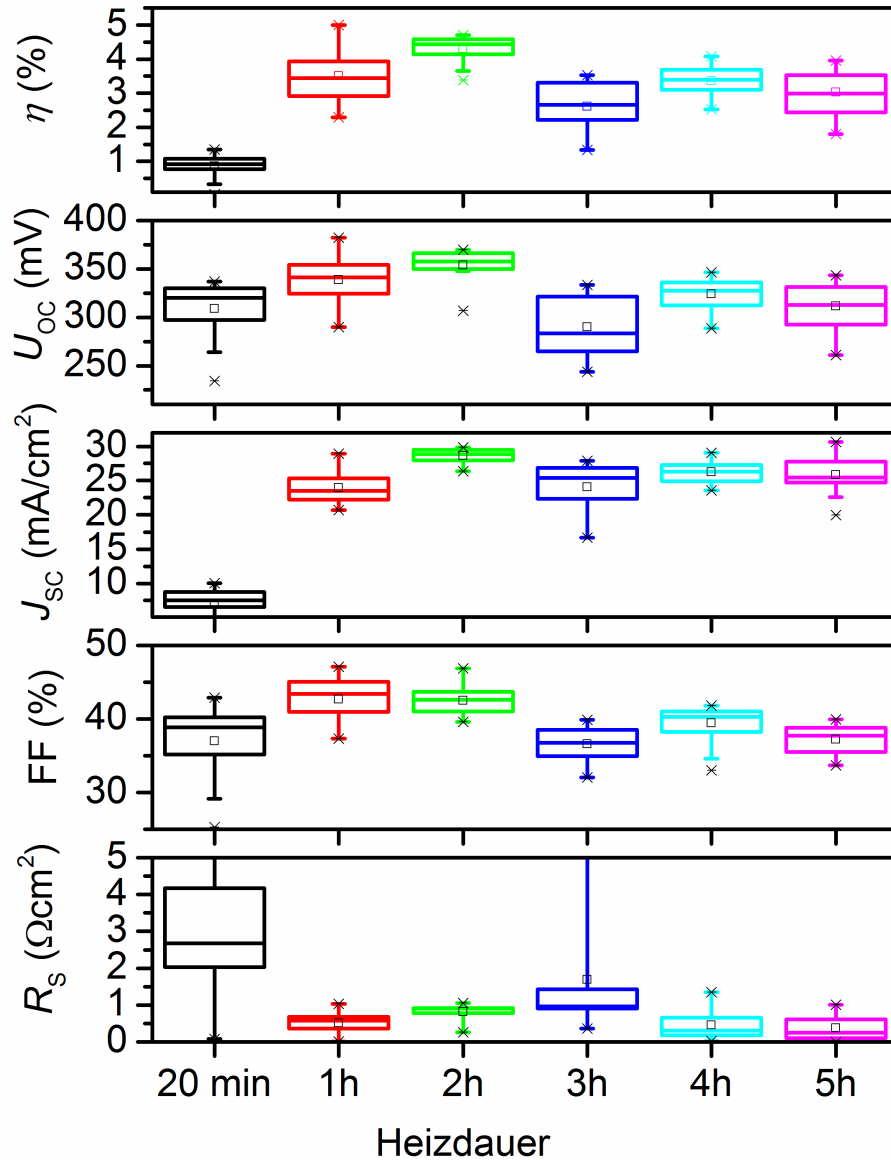


Abbildung 6.10: Boxplots der einzelnen Zellparameter für Solarzellen, die durch Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von SnSe_2 hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Heizdauer.

(Heizdauer 20 min) und SnSe_2 (hier mit einer Heizdauer von 2 h, die die besten Zellparameter ergab) rekristallisiert wurden (Abbildung 6.11). Dabei ist der Bereich, aus dem die generierten Ladungsträger gesammelt werden und der somit der Raumladungszone zuzüglich der Diffusionslänge entspricht, rot eingefärbt. Bereiche, die nicht zur Sammlung von Ladungsträgern beitragen, sind nicht gefärbt.

Die in Abschnitt 6.2 beschriebenen Unterschiede in der Morphologie sind wiederum deutlich zu sehen: Die mit elementarem Selen hergestellte Probe (Teilabbildung a)) weist die typische Tripelschicht-Struktur auf, während die mit SnSe_2 hergestellte Probe (Teilabbildung b)) aus deutlich größeren Kristallen besteht und keine feinkristalline Mittelschicht hat. In Teilabbildung a) scheinen

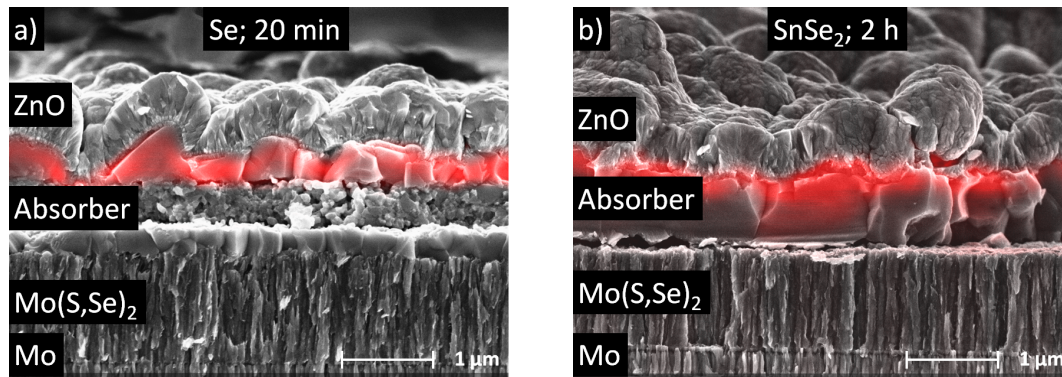


Abbildung 6.11: EBIC-Messungen von Solarzellen, die einer Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von (a) elementarem Selen für 20 min und (b) SnSe_2 für 2 h unterzogen worden sind. Dabei handelt es sich jeweils um die Heizdauer, die in den besten Wirkungsgraden resultierte.

Ladungsträger lediglich aus der oberen großkristallinen Schicht extrahiert zu werden, in der feinkörnigen Mittelschicht ist kein EBIC-Signal sichtbar. Dies bestätigt die Vermutung, dass dort eine deutlich erhöhte Rekombination vorherrscht. Durch größere Kristalle und somit weniger Korngrenzen, wie es in den mit SnSe_2 hergestellten Absorbern der Fall ist, sollte der Bereich, aus dem Ladungsträger extrahiert werden können, also deutlich vergrößert werden. Allerdings zeigt sich in Teilabbildung b) ein gänzlich anderes Bild: Trotz der deutlich verbesserten Morphologie werden die Ladungsträger nur aus einem ähnlich großen Bereich extrahiert als bei der mit elementarem Selen hergestellten Probe. Die Grenze zur Zone ohne Ladungsträgerextraktion ist hier allerdings deutlich unschärfer.

6.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Verwendung von SnSe_2 als alternative Chalkogen-Quelle zu elementarem Selen für Hochtemperaturrekristallisationsprozesse von CZTSSe-Absorbern untersucht. Es wurde deutlich, dass wegen des geringeren Selen-Partialdrucks, der bei der Zersetzung von SnSe_2 entsteht, die Prozessdauer deutlich erhöht werden muss, um eine vergleichbare Selen-Inkorporation zu erreichen. Durch die längeren Heizprozesse konnten deutlich größere Kristalle erhalten und die sich mit elementarem Selen ausbildende Tripelschicht-Struktur vermieden werden. Bei gleichen Prozesszeiten ist der Sn-Verlust zudem geringer als mit elementarem Selen.

Die aus den Absorbern hergestellten Solarzellen konnten Wirkungsgrade von maximal 5,0 % erzielen. Damit liegen sie deutlich unter den besten Werten für Hochtemperaturrekristallisationsprozesse mit elementarem Selen; außerdem bedeuten längere Prozesszeiten einen höheren Aufwand und höhere Kosten und sind so in Bezug auf die spätere Produktion von Solarmodulen sehr nachteilig. Trotzdem eröffnet die Verwendung von SnSe_2 interessante Möglichkeiten, da über einen langen Zeitraum ein konstanter Selen-Partialdruck aufrecht erhalten werden kann. Dies ist mit elementarem Selen nicht möglich, da es bei unseren Prozessbedingungen (550 °C, 50 mbar) als Flüssigkeit vorliegt und innerhalb weniger Minuten komplett verdampft.

Die Frage, warum die unter Verwendung von SnSe_2 hergestellten Solarzellen deutlich geringere Wirkungsgrade erzielten als bei Verwendung von elementarem Selen, kann nicht abschließend beant-

wortet werden. Bei Betrachtung der einzelnen Zellparameter wird deutlich, dass der Unterschied hauptsächlich an U_{OC} und FF liegt, bei J_{SC} sind die Werte für beide Chalkogen-Quellen sehr ähnlich. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den ähnlichen Ausdehnungen der Zonen, aus denen Ladungsträger gesammelt werden, die mit EBIC-Messungen trotz der stark unterschiedlichen Morphologie gemessen wurden. Die Rekombination an den Korngrenzen der feinkörnigen Mittelschicht der mit elementarem Selen hergestellten CZTSSe-Absorber ist demnach kein limitierender Prozess für die Extraktion der Ladungsträger.

Für weiterführende Experimente wäre die gleichzeitige Verwendung von SnSe_2 und elementarem Selen als Chalkogen-Quelle interessant. Erste Versuche in dieser Richtung zeigten, dass der Mo-Rückkontakt komplett in $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ umgewandelt wird und somit keine funktionierende Solarzelle hergestellt werden kann. Deshalb wäre hier insbesondere eine Kombination mit den in Kapitel 7 verwendeten Barrierschichten vielversprechend.

Variation der Grenzflächen

Nachdem in den Kapiteln 4 bis 6 hauptsächlich auf die Eigenschaften des Absorbers im Festkörper eingegangen wurde, soll der Fokus nun auf die Grenzflächen gerichtet werden. Dabei wird zunächst in Abschnitt 7.1 der aus Molybdän bestehende Rückkontakt untersucht, bevor in Abschnitt 7.2 die Anpassung der CdS-Pufferschicht an den Absorber thematisiert wird.

7.1 Rückkontakt

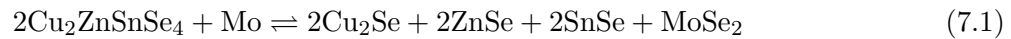
In diesem Abschnitt wird der standardmäßig aus einer 550 nm dicken Molybdän-Schicht bestehende Rückkontakt modifiziert und die Auswirkungen auf Absorber und Solarzellen untersucht. Dazu wird eine Barrierschicht aus Titannitrid aufgebracht, die die Bildung der ansonsten auftretenden $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht verhindert. Da das Aufbringen der Barriere auch die Morphologie des Absorbers und die Zellparameter der daraus hergestellten Solarzellen verändert, wird auf die Schicht aus TiN eine dünnere Opferschicht aus Mo aufgebracht, die während der Hochtemperaturrekristallisation komplett selenisiert wird.

In Abschnitt 7.1.1 wird zunächst die Problematik anhand bestehender Literatur erläutert und speziell die Grenzfläche zwischen CZTSSe und Mo genauer untersucht. Anschließend werden die Auswirkungen der Barrierschicht auf die Absorber (Abschnitt 7.1.2) und die daraus hergestellten Solarzellen (7.1.3) untersucht und schließlich die erzielten Ergebnisse zusammengefasst (Abschnitt 7.1.4).

7.1.1 Motivation

Die Beschaffenheit der Grenzflächen der Absorberschicht zu Front- und Rückkontakt ist von hoher Bedeutung für die Herstellung von funktionellen Solarzellen, da sie bei schlechter Anpassung Defekte erzeugen kann, welche somit als Zentren für die Rekombination von Ladungsträgern fungieren können [169]. Für die Grenzfläche zum Rückkontakt gibt es dabei einen entscheidenden Unterschied zwischen CZTSSe und CIGS. Für letzteres hat sich Molybdän wegen seines geringen Widerstandes und der guten Adhäsion auf Kalk-Natron-Glas als geeignetes Material für den Rückkontakt herausgestellt [170]. Obwohl häufig die Bildung einer MoSe_2 -Schicht beobachtet wird, führt dies weder zu negativen Auswirkungen auf die Phasenreinheit des Absorbers noch auf die Parameter der Solarzellen [171, 172, 173]; es wurde sogar beschrieben, dass MoSe_2 sich positiv auf die Bildung eines Ohmschen Kontaktes auswirkt [174, 175]. Für CZTSSe verhält sich dies jedoch etwas anders. Die Grenzfläche

zu Molybdän ist hier im Gegensatz zu CIGS thermodynamisch instabil und ermöglicht deshalb eine Zersetzung des Absorbers während der Hochtemperaturrekristallisation nach Gleichung 7.1 [34]:



Untersuchung der Grenzfläche zwischen CZTSSe und Molybdän

Um nachzuprüfen, ob die in Gleichung 7.1 dargestellte Zersetzungsreaktion an der Grenzfläche zwischen Rückkontakt und Absorber auch bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben stattfindet, wurde eine zuvor hergestellte CZTSSe-Schicht mit 550 nm Molybdän beschichtet. Um etwaige Reaktionen am Rückkontakt der Probe zu verhindern, von denen beispielsweise die XRD-Messungen beeinflusst werden könnten, wurde hier eine TiN-Barrierschicht verwendet. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 7.1a) zu sehen.

Ein Teil der so präparierten Probe wurde dann im Rohrofen unter Verwendung eines sauberen, Selen-freien Ofenrohres und einer zuvor ausgeheizten, ebenfalls Selen-freien Graphitbox für 30 min bei 50 mbar Stickstoff und etwa 550 °C geheizt. Als Temperaturangabe kann hier nur die Regeltemperatur des Rohrofens verwendet werden, da in diesem Ofenrohr keine Thermoelemente verwendet werden konnten.

Um die eventuelle Zersetzung von CZTSSe zu untersuchen, wurden von der ungeheizten und der geheizten Probe jeweils Röntgen-Diffraktogramme aufgenommen (Abbildung 7.1b)). Dabei sind die Molybdän zuzuordnenden Reflexe mit einem schwarzen Punkt markiert. Sie sind für beide Proben identisch und liegen bei Winkeln von 40,50° (110) und 58,67° (200). Des Weiteren sind sechs Reflexe der CZTSSe-Phase zu sehen. Diese liegen im Einzelnen bei 17,52° (101), 27,27° (112), 36,4° (211), 43,20° (105), 45,32° (204/220), und 53,68° (312). Für diese Probe wird das $\frac{\text{S}}{\text{S}+\text{Se}}$ -Verhältnis anhand der Position des 112-Reflexes auf etwa 9 % abgeschätzt (siehe Abschnitt 3.2.2 und 4.2).

Bei der geheizten Probe treten zusätzlich Reflexe bei 30,59° und 30,95° Diese können jeweils den Reflexen mit der höchsten Intensität von SnSe (111-Reflex bei 30,46°, JCPDS # 00-048-1224) und SnSe₂ (011-Reflex bei 30,74°, JCPDS # 01-089-2939) zugeordnet werden. Ebenso wie die Reflexe

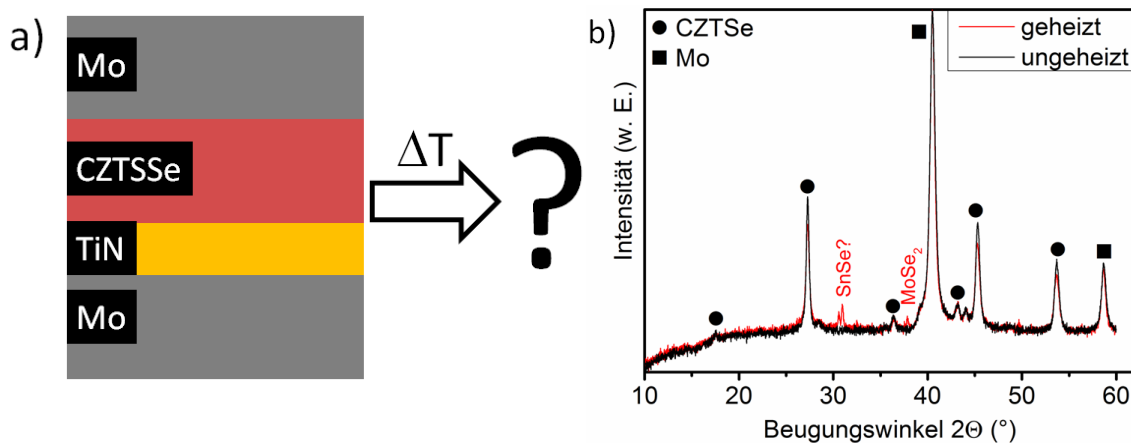


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Schichtfolge zur Untersuchung der CZTSSe-Mo-Grenzfläche (a) und Röntgen-Diffraktogramme eines mit Molybdän beschichteten CZTSSe-Absorbers vor und nach dem Heizen (b).

von CZTSSe sind sie wegen des Schwefel-Gehalts zu höheren Winkeln verschoben. Ein weiterer Reflex bei $37,84^\circ$ kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Es könnte sich hierbei sowohl um den 103-Reflex von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ ($37,87^\circ$) als auch um den durch Schwefel zu höheren Beugungswinkeln verschobenen 311-Reflex von SnSe ($37,79^\circ$) handeln. Ebenfalls nicht eindeutig zuzuordnen ist der Reflex bei $44,03^\circ$, der in den Diffraktogrammen beider Proben auftritt. Es könnte sich hierbei etwa um den zu höheren Winkeln verschobenen 020-Reflex von SnSe oder den wegen des Se-Anteils zu niedrigeren Winkeln verschobenen 006-Reflex von MoS_2 (JCPDS # 00-37-1492) handeln. Letzteres ist aber als eher unwahrscheinlich einzustufen, da es keine Hinweise auf die 002 und 103-Reflexe von MoS_2 gibt, die deutlich höhere Intensitäten haben sollten.

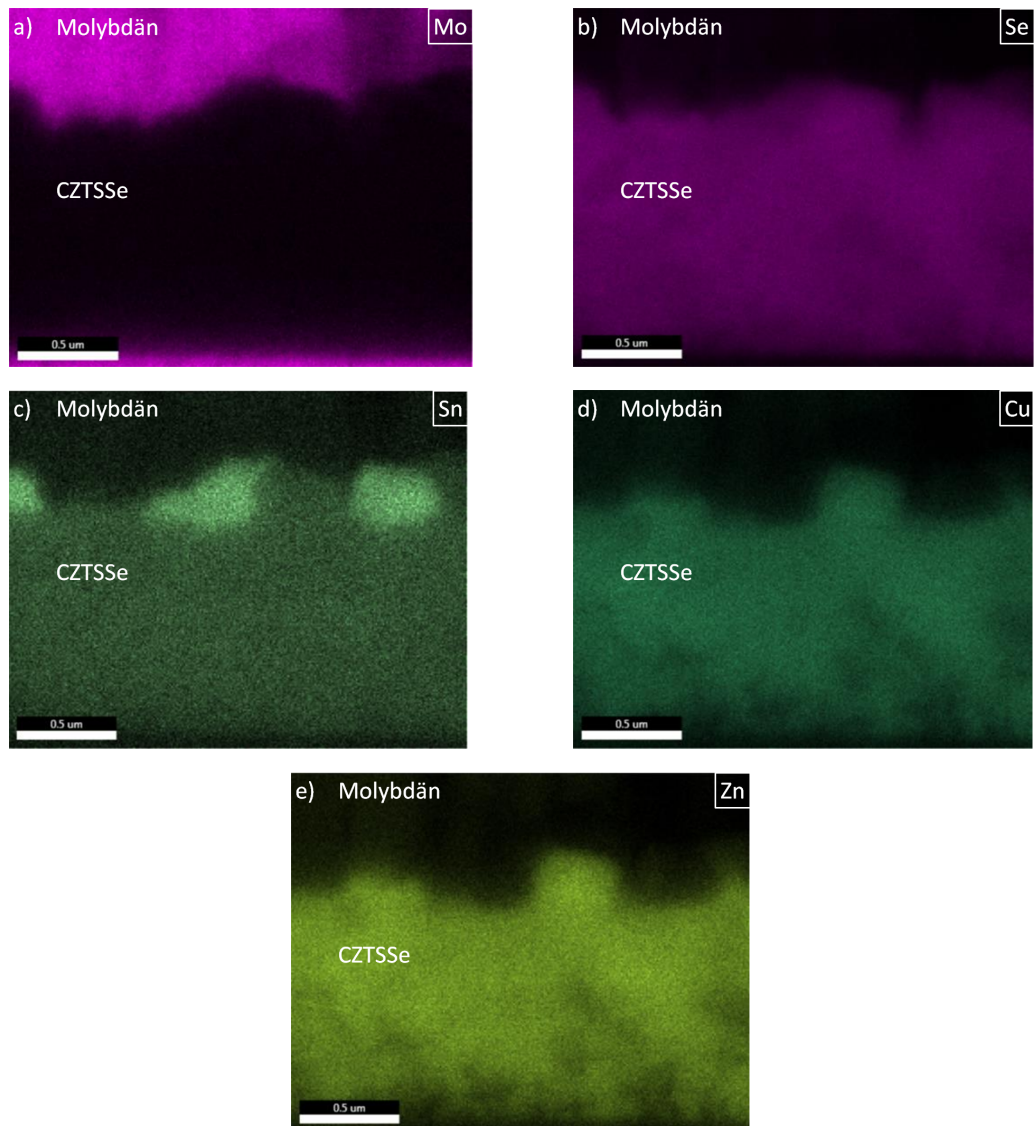


Abbildung 7.2: EDX-Rastermessung eines CZTSSe-Absorbers mit zusätzlicher Mo-Schicht für die Elemente Mo (a), Se (b), Sn (c), Cu (d) und Zn (e). Dabei entsprechen helle Bereiche einer hohen gemessenen Intensität für das jeweilige Element, in dunklen Bereichen ist die Intensität hingegen gering. Die Messung wurde mit einer Anregungsspannung von 7 keV durchgeführt.

Die Röntgen-Diffraktogramme liefern also Hinweise darauf, dass sich beim Heizen von einem mit Mo beschichteten CZTSSe-Absorber SnSe_{2-x} und $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ gebildet haben könnte. Um dies zu überprüfen, wurde von der geheizten Probe ein EDX-Rastermessung an der Bruchkante erstellt (Abbildung 7.2). In den einzelnen Teilabbildungen sind die Verteilungen der Elemente Mo (a)), Se (b)), Sn (c)), Cu (d)) und Zn (e)) dargestellt; in hellen Bereichen wurde viel Signal des jeweiligen Elements detektiert, in dunklen Bereichen wenig. In Teilabbildung a) ist zu erkennen, dass Molybdän zum einem am Rückkontakt (im Bild unten) und zum anderen oberhalb des Absorbers vorliegt. Die unebene Grenzfläche zwischen Absorber-Schicht (hier dunkel) und Mo liegt daran, dass der Absorber während der Hochtemperaturrekristallisation durch einzelne Kristalle keine ebene Oberfläche ausbildet.

Teilabbildung b) bildet ziemlich genau ein Negativ von Teilabbildung a) aus – hier ist die Verteilung von Selen dargestellt. Es liegt ausschließlich in der Absorberschicht vor und ist dort recht homogen verteilt. Ob an der Grenzfläche zum Molybdän eine dünne $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht gebildet wird, kann hier nicht beurteilt werden. Interessant ist vor allem die Sn-Verteilung, die in Teilabbildung c) dargestellt ist. Sie ist über weite Bereiche der Absorber-Schicht homogen; allerdings sind an der Grenzfläche zum Molybdän drei sehr Sn-reiche Bereiche zu sehen. Bei Betrachtung der Kupfer-Verteilung (Teilabbildung d)) wird deutlich, dass in eben diesen Sn-reichen Bereichen kein oder nur sehr wenig Kupfer vorliegt. Mit Ausnahme dieser Bereiche ist Kupfer ebenfalls homogen im Absorber verteilt.

Die Verteilung von Zink in Teilabbildung e) ist der von Kupfer sehr ähnlich. Zink ist ebenfalls homogen im Absorber verteilt mit Ausnahme der Sn-reichen Bereiche an der Grenzfläche zum Molybdän. Da Selen in diesen Bereichen ebenfalls vorhanden ist, handelt es sich hierbei um SnSe_{2-x} , das sich als Nebenphase an der CZTSSe-Molybdän-Grenzfläche gebildet hat. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Röntgen-Diffraktogrammen in Abbildung 7.1, die ebenfalls die Existenz von SnSe bzw. SnSe_2 angedeutet haben.

Zusammenfassend konnte also gezeigt werden, dass die Grenzfläche zwischen CZTSSe und Molybdän tatsächlich instabil ist, denn SnSe bzw. SnSe_2 konnten als Nebenphase identifiziert werden. Zusätzlich geben die Röntgen-Diffraktogramme Hinweise auf das Vorhandensein von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$. Damit konnten zwar nicht alle in Gleichung 7.1 prognostizierten Zersetzungsprodukte tatsächlich detektiert werden, wodurch auch die Reaktionsgleichung nicht endgültig bestätigt werden kann; es konnte aber zumindest das Auftreten von Nebenphasen und somit die Instabilität der Grenzfläche gezeigt werden.

Variation des Rückkontakts

Da die Reaktion nach Gleichung 7.1 am Rückkontakt und damit weit entfernt von der Oberfläche stattfindet, kann sie nicht durch Reaktanden aus der Gasphase beeinflusst werden, wie es in Kapitel 6 der Fall war. Die einzigen Möglichkeiten, diese Zersetzungsreaktion zu verhindern, sind folglich die Ersetzung von Molybdän durch ein anderes Material oder das Einbringen einer Barrierschicht zwischen Absorber und Rückkontakt. In einer vergleichenden Studie wurden Gold, Wolfram, Platin, Palladium und Nickel als alternative Rückkontakt-Materialien untersucht, indem eine 100 nm dicke Schicht auf eine darunterliegende Molybdän-Schicht abgeschieden wurde [176]. Dabei diffundierten Pd und Ni durch den Absorber bis an die Oberfläche, während Au, W und Pt am Rückkontakt blieben. Pt reagierte komplett zu PtSe_2 , während W nur teilweise zu WSe_2 umgesetzt wurde; einzig Gold erwies sich als inert, wobei es trotzdem einen guten Kontakt herstellte. Wenngleich Au und W

zu höheren Stromdichten führten, waren doch alle untersuchten Alternativmaterialien in Bezug auf den erzielten Wirkungsgrad schlechter als Molybdän.

