CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

Phasenbildung und Phasenübergänge in $Cu_2ZnSnSe_4$ - Dünnschichten für die Anwendung in Solarzellen

Tiefenaufgelöste und temperaturabhängige Analyse mittels optischer Spektroskopie

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von Frau

Christiane Stroth

geboren am 17.08.1984 in Ibbenbüren

Erstgutachter: Prof. Dr. Jürgen Parisi
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Manuela Schiek
Tag der Disputation: 13.12.2016

Für meine Familie
und meinen Freund Sebo

Kurzzusammenfassung

Der Verbindungshalbleiter Kesterit ($Cu_2ZnSn(S,Se)_4$) stellt ein vielversprechendes Absorbermaterial für Dünnschicht-Solarzellen dar. Trotz eines hohen Absorptionskoeffizienten und einer Bandlücke in einem passenden Bereich für *Single-Junction*-Solarzellen, bleiben die bisher erreichten Wirkungsgrade jedoch hinter den Erwartungen zurück. Als Gründe dafür werden unter anderem Sekundärphasen und polymorphe Kristallstrukturen des Kesterits mit unterschiedlicher Ordnung im Kristallgitter angesehen, die sich jeweils beim Herstellungsprozess bilden können. Um höhere Effizienzen zu erzielen, ist somit ein erweitertes Verständnis der Bildungsmechanismen von Kesterit und Sekundärphasen sowie des Phasenübergangs zwischen ungeordnetem und geordnetem Kesterit notwendig. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher sowohl mit der Phasenbildung in Cu-Zn-Sn-Se Dünnschichten als auch mit dem Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang in $Cu_2ZnSnSe_4$. Sie leistet anhand der Ergebnisse aus tiefenaufgelöster und temperaturabhängiger Analyse einen Beitrag zur Optimierung der Herstellungsprozesse und der Eigenschaften von $Cu_2ZnSnSe_4$-Absorberschichten zur Verwendung in Solarzellen.

Für die Untersuchung der Mechanismen der Phasenbildung wird die Methode der Raman-Tiefenprofilierung an Kleinwinkel-Querschnitten vorgestellt. Die tiefenabhängigen Analysen wurden für eine Reihe von Cu-Zn-Sn-Se-haltigen Dünnschichten durchgeführt, die ausgehend von verschiedenen metallischen Vorläuferschichtstapeln durch Selenisierung bei unterschiedlicher Temperatur hergestellt wurden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Reihenfolge der Metalle in den Vorläuferschichtstapeln die tiefen- und zeitabhängige Phasenbildung beeinflusst und dass insbesondere die Bildung binärer Sekundärphasen wie ZnSe oder Cu_xSe_y an der Oberfläche unterschiedliche Effekte auf die Phasenentwicklung in tiefer liegenden Schichten hat. Die insgesamt homogenste Phasenkomposition weisen Proben auf, die aus einem Vorläuferschichtstapel hergestellt wurden, in dem Zink die oberste Metallschicht darstellt. Darüber hinaus wird für den Einsatz von ZnO als alternativem Substratmaterial die mögliche Ausbildung von ZnSe- und SnO_2-Grenzflächenschichten sowie die Zersetzung des Kesterits nahe des Substrats gezeigt, was für die Herstellung von Kesterit-Dünnschichten für Superstrat-Solarzellen relevant ist.

Zur Untersuchung des Phasenübergangs zwischen ungeordnetem und geordnetem $Cu_2ZnSnSe_4$, das jeweils unterschiedliche Bandlücken aufweist, wird ein experimenteller Aufbau zur in-situ Transmissionsspektroskopie vorgestellt. Diese Methode erlaubt es, anhand der Verschiebung der Absorptionskante den Unordnungs-Ordnungs-Übergang während laufender Temperaturbehandlungen zu verfolgen. Anhand der in-situ Analyse konnte sowohl die kritische Temperatur $T_c = (210 \pm 5)\,°C$, oberhalb derer das Kesterit vollständig ungeordnet vorliegt, als auch eine "Pseudo-Endtemperatur" von etwa 140 °C, bei der der Ordnungsvorgang aufgrund stark reduzierter Kinetik bei den verwendeten Abkühlraten (minimal 0,5 °C/min) zum Erliegen kommt, bestimmt werden. Vergleichende Raman-Analysen zeigen zudem, dass auch die Raman-Spektroskopie eine geeignete Methode darstellt, um den Ordnungsgrad einer rein selenhaltigen Kesteritschicht zu bestimmen. Diese erhaltenen Ergebnisse sind insgesamt für eine Optimierung des Abkühlprozesses während der Herstellung sowie für eine schnelle und nicht-destruktive Bestimmung des Ordnungsgrades von $Cu_2ZnSnSe_4$-Schichten von Bedeutung.