Bei der Verwendung von Barrierschichten hingegen konnten bereits deutliche Verbesserungen im Wirkungsgrad der Solarzellen erzielt werden. Diese Schicht sollte chemisch und mechanisch stabil sein und über eine ausreichende Leitfähigkeit verfügen, um den Serienwiderstand der Solarzelle nicht unnötig zu erhöhen. Mögliche Kandidaten, die für CZTSSe-Solarzellen untersucht wurden, sind ZnO [177], Ag [178], TiB [179] und TiN [156, 180]. All diese Materialien konnten die Bildung einer $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht verhindern oder zumindest ihre Dicke reduzieren und dadurch auch den Wirkungsgrad der resultierenden Solarzellen erhöhen. Trotzdem sind ihre Auswirkungen auf die Bildung der Absorberschicht im Detail betrachtet stark unterschiedlich. Die Schichten aus ZnO und Silber haben eine starke Tendenz, sich während der Hochtemperaturrekristallisation zu zersetzen und können deshalb höchstens im Anfangsstadium des Heizprozesses als Barriere wirken. Ag diffundiert hierbei in die Absorberschicht und dotiert diese so zusätzlich. Im Gegensatz dazu wirken TiN und TiB als echte Barrieren, sie bleiben während der gesamten Hochtemperaturrekristallisation als geschlossene Schicht erhalten und verhindern die Diffusion von Selen bzw. Schwefel und somit die Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Verwendung einer TiN-Diffusionsbarriere auch die Morphologie der Absorber und daraus resultierend die Parameter der daraus hergestellten Solarzellen beeinflusst (siehe Abschnitte 7.1.2 und 7.1.3). Deshalb werden in diesem Kapitel verschiedene Arten von Rückkontakten verwendet, welche in Abbildung 7.3 schematisch dargestellt sind. Es handelt sich dabei um die folgenden drei Schichtstrukturen:

1. Eine 550 nm dicke Schicht aus Molybdän (siehe Abschnitt 3.1.5)
2. Eine Mo-Schicht wie in 1. beschrieben mit einer zusätzlichen, etwa 20 nm dicken TiN-Schicht
3. Ein Mo-TiN-Rückkontakt wie in 2. beschrieben mit einer zusätzlichen Mo-Schicht mit Schichtdicken zwischen 10 und 100 nm

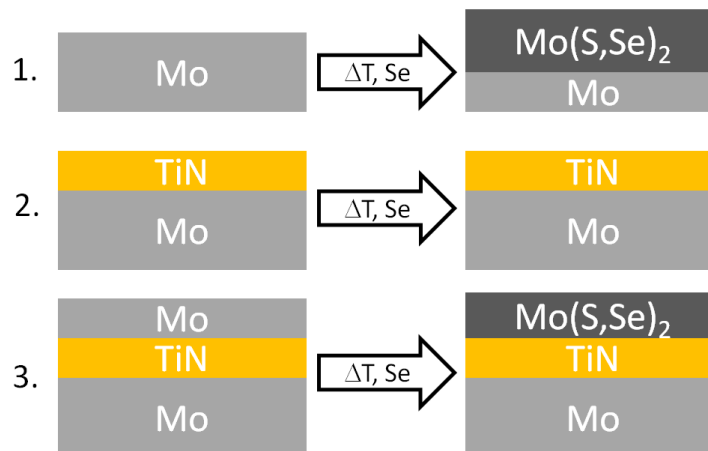


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung der verschiedenen Schichtfolgen, die in diesem Kapitel als Rückkontakt verwendet wurden.

Die 550 nm dicke Molybdän-Schicht (1.) bildet während der Hochtemperaturrekristallisation eine etwa 1 μm dicke $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht. Darunter verbleibt reines Molybdän, da das Metall nur teilweise selenisiert wird. Durch Aufbringen einer TiN-Schicht (2.) verhält sich der Rückkontakt vollkommen inert gegenüber Selen, da sie als Diffusionsbarriere wirkt und so den direkten Kontakt zwischen Mo und Se verhindert. Das darunter liegende Molybdän bleibt demzufolge unverändert. Wenn nun auf das TiN eine zusätzliche Mo-Schicht aufgebracht wird (3.), dann wird diese komplett in $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ umgewandelt, während die unter dem TiN liegende Mo-Schicht unverändert bleibt. Dadurch kann die Dicke der resultierenden $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht gezielt eingestellt werden.

7.1.2 Charakterisierung der Absorber

Nachdem in Abschnitt 7.1.1 gezeigt wurde, dass die Grenzfläche zwischen CZTSSe und Mo instabil ist, sollen nun die drei verschiedenen Rückkontakte aus Abbildung 7.3 zur Abscheidung von Kesterit-Absorbern und anschließend in Abschnitt 7.1.3 auch zur Herstellung von Solarzellen verwendet werden.

Die Morphologie von CZTSSe-Absorbern mit verschiedenen Rückkontakten sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Zunächst sollen hier die REM-Aufnahmen in den Teilabbildungen b), d) und f) diskutiert werden. Alle REM-Bilder weisen zusätzlich einen CdS-Puffer und einen ZnO-Frontkontakt auf. Beim reinen Mo-Rückkontakt (b)) weist der Absorber eine Tripelschicht auf, die aus zwei großkörnigen Schichten, je eine am Rück- und eine am Frontkontakt, und einer dazwischen liegenden feinkörnigen Mittelschicht besteht. An der Grenzfläche zum Mo-Rückkontakt hat sich eine etwa 1 μm dicke $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht gebildet.

Bei Hinzufügen einer TiN-Barriere zum Rückkontakt (d)) verändert sich diese Morphologie deutlich: Der Absorber besteht nun lediglich aus einer großkörnigen Schicht am Frontkontakt und einer darunterliegenden feinkörnigen Schicht, die bis zum Rückkontakt (in diesem Fall der TiN-Schicht) reicht. Am Rückkontakt ist keine großkörnige Schicht vorhanden. Des Weiteren hat sich auch keine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht gebildet, da durch das TiN ein Kontakt von Mo und Se verhindert wird. Beim zusätzlichen Aufbringen einer (in diesem Fall 100 nm dicken) Mo-Opferschicht auf die TiN-Barriere (f)) verändert sich die Morphologie nochmals: Der Absorber weist wieder dieselbe Tripelschicht wie in Teilabbildung b) auf und das auf dem TiN abgeschiedene Mo wurde vollständig selenisiert, was zu einer $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schichtdicke von etwa 250 nm führt.

Die Unterschiede in der Morphologie bei Verwendung der verschiedenen Rückkontakt-Variationen werden nochmals in den SNMS-Tiefenprofilen deutlich, die in Abbildung 7.4a), c) und e) dargestellt sind. Bei der Probe mit reinem Mo-Rückkontakt (Teilabbildung a)) sind drei verschiedene Schichten zu sehen: Die Absorber-Schicht erstreckt sich von der Oberfläche bis zu einer Sputterzeit von etwa 5000 s. In ihr sind die Metalle Cu, Zn und Sn homogen verteilt, lediglich die Oberfläche ist leicht Cu-arm. Im Gegensatz dazu ist das Se-Signal an der Oberfläche etwas höher, im Rest des Absorbers aber ebenfalls gleichbleibend. Der Anteil an Schwefel weist ein lokales Maximum bei etwa 1000 s und ein globales Maximum bei etwa 5000 s auf, das die Grenze zum Rückkontakt markiert. Hier beginnt die $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht, die bis zu einer Sputterzeit von 11000 s reicht. Die Anteile von Cu, Zn und Sn gehen deutlich zurück, während der Anteil von Mo auf 30 % und der von Selen auf 60 % ansteigt. Der Schwefel-Anteil fällt nur langsam ab und bleibt in der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht bei etwa 5 %. Nach einer Sputterzeit von 11000 s gehen schließlich auch die Anteile von Se und S zurück und der von Mo steigt nochmals deutlich an, was den Übergang zur reinen Mo-Schicht markiert.

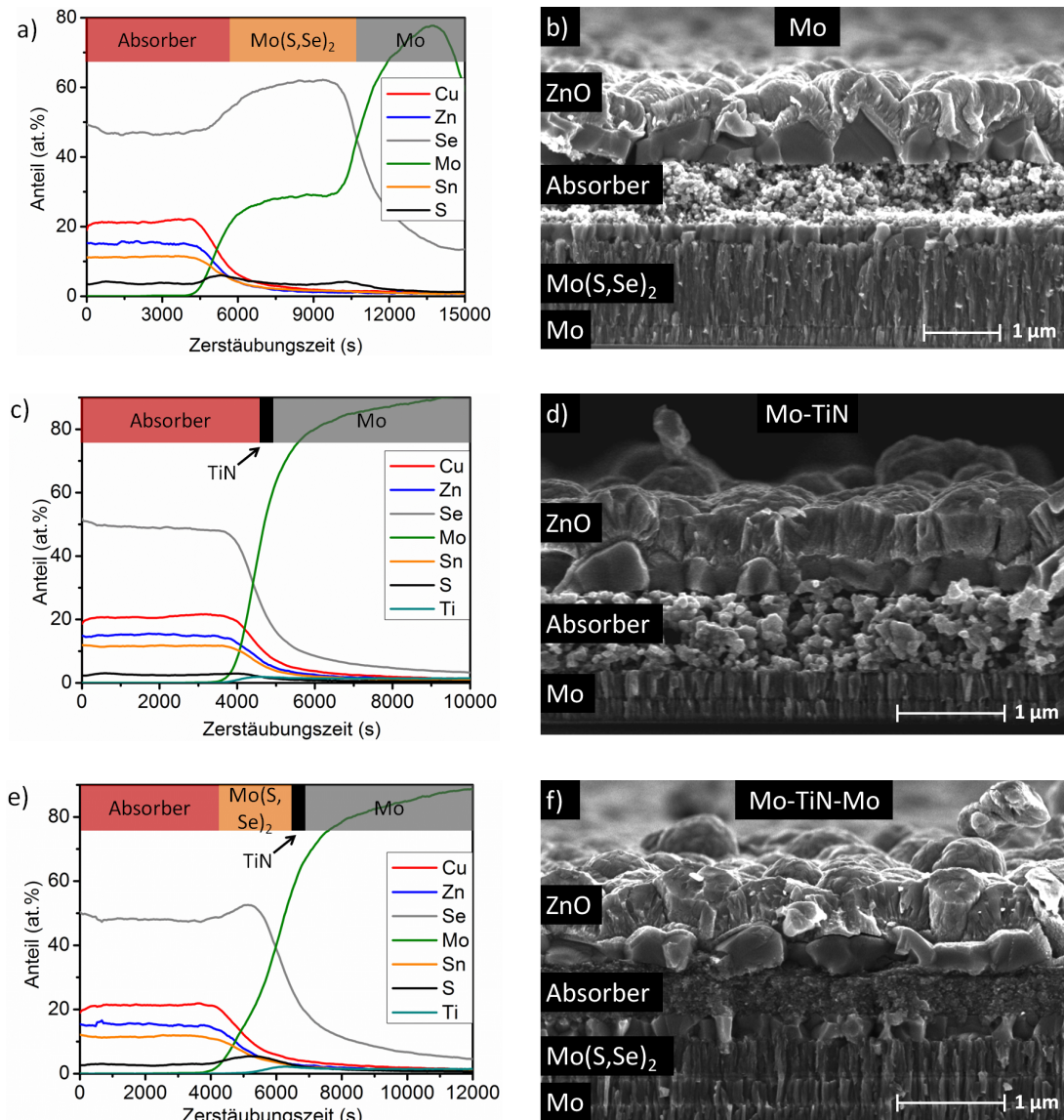


Abbildung 7.4: SNMS-Tiefenprofile (a), c), e)) und REM-Aufnahmen (b), d), f)) von CZTSSe-Absorbern mit reinen Mo-Rückkontakt (a), b)), einer zusätzlichen TiN-Barrierschicht (c), d)) und einer TiN-Barriere und einer 50 nm dicken Mo-Opferschicht (e), f)).

Beim Aufbringen einer TiN-Barriere (Teilabbildung c)) ändert sich das Tiefenprofil deutlich, da keine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht existiert. Die Absorber-Schicht reicht hier bis zu einer Sputterzeit von etwa 4500 s und die Anteile der Elemente Cu, Zn, Sn und Se verhalten sich sehr ähnlich wie in Teilabbildung a); lediglich der Schwefel-Gehalt ist etwas geringer und das lokale Maximum bei etwa 1000 s weniger stark ausgeprägt. Außerdem gibt es keine Zunahme des Schwefel-Anteils zum Rückkontakt hin. Bei 4500 s beginnt die TiN-Barriere und ebenfalls der Mo-Rückkontakt. Die Anteile von Cu, Zn, Sn, S und Se fallen hier deutlich ab. Die TiN-Schicht kann vom Mo nur schlecht getrennt werden, da sie mit etwa 20 nm sehr dünn ist und zusätzlich die Masse der detektierten Ti-Kationen mit 48 genau halb so groß ist wie die von Mo (96) und somit Überlagerungen auftreten. Das Vorhandensein von etwa 10 % Ti in der gesamten Mo-Schicht kann somit als Messartefakt angesehen werden.

Beim zusätzlichen Aufbringen einer Mo-Opferschicht (in diesem Fall 50 nm) auf die TiN-Barriere (Teilabbildung e)) bleiben die Anteile der Elemente in der Absorberschicht wiederum unverändert. Nach etwa 4500 s fallen die Anteile von Cu, Zn und Sn ab, während die von Mo, Se und S ansteigen. Dies markiert den Übergang zur $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht, die in dieser Probe in Übereinstimmung mit den REM-Bildern deutlich dünner ist als bei Verwendung eines reinen Mo-Rückkontakts. Nach etwa 6000 s fallen die Anteile von Se und S ebenfalls ab, während die von Mo und Ti ansteigen; dies markiert den Übergang zur Mo-Schicht. Der Anteil an Ti ist hier etwas geringer als in Teilabbildung c).

Zusammenfassend betrachtet bleibt also die Verteilung der Elemente Cu, Zn und Sn beim Einbringen einer TiN-Barriere und auch beim Einbringen einer zusätzlichen Mo-Schicht unverändert, mit Ausnahme einer Cu-armen Oberfläche sind sie homogen in der Absorberschicht verteilt. Durch die SNMS-Tiefenprofile konnte bestätigt werden, dass TiN die Bildung einer $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht verhindert. Daraus ergeben sich leichte Veränderungen in der Schwefel-Verteilung, die bei einem Mo-Rückkontakt zwei Maxima aufweist: nahe der Oberfläche und nahe des Rückkontakts. Diese Verteilung entsteht durch Diffusion zum Rückkontakt hin, die wegen der Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ begünstigt ist, und Diffusion zur Oberfläche hin wegen der Verdampfung von SnS. In den GDOES-Messungen in Abbildung B.2 (Anhang B) tritt sie noch deutlich stärker hervor. Durch Einbringen einer TiN-Barriere wird die Diffusion zum Rückkontakt verhindert. Das Fehlen der großkristallinen Schicht am Rückkontakt hat keine messbaren Veränderungen in den SNMS-Tiefenprofilen hervorgerufen.

Um eventuell mit der Morphologie einhergehende kristallographische Veränderungen zu untersuchen, sollen die Raman-Tiefenprofile in Abbildung 7.5 dienen. Hierzu wurden mithilfe des GDOES-Setups verschieden tiefe Krater in der Absorber-Schicht erzeugt und anschließend in diesen Kratern Raman-Spektren aufgenommen. Der Durchmesser der Krater beträgt etwa 4 mm, weshalb problemlos mehrere Messungen mit dem weniger als 1 μm großen Raman-Messfleck möglich waren. In Abbildung 7.5a) ist das Raman-Tiefenprofil für einen Absorber mit reinem Molybdän-Rückkontakt dargestellt. Das an der Oberfläche gemessene Spektrum (bezeichnet als 0 nm) ist typisch für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten CZTSSe-Absorber. Es zeigt zwei A-Moden von CZTSe bei 196 cm^{-1} und 172 cm^{-1} [162, 181]; außerdem sind noch zwei breitere Signale bei 230 cm^{-1} - 250 cm^{-1} und 327 cm^{-1} zu sehen. Letzteres kann einer A-Mode von CZTS zugeordnet werden, in ersterem könnte eine weitere Mode von CZTSe enthalten sein, die aber wegen der Breite des Signals nicht eindeutig zugeordnet werden kann.

Für Krater von bis zu 900 nm Tiefe verändern sich die gemessenen Spektren nur marginal, lediglich die A-Mode von CZTS bei 327 cm^{-1} zeigt leichte Veränderungen ihrer Intensität, was mit dem Schwefel-Gradienten erklärt werden kann, der in Abbildung 7.4 gezeigt wurde. Außerdem ist die A-Mode von CZTSe nicht mehr so deutlich zu erkennen, was zum einen an der schlechteren Kristallqualität in der Mittelschicht (siehe die REM-Aufnahmen in Abbildung 7.4) und zum anderen an eventuellen Schäden durch die Abtragung mittels Argon-Plasma liegen könnte. In einer Tiefe von 1100 nm verlieren dann alle Moden von CZTSe an Intensität und verbreitern sich. Die A-Mode von CZTS ist nicht mehr zu sehen. In den folgenden Spektren, die in Tiefen von 1400 nm bis 2000 nm gemessen wurden, sind keine Moden von CZTS oder CZTSe zu sehen. Stattdessen treten bei 169 cm^{-1} und 241 cm^{-1} zwei Moden auf, die $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ zugeordnet werden können. Zusätzlich findet sich bei etwa 251 cm^{-1} noch eine Schulter, deren Zuordnung nicht abschließend geklärt ist. Sie trat ebenfalls in den Raman-Spektren in Kapitel 5 auf, möglicherweise handelt es sich dabei um eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Mischphase. Nach 2150 nm ist schließlich das nicht Raman-aktive reine Mo erreicht.

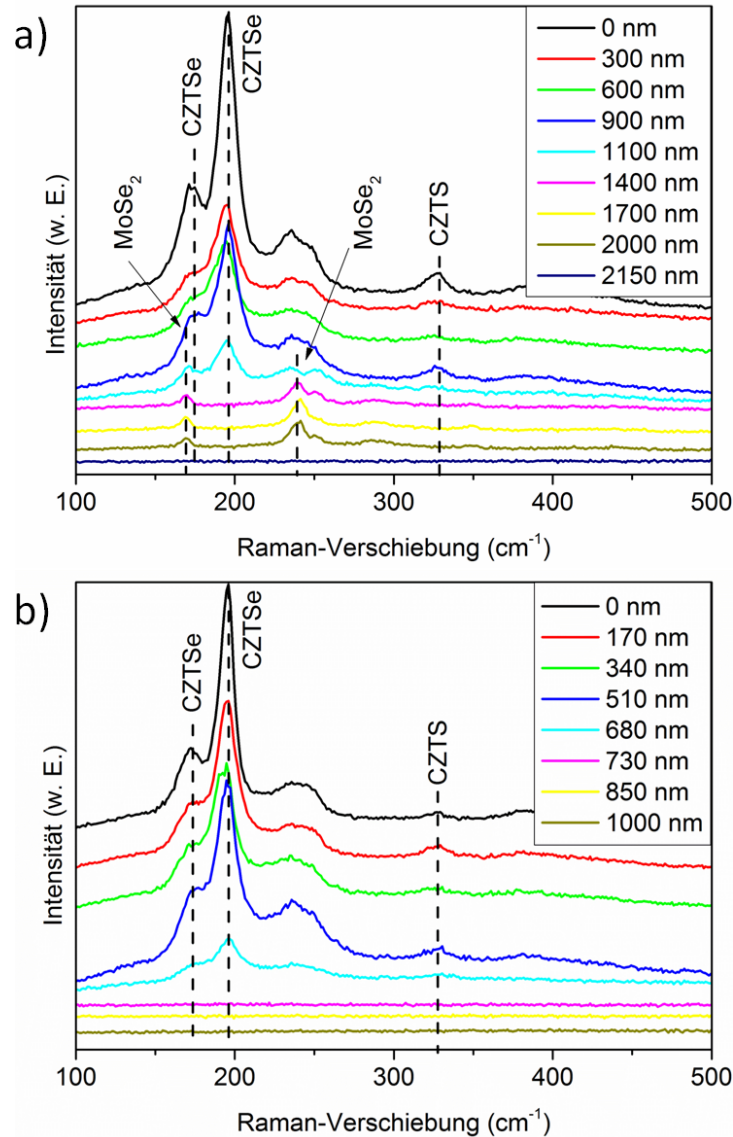


Abbildung 7.5: Raman-Tiefenprofile eines CZTSSe-Absorbers mit (a) einem Mo-Rückkontakt und (b) einer zusätzlichen TiN-Barriere. Alle Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm gemessen.

Teilabbildung b) zeigt dieselbe Messung für einen Absorber, dessen Rückkontakt mit einer TiN-Barrierschicht versehen wurde. Das an der Oberfläche gemessene Spektrum sieht dem aus Teilabbildung a) sehr ähnlich, einzig die A-Mode von CZTS zeigt eine etwas geringere Intensität. Die Unterschiede in letzterer A-Mode sind ebenfalls geringer als in Teilabbildung a) und bestätigen somit den weniger ausgeprägten Schwefel-Gradient in Abbildung 7.4b). Bis zu einer Tiefe von 510 nm wird die Mode bei 172 cm^{-1} analog zur Probe mit reinem Mo-Rückkontakt etwas schwächer und breiter. Bei 680 nm nimmt die Intensität aller Moden von CZTSe deutlich ab, bis sie nach 730 nm schließlich komplett verschwunden sind. Dies stellt den Übergang zum nicht Raman-aktiven Molybdän dar, der hier ohne eine sich dazwischen befindende $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht erfolgt.

Es konnten also in den hergestellten Absorbern keine Hinweise auf die in Abschnitt 7.1.2 an

der Grenzfläche zwischen CZTSSe und Mo beobachteten Nebenphasen SnSe bzw. SnSe₂ gefunden werden. Die Zersetzung der Kesterit-Phase nach Gleichung 7.1 hat somit keinen Einfluss auf die hergestellten Absorber. Es kann dabei allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die Zersetzung trotzdem während des Heizprozesses stattfindet. Die schlüssigste Erklärung dafür, dass nach beendeter Rekristallisation keine Nebenphasen nachgewiesen werden konnten, ist die, dass das gebildete MoS_ySe_{2-y} zum einen den direkten Kontakt zwischen Absorber und Mo erschwert und zum anderen das Gleichgewicht der Zersetzungsreaktion dahingehend beeinflusst, dass es auf die Seite der quarternären Kesterit-Phase verschoben wird.

Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, ist das über die Gasphase in den Absorber eingebrachte Se bereits nach 3,5 min bis zum Rückkontakt diffundiert und bildet dort MoS_ySe_{2-y}. Nach dieser Zeit ist aber erst eine Temperatur von 450 °C erreicht, also etwa 100 °C weniger als bei der in Abschnitt 7.1.1 und von Scragg et al. [34] beschriebenen Zersetzungsreaktion. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die Zersetzung der Kesterit-Phase gar nicht oder nur sehr langsam stattfindet. Sobald sich eine MoS_ySe_{2-y}-Schicht gebildet hat, besteht kein direkter Kontakt mehr zwischen CZTSSe und Mo, wodurch die weitere Zersetzung deutlich verlangsamt wird und das Gleichgewicht aus Gleichung 7.1 zusätzlich auf die Seite der Kesterit-Phase verschoben werden kann. So können eventuell gebildete Nebenphasen wieder zu CZTSSe umgewandelt werden. Der Kontakt zwischen CZTSSe und Mo kann allerdings durch eine TiN-Barrierschicht komplett verhindert werden. Dadurch wird die Zersetzung und ebenfalls die Bildung einer MoS_ySe_{2-y}-Schicht verhindert. Allerdings beeinflusst dies auch die Morphologie, indem sich nahe dem Rückkontakt keine großkristalline Schicht ausbildet. Durch Aufbringen einer dünnen, zusätzlichen Mo-Schicht auf das TiN, die während des Heizprozesses komplett in MoS_ySe_{2-y} umgewandelt wird, kann wieder eine Tripelschicht erhalten werden und die Dicke der MoS_ySe_{2-y}-Schicht gezielt eingestellt werden.

7.1.3 Charakterisierung der Solarzellen

Die in Abschnitt 7.1.2 gezeigten Veränderungen der Absorber haben auch Auswirkungen auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Solarzellen. Die Kennlinien der jeweils besten Solarzellen mit verschiedenen Rückkontakten sind in Abbildung 7.6 dargestellt. Sie weisen alle eine ähnliche Form auf. Die des reinen Mo-Rückkontakts und des Mo-TiN-Mo-Rückkontakts sind in weiten Teilen nahezu identisch, lediglich bei Spannungen oberhalb von 400 mV zeigt die Kennlinie für den Rückkontakt aus reinem Mo eine geringere Steigung, was auf einen höheren Serienwiderstand hindeutet. Die Kennlinie mit einer TiN-Barriere ohne zusätzliche Mo-Schicht hingegen unterscheidet sich von den anderen beiden; sie hat deutlich geringere Werte für U_{OC} und J_{SC} .

Diese Unterschiede werden auch bei Betrachtung der Boxplots der Zellparameter aller in dieser Messreihe untersuchten Solarzellen deutlich (Abbildung 7.7). Die Absorber mit TiN-Barriere zeigen hier bei allen Parametern die schlechtesten Werte. Bei η etwa weisen sie lediglich einen Mittelwert von 5 % auf, während der reine Mo-Rückkontakt (6,4 %) und die TiN-Barriere mit zusätzlicher Mo-Schicht (7,1 %) deutlich bessere Werte erreichen konnten. Es fällt weiterhin auf, dass die Proben mit Mo-Rückkontakt eine deutlich breitere Verteilung der Werte besitzen. Dies liegt hauptsächlich an J_{SC} und FF, da hier die Verteilung ebenfalls deutlich breiter ist als bei den anderen Probentypen. Bei letzterem liegt der Mo-Rückkontakt mit einem Mittelwert von 51 % leicht höher als der von Proben mit TiN-Barriere (50 %), allerdings sind die Abweichungen vom Mittelwert auch größer.

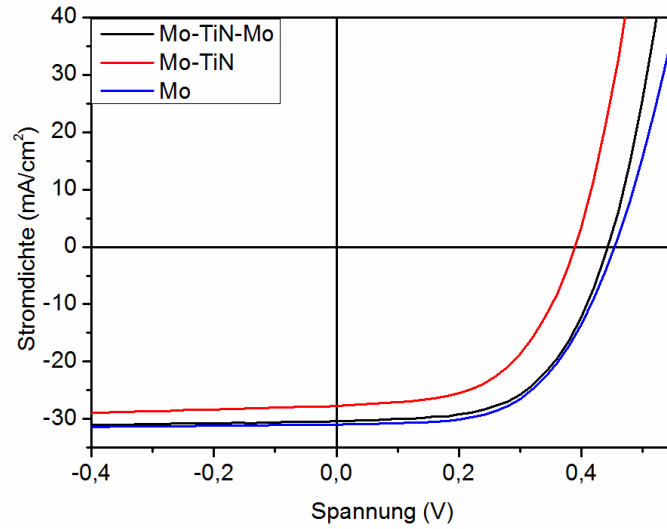


Abbildung 7.6: Strom-Spannungs-Kennlinien von CZTSSe-Solarzellen mit verschiedenen Rückkontakten. Alle Kennlinien wurden unter Beleuchtung mit dem AM 1.5G-Spektrum gemessen. Die Dicke der Mo-Schicht auf der TiN-Barriere betrug in diesem Fall 50 nm.