Abstract

The compound semiconductor kesterite ($Cu_2ZnSn(S,Se)_4$) is a promising earth abundant absorber material for thin film solar cells. However, despite its high absorption coefficient and suitable band gap for single junction solar cells, the reached power conversion efficiencies do not fulfill the expectations. Possible literature-discussed reasons for these low achieved efficiencies are secondary phases and polymorphs of the kesterite crystal structure with different degree of order in the crystal lattice, which can be formed during the fabrication process. To reach higher efficiencies, a deeper understanding of the formation of kesterite and secondary phases as well as of the phase transition between disordered and ordered kesterite is required. Therefore this work concentrates on the phase formation in Cu-Zn-Sn-Se thin films and the disorder-order transition in $Cu_2ZnSnSe_4$. The results of depth-resolved and temperature dependent analysis contribute to an optimization of fabrication processes and properties of $Cu_2ZnSnSe_4$ absorber layers for the application in solar cells.

For the investigation of the mechanisms of phase formation the method of Raman depth-profiling in shallow angle cross sections (SACS) is presented. The depth-resolved analysis was performed at a series of Cu-Zn-Sn-Se-containing thin films, which were fabricated by selenization of different types of metallic precursors at varied temperatures. The results of this work demonstrate, that the stacking order of the metal layers in the precursors influence the depth and time dependent phase formation. Especially the formation of binary selenides like ZnSe or Cu_xSe_y at the surface has different effects on the phase development in deeper layers of these thin films. The overall most homogeneous phase composition is shown by samples, which are fabricated by selenization of precursors with Zn as top layer. Furthermore, for the use of ZnO as alternative substrate material, the possible formation of ZnSe and SnO_2 interfacial layers as well as a decomposition of the kesterite phase close to the substrate was shown. This is of importance for the fabrication of kesterite thin films for superstrate solar cells.

For the investigation of the phase transition between disordered and ordered $Cu_2ZnSnSe_4$, which each exhibits a different band gap, an experimental set-up for *in-situ* transmission spectroscopy is presented. This method allows for monitoring of the disorder-order transition during ongoing temperature treatments due to the shift of the absorption edge. By this *in-situ* analysis the critical temperature, above which the kesterite is completely disordered, was determined at $T_c = (210 \pm 5)\,°C$. Furthermore a "pseudo end temperature" of approximately 140 °C was found, below which the phase transition does not proceed because of significantly reduced ordering kinetics for the used cooling rates (minimum 0.5 °C/min). Comparative Raman analysis shows, that also Raman spectroscopy is a suitable method to determine the degree of order for a pure Se-containing kesterite thin film. The received results are overall of relevance for an optimization of the cooling procedure during fabrication as well as for a fast and non-destructive determination of the degree of order of $Cu_2ZnSnSe_4$ thin films.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen zum Materialsystem Kesterit **4**
2.1 $Cu_2ZnSnSe_4$ und Sekundärphasen 4
2.2 Ordnung und Unordnung in $Cu_2ZnSnSe_4$ 9

3 Phasenbildung in Cu-Zn-Sn-Se Dünnschichten **13**
3.1 Probenherstellung und Charakterisierung 13
3.1.1 Vorläuferschichten 14
3.1.2 Entwicklung des Selenisierungsprozesses 18
3.1.3 Präparation von Kleinwinkel-Querschnitten 23
3.1.4 Raman- und EDX-Tiefenprofilierung 25
3.2 Temperatur- und tiefenabhängige Analyse der Phasenbildung 29
3.2.1 Phasenbildung ausgehend von Zn/Sn/Cu-Vorläuferschichten . 29
3.2.2 Einfluss des Vorläuferschichtstapels auf die Phasenbildung . . 39
3.2.2.1 Cu/Sn/Zn-Vorläuferschichten 39
3.2.2.2 Multilagen-Vorläuferschichten 43
3.2.2.3 Vergleich der Vorläuferschichtstapel 47
3.2.3 Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Phasenbildung 52
3.2.4 Einfluss des Substrats auf die Phasenbildung 56

4 Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang in $Cu_2ZnSnSe_4$ **63**
4.1 In-situ Analyse des Phasenübergangs mittels Transmissionsspektroskopie 63
4.1.1 $Cu_2ZnSnSe_4$ Probenmaterial 64
4.1.2 Entwicklung des experimentellen Aufbaus 64
4.1.3 Auswertung der temperaturabhängigen Transmissionsspektren 67
4.1.4 Ergebnisse der in-situ Transmissionsspektroskopie 69
4.2 Raman-Quotient als sekundärer Ordnungsparameter 76
4.3 Einfluss des Ordnungsgrades auf Photolumineszenzspektren 80