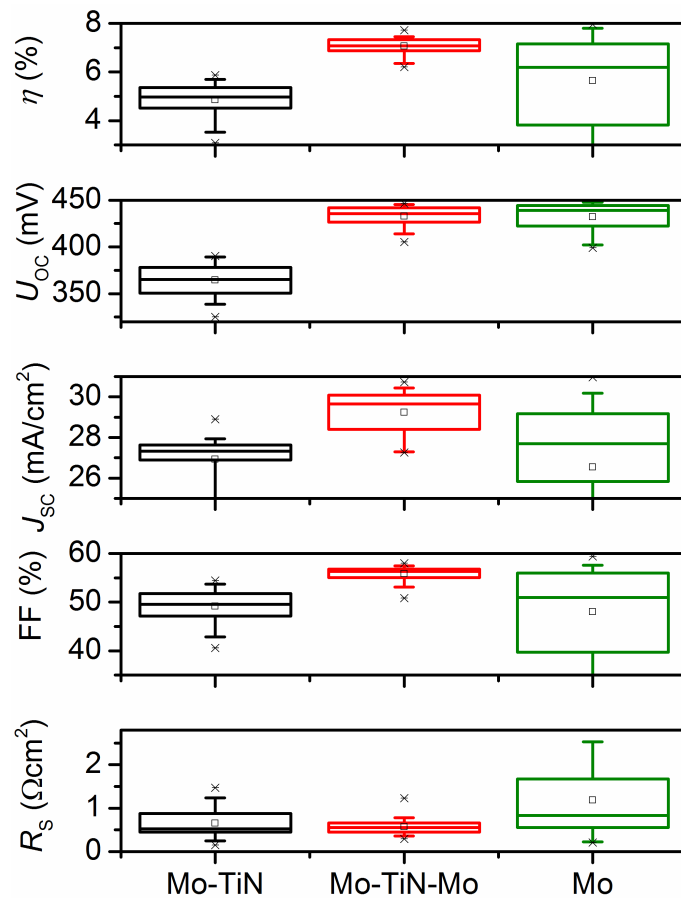


Abbildung 7.7: Darstellung der Zellparameter η , U_{OC} , J_{SC} , FF und R_S für verschiedene Rückkontakt-Konfigurationen als Boxplot.

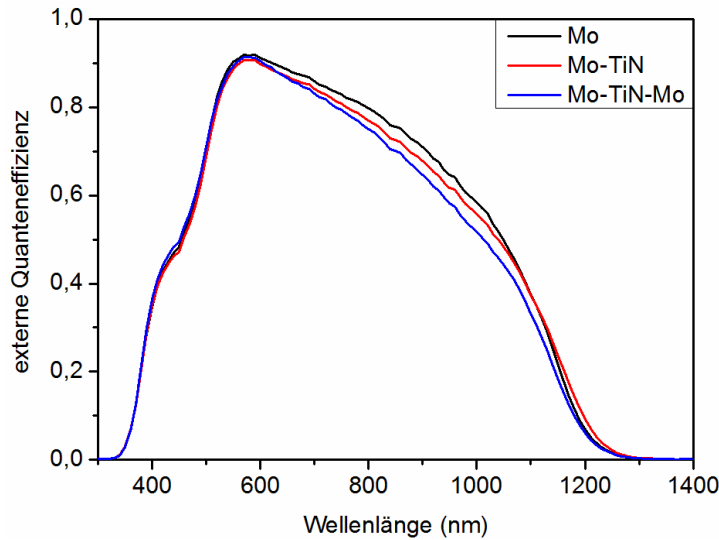


Abbildung 7.8: Messungen der externen Quanteneffizienz von Solarzellen mit CZTSSe-Absorber und verschiedenen Rückkontakten. Alle Messungen wurden ohne Hintergrundbeleuchtung durchgeführt.

Der Probentyp mit TiN-Barriere und zusätzlicher Molybdän-Schicht zeigt beim Füllfaktor sowohl den höchsten Mittelwert (56 %) als auch die geringste Breite der Verteilung. Bei den Boxplots der Kurzschlussstromdichte sind vor allem die Unterschiede zwischen Mo (Mittelwert $27,7 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$) und Mo-TiN ($27,3 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$) deutlich geringer als bei Betrachtung der besten Kennlinien in Abbildung 7.6. Die Kombination aus Titanitrid mit zusätzlicher Molybdän-Schicht zeigt mit $29,7 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ auch hier den höchsten Mittelwert, aber eine etwas breitere Verteilung als Titanitrid ohne zusätzliches Molybdän. Der Parameter mit den größten Unterschieden ist allerdings eindeutig die Leerlaufspannung. Hier sind die Proben mit Titanitrid-Barriere mit einem Mittelwert von 365 mV deutlich schlechter als die mit reinem Molybdän (436 mV) oder TiN mit zusätzlicher Mo-Schicht (439 mV).

Dies verdeutlicht die Bedeutung der Grenzfläche zwischen Absorber und Rückkontakt für eine hohe Leerlaufspannung und widerspricht damit den von Scragg et al. veröffentlichten Daten, welche bei verschiedenen Rückkontakten lediglich eine Veränderung der Kurzschlussstromdichte zeigen. Die Leerlaufspannung hängt dort lediglich von der Grenzfläche zum Frontkontakt ab [180]. Außerdem kann auch die dort beobachtete Erhöhung des Serienwiderstandes mit zusätzlicher Titanitrid-Schicht nicht bestätigt werden. Die hier erhaltenen Mittelwerte für R_S sind mit $< 1 \Omega\text{cm}^2$ für alle drei Probentypen sehr ähnlich, beim Rückkontakt aus reinem Molybdän zeigen sich jedoch einzelne Werte von bis zu $2 \Omega\text{cm}^2$.

In Abbildung 7.8 sind die Messungen der externen Quanteneffizienz von Solarzellen mit verschiedenen Rückkontakten dargestellt. Ähnlich wie bei Betrachtung der Kurzschlussstromdichte zeigen sich auch hier keine klaren Unterschiede. Alle Kurven zeigen eine Schulter bei etwa 450 nm, die auf die Absorption der Cadmiumsulfid-Pufferschicht zurückgeführt werden kann. Im langwelligen Bereich liegt die EQE des Molybdän-Rückkontakts etwas höher als die vom Rückkontakten mit TiN-Barrieren. Alle Kurven fallen bei Wellenlängen oberhalb von 600 nm allerdings deutlich ab, was für alle in diese Arbeit hergestellten Proben der Fall ist und bereits in Kapitel 5 diskutiert wurde.

7.1.4 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Abschnitt wurde die Grenzfläche zwischen dem CZTSSe-Absorber und dem Molybdän-Rückkontakt untersucht. An eigens dafür hergestellten Proben konnte in Unterabschnitt 7.1.1 gezeigt werden, dass diese Grenzfläche instabil ist und sich während des Heizens bei 550 °C SnSe bzw. SnSe₂ als Nebenphase bilden. Außerdem liefern die Röntgen-Diffraktogramme Hinweise auf MoS_ySe_{2-y}. Dadurch konnte die von Scragg beobachtete Zersetzung von CZTSSe bestätigt werden. Wegen der schnellen Diffusion von Se zum Rückkontakt und der damit einhergehenden Bildung einer MoS_ySe_{2-y}-Schicht findet aber nur für sehr kurze Zeit ein direkter Kontakt zwischen Absorber und Mo statt. Deshalb können im fertigen Absorber außer dem erwähnten MoS_ySe_{2-y}, das die Zersetzung sogar auf die Seite der Kesterit-Phase verschieben kann, keine weiteren Nebenphasen nachgewiesen werden.

Um die Bildung einer MoS_ySe_{2-y}-Schicht und somit eine mögliche Erhöhung des Serienwiderstands der Solarzellen komplett zu verhindern, wurde eine Barrierschicht verwendet. Hierzu ist Titanitrid sehr gut geeignet, da es mechanisch und chemisch stabil ist und die Diffusion von Se komplett verhindert. Allerdings verhindert es auch die Bildung einer großkristallinen Schicht nahe des Rückkontakts und verringert die Leerlaufspannung deutlich. Um diese negativen Auswirkungen zu umgehen, wurde auf das TiN eine zusätzliche Mo-Schicht abgeschieden, welche während der Hochtemperaturrekristallisation komplett in MoS_ySe_{2-y} umgewandelt wurde. Dadurch veränderte sich die Morphologie wiederum zu einer Tripelschicht-Struktur und die Leerlaufspannung lag sogar leicht über der für einen nur aus Mo bestehenden Rückkontakt. Auch die anderen Zellparameter J_{SC} , FF und η zeigten bei Verwendung eines Mo-TiN-Mo-Rückkontakts erhöhte Werte und außerdem eine geringere Streubreite.

7.2 Frontkontakt

In diesem Kapitel wird die Eignung der verwendeten CdS-Schicht als Puffer für die hergestellten CZTSSe-Solarzellen untersucht. Dabei wird in Unterabschnitt 7.2.1 zunächst die Problemstellung diskutiert. Anschließend wird in 7.2.2 die Bandanpassung zwischen Absorber- und Pufferschicht untersucht und schließlich in 7.2.3 die Ergebnisse zusammengefasst und eingeordnet. Mit Ausnahme der temperaturabhängigen Strom-Spannungs-Kennlinien wurden alle in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen von Jan-Hendrik Alsmeier am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt. Die Absorber mit verschiedenen dicken Pufferschichten wurden selbst hergestellt.

7.2.1 Motivation

Wie bereits in Abschnitt 2.1 gezeigt wurde, ist der p-n-Übergang von großer Bedeutung für die Funktionsweise einer Solarzelle, da hier die durch Absorption von Photonen erzeugten Elektronen extrahiert und zum Frontkontakt geleitet werden. Beim typischen Aufbau einer Solarzelle mit Kesterit-Absorber findet dieser pn-Übergang zwischen CZTSSe und dem Frontkontakt statt, der aus einer mittels CBD abgeschiedenen Pufferschicht aus Cadmiumsulfid, einer intrinsischen und einer mit Aluminium dotierten ZnO-Schicht besteht.

Wenn nun die Energiebänder dieser beiden Materialien nicht aufeinander abgestimmt sind, kann es zur Rekombination an der Grenzfläche kommen. Dies geschieht etwa dann, wenn das niedrigste

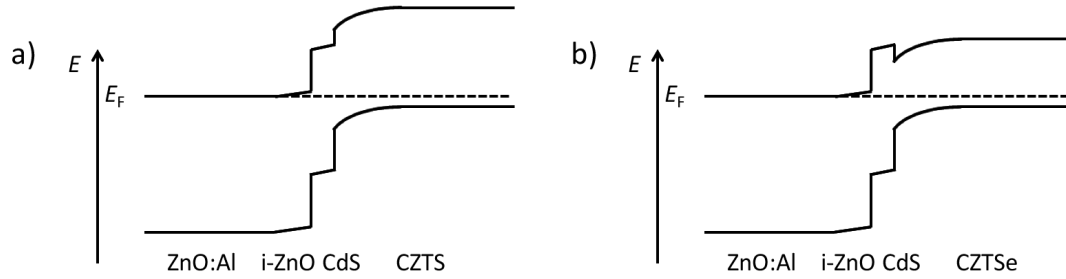


Abbildung 7.9: Schematische Darstellung der Banddiagramme von Absorber mit Puffer, Fenster und Frontkontakt für CZTS und CZTSe. Dabei liegt wegen der verschiedenen Absorber-Bandlücken einmal ein kliffartiger Übergang für CZTS (a) und einmal ein spitzenartiger für CZTSe (b) im Leitungsband vor.

Energieniveau des Leitungsbandes (engl. conduction band minimum, CBM) von CdS niedriger liegt als das des Kesterit-Absorbers [182]. Dieser Fall ist schematisch in Abbildung 7.9a) für CZTS dargestellt. Man spricht hier von einem kliffartigen Bandübergang. Der gegenteilige Fall ist in Teilabbildung b) dargestellt. Hier liegt das CBM von CdS höher als das von CZTSe, man spricht hier von einer Spitze (engl. spike) im Banddiagramm. Als ideale Bandanpassung wird gemeinhin eine leichte Spitze im Banddiagramm angesehen, da sie zum einen die Rekombination an der Grenzfläche minimiert und somit wichtig für das Erreichen einer hohen Leerlaufspannung ist, zum anderen aber den Stromfluss nicht behindert. Die Lage des Valenzband-Maximums (engl. valence band maximum, VBM) wird in dieser Betrachtung nicht diskutiert.

Um einen Hinweis zu bekommen, ob der dominierende Rekombinationspfad im Festkörper oder an der Grenzfläche stattfindet, wird häufig dessen Aktivierungsenergie aus der Extrapolation der Leerlaufspannung zum absoluten Nullpunkt verwendet. Ist der erhaltene Wert kleiner als die Bandlücke des Absorbers, so findet hauptsächlich Rekombination an der Grenzfläche statt, ein gleich oder ähnlich großer Wert weist hingegen auf dominierende Rekombination im Festkörper hin [182].

In der Literatur wurde für die Grenzfläche zwischen CdS und Kesterit-Absorber häufig über schlechte Bandanpassungen berichtet. Dabei muss zwischen CZTS und CZTSe unterschieden werden. Für CZTS wurde etwa durch Simulation ein Bandversatz von + 0,2 eV berechnet [183], was der als ideal angesehenen kleinen Spitze recht nahe kommt. Der Bandversatz berechnet sich dabei durch Formel 7.2:

$$\Delta E_{\text{CBM}} = E_{\text{CBM,CdS}} - E_{\text{CBM,CZTSe}} \quad (7.2)$$

Allerdings konnte dies in experimentellen Arbeiten nicht bestätigt werden. Sowohl durch indirekte Bestimmung über den Bandversatz der Valenzbänder (-0,34 eV [184]) als auch durch direkte Bestimmung mittels direkter und inverser Photoemission (- 0,33 eV [182]) wurde ein negativer, kliffartiger Bandversatz erhalten. Für CZTSe hingegen wurde experimentell ein positiver Bandversatz von + 0,34 eV erhalten [185]. Für gemischte CZTSSe-Absorber gibt es noch keine Studien.

Die Arbeitsgruppe von Markus Bär, in der auch die vorliegenden Messungen durchgeführt wurden, hatte in früheren Versuchen rein sulfidisches CZTS untersucht und beobachtet, dass Ätzen in wässriger KCN-Lösung den Leitungsbandversatz (engl. conduction band offset, CBO) nicht verändert, aber durch eine erhöhte Oberflächen-Bandlücke den Valenzbandversatz (engl. valence

band offset, VBO) reduziert. Dies reduziert die Rekombination und wirkte sich somit positiv auf U_{OC} aus [182].

7.2.2 Grenzfläche und Bandanpassung

Um die vorliegende Bandanpassung zu untersuchen, wurden zunächst temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzelle aufgenommen, welche in Abbildung 7.10a) dargestellt sind. Mit der verwendeten Piezo-Temperatursteuerung war ein Temperaturbereich von 16 °C bis 66 °C zugänglich. Es wird deutlich, dass die Kurzschlussstromdichte sich mit der Temperatur nicht verändert, wogegen die Leerlaufspannung und infolgedessen auch der Füllfaktor mit abnehmender Temperatur ansteigen. Die U_{OC} -Werte im untersuchten Temperaturbereich sind nochmals in Abbildung 7.10b) dargestellt. Sie zeigen eine lineare Abhängigkeit und können deshalb zum absoluten Nullpunkt extrapoliert werden, wie es durch die rote Gerade veranschaulicht ist. Bei genauer Auswertung liefert die Extrapolation einen y-Achsenabschnitt von etwa 1050 mV und somit gleichzeitig die Aktivierungsenergie des dominierenden Rekombinationspfades. Als Bandlücke wurde durch Abschätzung aus der EQE-Messung 1,07 eV erhalten. Dieser Wert liegt sehr nahe bei der Aktivierungsenergie. Der dominierende Rekombinationspfad sollte demnach im Festkörper liegen, was für eine gute Bandanpassung zwischen Absorber und Pufferschicht spricht.

Um die Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer noch besser zu verstehen, wurden zunächst XPS-Messungen durchgeführt. Dazu wurden der reine Absorber und Proben mit CdS-Depositionszeiten zwischen 1 s und 4 min verglichen (Abbildung 7.11). Mit zunehmender Abscheidungsdauer und damit zunehmender CdS-Schichtdicke werden die Signale für Cu, Zn und Sn immer schwächer, wobei ihre Peakpositionen unverändert bleiben. Daraus folgt, dass in der Absorberschicht keine neuen chemischen Verbindungen gebildet werden. Das Cd-Signal hingegen nimmt deutlich zu und seine Position wird zusätzlich zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Um die Ursache dieser Verschiebung zu ergründen, wurden dieselben Proben zusätzlich mittels Augerelektronen-Spektroskopie untersucht. Für die Auswertung wurde der Auger-Parameter α verwendet, der von den kinetischen Energien der Photoelektronen und der Auger-Elektronen abhängt [186]. Er ist sehr sensitiv für chemische Veränderungen, aber von einer eventuell vorliegenden

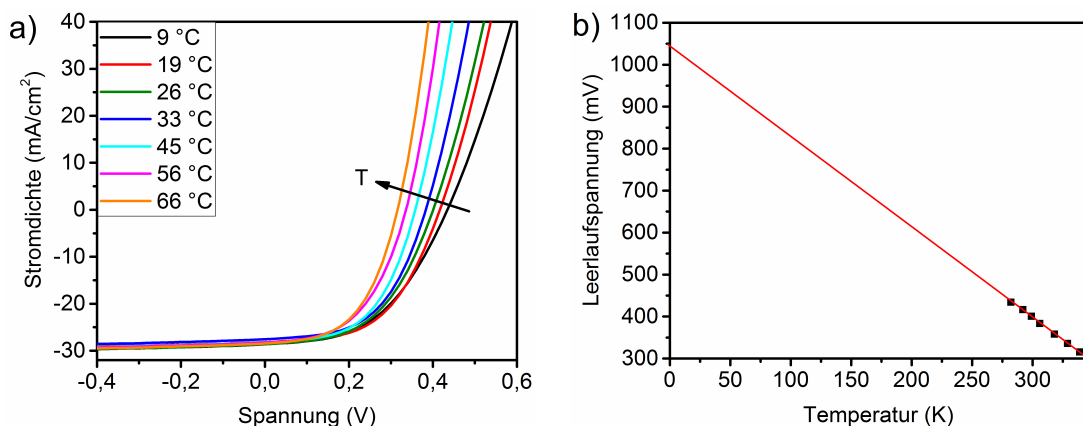


Abbildung 7.10: Temperaturabhängige Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien im Bereich von 16 °C bis 66 °C (a)) und Extrapolation der Leerlaufspannung zum absoluten Nullpunkt (b)).

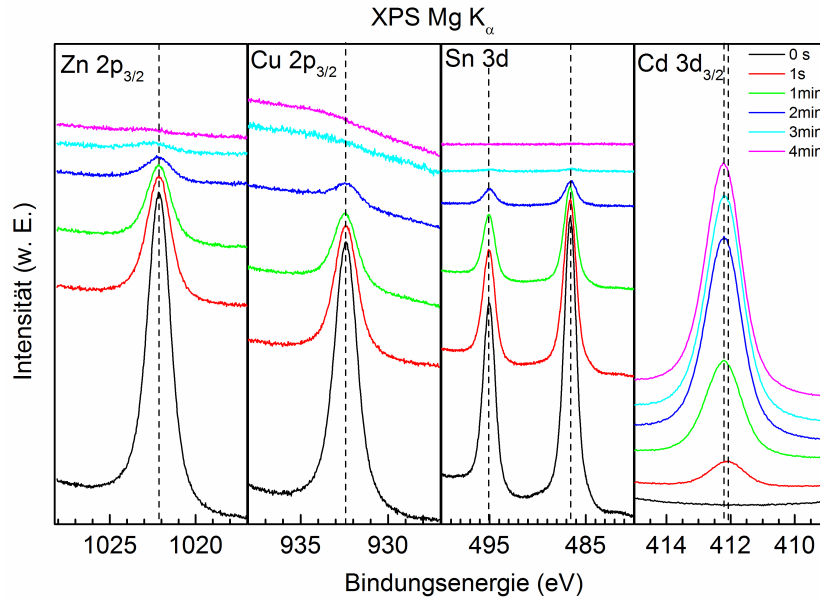


Abbildung 7.11: XPS-Messungen für den reinen Absorber mit CdS-Depositionszeiten zwischen 0 s und 4 min. Die Messungen wurden von Jan-Hendrik Alsmeier am HZB durchgeführt.

Bandverbiegung unabhängig. Eine Übersicht über die mittels XPS ermittelten Bindungsenergie des 3d_{3/2}-Orbitals von Cd, der kinetischen Energie des M₄NN Auger-Elektrons¹ und des Auger-Parameters in Abhängigkeit von der Depositionszeit im CBD-Prozess für die CdS-Pufferschicht ist in Abbildung 7.12 dargestellt. Bei der Bindungsenergie (schwarz) wird nochmals die bereits in Abbildung 7.11 angedeutete Verschiebung deutlich. Diese beträgt hier 0,11 eV und ist bereits nach 1 min CdS-Deposition vorhanden; für längere Depositionszeiten bleibt die Position unverändert. Die kinetische Energie der Auger-Elektronen (rot) hingegen verschiebt sich mit steigender CdS-Dicke zu geringeren Energien. Ihre Änderung ist mit 0,44 eV noch deutlicher. Der Auger-Parameter verschiebt sich schließlich ebenfalls um 0,33 eV zu geringeren Energien hin. Auf der rechten Achse sind Literaturwerte der Auger-Parameter für CdS und CdSe angegeben [187]. Dieser berechnet sich nach Gleichung 7.3:

$$\alpha = E_{\text{kin}}(\text{XPS}) + E_{\text{B}}(\text{AES}) \quad (7.3)$$

Dadurch ist er weitestgehend unabhängig von messtechnischen Größen wie beispielsweise der Anregungsenergie. Es wird deutlich, dass der gemessene Wert nach 1 s CdS-Deposition sehr nahe am Literaturwert für CdSe ist, mit zunehmender Dauer hingegen streben die gemessenen Werte für α dem Literaturwert für CdS entgegen. Dies legt nahe, dass sich an der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer eine dünne CdSe-Schicht gebildet hat, die bei zunehmender CdS-Schichtdicke wegen der hohen Oberflächensensitivität der verwendeten Techniken nicht mehr detektiert wird.

¹ Die Bezeichnung M₄NN bedeutet, dass durch die anregende Röntgenstrahlung ein Elektron aus der M-Schale emittiert wird. Die dabei entstehende Leerstelle wird durch ein Elektron aus der N-Schale besetzt, wobei die überschüssige Energie durch Emission eines weiteren Elektrons aus der N-Schale abgegeben wird. Der Index 4 bezeichnet dabei das viertniedrigste Energieniveau der M-Schale und somit das 3d_{3/2}-Orbital.

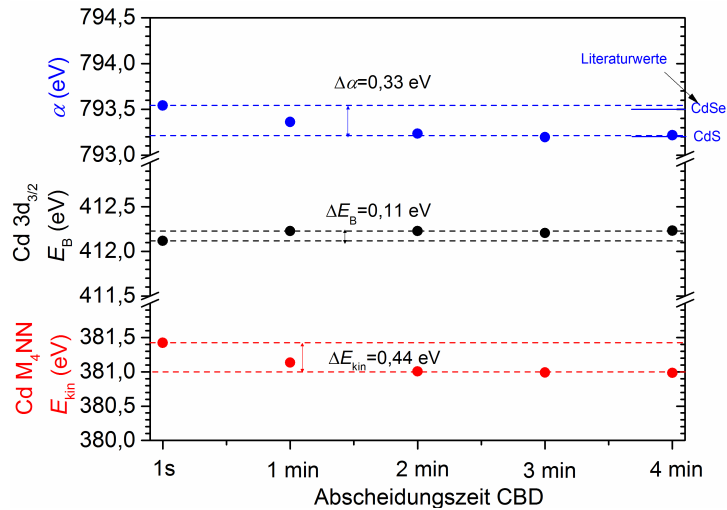


Abbildung 7.12: Darstellung des Auger-Parameters α , der Bindungsenergie des Cd $3d_{3/2}$ -Orbitals und der kinetischen Energie der Cd M_4NN Auger-Elektronen in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit der CdS-Schicht. Die Messungen wurden von Jan-Hendrik Alsmeier am HZB durchgeführt.

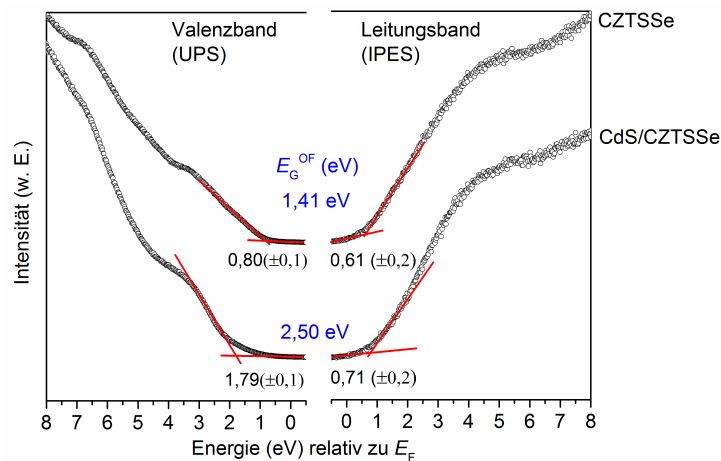


Abbildung 7.13: Energetische Lage von Valenz- und Leitungsband des reinen CZTSSe-Absorbers und der darauf abgeschiedenen CdS-Pufferschicht relativ zur Fermi-Energie. Die CdS-Abscheidung erfolgte mittels CBD für eine Zeit von 4 min. Die Messungen wurden von Jan-Hendrik Alsmeier durchgeführt.

Um die Bandanpassung an der Grenzfläche direkt messen zu können, wurden schließlich mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie und inverser Photoemissionsspektroskopie die Energieniveaus von Valenz- und Leitungsband bestimmt (Abbildung 7.13). Dabei sind die Energien relativ zur Fermi-Energie dargestellt. Für den reinen Absorber ist das VBM bei 0,80 eV und das CBM bei 0,61 eV, woraus sich eine Oberflächen-Bandlücke von 1,41 eV ergibt. Wegen der aufgrund von fehlenden Bindungspartnern nicht abgesättigten Bindungen der Oberflächenatome ist sie damit im Vergleich zum Festkörper deutlich erhöht. Dies wurde auch für CIGS beobachtet [188]. Für die für eine Dauer von 4 min im chemischen Bad abgeschiedene CdS-Schicht ergibt sich ein VBM von 1,79 eV und ein CBM von 0,71 eV; die sich daraus ergebende Bandlücke von 2,5 eV ist in Übereinstimmung

mit Werten im Festkörper. Nach Gleichung 7.2 ergibt sich somit für den Bandversatz des CBM an der Grenzfläche zwischen Absorber und Puffer ein Wert von + 0,1 eV; der Fehler liegt allerdings bei $\pm 0,2$ eV. Es liegt also eine leichte Spitze im Bandversatz oder ein flacher Bandübergang vor, was einer sehr guten Bandanpassung entspricht.

7.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Abschnitt wurde die Bandanpassung der CdS-Pufferschicht an den CZTSSe-Absorber untersucht. Dabei wurde mittels UPS und IPES die Lage von Valenz- und Leitungsband des reinen Absorbers und der auf dem Absorber aufgetragenen Pufferschicht untersucht, woraus sowohl die Oberflächen-Bandlücken von CdS (2,50 eV) und CZTSSe (1,41 eV) als auch der Bandversatz an der Grenzfläche ermittelt wurden. Dieser beträgt + 0,1 eV mit einem Fehler von $\pm 0,2$ eV. Es liegt also ein flacher Bandübergang bzw. eine kleine Spitze zwischen Absorber und Puffer vor. Damit ist die Bandanpassung ähnlich wie die in der Literatur für CZTSe beobachtete Spitze von + 0,3 eV [185], was wegen des geringen $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnisses im Absorber nicht überrascht. Temperaturabhängige Strom-Spannungs-Kennlinien zeigen zusätzlich, dass die Aktivierungsenergie des dominanten Rekombinationspfades mit etwa 1,05 eV ähnlich groß ist wie die Bandlücke. Dies deutet darauf hin, dass Rekombination bevorzugt im Festkörper und nicht an der Grenzfläche stattfindet.

Es liegt also eine sehr gute Bandanpassung zwischen Absorber und Pufferschicht vor, so dass weder die Leerlaufspannung durch Rekombination an der Grenzfläche noch Stromfluss negativ beeinflusst wird. Daraus folgt, dass durch Verwendung alternativer Materialien für die Pufferschicht keine deutlichen Verbesserungen des Wirkungsgrades der Solarzellen zu erwarten sind. Lediglich im kurzwelligen Bereich des Spektrums könnte durch ein Material mit höherer Bandlücke die Absorption im Vergleich zu CdS verringert werden. Außerdem wäre es aus Umweltschutz- und Sicherheitsgründen wünschenswert, das Schwermetall Cadmium zu vermeiden und durch weniger schädliche Elemente zu ersetzen. Dazu sei aber auf weiterführende Literatur verwiesen, in der als Alternativen hauptsächlich ZnO_xS_{2-x} und In_2S_3 verwendet werden [189]. Kürzlich wurde auch durch eine Kombination aus CdS und In_2S_3 Verbesserungen der Zellparameter erreicht [190], wobei allerdings auch die Diffusion von Indium in den Absorber beobachtet wurde.

Einordnung der Ergebnisse

Nachdem in den Kapiteln 4 bis 7 die Auswirkungen der Variation einzelner Parameter im Herstellungsprozess untersucht worden sind, sollen nun ausgewählte Fragestellungen vor dem Hintergrund der dort erzielten Ergebnisse diskutiert werden. Dazu werden zunächst die während der Hochtemperaturrekristallisation stattfindenden Veränderungen der Absorberschicht betrachtet, welche in Abbildung 8.1 schematisch dargestellt sind. Als Vorläuferschicht liegt dabei feinkristallines CZTS vor, das noch Verunreinigungen von Chlor und Kohlenstoff enthalten kann (I). Mit Beginn der Heizdauer wird Selen über die Gasphase in die Absorberschicht eingebaut (II), wobei es von der Oberfläche in den Festkörper diffundiert. Gleichzeitig verdampft ein Teil des im Absorber enthaltenen Zinns, wobei nicht unterschieden werden kann, ob dies in Form von SnS oder SnSe passiert. Für den Fall der Rekristallisation in Gegenwart von elementarem Selen wird allerdings die Verdampfung von SnS als wahrscheinlicher angesehen, da auch ein Großteil des in der Vorläuferschicht vorhandenen Schwefels nach und nach aus dem Absorber entfernt wird. Die Diffusion von Sn innerhalb des Festkörpers scheint hierbei schneller zu sein als die Verdampfung an der Oberfläche, denn es stellt sich kein Gradient ein.

Mit weiterem Fortschreiten der Rekristallisation verteilt sich das Selen gleichmäßig im gesamten Absorber und bildet so eine CZTSSe-Mischphase mit hohem Se-Anteil aus (III). Der Sn-Verlust schreitet währenddessen weiter fort, verlangsamt sich allerdings. Nachdem die Absorberschicht komplett von Se durchdrungen ist, diffundiert dieses auch in den Mo-Rückkontakt und bildet dort

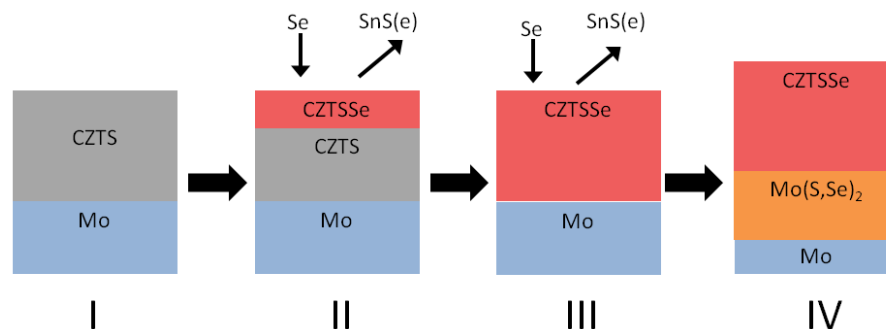


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Vorgänge während der Hochtemperaturrekristallisation einer Vorläuferschicht in Gegenwart von Selen.

eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht mit einer Dicke von etwa $1\ \mu\text{m}$ aus (IV), während der Absorber unverändert bleibt. Diese zeitliche Abfolge wurde sowohl durch in-situ- als auch durch ex-situ-Charakterisierung in Abschnitt 4.3 bestätigt. Es liegt nach der Hochtemperaturrekristallisation also eine durchgehende CZTSSe-Schicht vor; allerdings bildet der Absorber eine Tripelschicht-Struktur aus, wobei sich die einzelnen Schichten hinsichtlich der Kristallitgröße deutlich unterscheiden. Die Dicke der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht verringert sich generell bei Verwendung von dickeren Absorbern und Erhöhung des Schwefel-Gehalts und verschwindet komplett bei Einbringen einer TiN-Diffusionsbarriere.

Die Vorgänge während der Ausbildung der Absorberschicht lassen sich also mit einem sehr einfachen Modell beschreiben. Während bei vielen anderen Herstellungsverfahren Sekundärphasen wie etwa Cu_2Se [113], ZnSe [45] oder Cu_2S und ZnS [153] beobachtet wurden, konnten bei dem in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsverfahren mit Ausnahme des am Rückkontakt auftretenden $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ keine Sekundärphasen nachgewiesen werden. Es muss hier allerdings angemerkt werden, dass das Vorhandensein von Nebenphasen in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze von Röntgendiffraktometrie und/oder Raman-Spektroskopie nicht ausgeschlossen werden kann. Mit den zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden zeigte sich jedenfalls, dass der komplette Absorber aus CZTSSe besteht. Die Morphologie der Absorberschicht wurde in diesem Modell nicht berücksichtigt und wird in Abschnitt 8.3 separat diskutiert.

Eine Zusammenstellung aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Variationen in der Herstellung von CZTSSe-Absorbern und deren Auswirkungen auf die daraus resultierenden Solarzellen ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Dabei wird in die vier Spalten Rückkontakt, Vorläuferschicht, Absorber und Resultat unterteilt. Von einem Rückkontakt aus reinem Mo ausgehend, wurde mittels Filmziehverfahren (hier als Rakel bezeichnet) eine Vorläuferschicht aufgebracht. Dieser Schritt blieb für alle hier diskutierten Proben unverändert. Anschließend wurden drei verschiedene Hochtemperaturrekristallisationsprozesse durchgeführt.

Beim Heizen in Gegenwart von elementarem Selen (i) konnte mit $10,3\ \%^1$ der höchste Wirkungsgrad erzielt werden und die erreichten Leerlaufspannungen lagen deutlich oberhalb von $400\ \text{mV}$. Im Absorber bildete sich eine Tripelschicht-Struktur und eine etwa $1\ \mu\text{m}$ dicke $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht aus. Bei Verwendung von SnSe_2 hingegen (ii) war die Kristallinität des Absorbers deutlich verbessert und es entstand eine einzige großkörnige Schicht. Die Leerlaufspannung lag jedoch deutlich unterhalb von $400\ \text{mV}$ und folglich konnte auch nur ein maximaler Wirkungsgrad von $5,4\ \%$ erreicht werden.

Bei gleichzeitiger Verwendung von Se und SnS (iii) wurde die Bandlücke des Absorbers durch den zusätzlichen Einbau von Schwefel deutlich erhöht. Die erreichte Leerlaufspannung war deutlich größer als $400\ \text{mV}^2$, allerdings nicht so hoch, wie die Erhöhung der Bandlücke es erwarten ließe. Die Ursachen dafür werden in Abschnitt 8.2 diskutiert. Es bildet sich ebenfalls eine Tripelschicht aus. Durch die wegen der erhöhten Bandlücke geringe Kurzschlussstromdichte konnte lediglich ein Wirkungsgrad von $4,8\ \%$ erreicht werden.

In einem anderen Versuch wurde durch vorheriges Heizen von Molybdän in Se-Atmosphäre eine

1 Dieser Wert wurde vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme in Freiburg zertifiziert. Im Gegensatz zu den anderen diskutierten Proben wurde hier ein Ni-Al-Grid und eine MgF_2 -Antireflexschicht verwendet.

2 Hier sei angemerkt, dass die tatsächlich erreichten Werte für U_{OC} je nach verwendeter Menge an SnS deutlich variieren (siehe Abschnitt 4.2), was auch mit den z.T. inhomogenen Absorbern zusammen hängt. Hier werden die besten erreichten Werte diskutiert.

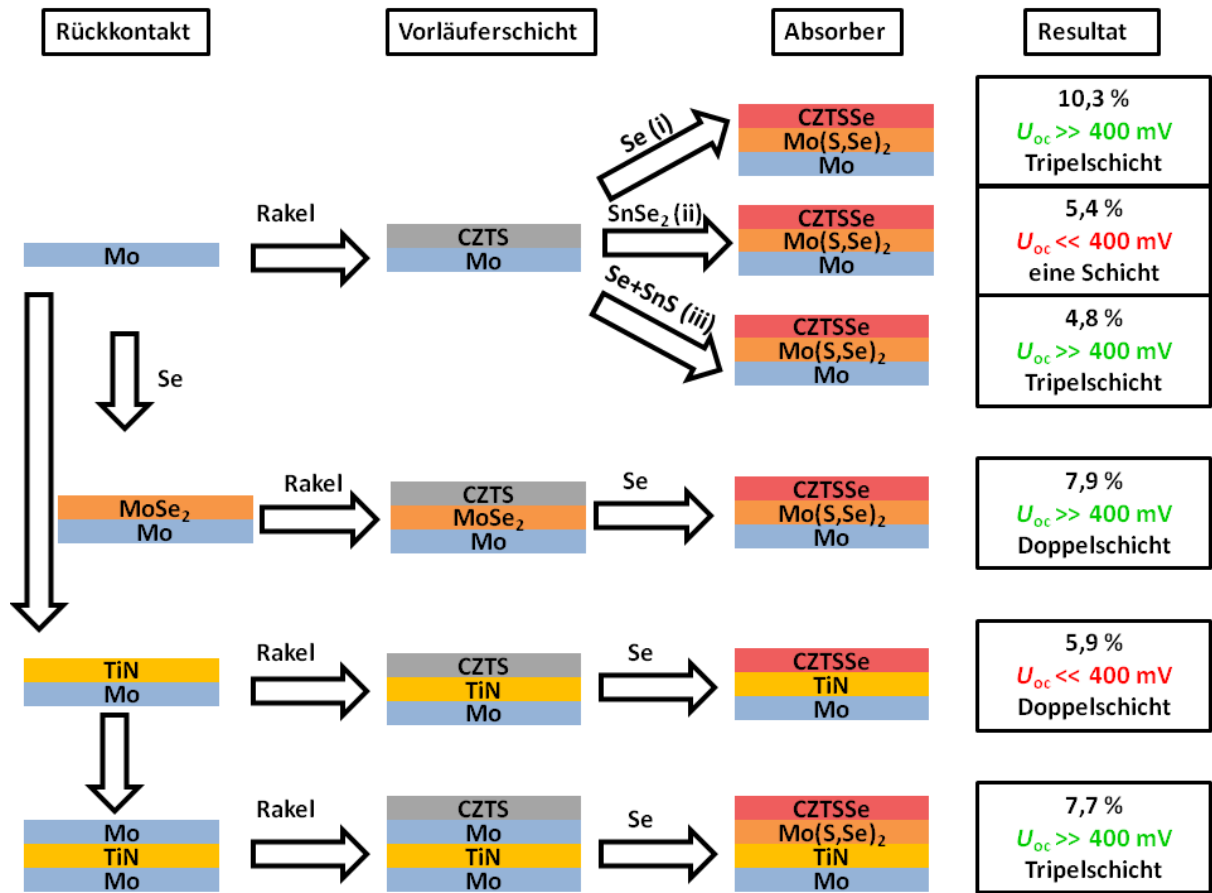


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Variationen bei der Herstellung der CZTSSe-Absorber und deren Auswirkungen auf die resultierenden Solarzellen.

MoSe₂-Schicht gebildet, die als Rückkontakt verwendet wurde. Anschließend wurde eine Vorläuferschicht abgeschieden und diese einer Rekristallisation in Gegenwart von Se unterzogen. Dabei bildete sich eine Doppelschicht aus, wobei im Vergleich zur Tripelschicht keine großkörnige Schicht am Rückkontakt existiert. Die Leerlaufspannung lag trotzdem deutlich oberhalb von 400 mV und der maximal erreichte Wirkungsgrad beträgt 7,9 %.

Um die Bildung einer MoS_ySe_{2-y}-Schicht komplett zu verhindern, wurde eine TiN-Barriereschicht auf das Mo abgeschieden. Nach Aufbringen der Vorläuferschicht und Rekristallisation in Se-Atmosphäre entstand ebenfalls eine Doppelschicht-Struktur, die der unter Verwendung eines MoSe₂-Rückkontakts entstehenden sehr ähnlich ist (für weitere Details zur Morphologie sei auf Abschnitt 8.3 verwiesen). Allerdings lag die erreichte Leerlaufspannung deutlich unterhalb von 400 mV und war damit merklich geringer; es konnte demzufolge auch nur ein Wirkungsgrad von 5,9 % erreicht werden.

Durch zusätzliches Aufbringen einer dünnen Mo-Schicht auf das TiN konnten diese negativen Auswirkungen vermieden werden. Nach Rekristallisation in Gegenwart von Selen entstand dieselbe Tripelschicht-Struktur wie bei Verwendung eines reinen Mo-Rückkontakts. Auch die erreichte Leerlaufspannung lag deutlich oberhalb von 400 mV, was Wirkungsgrade von maximal 7,7 % ermöglichte. Hier sei angemerkt, dass im direkten Vergleich von Mo und Mo/TiN/Mo als Rückkontakt

letzterer die besseren Ergebnisse lieferte (siehe Abschnitt 7.1). Die Differenz in den maximal erreichten Wirkungsgraden ist zum einen durch die zusätzliche Verwendung von Grid und Antireflexschicht und zum anderen durch einen leicht veränderten Heizprozess für die 10,3 %-Zelle zu erklären.

Im Folgenden werden nun - nach einem Exkurs zum Vergleich guter und schlechter Zellen in Abschnitt 8.1 - die Auswirkungen der verschiedenen Herstellungsverfahren auf Leerlaufspannung (Abschnitt 8.2) und Morphologie (Abschnitt 8.3) zusammengestellt und bewertet.

8.1 Was macht hohe Wirkungsgrade aus?

Trotz des einfachen und in Bezug auf chemische Zusammensetzung, Morphologie und Kristallstruktur mit sehr guter Reproduzierbarkeit durchführbaren Herstellungsverfahrens können bei den Zellparametern der aus den Absorbern resultierenden Solarzellen deutliche Unterschiede auftreten. Dies ist exemplarisch in Abbildung 8.3 für vier verschiedene Zellen mit Wirkungsgraden zwischen 4,0 % und 9,2 % dargestellt, die alle identisch hergestellt wurden. Sie zeigen trotzdem deutliche Unterschiede in allen Zellparametern U_{OC} , J_{SC} , FF und η . Um die Frage nach den Ursachen für diese Unterschiede zu beantworten, wurden diese vier Proben zusätzlich mit einer Vielzahl von Charakterisierungsmethoden untersucht, unter anderem XRD, REM, GDOES, RFA und EQE. Mit den meisten Methoden konnten allerdings keinerlei Unterschiede nachgewiesen werden. Deshalb sind die Messungen in diesem Abschnitt nicht dargestellt, es sei hier auf Anhang B verwiesen. In der chemischen Zusammensetzung sind etwa bei verschiedenen Proben die Verhältnisse von $\frac{Zn}{Cu}$ und $\frac{Sn}{Cu}$ quasi identisch, da die Unterschiede alle innerhalb des Fehlers der RFA-Messungen liegen. Auch in den mittels GDOES aufgenommenen Tiefenprofilen der chemischen Zusammensetzung sind keine Unterschiede erkennbar. In Bezug auf die Morphologie weisen alle Proben eine Tripelschicht-Struktur auf, die aus zwei großkristallinen Schichten - eine an der Oberfläche und eine an der Grenze zum Rückkontakt - und einer feinkristallinen Mittelschicht besteht. Auch bei der Untersuchung der Kristallstruktur mittels XRD zeigen sich weder zusätzliche Reflexe noch eine Verschiebung der vorhandenen, was auf ein verändertes $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis hindeuten würde.

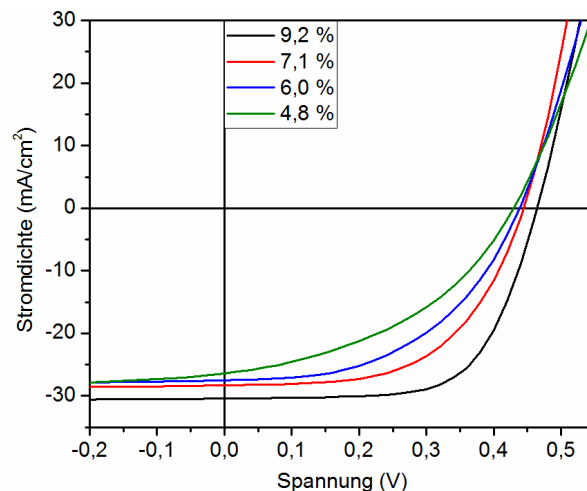


Abbildung 8.3: Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit Wirkungsgraden zwischen 4,0 und 9,2 % unter Beleuchtung.

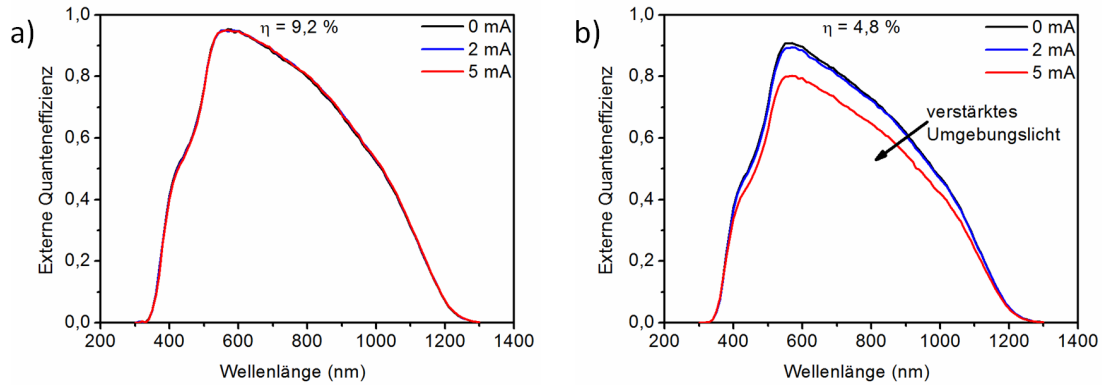


Abbildung 8.4: Messungen der externen Quanteneffizienz einer Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 9,2 % (a) und 4,8 % (b) unter verschiedenen Hintergrundbeleuchtungen.

Einzig bei Betrachtung der in Abbildung 8.4 dargestellten Messungen der externen Quanteneffizienz mit verschieden starker Hintergrundbeleuchtung (engl. bias-light) sind deutliche Unterschiede zwischen den Zellen mit verschiedenem Wirkungsgrad zu sehen. Für die bessere Zelle, die einen Wirkungsgrad von 9,2 % hat (Teilabbildung a)), bleibt die EQE mit zunehmender Beleuchtung komplett unverändert, was für eine idealisierte Solarzelle auch der Fall sein sollte. Für die 4,8 %-Zelle hingegen (Teilabbildung b)) zeigt die EQE eine klare Abhängigkeit, insbesondere bei einer Beleuchtungsstärke von 5 mA verschlechtert sie sich deutlich. Nach [191] kann die Abhängigkeit der Ladungsträgersammlung von der Anzahl an Ladungsträgern (und damit von der Hintergrundbeleuchtung) entweder auf ein variables elektrisches Feld in der Solarzelle oder auf Rekombinationsmechanismen, die nicht proportional zum Produkt aus den Konzentrationen der Elektronen und Löcher sind, zurückzuführen sein. Im einzelnen sind das die Shockley-Read-Hall-Rekombination und die Auger-Rekombination.³

Die untersuchten Parameter wie Kristallinität, chemische Zusammensetzung und Morphologie sind demnach kein hinreichendes Kriterium für das Erzielen guter Effizienzen. Lediglich in der EQE mit Hintergrundbeleuchtung konnten klare Unterschiede zwischen Solarzellen verschiedener Wirkungsgrade gefunden werden. Im Folgenden werden nochmals speziell die Leerlaufspannung (Abschnitt 8.2) und die Morphologie (Abschnitt 8.3) diskutiert.

8.2 Einflüsse auf die Leerlaufspannung

Im Folgenden sollen nun verschiedene Einflüsse auf die Leerlaufspannung der hergestellten Solarzellen zusammengefasst werden. Diese wird gemeinhin als der kritische Parameter angesehen, um die Effizienz von Solarzellen mit Kesterit-Absorber weiter zu verbessern. Um Vergleiche zwischen Absorbermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken zu erleichtern, wird oftmals das U_{OC} -Defizit verwendet, was der Differenz zwischen maximal möglicher Spannung (die durch $\frac{E_g}{e}$ definiert ist) und Leerlaufspannung entspricht: $\Delta U_{OC} = \frac{E_g}{e} - U_{OC}$ [14]. In Tabelle 8.1 ist dies zusammen mit anderen

³ Bei der Shockley-Read-Hall-Rekombination wird die beim Übergang vom Leitungs- ins Valenzband frei werdende Energie an Phononen abgegeben, was durch die Existenz von Zuständen innerhalb der Bandlücke ermöglicht wird. Bei der Auger-Rekombination hingegen wird die Energie auf ein anderes Elektron im Leitungsband übertragen, das sie entweder an Phononen abgibt oder selbst emittiert wird.

| Absorber | Besonderheit | η (%) | U_{OC} (mV) | J_{SC} ($\frac{mA}{cm^2}$) | FF (%) | E_g (eV) | ΔU_{OC} (mV) | Referenz |
|----------|-------------------|------------|---------------|--------------------------------|--------|------------|----------------------|---------------|
| CZTSe | | 10,4 | 395 | 39,7 | 66,2 | 1 | 605 | [45] |
| CZTSSe | Rekord | 12,6 | 513 | 35,2 | 69,8 | 1,13 | 617 | [7] |
| CZTS | | 8,4 | 661 | 19,5 | 65,8 | 1,45 | 789 | [150] |
| CIGSe | Rekord | 21,7 | 746 | 36,6 | 79,3 | 1,13 | 384 | [5] |
| CZTSSe* | | 10,3 | 471 | 31,6 | 69,9 | 1,07 | 599 | |
| CZTSSe* | SnSe ₂ | 5,4 | 374 | 31,0 | 46,2 | 1,06 | 696 | Abschnitt 6 |
| CZTSSe* | SnS | 4,8 | 449 | 19,1 | 55,5 | 1,28 | 831 | Abschnitt 4.2 |
| CZTSSe* | TiN | 5,9 | 389 | 27,7 | 54,5 | 1,06 | 681 | Abschnitt 7.1 |
| CZTSSe* | MoSe ₂ | 7,9 | 420 | 32,0 | 58,4 | 1,05 | 630 | |

Tabelle 8.1: Zusammenstellung der Zellparameter inklusive Bandlücke und U_{OC} -Defizit für ausgewählte Dünnschicht-Solarzellen. Die mit * markierten Zellen wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt; es handelt sich jeweils um die beste Zelle jedes Probentyps, weshalb die Werte von in den vorigen Kapiteln präsentierten Mittelwerten abweichen.

Zellparametern für die jeweils besten Zellen verschiedener Kesterit-Absorber aus der Literatur und dieser Arbeit dargestellt. Als Vergleich wurde auch die Rekord-Zelle des derzeit besten Dünnschicht-Absorbermaterials CIGS hinzugefügt, die mit einem U_{OC} -Defizit von 384 mV einen Wirkungsgrad von 21,7 % erreicht. Im Vergleich hierzu haben alle Kesterit-Absorber ein deutlich größeres U_{OC} -Defizit, die besten Werte aus der Literatur liegen hier für reines CZTSe und gemischtes CZTSSe knapp oberhalb von 600 mV. Die beste im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Solarzelle schneidet mit 599 mV sogar etwas besser ab, allerdings immer noch deutlich schlechter als die beste CIGS-Zelle. Hier sei nochmals angemerkt, dass die Zelle mit einem Wirkungsgrad von 10,3 % mit einem Ni-Al-Grid und einer MgF₂-Antireflexschicht hergestellt wurde, was sowohl U_{OC} als auch J_{SC} und den FF leicht verbessert.

Weiterhin fällt auf, dass das U_{OC} -Defizit sich mit steigender Bandlücke vergrößert, insbesondere für den rein sulfidischen Absorber mit einer Bandlücke von 1,45 eV fällt es mit 789 mV deutlich größer aus. Dieser Trend zeigt sich auch bei den im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen, für die in Abschnitt 4.2 beschriebene Probe mit einer Bandlücke von 1,28 eV (was einem $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis von 0,45 entspricht) steigt das U_{OC} -Defizit sogar auf 831 mV an. Eine mögliche Ursache könnte der vermehrte Einschluss der Stannit-Modifikation mit steigender Bandlücke sein, was später in diesem Abschnitt noch genauer diskutiert wird. Außerdem ist es auch denkbar, dass sich mit zunehmendem Schwefel-Gehalt die Bandanpassung zwischen Absorber und Puffer verschlechtert. Wie in Abschnitt 7.2 erläutert wird, liegt für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten, Schwefel-armen CZTSSe-Absorber eine sehr gute Bandanpassung an den CdS-Puffer vor. Für CZTS wurde in anderen experimentellen Studien hingegen ein kliffartiger Bandversatz im Leitungsband gefunden, was zu verstärkter Rekombination an der Grenzfläche und somit einer Reduktion der Leerlaufspannung führt. Denkbar wäre auch eine Kombination aus Stannit-Einschlüssen und verschlechterter Bandanpassung.

In dieser Arbeit wurden allerdings auch Absorber mit gleichem $\frac{S}{S+Se}$ -Verhältnis und somit gleicher Bandlücke hergestellt, die deutliche Unterschiede bei U_{OC} aufweisen. In Abschnitt 7.1 etwa wurde beobachtet, dass sich durch Einbringen einer TiN-Barrierschicht zwischen Absorber und Rückkontakt die Leerlaufspannung deutlich verringert; die beste Zelle erreicht mit einer Leerlaufspannung von 389 mV und somit einem U_{OC} -Defizit von 681 mV einen Wirkungsgrad von 5,9 %. Die Leerlaufspannung ist dabei vergleichbar mit der von Shin et al. unter Verwendung einer TiN-Barriere

erreichten. Allerdings wurde dort ein reiner CZTSe-Absorber verwendet und es entstand trotz der Barriere eine MoSe₂-Schicht von etwa 220 nm Dicke [156]. Außerdem ist hier die erreichte U_{OC} mit TiN-Barriere größer als ohne, was mit den unterschiedlichen Parametern der Hochtemperaturrekristallisation zusammen hängen kann. Von Scragg et al. wurde hingegen bei Verwendung von TiN für CZTS-Absorber eine verringerte Leerlaufspannung beobachtet [180], wie es auch für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben der Fall ist.

Für die Verwendung eines zuvor selenisierten Mo-Rückkontaktes konnten hingegen mit 7,9 % Wirkungsgrad und einem im Vergleich zur TiN-Barriere deutlich geringeren U_{OC} -Defizit von 630 mV bessere Werte erzielt werden. Die Gründe dafür sind nicht ganz klar, da auch bei Verwendung von TiN keine Nebenphasen detektiert werden konnten (siehe Abbildung 7.5). Die Morphologie der Absorberschicht hat sich sowohl durch die TiN-Barriere als auch durch die Verwendung des zuvor selenisierten Mo-Rückkontakts allerdings von einer Tripel- zu einer Doppelschicht verändert, was in Abschnitt 8.3 genauer diskutiert wird.

Bei Verwendung von SnSe₂ während der Hochtemperaturrekristallisation, die in Kapitel 6 behandelt wird, sind die erreichten Leerlaufspannungen im Vergleich zum standardmäßig verwendeten Rekristallisationsprozess mit elementarem Selen ebenfalls deutlich geringer. Die beste Zelle erreicht bei einer Leerlaufspannung von 374 mV und somit einem U_{OC} -Defizit von 694 mV lediglich einen Wirkungsgrad von 5,4 %. Nebenphasen konnten auch hier nicht nachgewiesen werden, die Morphologie veränderte sich aber ebenfalls. Es konnten hier deutlich größere Kristalle erreicht werden, was generell wegen der geringeren Anzahl an Korngrenzen zu verringerter Rekombination führen sollte [127]. Verschiedene Einflüsse auf die Morphologie werden separat in Abschnitt 8.3 diskutiert.

Eine weitere Beeinflussung der Leerlaufspannung kann durch Unordnung zwischen Kupfer und Zink im Kristallgitter erfolgen. Ergebnisse zu dieser Messreihe wurden in Kooperation mit Christoph Krämmer, Christian Huber und Christian Zimmermann vom Karlsruher Institut für Technologie erzielt und teilweise in [123] veröffentlicht. Dabei sind die in der Kesterit-Struktur auf festen Positionen (auf den Ebenen $z = \frac{1}{4}$ und $z = \frac{3}{4}$, siehe Abbildung 2.4) sitzenden isoelektronischen Kationen Cu⁺ und Zn²⁺ willkürlich angeordnet. Diese Unordnung im Kristallgitter konnte durch die zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden nicht direkt gemessen werden. Sie kann allerdings durch nachträgliche thermische Behandlungen der fertigen Solarzellen beeinflusst werden [123, 192, 193]. Dabei existiert eine kritische Temperatur, oberhalb derer Cu und Zn komplett ungeordnet vorliegen; für im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Zellen wurde sie auf 195 °C bestimmt [123]. Der von Warren beschriebene Ordnungs-Parameter S ist dann 0, während er für ein komplett geordnetes Kristallgitter 1 ist [194].

Die Veränderung des Ordnungs-Parameters S durch thermische Behandlung der Proben ist schematisch in Abbildung 8.5a) dargestellt. Horizontale Übergänge entsprechen hier einer schnellen Änderung der Temperatur, bei denen S nicht verändert wird. Bei langsamer Änderung der Temperatur hingegen kann sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellen, wodurch auch S seinen Gleichgewichts-Wert erreicht. Es wurden zwei verschiedene thermische Behandlungen der Probe durchgeführt: Die ursprüngliche Solarzelle wurde dabei zum einen für 2 h auf 150 °C geheizt, bevor sie mit einer Rate von $2 \frac{K}{h}$ abgekühlt wurde (in der Grafik als "Ordnung" beschrieben). Durch das langsame Abkühlen erhöht sich dabei der Wert von S . Zum anderen wurde die Zelle auf eine Temperatur von 210 °C erhitzt, die oberhalb der kritischen Temperatur liegt und dadurch eine zufällige Verteilung von Cu und Zn bewirkt. Anschließend wurde innerhalb von weniger als 5 min

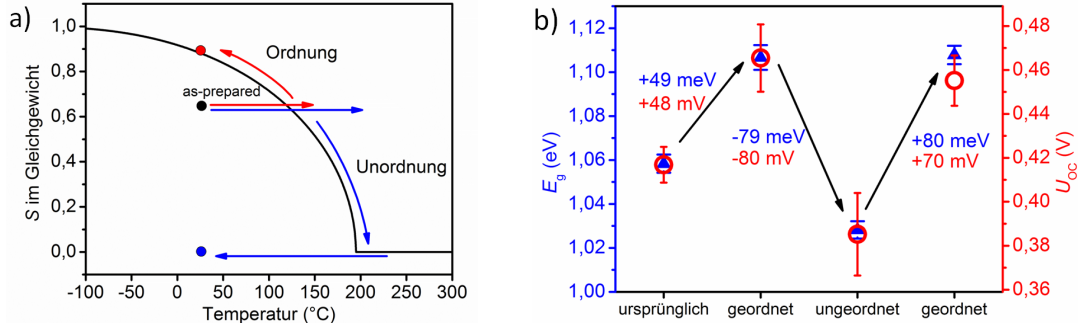


Abbildung 8.5: Schematische Darstellung verschiedener Heizprozesse zur Veränderung des Ordnungsparameters S (a)) und die Auswirkungen dieser Prozesse auf Bandlücke und Leerlaufspannung der Solarzellen (b)). Dabei wurde E_g mittels Elektreflektanz U_{OC} aus den Strom-Spannungs-Kennlinien ermittelt. Abbildung nach [123].

im Luftstrom auf Raumtemperatur abgekühlt, wodurch der ungeordnete Zustand konserviert wurde (in der Grafik als “Unordnung” bezeichnet).

Die Auswirkungen dieser thermischen Behandlungen auf Leerlaufspannung (aus den Strom-Spannungs-Kennlinien) und Bandlücke (mit Elektreflektanz gemessen) sind in Abbildung 8.5b) dargestellt. Durch Erhöhung der Ordnung vergrößert sich die Bandlücke deutlich, wie es auch von Rey et al. und Scragg et al. beobachtet wurde [192, 193]. Diese Änderung ist reversibel, wie der weitere Verlauf von E_g nach einem Heizprozess zur Erhöhung (unterhalb der kritischen Temperatur, langsames Abkühlen) und einem zur Verringerung (oberhalb der kritischen Temperatur, schnelles Abkühlen) von S zeigt. Diese Reversibilität deutet darauf hin, dass die Veränderungen nicht durch Diffusion zwischen Puffer und Absorber zustande kommen. Im geordneten Zustand liegt die Bandlücke bei etwa 1,11 eV, während sie im ungeordneten mit 1,03 eV etwa 80 meV darunter liegt.

Für eine ideale Solarzelle sollte die Leerlaufspannung sich im selben Maße wie die Bandlücke verändern. Die Veränderungen der Leerlaufspannung in Abbildung 8.5b) zeigen, dass dies für die hier beschriebene Messreihe auch der Fall ist. Durch Erhöhung von S verändert sich neben der Bandlücke auch die Leerlaufspannung von ursprünglich etwa 415 mV auf 465 mV, wobei $\Delta U_{OC} \approx \Delta E_g$ ist. Demnach wird das U_{OC} -Defizit nicht durch die von der veränderten Ordnung in der Kristallstruktur hervorgerufenen Änderung der Bandlücke beeinflusst; die Spannung verändert sich in gleichem Maße wie die Bandlücke. Dies gilt auch für die anschließende Verringerung von S , bei der U_{OC} auf etwa 395 mV sinkt. Bei erneuter Erhöhung der Ordnung steigt die Leerlaufspannung um 10 mV weniger an als die Bandlücke. Dies kann mit der allmählichen Degradation der Proben erklärt werden, da sie mehrmals per Post zwischen den beiden beteiligten Instituten transferiert werden mussten.

Es sei hier noch angemerkt, dass Kesterit mit zufälliger Anordnung von Cu und Zn mit $I\bar{4}2m$ dieselbe Raumgruppe besitzt wie Stannit. Dadurch können Mischkristalle aus diesen beiden Modifikationen entstehen [195]. Sowohl die ungeordnete Kesterit- als auch die Stannit-Struktur besitzen eine geringere Bandlücke als die geordnete Kesterit-Struktur. Für Stannit ist das anhand mehrerer Berechnungen für CZTS in Tabelle 8.2 dargestellt. Durch Einschlüsse dieser Modifikationen würde also die Rekombination im Festkörper erhöht und somit die Leerlaufspannung verringert werden [22]. Da Stannit eine geringere Bindungsenergie als Kesterit aufweist und deshalb metastabil ist, wäre die Wahrscheinlichkeit für Stannit-Einschlüsse bei schnellem Abkühlen auch deutlich größer; bei langsamem Abkühlen würde hingegen bevorzugt die thermodynamisch stabilere Modifikation

| E_g von Kesterit (eV) | E_g von Stannit (eV) | Differenz (eV) | Referenz |
|-------------------------|------------------------|----------------|----------|
| 1,50 | 1,38 | 0,12 | [28] |
| 1,56 | 1,42 | 0,14 | [30] |
| 1,49 | 1,30 | 0,19 | [29] |

Tabelle 8.2: Berechnete Werte für die Bandlücken von Kesterit und Stannit. Tabelle nach [195].

Kesterit gebildet. Deshalb kann es auch bei den hier vorgestellten thermischen Nachbehandlungen der fertigen Solarzellen nicht ausgeschlossen werden, dass Stannit-Einschlüsse eine Rolle bei der Veränderung von E_g und U_{OC} spielen.

Auch für die in diesem Abschnitt beschriebene Erhöhung des U_{OC} -Defizits mit zunehmendem Einbau von Schwefel in den Absorber wären Stannit-Einschlüsse eine plausible Erklärung. Wie in Tabelle 2.2 dargestellt, ist für CZTS die Energiedifferenz zwischen Kesterit und Stannit geringer als für CZTSe und demnach auch die Wahrscheinlichkeit für Stannit-Einschlüsse erhöht.

Eine weitere Beeinflussung von U_{OC} ist auch durch den Gehalt an Natrium möglich. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben fand die Na-Versorgung durch Diffusion aus dem Kalk-Natron-Glas und auch durch Einbringung von in der Graphitbox eingelagertem Na über die Gasphase statt. Es stellte sich heraus, dass das Vorhandensein von Na einen positiven Einfluss auf U_{OC} hat. Im Vergleich zu Na-freien Proben war sie für vor der Rekristallisation mit NaF beschichtete Proben deutlich erhöht, für nach der Rekristallisation eingebrachtes Na konnte allerdings kein positiver Effekt beobachtet werden. Es konnte auch keine höhere Leerlaufspannung als für den im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen besten Rekristallisationsprozess ohne explizite Kontrolle des Na-Gehalts erreicht werden. Zur weiterführenden Lektüre sei auf die Masterarbeit von T. Abzieher verwiesen, die zeitgleich am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg durchgeführt wurde [11].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die beste Leerlaufspannung (und das geringste U_{OC} -Defizit) mit einer Hochtemperaturrekristallisation für 20 min in Gegenwart von elementarem Selen und ohne Barrierschicht erreicht wurde. Weder die Verwendung von SnSe_2 als Chalkogen-Quelle noch von TiN als Barrierschicht oder die Erhöhung der Bandlücke durch Zugabe von SnS konnten U_{OC} erhöhen. Bei der gleichzeitigen Verwendung von SnS und Se wurde mit 449 mV zwar auch ein hoher Wert für U_{OC} erreicht, allerdings sollte er aufgrund der höheren Bandlücke noch deutlich größer sein. Bei Verwendung eines zuvor selenisierten Mo-Rückkontakts wurden zwar geringfügig kleinere Werte als für die beste hergestellte Probe, aber im Vergleich zu den mit TiN hergestellten Proben deutlich bessere Werte erzielt. Für das Erreichen einer hohen Leerlaufspannung scheint also eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht am Rückkontakt eine notwendige Voraussetzung zu sein. Außerdem wurden hohe Werte für U_{OC} nur bei Rekristallisation in Gegenwart von elementarem Selen erreicht, was wohl ein Vorteil des deutlich höheren Se-Partialdrucks in der Gasphase ist. Das Vorhandensein einer großkörnigen Schicht am Rückkontakt ist hingegen nicht zwingend notwendig, um Leerlaufspannungen oberhalb von 400 mV zu erreichen. Die Anwesenheit von Natrium ist jedoch erforderlich, wobei keine Verbesserungen im Vergleich zum Prozess ohne explizite Kontrolle des Na-Gehalts erreicht wurden.

Im Vergleich zu anderen Solarzellen mit Kesterit-Absorber haben die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen ein sehr geringes U_{OC} -Defizit, allerdings ist es immer noch deutlich größer als für CIGS-Absorber und kann deshalb als limitierender Faktor für den Wirkungsgrad angesehen werden. Die Grenzfläche zum CdS-Puffer weist bereits eine sehr gute Bandanpassung auf, von der

Verwendung alternativer Puffermaterialien kann also keine deutliche Verbesserung von U_{OC} erwartet werden. Aus der Abhängigkeit von Bandlücke und Leerlaufspannung vom Ordnungs-Parameter S ergibt sich über die Anpassung der Abkühlgeschwindigkeit allerdings eine Möglichkeit, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen weiter zu optimieren, da dies bei der mit 10,3 % effizientesten hergestellten Zelle nicht berücksichtigt worden ist. Außerdem bietet die genaue Kontrolle der Natrium-Konzentration und/oder Einbringung anderer Alkalimetalle (wie beispielsweise Kalium) noch Potential für deutliche Verbesserungen, wie es auch für CIGS berichtet wurde [5].

8.3 Einflüsse auf die Morphologie

Ein weiteres Merkmal der hergestellten CZTSSe-Absorber, das bei verschiedenen Herstellungsprozessen deutlichen Veränderungen unterlag, ist die Morphologie. Die beste im Rahmen dieser Arbeit hergestellte Solarzelle weist eine Tripelschicht-Struktur und zusätzlich eine etwa 1 μm dicke $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht auf, wie sie in Abbildung 8.6a) dargestellt ist. Beides ist für die Herstellung hocheffizienter Solarzellen eher unvorteilhaft; die $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht kann einen zusätzlichen Serienwiderstand verursachen [156] und die feinkörnige Mittelschicht des Absorbers kann aufgrund der Vielzahl an Korngrenzen zu verstärkter Rekombination führen [127].

Die EBIC-Messung einer in Gegenwart von elementarem Selen geheizten Probe in Abbildung 6.11a) scheint dies zu bestätigen, da lediglich aus der großkörnigen oberen Schicht Ladungsträger extrahiert werden konnten. Deshalb wurde durch Variation des Herstellungsprozesses versucht, diese beiden Faktoren zu verändern. Zunächst wurde dazu eine Titanitrid-Diffusionsbarriere auf den Mo-Rückkontakt aufgebracht (Abbildung 8.6b), wodurch die Ausbildung einer $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht effektiv verhindert werden konnte. Allerdings veränderte sich dadurch auch die Morphologie der Absorberschicht, indem sich an der Grenze zum Rückkontakt keine großkörnige Schicht mehr bildete. Wie das Fehlen dieser Schicht mit der deutlich geringeren Leerlaufspannung bei Verwendung einer TiN-Barriere zusammenhängt, konnte nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Hinweise, dass ein Zusammenhang besteht, sind allerdings sehr deutlich.

Durch die Verwendung von SnSe_2 anstelle von elementarem Selen als Chalkogen-Quelle konnte die Schichtmorphologie ebenfalls deutlich beeinflusst werden (Abbildung 8.6c), hier für eine Heizdauer von 2 h, aus der die besten Wirkungsgrade resultierten). Es bildeten sich eine verbesserte Schichtmorphologie mit größeren Kristallen aus, die sich zum Teil über die komplette Dicke der Absorberschicht erstreckten. Demzufolge existiert auch keine feinkörnige Schicht, lediglich in der Nähe des Rückkontakts, aus dem sich eine ähnlich dicke $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht wie bei Rekristallisation in Gegenwart von elementarem Selen (Teilabbildung a)) gebildet hat, sind einige kleinere Kristalle und Hohlräume zu sehen.

Ob diese Hohlräume der limitierende Faktor für die um 97 mV geringere Leerlaufspannung im Vergleich zur besten mit elementarem Selen hergestellten Zelle sind, kann nicht eindeutig bestimmt werden. Allerdings scheint die feinkörnige Mittelschicht weniger schädlich zu sein als angenommen, denn auch in der EBIC-Messung der unter Verwendung von SnSe_2 hergestellten Probe konnte trotz deutlich größerer Kristalle keine bessere Extraktion von Ladungsträgern erreicht werden (Abbildung 6.11b)).

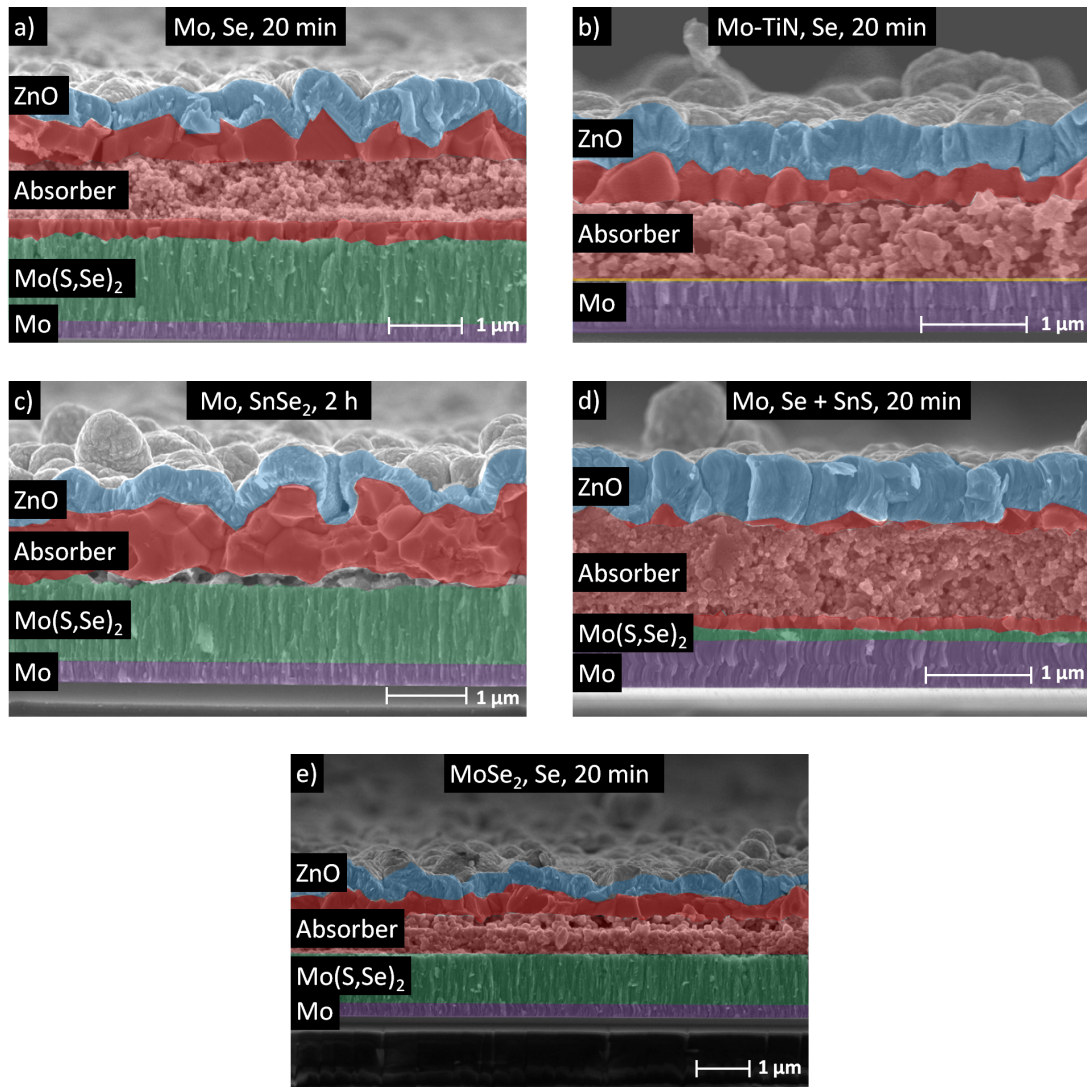


Abbildung 8.6: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Kesterit-Solarzellen, die mit verschiedenen Rückkontakten, Chalkogenquellen und Heizdauern hergestellt wurden. Dies sind im einzelnen (a) Mo, Se, 20 min, (b) Mo-TiN, Se, 20 min, (c) Mo, SnSe₂, 2 h, (d) Mo, Se+SnS, 20 min und (e) MoSe₂, Se, 20 min. Die verschiedenen Schichten wurden zur besseren Identifikation hier farbig markiert; blau steht dabei für ZnO, rot für den CZTSSe-Absorber, grün für MoS_ySe_{2-y}, violett für Mo und gelb für TiN.

In Abbildung 8.6d) ist die Morphologie eines Absorbers dargestellt, der unter gleichzeitiger Verwendung von Se und SnS hergestellt wurde. Er weist einen höheren Schwefel-Gehalt und mit 1,28 eV eine deutlich höhere Bandlücke auf als die anderen in diesem Abschnitt betrachteten Proben. Was die Morphologie angeht, ist er durchaus mit der Probe aus Teilabbildung a) vergleichbar, die nur in Gegenwart von Selen erhitzt wurde. Es ist ebenfalls eine Tripelschicht vorhanden, allerdings mit einer sehr viel dünneren großkristallinen Schicht am Rückkontakt und nur vereinzelt größeren Kristallen am Frontkontakt. Dadurch erstreckt sich die feinkristalline Schicht fast über den gesamten Absorber, wobei die Dicke der großkristallinen Schichten mit steigender Menge an SnS abnimmt (siehe Abbildung 4.3). Zudem ist die MoS_ySe_{2-y}-Schicht deutlich dünner als ohne Verwendung von SnS.

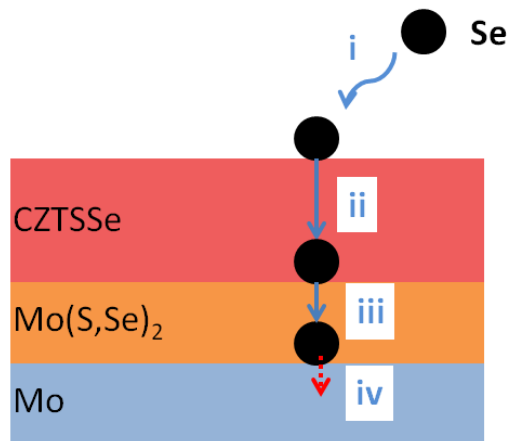


Abbildung 8.7: Schematische Darstellung der vier sukzessiven Schritte, die zur Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ führen: (i) Adsorption an der Oberfläche, (ii) Diffusion durch den Absorber, (iii) Diffusion durch $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ und (iv) Reaktion mit Mo.

Um dies zu erklären, sind die vier sukzessiven Schritte, die zur Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ führen, in Abbildung 8.7 schematisch dargestellt: (i) Adsorption von S/Se an der Oberfläche, (ii) Diffusion durch den Absorber, (iii) Diffusion durch $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ und (iv) Reaktion mit Mo. Von Shin et al. wurde für CIGS bei hohem Selen-Partialdruck und in Abwesenheit von Schwefel die Diffusion durch den Absorber als limitierender Schritt für die MoSe_2 -Bildung bestimmt [196]. Als Hauptgrund für die schnellere Diffusion von Se durch die hexagonale MoSe_2 -Schicht wird hier dessen Vorzugsorientierung genannt, was sich durch die Abwesenheit von 000n-Reflexen im Röntgen-Diffraktogramm zeigt und in einer Parallelität der c -Achse zur Mo-Oberfläche resultiert [174]. Selen kann dann durch die orthogonal zur Mo-Oberfläche verlaufenden Kanäle der MoSe_2 -Schichtstruktur diffundieren. Außerdem wurde von dieser Vorzugsorientierung auch eine verbesserte Haftung zwischen CZTSe und Mo berichtet [196].

Dieselbe Vorzugsorientierung wurde auch für die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schichten festgestellt, da ausschließlich die $10\bar{1}0$ - und $11\bar{2}0$ -Reflexe beobachtet wurden (siehe Röntgen-Diffraktogramme in Abbildung 4.9 und die in-situ-XRD-Messungen in 6.6 und 4.12). Die Diffusion von Se durch das gebildete $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ wird also auch hier als vergleichsweise schnell angenommen, was eine Erklärung für die typischerweise beobachteten $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schichtdicken von mehr als $1\ \mu\text{m}$ ist. Für die Abnahme der Schichtdicke bei zusätzlicher Anwesenheit von SnS während der Hochtemperaturrekristallisation gibt es nach dem beschriebenen Modell zwei mögliche Erklärungen: Entweder wird die Diffusion von S bzw. Se durch den Absorber wegen des erhöhten Schwefel-Gehalts verlangsamt oder die Diffusion durch die gebildete $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht verlangsamt sich wegen des dort ebenfalls erhöhten Schwefel-Anteils. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten kann hier nicht unterschieden werden. Die Adsorption an der Oberfläche und die Reaktion zwischen Mo und Chalkogenen werden hier als unabhängig vom Verhältnis zwischen S und Se angenommen.

Schließlich ist in Abbildung 8.6e) die REM-Aufnahme eines Absorbers dargestellt, dessen Mo-Rückkontakt vor dem Aufbringen der Vorläuferschicht selenisiert wurde. Die Morphologie ist hier der aus Teilabbildung b) bei Verwendung einer TiN-Barriere sehr ähnlich; es entsteht eine Doppelschicht mit einer großkörnigen Schicht an der Oberfläche. In beiden Fällen lag kein direkter Kontakt zwischen

Absorber und Mo vor, wodurch die in Abschnitt 7.1.1 diskutierte Zersetzungsreaktion verhindert bzw. deutlich verlangsamt wird. TiN wirkt dabei allerdings als echte Diffusionsbarriere und unterscheidet sich dadurch von der zuvor erzeugten MoSe₂-Schicht. Hier ist immer noch ein Austausch zwischen Absorber und Mo möglich, indem entweder Se bzw. S vom Absorber weg oder Mo zum Absorber hin durch die MoSe₂-Schicht diffundieren. Zwischen diesen beiden Szenarien kann hier nicht unterschieden werden. Für ersteren Fall könnte die Chalkogen-Fehlstelle im Absorber dann durch Diffusion zur Oberfläche wandern und dort durch weiteres, über die Gasphase eingebautes Selen besetzt werden. Für die Ausbildung der großkörnigen Schicht nahe des Rückkontakts scheint in jedem Fall ein direkter Kontakt zwischen Absorber und Mo während der Hochtemperaturrekristallisation notwendig zu sein.

Die Morphologie der Absorberschicht kann auch durch die Variation der Schichtdicke beeinflusst werden, wie in Kapitel 5 gezeigt wurde. Dabei hat sich für Schichtdicken von > 1150 nm die Kristallinität deutlich verschlechtert, was auch in geringeren Wirkungsgraden der Solarzellen resultierte. Bei Verringerung der Schichtdicke auf < 1150 nm blieb die Tripelschicht-Struktur zunächst erhalten, wobei die beiden großkörnigen Schichten sich nur wenig veränderten. Lediglich die Schichtdicke der feinkörnigen Mittelschicht nahm ab, für Absorber < 600 nm verschwand sie komplett. Da mit verringerter Schichtdicke aber auch die Absorption abnimmt, wurden die besten Ergebnisse auch hier für die Tripelschicht-Struktur erzielt, die sich bei Dicken von 900 nm bzw. 1150 nm einstellte.

Des weiteren soll auch hier der Einfluss von Natrium auf die Morphologie der Absorber nicht unerwähnt bleiben. Auch wenn er im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit untersucht wurde, spielt Natrium doch eine wichtige Rolle beim Wachstum der Absorberschicht. So wurde von Sutter-Fella et al. etwa bei Hinzufügen von NaF eine deutliche Verbesserung der Kristallinität beobachtet, was sie auf die Bildung von flüssigem Natriumpolyselenid Na₂Se_x während der Hochtemperaturrekristallisation zurückführt [88]. Auch bei institutseigenen Proben [11] wurde eine Beeinflussung der Kristallinität durch den Na-Gehalt gezeigt. Durch eine Na-Behandlung vor der Rekristallisation konnte eine durchgehende, großkörnige Kesterit-Schicht erzielt werden; die typische Tripelschicht-Struktur wurde allerdings auch für Na-freie Proben beobachtet und ein kausaler Zusammenhang konnte wegen der schlechten Reproduzierbarkeit der Na-Inkorporation nicht hergestellt werden. Zur weiteren Lektüre sei auf die Masterarbeit von T. Abzieher verwiesen [11].

Die Morphologie der Absorberschicht wird also durch die Wahl des Rückkontakts, der Chalkogen-Quelle, des Schwefel- und auch des Natrium-Gehalts wesentlich beeinflusst. Die besten Wirkungsgrade wurden dabei mit einer Tripelschicht-Struktur erzielt, die von einer dicken MoS_ySe_{2-y}-Schicht begleitet wird. Beides wird für die Zellparameter der Solarzellen als unvorteilhaft angesehen, da es zu erhöhter Rekombination und einem erhöhten Serienwiderstand führen kann. Allerdings konnte weder durch die Vermeidung der MoS_ySe_{2-y}-Schicht mittels TiN-Barriere noch durch eine verbesserte Kristallinität durch Verwendung von SnSe₂ als Chalkogen-Quelle der Wirkungsgrad der Solarzellen verbessert werden. Somit ist die Morphologie wohl kein limitierender Faktor für die Effizienz der Solarzellen.

Zusammenfassung und Ausblick

9.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dünnschicht-Solarzellen mit CZTSSe-Absorber durch einen lösungsbasierten Zweistufenprozess hergestellt. Dabei wurde bewusst auf besonders gesundheits- und umweltschädigende Chemikalien wie beispielsweise Hydrazin oder Selenwasserstoff verzichtet. Die chemische Zusammensetzung wurde zu Cu-arm und Zn-reich verändert; durch diese Abweichung von der Stöchiometrie wird die Wahrscheinlichkeit der Bildung besonders schädlicher Nebenphasen wie etwa Cu_2SnSe_3 verringert. Es konnten dadurch Wirkungsgrade von bis zu 10,3 % erzielt werden, was zu den besten erreichten Werten für dieses Material gehört. Dabei ist hervorzuheben, dass im Gegensatz zu vielen anderen Herstellungsverfahren kein nachträgliches Ätzen der Absorber mit wässriger KCN-Lösung oder Salzsäure und auch keine nachträglichen Heizprozesse notwendig sind, um gute Wirkungsgrade zu erreichen.

Der Wachstumsprozess des CZTSSe-Absorbers während der Hochtemperaturrekristallisation wurde detailliert untersucht, wobei auch in-situ-Messungen mittels Röntgenbeugung verwendet wurden. Mit keiner der verwendeten Charakterisierungsmethoden konnten Nebenphasen im Absorber nachgewiesen werden. Es findet hauptsächlich ein Austausch von Schwefel gegen Selen statt, mit dem auch ein Wachstum der vorliegenden Kristalle einhergeht. Nachdem Selen durch den Absorber diffundiert ist, bildet sich am Rückkontakt eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht.

Die hergestellten Solarzellen weisen allerdings auch Merkmale auf, die als hinderlich für hohe Effizienzen angesehen werden, wie etwa die eben erwähnte, dicke $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht und eine feinkörnige Mittelschicht im Absorber selbst. Strategien zur Verhinderung dieser Merkmale wurden in separaten Messreihen untersucht. Dabei hat sich eine dünne Schicht aus TiN als effektive Diffusionsbarriere für Selen erwiesen und es konnte somit die Entstehung einer $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht verhindert werden. Dadurch wurde jedoch auch die Kristallinität des Absorbers selbst beeinflusst und sowohl die Leerlaufspannung als auch der Wirkungsgrad signifikant verringert. Durch das Abscheiden einer zusätzlichen, dünnen Molybdän-Schicht auf der TiN-Barriere, die während der Hochtemperaturrekristallisation komplett in $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ umgewandelt wird, konnten diese negativen Effekte allerdings verhindert werden. Die Dicke der entstehenden $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht kann damit begrenzt und exakt kontrolliert werden, wodurch die Effizienzen im Vergleich zum einfachen Molybdän-Rückkontakt verbessert und ihre Reproduzierbarkeit deutlich erhöht werden konnte. Als Morphologie des Absorbers stellt sich

wieder die typischerweise beobachtete Tripelschicht-Struktur ein.

Zur Vermeidung der feinkörnigen Mittelschicht wurden zwei verschiedene Strategien erprobt: Zum einen wurde die Gesamt-Schichtdicke des Absorbers variiert. Mit Vergrößerung der Schichtdicke konnte allerdings nicht die erwartete Erhöhung der Kurzschlussstromdichte erreicht werden. Dies lag daran, dass die Morphologie sich deutlich verschlechterte und der Großteil des Absorbers sehr feinkörnig war. Bei Verringerung der Schichtdicke hingegen konnte die Morphologie deutlich verbessert werden, da die großkörnigen Schichten näherungsweise identisch blieben, während die feinkörnige Mittelschicht ihre Dicke verringerte, bis sie schließlich komplett verschwand. Für Schichtdicken < 650 nm verringerten sich alle Zellparameter deutlich, die besten Effizienzen wurden für Schichten mit 900 nm bzw. 1150 nm erzielt.

Zum anderen wurde während der Hochtemperaturrekristallisation SnSe_2 anstelle von elementarem Selen als Chalkogen-Quelle verwendet. Dies resultierte in einem um mehrere Größenordnungen geringeren Se-Partialdruck, der allerdings über einen Zeitraum von mehreren Stunden konstant gehalten werden konnte. Um funktionierende Solarzellen zu erhalten, mussten die Heizprozesse deshalb auch deutlich verlängert werden. Daraus resultierte eine deutlich verbesserte Morphologie der Absorber. Es konnte eine homogene, großkörnige Schicht hergestellt werden; auch hier waren mit den verwendeten Charakterisierungsmethoden keine Nebenphasen nachweisbar. Allerdings wurden wegen der im Vergleich zur Rekristallisation in Gegenwart von elementarem Selen deutlich geringeren Leerlaufspannung nur Effizienzen von maximal 5,4 % erreicht.

Des Weiteren wurde der Schwefel-Gehalt im Absorber und damit dessen Bandlücke variiert, indem während der Rekristallisation neben Selen zusätzlich Zinn(II)-Sulfid angeboten wurde. Die Kurzschlussstromdichte zeigte die erwartete Abhängigkeit von der Bandlücke und verringerte bei Zugabe von SnS deutlich. Die Leerlaufspannung konnte dadurch allerdings nicht erhöht werden, wofür zwei mögliche Ursachen betrachtet wurden: eine größere Menge an nicht detektierbaren Stannit-Einschlüssen und eine schlechtere Bandanpassung zum CdS -Puffer. Diese Bandanpassung wurde für Absorber, die ohne zusätzliches SnS hergestellt wurden, detailliert untersucht und ein spitzenartiger Übergang mit einem Bandversatz von $+ 0,1$ eV gefunden.

Generell ist die Leerlaufspannung der limitierende Parameter für die Effizienz von Solarzellen mit Kesterit-Absorber, im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren ist das U_{OC} -Defizit der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Solarzellen aber relativ gering. Wie in Kapitel 8 beschrieben, wird es durch mehrere Parameter in der Herstellung deutlich beeinflusst, namentlich durch Schwefel-Gehalt, Wahl der Chalkogen-Quelle, Aufbau des Rückkontakts, Abkühlgeschwindigkeit und Natrium-Gehalt. Mit Ausnahme der Abkühlgeschwindigkeit beeinflussen all diese Parameter auch die Morphologie des Absorbers. Die beste Effizienz wurde hier für einen Absorber erreicht, der eine als unvorteilhaft angesehene Tripelschicht und eine dicke $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht aufweist.

9.2 Ausblick

Ausgehend von den im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnissen gibt es zwei generelle Routen, um lösungsprozessierte CZTSSe-Absorber näher an die Marktreife zu bringen: die weitere, notwendige Erhöhung des Wirkungsgrades und eine Reduktion der Kosten. Im Folgenden soll auf beide Arten der Optimierung kurz eingegangen werden.

Zur Verbesserung des Wirkungsgrades sollten zunächst die derzeit bestehenden Limitierungen

noch genauer untersucht werden. Dazu eignet sich etwa die Charakterisierung der Absorber mittels Neutronenbeugung, um Gewissheit über das eventuelle Vorliegen von Stannit-Einschlüssen zu erlangen. In der Folge können diese durch Anpassung der Hochtemperaturrekristallisation (etwa Heizen bei geringerer Temperatur für längere Zeit) minimiert bzw. vermieden werden. Des weiteren ist auch eine Kombination aus einer TiN-Barriere mit zusätzlicher Mo-Schicht und der gemeinsamen Verwendung von elementarem Selen und Zinn(IV)-Selenid als Chalkogen-Quellen vielversprechend, um am Anfang des Prozesses einen hohen Se-Partialdruck zu erreichen und nach Verdampfen des elementaren Selen das Kristallwachstum bei geringerem Selen-Partialdruck durch die Zersetzung von SnSe_2 fortsetzen zu können, jedoch ohne den Rückkontakt zu selenisieren. Auch in der Verbesserung des Designs des verwendeten Ofens liegt noch Potenzial für eine Erhöhung des Wirkungsgrades. Da die verwendete Graphitbox nicht gasdicht ist, wurde ein Großteil des verwendeten Selen an nicht beheizten Stellen des Ofenrohrs abgeschieden, wodurch der Selen-Partialdruck nicht über die gesamte Heizdauer aufrecht erhalten werden konnte.

Um die Kosten für die Herstellung des Absorbers weiter zu reduzieren, wäre etwa die Verwendung von Metallsalzen mit geringerer Reinheit möglich. Da der verwendete Thioharnstoff lediglich eine Reinheit von 99,0 % hatte, bringt die Verwendung von Metallsalzen mit Reinheiten von z.T. 99,995 % keinen Vorteil. Eine weitere Möglichkeit ist das Ersetzen von Dimethylsulfoxid durch andere Lösemitel. Hierzu wurde ein erster Versuch mit einem Wasser-Ethanol-Gemisch durchgeführt, das sowohl kostengünstiger als auch weniger umwelt- und gesundheitsschädlich ist. Ohne jedwede Optimierung von Filmziehverfahren oder Rekristallisation wurde ein vielversprechender Wirkungsgrad von 5,1 % erzielt, weshalb davon ausgegangen wird, dass dieselben Effizienzen wie mit Dimethylsulfoxid möglich sind.

Zusätzliche Raman-Messungen

In diesem Abschnitt werden zusätzliche Messungen von Raman-Tiefenprofilen besprochen, die anhand von Absorbern mit Schichtdicken von 650 nm und 1150 nm durchgeführt wurden. Die Proben entstammen der Messreihe aus Kapitel 5 und sind eine Ergänzung zu Abbildung 5.4.

In Abbildung A.1 ist das Raman-Tiefenprofil eines CZTSSe-Absorbers mit einer Schichtdicke von 650 nm dargestellt. Zur Messung wurde eine anregende Wellenlänge von 458 nm verwendet und somit eine präresonante Anregung von ZnSe erreicht. Der Absorber wurde im Rahmen der Variation der Schichtdicke in Kapitel 5 hergestellt.

Für Sputterzeiten zwischen 4 min und 10 min sind lediglich zwei Moden bei 172 cm^{-1} und 195 cm^{-1} zu sehen, die CZTSSe zugeordnet werden können. Nach 12 min hingegen verschwinden diese und es ist eine MoSe_2 -Mode bei 169 cm^{-1} zu sehen. Es gibt also keine Hinweise auf das Vorhandensein von ZnSe als Sekundärphase, da seine Anwesenheit bei präresonanter Anregung eine Mode mit hoher Intensität zur Folge hätte. Andere Nebenphasen wurden ebenfalls nicht beobachtet.

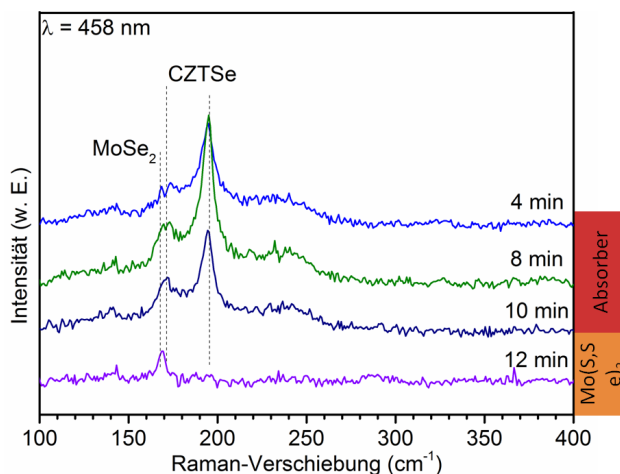


Abbildung A.1: Raman-Tiefenprofil eines CZTSSe-Absorbers mit einer Schichtdicke von 650 nm. Der anregende Laser hatte eine Wellenlänge von 458 nm (präresonante Anregung für ZnSe). Die einzelnen Spektren wurden an derselben Stelle gemessen, nach jedem Spektrum wurde mittels Argon-Ionen ein Teil des Absorbers abgetragen. Die Messungen wurden am IREC in Barcelona von Xavier Fontane durchgeführt.

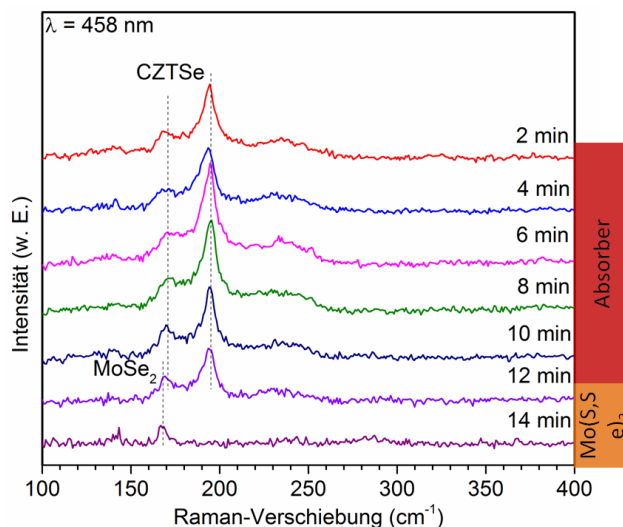


Abbildung A.2: Raman-Tiefenprofil eines CZTSSe-Absorbers mit einer Schichtdicke von 1150 nm. Der anregende Laser hatte eine Wellenlänge von 458 nm (präresonante Anregung für ZnSe). Die einzelnen Spektren wurden an derselben Stelle gemessen, nach jedem Spektrum wurde mittels Argon-Ionen ein Teil des Absorbers abgetragen. Die Messungen wurden am IREC in Barcelona von Xavier Fontane durchgeführt.

Dieselbe Messung eines Raman-Tiefenprofils mit einem 1150 nm dicken Absorber ist in Abbildung A.2 dargestellt; auch hier sind keine Fremdphasen zu sehen, was wegen der präresonanten Anregung insbesondere das Vorhandensein von ZnSe ausschließt. Für Sputterzeiten zwischen 2 min und 12 min liegen bei Raman-Verschiebungen von 172 cm^{-1} bzw. 196 cm^{-1} dieselben CZTSSe-Moden wie in Abbildung A.1 vor. In dem nach 14 min aufgenommenen Spektrum ist lediglich $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ zu sehen.

Bei der Messung derselben Probe mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm (Abbildung A.3) ist eine größere Anzahl an verschiedenen Raman-Moden zu sehen. In der Absorberschicht, die sich hier über Sputterzeiten von 0 min bis etwa 16 min erstreckt, sind drei CZTSSe-Moden bei 196 cm^{-1} , 172 cm^{-1} und 81 cm^{-1} zu sehen. In dem breiten Signal zwischen 230 cm^{-1} und 250 cm^{-1} könnten weitere Kesterit-Moden enthalten sein, die aber nicht eindeutig zugeordnet werden können. Bei Sputterzeiten von 4 min bis 8 min weist die A-Mode bei 196 cm^{-1} eine geringere Raman-Verschiebung auf und ihre Halbwertsbreite ist etwas verbreitert. Dies deutet auf einen geringeren Schwefel-Gehalt und kleine Kristallite hin, wie sie in der feinkristallinen Mittelschicht vorliegen. Die Abhängigkeit der Position und Halbwertsbreite von der Sputterzeit ist bereits in Abbildung 5.5 dargestellt.

Nach 16 min treten auch $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Moden bei 169 cm^{-1} und 241 cm^{-1} auf, während die Kesterit-Moden an Intensität verlieren. Zusätzlich ist eine weitere Mode bei 251 cm^{-1} sichtbar, die nicht zugeordnet werden konnte; als wahrscheinlichster Ursprung wird allerdings eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Mischphase angesehen, da das Vorhandensein von ZnSe durch die präresonante Anregung ausgeschlossen wurde (siehe Abbildung A.2). Nach 18 min treten weitere Moden von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ bei 286 cm^{-1} , 336 cm^{-1} und 350 cm^{-1} auf.

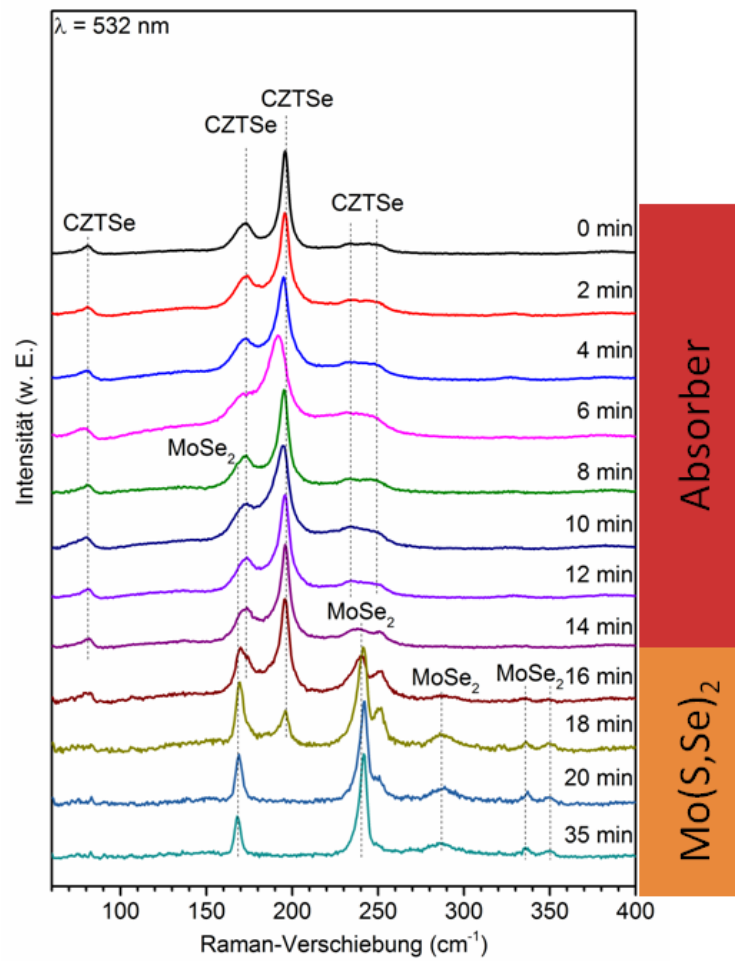


Abbildung A.3: Raman-Tiefenprofil eines CZTSSe-Absorbers mit einer Schichtdicke von 1150 nm. Der anregende Laser hatte eine Wellenlänge von 532 nm. Die einzelnen Spektren wurden an derselben Stelle gemessen, nach jedem Spektrum wurde mittels Argon-Ionen ein Teil des Absorbers abgetragen. Diese Messung wurde am IREC in Barcelona von Xavier Fontane durchgeführt.

Proben mit verschiedenen Wirkungsgraden

Hier sollen in Ergänzung zu Abschnitt 8.1 die Ergebnisse zusätzlicher Charakterisierungsmethoden an Proben gezeigt werden, die stark unterschiedliche Wirkungsgrade aufweisen. Frontkontakt und Pufferschicht wurden mit verdünnter Salzsäure abgeätzt, um eine bessere Charakterisierung zu ermöglichen.

Dazu ist in Abbildung B.1 die Morphologie von Kesterit-Absorbern, die in Solarzellen mit Wirkungsgraden von 9,2 % (Teilabbildung a)), 7,1 % (b)), 6,0 % (c)) und 4,8 % (d)) resultierten, anhand von Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen dargestellt. Dabei stammen die in den Teilabbildungen c) und d) dargestellten Aufnahmen von unterschiedlichen Zellen auf einer Probe, die verschiedene Wirkungsgrade zeigten. Alle vier Proben weisen eine Tripelschicht-Struktur auf mit zwei großkörnigen Schichten, je eine an der Oberfläche und eine nahe des Rückkontakts, und einer feinkörnigen Mittelschicht auf. Am Rückkontakt hat sich eine $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht von etwa 1 μm Dicke gebildet. Zwischen den Proben sind keine Unterschiede erkennbar, ihre Morphologie ist identisch. Im Gegensatz zu anderen gezeigten REM-Aufnahmen sind die Proben hier nicht mit CdS und Frontkontakt beschichtet, es handelt sich um reine Absorber.

Die Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung wurden für dieselben vier Proben mittels GDOES gemessen und sind in Abbildung B.2 dargestellt. Auch hier sind keine klaren Unterschiede auszumachen. Für alle Proben sind mit Absorber, $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ und Molybdän drei Schichten erkennbar. Die Metalle Kupfer, Zink und Zinn sind im Absorber mit Ausnahme einer jeweils Cu-armen und leicht Sn-reichen Oberfläche homogen verteilt, in den Signalen der Chalkogene treten jedoch deutliche Schwankungen auf. Dabei scheint die obere Hälfte des Absorbers generell etwas Se-reicher zu sein, wobei dies in den Teilabbildungen c) und d) etwas stärker ausgeprägt ist. Die Schwefel-Verteilung ist für alle vier Proben sehr ähnlich: sie zeigt zwei Maxima, eines nahe der Oberfläche und eines nahe der $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ -Schicht; der mittlere Bereich des Absorbers zeigt einen deutlich geringeren Schwefel-Gehalt. Dies kann durch die Diffusion von S in zwei verschiedene Richtungen erklärt werden: Zum einen zum Mo-Rückkontakt hin, wo sich MoS_2 bildet, zum anderen zur Oberfläche hin, wo S während der Hochtemperaturrekristallisation entweder elementar oder als SnS verdampft.

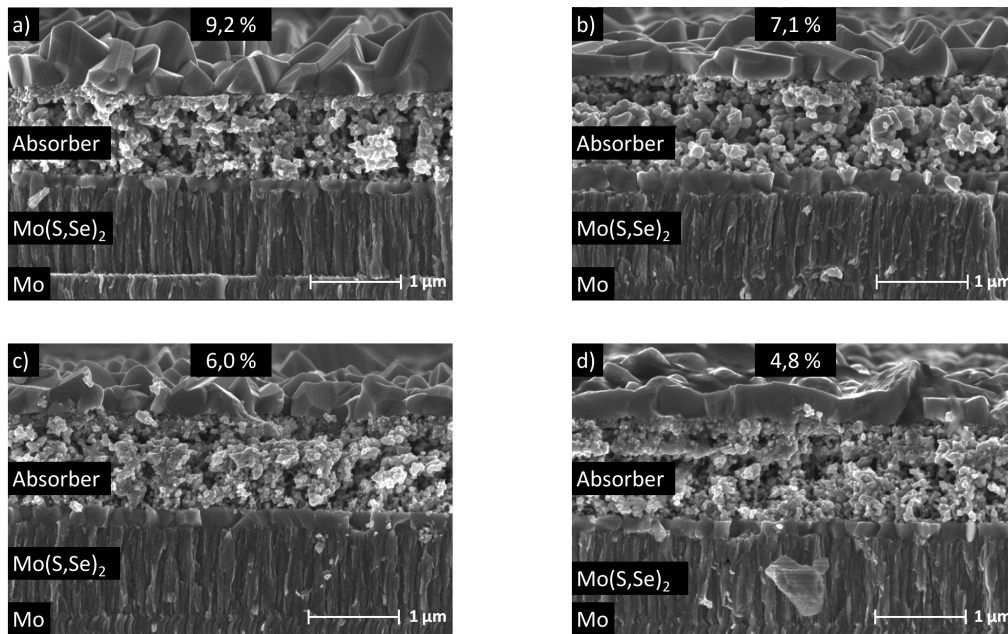


Abbildung B.1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Proben mit Wirkungsgraden von (a) 9,2 %, (b) 7,1 %, (c) 6,0 % und (d) 4,8 %. CdS-Puffer und ZnO-Frontkontakt wurden vor der Messung mit verdünnter Salzsäure abgeätzt.

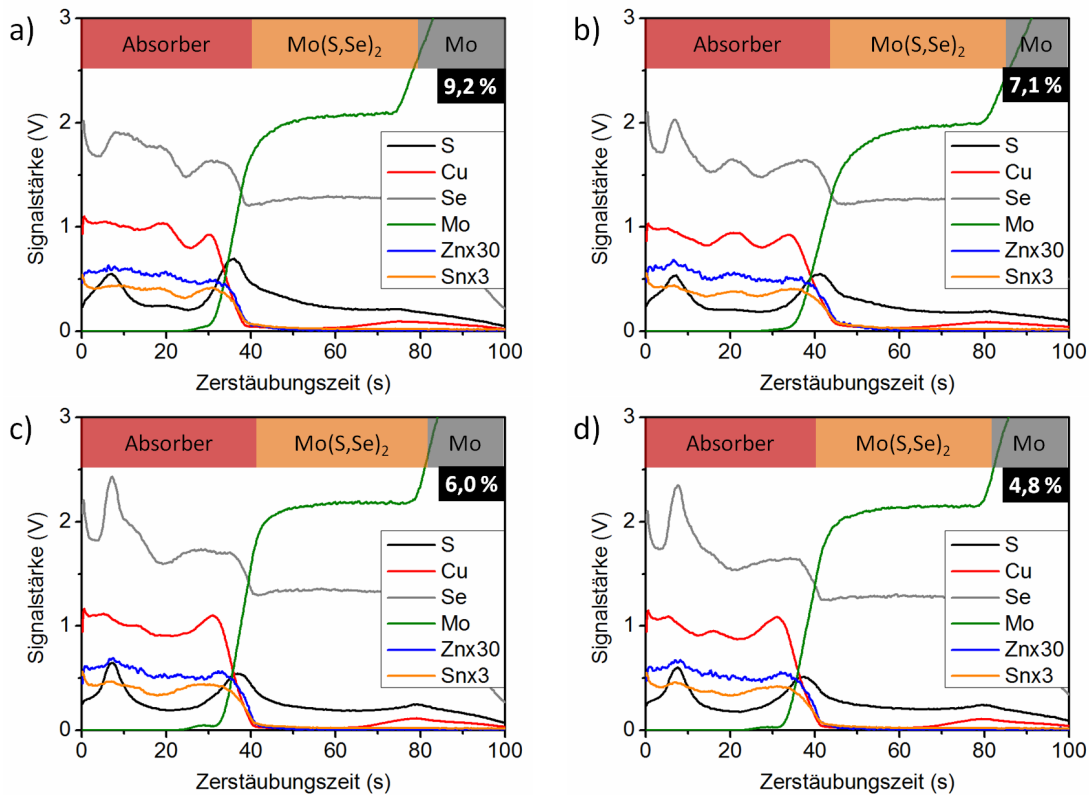


Abbildung B.2: Mittels GDOES gemessene Tiefenprofile von Proben mit Wirkungsgraden von (a) 9,2 %, (b) 7,1 %, (c) 6,0 % und (d) 4,8 %. ZnO-Frontkontakt und CdS-Pufferschicht wurden vor der Messung mit verdünnter Salzsäure abgeätzt.

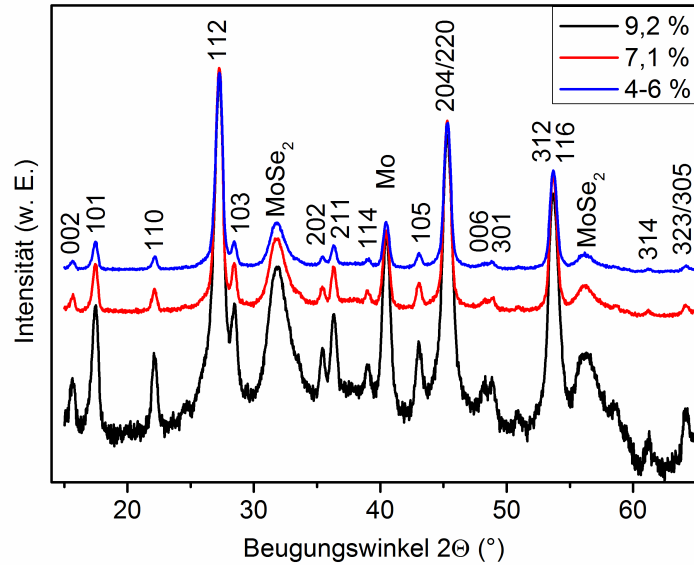


Abbildung B.3: Röntgen-Diffraktogramme von Proben mit Wirkungsgraden zwischen 4,8 % und 9,2 %. Die Messungen wurden mit streifendem Einfall unter einem Winkel von 3° durchgeführt, weshalb die laterale Ausdehnung recht groß war und nicht zwischen den beiden Zellen mit 4,8 % und 6,0 % auf der gleichen Probe unterschieden werden konnte. Deshalb ist diese Messung hier mit 4 - 6 % bezeichnet. ZnO-Frontkontakt und CdS-Pufferschicht wurden vor der Messung mit verdünnter Salzsäure abgeätzt.

Schließlich sind in Abbildung B.3 die Röntgen-Diffraktogramme gezeigt, um Auskunft über die Kristallinität der Absorber zu geben. Sie wurden unter streifendem Einfall mit einem Einstrahlwinkel von 3° gemessen; wegen der daraus resultierenden großen lateralen Ausdehnung konnte nicht zwischen den beiden Zellen mit 4,8 % und 6,0 % unterschieden werden, die sich auf derselben Probe befanden. Zwischen den drei Diffraktogrammen sind keine klaren Unterschiede zu erkennen. Es wurde eine Vielzahl an Reflexen beobachtet, die alle entweder Mo, $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ oder CZTSSe zugeordnet werden konnten. Alle Reflexe sind um etwa $0,1^\circ$ bis $0,2^\circ$ zu höheren Beugungswinkeln verschoben, was auf das Vorhandensein von Schwefel zurückzuführen ist. Für $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ liegt eine Vorzugsorientierung vor, wie sie in Abschnitt 8.3 beschrieben wird.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Becquerel, Comptes Rendus de L'Académie des Sciences **9**, 561 (1839).
- [2] A. Einstein, Annalen der Physik **322**, 132 (1905).
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller und G. L. Pearson, Journal of Applied Physics **25**, 676 (1954).
- [4] H. Wirth, *Aktuelle Fakten zur Photovoltaik in Deutschland* (Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Freiburg, 2015).
- [5] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier und M. Powalla, physica status solidi - Rapid Research Letters **9**, 28 (2014).
- [6] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta und E. D. Dunlop, Progress in Photovoltaics: Research and Applications **23**, 1 (2015).
- [7] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu und D. B. Mitzi, Advanced Energy Materials **4**, (2013).
- [8] P. Würfel, *Physik der Solarzelle* (Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000).
- [9] K. Mertens, *Photovoltaik* (Carl Hanser Verlag, München, 2013).
- [10] M. Löw, *Masterarbeit, Karlsruher Institut für Technologie, 2013.*
- [11] T. Abzieher, *Masterarbeit, Karlsruher institut für Technologie, 2014.*
- [12] *Pressemitteilung von First Solar, <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=895118>. Zugriff am 18.02.2015.*
- [13] H. Wang, International Journal of Photoenergy 801291 (2011).
- [14] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang und S. Guha, Solar Energy Materials and Solar Cells **95**, 1421 (2011).
- [15] *<http://www.metalprices.org>, Zugriff am 01.03.2015.*
- [16] *<http://www.mineralprices.org>, Zugriff am 01.03.2015.*
- [17] *<http://www.tasweeq.com.qa/EN/RegulatedProducts/Pages/QatarSulphurPrices.aspx>, Zugriff am 01.03.2015.*

- [18] <http://www.uniterra.de>, Zugriff am 01.03.2015.
- [19] P. S. Vasekar und T. P. Dhakal, InTech (2013).
- [20] A. Polizzotti, I. L. Repins, R. Noufi, S. Wei und D. B. Mitzi, *Energy & Environmental Science* **6**, 3171 (2013).
- [21] Y. B. K. Kumar, G. S. Babu, P. U. Bhaskar und V. S. Raja, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1230 (2009).
- [22] S. Siebentritt, *Thin Solid Films* **535**, 1 (2013).
- [23] *International Tables for Crystallography - Volume A: Space Group Symmetry*, hrsg. von T. Hahn (Springer, Heidelberg, 2005).
- [24] S. Siebentritt und S. Schorr, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **20**, 512 (2012).
- [25] X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, S. Schorr, V. Yukhymchuk, M. Valakh, A. Perez-Rodriguez und J. Morante, *Journal of Alloys and Compounds* **539**, 190 (2012).
- [26] S. Schorr, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 1482 (2011).
- [27] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh und S.-H. Wei, *Physical Review B* **79**, 165211 (2009).
- [28] S. Chen, X. Gong, A. Walsh und S.-H. Wei, *Applied Physics Letters* **94**, 041903 (2009).
- [29] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya und G. Kresse, *Physical Review B* **79**, 115126 (2009).
- [30] C. Persson, *Journal of Applied Physics* **107**, 053710 (2010).
- [31] U. Rau und J. H. Werner, *Applied Physics Letters* **84**, 3735 (2004).
- [32] J. J. Scragg, P. J. Dale, D. Colombara und L. M. Peter, *ChemPhysChem* **13**, 3035 (2012).
- [33] J. J. Scragg, T. Ericson, T. Kubart, M. Edoff und C. Platzer-Björkman, *Chemistry of Materials* **23**, 4625 (2011).
- [34] J. J. Scragg, J. T. Wätjen, M. Edoff, T. Ericson, T. Kubart und C. Platzer-Björkman, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 19330 (2012).
- [35] D. Abou-Ras, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2005.
- [36] S. Siebentritt, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 1471 (2011).
- [37] R. Nitsche, D. Sargent und P. Wild, *Journal of Crystal Growth* **1**, 52 (1967).
- [38] K. Ito und T. Nakazawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **27**, 2094 (1988).
- [39] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi und T. Yokota, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 407 (1997).

- [40] Y. Romanyuk, C. Fella, A. Uhl, M. Werner, A. Tiwari, T. Schnabel und E. Ahlswede, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **119**, 181 (2013).
- [41] M. P. Suryawanshi, G. L. Agawane, S. M. Bhosale, S. W. Shin, P. S. Patil, J. H. Kim und A. V. Moholkar, *Materials Technology: Advanced Performance Materials* **28**, 98 (2013).
- [42] J.-S. Seol, S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam und K.-H. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **75**, 155 (2003).
- [43] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu und E. Xie, *Rare Metals* **25**, 315 (2006).
- [44] G. Brammertz, Y. Ren, M. Buffiere, S. Mertens, J. Hendrickx, H. Marko, A. E. Zaghi, N. Lenaers, C. Köble, J. Vleugels, M. Meuris und J. Poortmans, *Thin Solid Films* **535**, 348 (2013).
- [45] S. Oueslati, G. Brammertz, M. Buffiere, H. ElAnzeery, O. Touayar, C. Köble, J. Bekaert, M. Meuris und J. Poortmans, *Thin Solid Films* (2014).
- [46] T. Kato, N. Sakai und H. Sugimoto, in *39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Tampa, Florida, USA, 2013).
- [47] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani und S. Miyajima, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65**, 141 (2001).
- [48] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Monya und K. Tsuchida, in *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (Osaka, Japan, 2003), S. 2874–2879.
- [49] T. M. Friedlmeier, N. Wieser, T. Walter, H. Dittrich und H. Schock, in *14th European PVSEC* (Barcelona, Spanien, 1997).
- [50] I. Repins, C. Beall, N. Vora, C. DeHart, D. Kuciauskas, P. Dippo, B. To, J. Mann, W.-C. Hsu, A. Goodrich und R. Noufi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **101**, 154 (2012).
- [51] Y. S. Lee, T. Gershon, O. Gunawan, T. K. Todorov, T. Gokmen, Y. Virgus und S. Guha, *Advanced Energy Materials* (2014).
- [52] N. M. Shinde, C. D. Lokhande, J. H. Kim und J. H. Moon, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **235**, 14 (2012).
- [53] A. Wangperawong, J. King, S. Herron, B. Tran, K. Pangan-Okimoto und S. Bent, *Thin Solid Films* **519**, 2488 (2011).
- [54] C. Gao, T. Schnabel, T. Abzieher, C. Krämmer, M. Powalla, H. Kalt und M. Hetterich, *Thin Solid Films* **562**, 621 (2014).
- [55] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi und A. Takeuchi, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 996 (2009).
- [56] S. Ahmed, K. B. Reuter, O. Gunawan, L. Guo, L. T. Romankiw und H. Deligianni, *Advanced Energy Materials* **2**, 253 (2012).
- [57] C. P. Chan, H. Lam und C. Surya, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 207 (2010).

- [58] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.-W. Schock, R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze und A. Kirbs, *Thin Solid Films* **517**, 2511 (2009).
- [59] F. Jiang, S. Ikeda, T. Harada und M. Matsumura, *Advanced Energy Materials* **4**, (2014).
- [60] C. Gao, H. Shen, F. Jiang und H. Guan, *Applied Surface Science* **261**, 189 (2012).
- [61] S. S. Mali, P. S. Shinde, C. A. Betty, P. N. Bhosale, Y. W. Oh und P. S. Patil, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **73**, 735 (2012).
- [62] M. Espindola-Rodriguez, M. Placidi, O. Vigil-Galan, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, A. Fairbrother, D. Sylla, E. Saucedo und A. Perez-Rodriguez, *Thin Solid Films* **535**, 67 (2013).
- [63] X. Zeng, K. F. Tai, T. Zhang, C. W. J. Ho, X. Chen, A. Huan, T. C. Sum und L. H. Wong, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **124**, 55 (2014).
- [64] Y. Cao, M. S. Denny, J. V. Caspar, W. E. Farneth, Q. Guo, A. S. Ionkin, L. K. Johnson, M. Lu, I. Malajovich, D. Radu, H. D. Rosenfeld, K. R. Choudhury und W. Wu, *Journal of the American Chemical Society* **134**, 15644 (2013).
- [65] G. Chen, C. Yuan, J. Liu, Y. Deng, G. Jiang, W. Liu und C. Zhu, *Journal of Power Sources* **262**, 201 (2014).
- [66] H. Dong, T. Schnabel, E. Ahlswede und C. Feldmann, *Solid State Sciences* **29**, 52 (2014).
- [67] T. Rath, W. Haas, A. Pein, R. Saf, E. Maier, B. Kunert, F. Hofer, R. Resel und G. Trimmel, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **101**, 87 (2012).
- [68] B. C. Walker, B. G. Negash, S. M. Szczepaniak, K. W. Brew und R. Agrawal, in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Tampa, Florida, USA, 2013).
- [69] H. Wei, W. Guo, Y. Sun, Z. Yang und Y. Zhang, *Materials Letters* **64**, 1424 (2010).
- [70] S. W. Shin, J. H. Han, C. Y. Park, A. V. Moholkar, J. Y. Lee und J. H. Kim, *Journal of Alloys and Compounds* **516**, 96 (2012).
- [71] Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse und R. Agrawal, *Journal of the American Chemical Society* **132**, 17384 (2010).
- [72] C. K. Miskin, W.-C. Yang, C. J. Hages, N. J. Carter, C. S. Joglekar, E. A. Stach und R. Agrawal, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2014).
- [73] W. Yang, H.-S. Duan, B. Bob, H. Zhou, B. Lei, C.-H. Chung, S.-H. Li, W. W. Hou und Y. Yang, *Advanced Materials* **24**, 6323 (2012).
- [74] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake und H. Uchiki, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 583 (2009).
- [75] G. M. Ilari, C. M. Fella, C. Ziegler, A. R. Uhl, Y. E. Romanyuk und A. N. Tiwari, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **104**, 125 (2012).

- [76] W. Ki und H. W. Hillhouse, *Advanced Energy Materials* **1**, 732 (2011).
- [77] T. Schnabel, M. Löw und E. Ahlswede, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **117**, 324 (2013).
- [78] C. M. Fella, A. R. Uhl, Y. E. Romanyuk und A. N. Tiwari, *Physica Status Solidi A* **209**, 1043 (2012).
- [79] H. T. Kim, D. Kim und C. Park, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **564**, 155 (2012).
- [80] M. Kurokawa, K. Tanaka, K. Moriya und H. Uchiki, *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 10NC33 (2012).
- [81] Y. Sun, K. Zong, H. Zheng, H. Wang, J. Liu, H. Yan und M. Zhu, *Materials Letters* **92**, 195 (2013).
- [82] F. Gao, S. Yamazoe, T. Maeda, K. Nakanishi und T. Wada, *Japanese Journal of Applied Physics* **51**, 10NC29 (2012).
- [83] X. Lin, J. Kavalakkatt, N. Brusten, M. C. Lux-Steiner und A. Ennaoui, in *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition* (Amsterdam, Niederlande, 2014).
- [84] T. Gokmen, O. Gunawan und D. B. Mitzi, *Applied Physics Letters* **105**, (2014).
- [85] T. Todorov, H. Sugimoto, O. Gunawan, T. Gokmen und D. B. Mitzi, in *39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Tampa, Florida, USA, 2013).
- [86] H. Xin, J. K. Katahara, I. L. Braly und H. W. Hillhouse, *Advanced Energy Materials* **4**, (2014).
- [87] M. Werner, C. M. Sutter-Fella, H. Hagendorfer, Y. E. Romanyuk und A. N. Tiwari, *Physica Status Solidi A* **212**, 116 (2014).
- [88] C. M. Sutter-Fella, J. A. Stückelberger, H. Hagendorfer, F. La Mattina, L. Kranz, S. Nishiwaki, A. R. Uhl, Y. E. Romanyuk und A. N. Tiwari, *Chemistry of Materials* **26**, 1420 (2014).
- [89] T. Clark, J. Murray, P. Lane und P. Politzer, *Journal of Molecular Modeling* **14**, 689 (2008).
- [90] I. Persson, J. E. Penner-Hahn und K. O. Hodgson, *Inorganic Chemistry* **32**, 2497 (1993).
- [91] M. Yan, K. Liu und Z. Jiang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **408**, 225 (1996).
- [92] D. A. Zatko und B. Kratochvil, *Analytical Chemistry* **40**, 2120 (1968).
- [93] V. K. Sharma, W. Rivera, V. N. Joshi, F. J. Millero und D. O'Connor, *Environmental Science & Technology* **33**, 2645 (1999).
- [94] S. Krzewska und H. Podsiadly, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **42**, 83 (1980).
- [95] J. Kirchnerova und W. C. Purdy, *Analytica Chimica Acta* **123**, 83 (1981).
- [96] S. Krzewska, L. Pajdowski und H. Podsiadly, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **42**, 87 (1980).

- [97] W. L. Jorgensen und J. M. Briggs, *Molecular Physics* **63**, 547 (1988).
- [98] J. Wang, Y. Tian, Y. Zhao und K. Zhuo, *Green Chemistry* **5**, 618 (2003).
- [99] D. Martin, A. Weise und H.-J. Niclas, *Angewandte Chemie International Edition in English* **6**, 318 (1967).
- [100] X. Wang, S. Sun, Y. Z. Zhang, Y. Sun, J. Liu und H. Wang, *Materials Letters* **138**, 265 (2015).
- [101] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontane, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo und A. Perez-Rodriguez, *Applied Physics Letters* **104**, (2014).
- [102] M. Jiang, Y. Li, R. Dhakal, P. Thapaliya, M. Mastro, J. D. Caldwell, F. Kub und X. Yan, *Journal of Photonics for Energy* **1**, 019501 (2011).
- [103] V. V. Ivanov und Y. A. Pyatenko, *Zapiski Vsesojuznogo Mineralogiceskogo Obscestva* **88**, 165 (1959).
- [104] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui und T. Takizawa, *Journal of Crystal Growth* **208**, 416 (2000).
- [105] P. Salome, J. Malaquias, P. Fernandes, M. Ferreira, A. da Cunha, J. Leitao, J. Gonzalez und F. Matinaga, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **101**, 147 (2012).
- [106] R. Ortega-Borges und D. Lincot, *Journal of the Electrochemical Society* **140**, 3464 (1993).
- [107] M. Nair, P. Nair und J. Campos, *Thin Solid Films* **161**, 21 (1988).
- [108] P. W. Atkins und J. de Paula, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006).
- [109] T. Dieing, O. Hollricher und J. Toporski, *Confocal Raman Spectroscopy* (Springer, Heidelberg, 2010).
- [110] S. Larach, R. E. Shrader und C. F. Stocker, *Physical Review* **108**, 587 (1957).
- [111] A. Fairbrother, E. Saucedo, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, D. Sylla, M. Espindola-Rodriguez, F. A. Pulgarin-Agudelo, O. Vigil-Galan und A. Perez-Rodriguez, in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Austin, Texas, USA, 2012).
- [112] X. Fontane, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale und S. Siebentritt, *Applied Physics Letters* **98**, 181905 (2011).
- [113] C. Sutter-Fella, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, 2014.
- [114] D. Schwarzenbach, *Kristallographie* (Springer, Heidelberg, 2001).
- [115] W. H. Bragg und W. L. Bragg, *Proceedings of the Royal Society A* **88**, 428 (1913).
- [116] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* **1918**, 98 (1918).

- [117] P. Hahn-Weinheimer und A. Hirner, *Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden* (Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Wiesbaden, 1995).
- [118] J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer und J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (Springer, Heidelberg, 2007).
- [119] T. Nelis und R. Payling, *Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy: A Practical Guide* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, Großbritannien, 2003).
- [120] C. J. Brabec, in *Organic Photovoltaics - Concepts and Realization, Kapitel 5: Semiconductor Aspects of Organic Bulk Heterojunction Solar Cells*, hrsg. von C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi und N. S. Sariciftci (Springer, Heidelberg, 2003).
- [121] O. Madelung, *Grundlagen der Halbleiterphysik* (Springer, Heidelberg, 1969).
- [122] H. Helmers, C. Karcher und A. W. Bett, Applied Physics Letters **103**, (2013).
- [123] C. Krämmer, C. Huber, C. Zimmermann, M. Lang, T. Schnabel, T. Abzieher, E. Ahlswede, H. Kalt und M. Hetterich, Applied Physics Letters **105**, (2014).
- [124] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 1994).
- [125] D. Aspnes, Surface Science **37**, 418 (1973).
- [126] T. J. C. Hosea, Physica Status Solidi B **182**, 43 (1994).
- [127] T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu und D. B. Mitzi, Advanced Energy Materials **3**, 34 (2013).
- [128] L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, Y. Moelo und S. Jobic, Inorganic Chemistry **51**, 3346 (2012).
- [129] A. Redinger, M. Mousel, M. H. Wolter, N. Valle und S. Siebentritt, Thin Solid Films **535**, 291 (2013).
- [130] J. T. Wätjen, J. J. Scragg, T. Ericson, M. Edoff und C. Platzer-Björkman, Thin Solid Films **535**, 31 (2013).
- [131] P. Yu und M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors* (Springer, Heidelberg, 2003).
- [132] Y.-T. Lin, J.-B. Shi, Y.-C. Chen, C.-J. Chen und P.-F. Wu, Nanoscale Research Letters **4**, 694 (2009).
- [133] D. M. Berg, R. Djemour, L. Gütay, G. Zoppi, S. Siebentritt und P. J. Dale, Thin Solid Films **520**, 6291 (2012).
- [134] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein und W. Jaegermann, Thin Solid Films **431-432**, 477 (2003).

- [135] J. Vidal, S. Lany, M. d’Avezac, A. Zunger, A. Zakutayev, J. Francis und J. Tate, *Applied Physics Letters* **100**, (2012).
- [136] P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock und R. G. Gordon, *Advanced Energy Materials* **1**, 1116 (2011).
- [137] F. Sava, A. Lörinczi, M. Popescu, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu und M. Nistor, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **8**, 1367 (2006).
- [138] G. Marcano, C. Rincan, L. M. de Chalbaud, D. B. Bracho und G. S. Perez, *Journal of Applied Physics* **90**, 1847 (2001).
- [139] S. Kashida, W. Shimosaka, M. Mori und D. Yoshimura, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64**, 2357 (2003).
- [140] M. A. Franzman, C. W. Schlenker, M. E. Thompson und R. L. Brutchey, *Journal of the American Chemical Society* **132**, 4060 (2010).
- [141] A. Redinger und S. Siebentritt, *Applied Physics Letters* **97**, 092111 (2010).
- [142] F. H. Chung, *Journal of Applied Crystallography* **7**, 519 (1974).
- [143] D. Skorda und C. G. Kontoyannis, *Talanta* **74**, 1066 (2008).
- [144] W. Shockley und H. J. Queisser, *Journal of Applied Physics* **32**, 510 (1961).
- [145] Y. Zhang, J. R. G. Evans und S. Yang, *Journal of Chemical & Engineering Data* **56**, 328 (2011).
- [146] L. Vegard, *Zeitschrift für Physik* **5**, 17 (1921).
- [147] M. Bär, L. Weinhardt, C. Heske, S. Nishiwaki und W. N. Shafarman, *Physical Review B* **78**, 075404 (2008).
- [148] R. Scheer und H.-W. Schock, *Chalcogenide Photovoltaics* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [149] I. L. Repins, H. Moutinho, S. G. Choi, A. Kanevce, D. Kuciauskas, P. Dippo, C. L. Beall, J. Carapella, C. DeHart, B. Huang und S. H. Wei, *Journal of Applied Physics* **114**, (2013).
- [150] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey und S. Guha, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **21**, 72 (2011).
- [151] S. Siebentritt und U. Rau, *Wide-Gap Chalcopyrites* (Springer, Heidelberg, 2006).
- [152] M. Dimitrievska, H. Xie, A. Fairbrother, X. Fontane, G. Gurieva, E. Saucedo, A. Perez-Rodriguez, S. Schorr und V. Izquierdo-Roca, *Applied Physics Letters* **105**, (2014).
- [153] D. M. Berg, Dissertation, Universität Luxemburg, 2012.
- [154] J.-S. Seol, S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam und K.-H. Kim, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **75**, 155 (2003).

- [155] A. Beer, *Annalen der Physik und Chemie* **78** (1852).
- [156] B. Shin, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. Jay Chey und S. Guha, *Applied Physics Letters* **101**, 053903 (2012).
- [157] G. Perna, M. Lastella, M. Ambrico und V. Capozzi, *Applied Physics A* **83**, 127 (2006).
- [158] A. Fairbrother, X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, M. Placidi, D. Sylla, M. Espindola-Rodriguez, S. Lopez-Marino, F. A. Pulgarin, O. Vigil-Galan, A. Perez-Rodriguez und E. Saucedo, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **22**, 479 (2014).
- [159] X. Fontane, V. Izquierdo-Roca, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodriguez, S. Lopez-Marino, M. Placidi, T. Jawhari, E. Saucedo und A. Perez-Rodriguez, in *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (Tampa, Florida, USA, 2013).
- [160] K. Nagata, T. Ishikawa und Y. Miyamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **24**, 1171 (1985).
- [161] S. Sugai und T. Ueda, *Physical Review B* **26**, 6554 (1982).
- [162] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, K. Timmo, M. Altosaar und T. Raadik, *Thin Solid Films* **519**, 7403 (2011).
- [163] A. Weber, R. Mainz und H. W. Schock, *Journal of Applied Physics* **107**, (2010).
- [164] H. Le Chatelier, *Bulletin de la Societe Francaise de Mineralogie* **10**, 204 (1887).
- [165] O. Volobujeva, E. Mellikov, K. Timmo, M. Danilson und S. Bereznev, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **5**, 031618 (2013).
- [166] A. Redinger, M. Mousel, R. Djemour, L. Gütay, N. Valle und S. Siebentritt, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **22**, 51 (2013).
- [167] T. Shimada, F. S. Ohuchi und B. A. Parkinson, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **10**, 539 (1992).
- [168] E. H. Baker, *Journal of the Chemical Society A* 1089 (1968).
- [169] O. Breitenstein und J. Bauer, *Scanning* **30**, 331 (2008).
- [170] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. Ballard und P. Predecki, *Thin Solid Films* **260**, 26 (1995).
- [171] L. Assmann, J. C. Bernède, A. Drici, C. Amory, E. Halgand und M. Morsli, *Applied Surface Science* **246**, 159 (2005).
- [172] J. Malmström, *Dissertation, Universität Uppsala*, 2005.
- [173] T. Wada, N. Kohara, T. Negami und M. Nishitani, *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, L1253 (1996).
- [174] D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F. V. Kurdesau, A. Tiwari und M. Döbeli, *Thin Solid Films* **480-481**, 433 (2005).

- [175] N. Kohara, S. Nishiwaki, Y. Hashimoto, T. Negami und T. Wada, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **67**, 209 (2001).
- [176] G. Altamura, L. Grenet, C. Roger, F. Roux, V. Reita, R. Fillon, H. Fournier, S. Perraud und H. Mariette, *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **6**, (2014).
- [177] S. Lopez-Marino, M. Placidi, A. Perez-Tomas, J. Llobet, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodriguez, D. Sylla, A. Perez-Rodriguez und E. Saucedo, *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 8338 (2013).
- [178] H. Cui, X. Liu, F. Liu, X. Hao, N. Song und C. Yan, *Applied Physics Letters* **104**, (2014).
- [179] F. Liu, K. Sun, W. Li, C. Yan, H. Cui, L. Jiang, X. Hao und M. A. Green, *Applied Physics Letters* **104**, (2014).
- [180] J. J. Scragg, T. Kubart, J. T. Wätjen, T. Ericson, M. K. Linnarsson und C. Platzer-Björkman, *Chemistry of Materials* **25**, 3162 (2013).
- [181] M. Grossberg, J. Krustok, K. Timmo und M. Altosaar, *Thin Solid Films* **517**, 2489 (2009).
- [182] M. Bär, B.-A. Schubert, B. Marsen, R. G. Wilks, S. Pookpanratana, M. Blum, S. Krause, T. Unold, W. Yang, L. Weinhardt, C. Heske und H.-W. Schock, *Applied Physics Letters* **99**, 222105 (2011).
- [183] A. Nagoya, R. Asahi und G. Kresse, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 404203 (2011).
- [184] A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia und A. Mittiga, *Journal of Physics D: Applied Physics* **46**, 175101 (2013).
- [185] J. Li, M. Wei, Q. Du, W. Liu, G. Jiang und C. Zhu, *Surface and Interface Analysis* **45**, 682 (2013).
- [186] C. Wagner und A. Joshi, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **47**, 283 (1988).
- [187] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol und K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1992).
- [188] M. Bär, S. Nishiwaki, L. Weinhardt, S. Pookpanratana, O. Fuchs, M. Blum, W. Yang, J. Denlinger, W. Shafarman und C. Heske, *Applied Physics Letters* **93**, 244103 (2008).
- [189] D. A. R. Barkhouse, R. Haight, N. Sakai, H. Hiroi, H. Sugimoto und D. B. Mitzi, *Applied Physics Letters* **100**, 193904 (2012).
- [190] J. Kim, H. Hiroi, T. K. Todorov, O. Gunawan, M. Kuwahara, T. Gokmen, D. Nair, M. Hopstaken, B. Shin, Y. S. Lee, W. Wang, H. Sugimoto und D. B. Mitzi, *Advanced Materials* **26**, 7427 (2014).
- [191] T. Kirchartz, A. Helbig, B. E. Pieters und U. Rau, in *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells - Kapitel 2: Fundamental Electrical Characterization of Thin-Film Solar Cells*, hrsg. von D. Abou-Ras, T. Kirchartz und U. Rau (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).

-
- [192] G. Rey, A. Redinger, J. Sendler, T. P. Weiss, M. Thevenin, M. Guennou, B. El Adib und S. Siebentritt, *Applied Physics Letters* **105**, (2014).
- [193] J. J. S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson und C. Platzer-Björkman, *Applied Physics Letters* **104**, (2014).
- [194] B. W. Warren, *X-Ray Diffraction* (Dover Publications, Mineola, New York, USA, 1990).
- [195] J. J. Scragg, Dissertation, Universität Bath, 2010.
- [196] B. Shin, N. A. Bojarczuk und S. Guha, *Applied Physics Letters* **102**, (2013).

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Schematische Darstellung der Absorption eines Photons in einem Halbleiter (a)) und der Ausbildung einer Raumladungszone an einem pn-Übergang (b)). | 4 |
| 2.2 | Schematische Übersicht über verschiedene Halbleiter-Typen mit den zugehörigen Gruppennummern der beteiligten Elemente. | 5 |
| 2.3 | Häufigkeit der Vorkommen und zugehörige Preise für Elemente, die in zur Herstellung von Dünnschicht-Solarzellen benötigt werden. | 6 |
| 2.4 | Schematische Darstellung der Kristallstrukturen von Chalkopyrit, geordneter und ungeordneter Kesterit und Stannit. | 8 |
| 2.5 | Schematische Darstellung unerwünschter Nebenreaktionen, die während der Herstellung des CZTSSe-Absorbers auftreten können. | 9 |
| 2.6 | Externe Quanteneffizienz einer CZTSSe-Solarzelle und die in dieser Arbeit verwendete Schichtfolge zur Herstellung von Solarzellen. | 10 |
| 2.7 | Schematische Darstellung der einzelnen Prozessschritte bei der direkten Lösungsbeschichtung. | 13 |
| 3.1 | Stuktur und Isomerie von Dimethylsulfoxid. | 16 |
| 3.2 | Darstellung der sukzessiven Zugabe der Metallsalze zur Herstellung der Lösung in DMSO | 17 |
| 3.3 | Mechanismus der Oxidation von Thioharnstoff mit Folgereaktionen. | 17 |
| 3.4 | a) Filmziehgerät und ein davor liegendes, mit Molybdän beschichtetes Glassubstrat, das durch ein weiteres Glassubstrat fixiert wird. b) Schematische Darstellung des Beschichtungsvorgangs. | 19 |
| 3.5 | Rastermessung von verschiedenen Vorläuferschichten mittels Röntgenfluoreszenzanalyse. | 20 |
| 3.6 | Raman-Spektrum und Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme einer bei 300 °C geheizten Vorläuferschicht. | 21 |
| 3.7 | Vergleich der Temperaturprofile für typische Rekristallisationsprozesse in Rohrofen und Strahlungsofen. | 21 |
| 3.8 | Schematische Darstellung der Aufnahme eines Raman-Tiefenprofils. | 24 |
| 3.9 | Schematische Darstellung der konkurrierenden Prozesse Röntgenfluoreszenz und Emission eines Auger-Elektrons. | 26 |
| 3.10 | Schematische Darstellung der Aufnahme eines Tiefenprofils der chemischen Zusammensetzung mittels SNMS. | 29 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.11 | Strom-Spannungs-Kennlinie eines CZTSSe-Absorbers mit Verdeutlichung der Solarzellenparameter U_{OC} , J_{SC} , FF und MPP. | 30 |
| 4.1 | Zweidimensionales Phasendiagramm des Cu-Zn-Sn-S-Systems. | 34 |
| 4.2 | Position und Halbwertsbreite des 112-Reflexes von CZTSSe mit verschiedenen Schwefel-Anteilen. | 37 |
| 4.3 | Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Absorbern nach Rekristallisationen in Gegenwart von 500 mg Se und zusätzlich zwischen 25 mg und 200 mg SnS. | 38 |
| 4.4 | Messungen der externen Quanteneffizienz an Solarzellen mit verschiedenem Schwefel-Gehalt. | 39 |
| 4.5 | Aus der EQE abgeschätzte Bandlücken und mittels RFA bestimmtes $\frac{Sn}{Cu}$ -Verhältnis für Absorber mit verschiedenen Schwefel-Gehalten. | 39 |
| 4.6 | Temperaturprofile der vorzeitig abgebrochenen Hochtemperaturrekristallisationsprozesse mit Heizdauern zwischen 2 min und 20 min. | 41 |
| 4.7 | Mittels RFA gemessene Intensität für Selen und die Verhältnisse $\frac{Zn}{Cu}$ und $\frac{Sn}{Cu}$ für Heizprozesse zwischen 0 min (Vorläuferschicht) und 20 min. | 43 |
| 4.8 | An der Oberfläche gemessene Raman-Spektren von CZTSSe-Absorbern nach Heizdauern zwischen 0 min (Vorläuferschicht) und 20 min. | 43 |
| 4.9 | Röntgen-Diffraktogramme der Absorber nach Rekristallisationszeiten zwischen 0 min und 20 min und ihr berechneter Schwefel-Gehalt. | 44 |
| 4.10 | REM-Aufnahmen von CZTSSe-Absorbern nach Hochtemperaturrekristallisationszeiten zwischen 0 min und 20 min. | 46 |
| 4.11 | GDOES-Messungen von CZTSSe-Absorbern nach Hochtemperaturrekristallisationszeiten zwischen 0 min und 20 min. | 48 |
| 4.12 | Kontur-Darstellung der in-situ-XRD-Messungen während der Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von elementarem Selen. | 49 |
| 4.13 | Position des 112-Reflexes von CZTSSe (a)), des $10\bar{1}0$ -Reflexes von MoS_ySe_{2-y} (b)) und deren Halbwertsbreiten. | 50 |
| 5.1 | Anteil an absorbiertem Strahlung in Kesterit-Schichten für Absorber-Schichtdicken zwischen 0 und 4 μm nach dem Lambert-Beer-Gesetz. | 54 |
| 5.2 | Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen der Bruchkanten von Solarzellen mit Absorber-Schichtdicken zwischen 3700 nm und 250 nm. | 55 |
| 5.3 | SNMS-Tiefenprofile von Absorbern mit Schichtdicken von etwa 250 nm und 1150 nm. | 57 |
| 5.4 | Raman-Tiefenprofil eines CZTSSe-Absorbers mit einer Schichtdicke von 650 nm. | 58 |
| 5.5 | Raman-Verschiebung der A-Mode von CZTSSe und deren Halbwertsbreite in Abhängigkeit von der Sputterzeit für einen etwa 1150 nm dicken Absorber und einen etwa 650 nm dicken Absorber. | 60 |
| 5.6 | Kennlinien von Solarzellen mit Absorber-Schichtdicken zwischen 250 nm und 3700 nm unter Beleuchtung. | 61 |
| 5.7 | Darstellung der einzelnen Zellparameter η , U_{OC} , J_{SC} und FF von Solarzellen mit verschiedenen dicken Absorberschichten als Boxplot. | 62 |
| 5.8 | Messungen der externen Quanteneffizienz von Solarzellen mit verschiedenen Absorber-Schichtdicken. | 63 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.1 | Aufnahmen mit einem optischen 3D-Mikroskop von Proben, die einer Hochtemperaturrekristallisation von 20 min bei 540 °C unterzogen worden sind. Dabei wurde keine Chalkogen-Quelle (a)), SnSe ₂ (b)) und elementares Selen (c)) verwendet. . . . | 67 |
| 6.2 | Auftragung des $\frac{Se}{Sn}$ -Verhältnisses der Rückstände des SnSe ₂ -Pulvers nach verschiedenen langen Hochtemperaturrekristallisationsprozessen. | 67 |
| 6.3 | Raman-Spektren und Position und Halbwertsbreite der A-Mode von CZTSe für Absorber nach Heizdauern zwischen 20 min und 5 h. | 69 |
| 6.4 | REM-Aufnahmen der Bruchkanten von CZTSSe-Absorbern, die einer Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von SnSe ₂ für Zeiten zwischen 20 min und 5 h unterzogen wurden. | 70 |
| 6.5 | GDOES-Tiefenprofile von CZTSSe-Absorbern, die durch Rekristallisationsprozesse zwischen 20 min und 5 h in Gegenwart von SnSe ₂ hergestellt wurden. | 71 |
| 6.6 | Kontur-Darstellung der in-situ-XRD-Messungen während der Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von SnSe ₂ | 73 |
| 6.7 | Position des 112-Reflexes von CZTSSe (a)), des 10 $\bar{1}$ 0-Reflexes von MoS _y Se _{2-y} (b)) und deren Halbwertsbreiten. | 73 |
| 6.8 | Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien von Absorbern, die in Gegenwart von SnSe ₂ oder elementarem Selen bei 540 °C für 20 min geheizt wurden. | 75 |
| 6.9 | Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen unter Beleuchtung, deren Absorber durch Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von SnSe ₂ hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Heizdauer. | 76 |
| 6.10 | Boxplots der einzelnen Zellparameter für Solarzellen, die durch Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von SnSe ₂ hergestellt wurden, in Abhängigkeit von der Heizdauer. | 77 |
| 6.11 | EBIC-Messungen von Solarzellen, die einer Hochtemperaturrekristallisation in Gegenwart von (a) elementarem Selen für 20 min und (b) SnSe ₂ für 2 h unterzogen worden sind. | 78 |
| 7.1 | Schematische Darstellung der Schichtfolge zur Untersuchung der CZTSSe-Mo-Grenzfläche (a)) und Röntgen-Diffraktogramme eines mit Molybdän beschichteten CZTSSe-Absorbers vor und nach dem Heizen (b)). | 82 |
| 7.2 | EDX-Rastermessung eines CZTSSe-Absorbers mit zusätzlicher Mo-Schicht für die Elemente Mo (a), Se (b), Sn (c), Cu (d) und Zn (e). | 83 |
| 7.3 | Schematische Darstellung der verschiedenen Schichtfolgen, die in diesem Kapitel als Rückkontakt verwendet wurden. | 85 |
| 7.4 | SNMS-Tiefenprofile und REM-Aufnahmen von CZTSSe-Absorbern mit verschiedenen Rückkontakten. | 87 |
| 7.5 | Raman-Tiefenprofile eines CZTSSe-Absorbers mit einem Mo-Rückkontakt und einer zusätzlichen TiN-Barriere. | 89 |
| 7.6 | Strom-Spannungs-Kennlinien von CZTSSe-Solarzellen mit verschiedenen Rückkontakten. | 91 |
| 7.7 | Darstellung der Zellparameter η , U_{OC} , J_{SC} , FF und R_S für verschiedene Rückkontakt-Konfigurationen als Boxplot. | 91 |

| | | |
|------|--|-----|
| 7.8 | Messungen der externen Quanteneffizienz von Solarzellen mit CZTSSe-Absorber und verschiedenen Rückkontakten. | 92 |
| 7.9 | Schematische Darstellung der Banddiagramme von Absorber mit Puffer, Fenster und Frontkontakt für CZTS und CZTSe. | 94 |
| 7.10 | Temperaturabhängige Messung der Strom-Spannungs-Kennlinien im Bereich von 16 °C bis 66 °C und Extrapolation der Leerlaufspannung zum absoluten Nullpunkt. | 95 |
| 7.11 | XPS-Messungen für den reinen Absorber mit CdS-Depositionszeiten zwischen 0 s und 4 min. | 96 |
| 7.12 | Darstellung des Auger-Parameters α , der Bindungsenergie des Cd $3d_{3/2}$ -Orbitals und der kinetischen Energie der Cd M_{4NN} Auger-Elektronen in Abhängigkeit von der Abscheidungszeit der CdS-Schicht. | 97 |
| 7.13 | Energetische Lage von Valenz- und Leitungsband des reinen CZTSSe-Absorbers und der darauf abgeschiedenen CdS-Pufferschicht relativ zur Fermi-Energie. | 97 |
| 8.1 | Schematische Darstellung der Vorgänge während der Hochtemperaturrekristallisation einer Vorläuferschicht in Gegenwart von Selen. | 99 |
| 8.2 | Schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Variationen bei der Herstellung der CZTSSe-Absorber und deren Auswirkungen auf die resultierenden Solarzellen. | 101 |
| 8.3 | Strom-Spannungs-Kennlinien von Solarzellen mit Wirkungsgraden zwischen 4,0 und 9,2 % unter Beleuchtung. | 102 |
| 8.4 | Messungen der externen Quanteneffizienz einer Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 9,2 % (a)) und 4,8 % (b)) unter verschiedenen Hintergrundbeleuchtungen. | 103 |
| 8.5 | Schematische Darstellung verschiedener Heizprozesse zur Veränderung des Ordnungsparameters S und die Auswirkungen dieser Prozesse auf Bandlücke und Leerlaufspannung der Solarzellen. | 106 |
| 8.6 | Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Kesterit-Solarzellen, die mit verschiedenen Rückkontakten, Chalkogenquellen und Heizdauern hergestellt wurden. | 109 |
| 8.7 | Schematische Darstellung der vier sukzessiven Schritte, die zur Bildung von $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ führen: (i) Adsorption an der Oberfläche, (ii) Diffusion durch den Absorber, (iii) Diffusion durch $\text{MoS}_y\text{Se}_{2-y}$ und (iv) Reaktion mit Mo. | 110 |
| A.1 | Raman-Tiefenprofil eines CZTSSe-Absorbers mit einer Schichtdicke von 650 nm, gemessen mit einer anregenden Laserwellenlänge von 458 nm. | 117 |
| A.2 | Raman-Tiefenprofil eines CZTSSe-Absorbers mit einer Schichtdicke von 1150 nm, gemessen mit einer anregenden Laserwellenlänge von 458 nm. | 118 |
| A.3 | Raman-Tiefenprofil eines CZTSSe-Absorbers mit einer Schichtdicke von 1150 nm, gemessen mit einer anregenden Laserwellenlänge von 532 nm. | 119 |
| B.1 | Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Proben mit Wirkungsgraden zwischen 9,2 % und 4,8 %. | 122 |
| B.2 | Mittels GDOES gemessene Tiefenprofile von Proben mit Wirkungsgraden zwischen 9,2 % und 4,8 %. | 122 |
| B.3 | Röntgen-Diffraktogramme von Proben mit Wirkungsgraden zwischen 4,8 % und 9,2 %. | 123 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 2.1 | Zusammenstellung der höchsten erzielten Labor-Wirkungsgrade für Solarzellen mit verschiedenen Absorbermaterialien unter Standard-Bedingungen. | 6 |
| 2.2 | Unterschied der berechneten Bindungsenergie zwischen Stannit und Kesterit in $\frac{\text{meV}}{\text{Atom}}$ aus verschiedenen Quellen. | 8 |
| 3.1 | Zusammenstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Angabe von Reinheit und Bezugsquelle. | 16 |
| 4.1 | Zellparameter und deren Standardabweichungen für Solarzellen mit stöchiometrischem und Cu-armem und Zn-reichem CZTSSe-Absorber. | 34 |
| 4.2 | Mögliche Sekundärphasen, die bei der Herstellung von CZTSSe-Absorbern auftreten können und ihre jeweiligen Bandlücken. | 35 |
| 4.3 | Mittelwerte und Standardabweichungen der Zellparameter von Solarzellen aus Absorbern mit verschiedenen $\frac{\text{S}}{\text{S}+\text{Se}}$ -Verhältnissen. | 40 |
| 4.4 | Mittelwerte und Standardabweichungen der Zellparameter von Solarzellen mit CZTSSe-Absorber nach Hochtemperaturrekristallisationszeiten zwischen 2 min und 20 min. | 42 |
| 8.1 | Zusammenstellung der Zellparameter inklusive Bandlücke und U_{OC} -Defizit für ausgewählte Dünnschicht-Solarzellen. | 104 |
| 8.2 | Berechnete Werte für die Bandlücken von Kesterit und Stannit. Tabelle nach [195]. | 107 |

Danksagung

An erster Stelle sei hier meinem Doktorvater Prof. Dr. Claus Feldmann gedankt, der mir die Möglichkeit gab, unter seiner Betreuung zu promovieren und auch mit anregenden Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Herrn Prof. Dr. Michael Powalla danke ich herzlich für die Übernahme der Korreferenz und die gründliche Durchsicht der Arbeit, aus welcher sich eine Vielzahl an Ideen zur Verbesserung ergab.

Der größte Dank gebührt Dr. Erik Ahlswede, der mir als direkter Betreuer stets mit einem offenen Ohr, guten Ideen und Rat und Tat zur Seite stand. Schon zu Beginn brachte er mir als Chemiker ohne Vorwissen im Bereich der Photovoltaik großes Vertrauen entgegen, das gestellte Thema erfolgreich bearbeiten zu können. Er gab mir gestalterischen Freiraum, um auch Varianten mit mäßigen Erfolgsaussichten auszuprobieren, und verbrachte zum Schluss einige Abende und Wochenenden mit der Korrektur dieser Arbeit. Erik, vielen Dank für die sowohl fachlich als auch menschlich hervorragende Betreuung!

Des weiteren danke ich Daniela Müller, Christine Böhmerle, Andreas Nowitzki und Frank Nauerz für tatkräftige Hilfe bei der Herstellung von Solarzellen. Ohne die hohe Qualität und sehr gute Reproduzierbarkeit bei der Abscheidung von Mo, CdS, TiN und ZnO wären die im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Untersuchungen nicht möglich gewesen.

Stefanie Spiering, Tania Wohnhaas, Daniela Müller, Momchil Dimitrov, Anke Lämmle, Dr. Axel Eicke und Dr. Theresa Magorian Friedlmeier gebührt ebenfalls großer Dank für die Charakterisierung der Proben mittels XRD, REM, EQE, SNMS und EBIC. Sie ließen mich nie lange warten und trugen auch mit aufschlussreichen Gesprächen zu meinem Verständnis der Messergebnisse bei.

Ein großer Dank geht an Dr. Andreas Bauer für die Durchsicht der Arbeit, kompetenten Rat insbesondere in Fragen der Formatierung und großen Einsatz für den pünktlichen (!) Beginn der Mittagspause.

Für die Beantwortung von Fragen zur Kristallographie und die Durchsicht diesbezüglicher Passagen danke ich Dr. Wolfram Witte.

Manuel Löw und Tobias Abzieher gilt ein herzlicher Dank für die Beiträge, die sie während ihrer jeweils 12 Monate dauernden Masterarbeiten zu dieser Arbeit geleistet haben, letzterer auch als gründlicher Lektor.

Ein großes Dankeschön richte ich auch an externe Partner, die durch zusätzliche Analytik, die am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg nicht zur Verfügung stand, und hilfreiche Gespräche zu deren Interpretation zu einem besserem Verständnis

des Schichtwachstums beigetragen haben. Dies sind im einzelnen:

- Prof. Dr. Alejandro Perez-Rodriguez, Xavier Fontane, Dr. Victor Izquierdo Roca und Mirjana Dimitrievska vom IREC in Barcelona, Spanien. Sie waren bei der Einordnung der in Kapitel 5 gezeigten und von Xavier Fontane durchgeführten Raman-Messungen mit verschiedenen Anregungs-Wellenlängen eine große Hilfe.
- Jan-Hendrik Alsmeier und Prof. Dr. Markus Bär vom HZB. Sie haben die in Abschnitt 7.2 diskutierten Messungen mittels XPS, AES, UPS und IPES durchgeführt und ausgewertet.
- Christoph Krämer, Christian Huber, Christian Zimmermann und Privatdozent Dr. Michael Hetterich vom KIT. Sie führten die in Abschnitt 8.2 diskutierten nachträglichen thermischen Behandlungen der Solarzellen und die Messungen der Bandlücke mittels ER durch.
- Andreas Kopp, Dr. Timo Bernthaler (Hochschule Aachen), Lorenz Eisenmann, Dr. Dieter Schmid (*DSeTec*) und Dr. Huijuan Zhou (KIT). Sie führten die in den Kapiteln 4 und 6 gezeigten in-situ-XRD-Messungen durch. Insbesondere die kostenlose Bereitstellung des Equipments und Koordination der Kooperation durch Dr. Dieter Schmid ist nicht selbstverständlich und hat besonderen Dank verdient.

Der Karlsruhe School of Optics & Photonics danke ich für das mir gewährte Stipendium.

Für die schöne gemeinsame Zeit, die immer mehr war als nur Arbeit, danke ich allen Kollegen des ZSW Stuttgart.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich während des kompletten Studiums sowohl finanziell als auch mit Rat und Tat unterstützt haben, und meiner Freundin Maren für die Korrektur der Arbeit, ihr Verständnis bei allen auftretenden Problemen und insbesondere ihre Engelsgeduld in den Wochen vor der Abgabe.