5 Zusammenfassung und Ausblick **82**

Literaturverzeichnis **87**

1 Einleitung

Im Bereich der Dünnschicht-Photovoltaik stellen Solarzellen auf der Basis des Chalkopyrits $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ derzeit die führende Technologie dar. Nach Optimierung der Einzelschichten sowie Grenzflächen konnten mit $Cu(In,Ga)Se_2$-basierten Solarzellen Weltrekord-Effizienzen von 22,3 % erreicht werden [ZSW, 2016]. Module basierend auf diesem Halbleiter liefern Effizienzen von 17,9 % [AVANCIS, 2016]. Nachteilig bei der Verwendung von $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ als Absorbermaterial ist allerdings das begrenzte Vorkommen von Indium (In) als Rohstoff und die gleichzeitig hohe Nachfrage nach diesem Element in anderen Industriezweigen, vor allem in der Display-Technologie [Candelise u. a., 2011].
Das Kesterit $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$, das seit etwa 20 Jahren Gegenstand der Forschung im Bereich der Dünnschicht-Photovoltaik ist [Katagiri u. a., 1997], besitzt grundsätzlich ähnliche Eigenschaften wie das oben genannte Chalkopyrit. Jedoch enthält Kesterit anstelle der Schwermetalle Indium und Gallium (Ga) die häufig vorkommenden, nicht toxischen Rohstoffe Zink (Zn) sowie Zinn (Sn) und ist damit ein attraktives alternatives Absorbermaterial zu $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$. So weist das Kesterit einen Absorptionskoeffizienten auf, der in derselben Größenordnung wie der von Chalkopyrit liegt und somit deutlich höher ist als der von indirekten Halbleitern wie bspw. Silizium [Gütay u. a., 2012; Gütay, 2009; Dash u. Newman, 1955]. Weiterhin liegt die Bandlücke von reinem $Cu_2ZnSnSe_4$ bei 1,0 eV, die von reinem Cu_2ZnSnS_4 bei 1,5 eV [Siebentritt u. Schorr, 2012]. Durch gegenseitige Substitution von Schwefel (S) bzw. Selen (Se) ist die Bandlücke prinzipiell in diesem Energiebereich einstellbar. Sie liegt damit in einem optimalen Bereich für sogenannte *Single-Junction*-Solarzellen, die nur eine Bandlücke aufweisen [Shockley u. Queisser, 1961].
Die mit Kesterit-Solarzellen erreichten Effizienzen können allerdings noch nicht mit denen von Chalkopyrit-Solarzellen konkurrieren. Die beste bisher erreichte (zertifizierte) Effizienz für Kesterit-Dünnschichtsolarzellen wurde im Jahr 2014 mit einem Absorber aus $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ erzielt und liegt bei 12,6 % [Wang u. a., 2014]. Seitdem stagniert die Steigerung der Effizienzen für Kesterit-basierte Solarzellen. Als Gründe für die niedrigen bisher erzielten Wirkungsgrade werden in der Literatur unter anderem Sekundärphasen sowie polymorphe Kristallstrukturen diskutiert [Siebentritt, 2013; Rey u. a., 2016].

Sekundärphasen sind hierbei binäre oder ternäre Selenide wie Zn(S,Se), $Cu_x(S,Se)_y$, $Sn(S,Se)_x$ sowie $Cu_2Sn(S,Se)_3$, die sich während der Herstellungsprozesse von $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$-Dünnschichten bilden können. Sie entstehen bei unterschiedlichen

Temperaturen während der Bildungsreaktion von $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$, aufgrund von nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung der Schichten oder durch die Zersetzung von $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ bei einer hohen Prozesstemperatur (oberhalb von etwa 400 °C) und können nach Abschluss der Prozessierung in den Absorberschichten verbleiben [Yoo u. a., 2013; Fairbrother u. a., 2014a; Scragg u. a., 2012b; Redinger u. a., 2011a; Fairbrother u. a., 2014b]. Aufgrund ihrer Eigenschaften wie einer geringen Bandlücke, hoher Leitfähigkeit bzw. eines hohen Widerstands können sie negative Auswirkungen auf die offene Klemmspannung V_{oc}, den Parallel- bzw. den Serienwiderstand von Solarzellen und damit auf die Effizienz haben [Siebentritt, 2013]. Daher ist es von Interesse, diese Sekundärphasen in Kesterit-Solarzellen zu vermeiden. Um dies zu ermöglichen, ist zunächst ein tieferes Verständnis der Phasenbildung in Kesterit-Dünnschichten notwendig. Dazu wurden in der Vergangenheit Untersuchungen mittels in-situ Röntgendiffraktometrie oder mittels herkömmlicher Röntgendiffraktometrie sowie Raman-Spektroskopie an Proben, die bei unterschiedlicher Temperatur hergestellt wurden, durchgeführt [Schurr u. a., 2009; Yoo, 2016; Fella u. a., 2013; Scragg, 2011]. Mit diesen Methoden lassen sich aber lediglich Phaseninformationen der gesamten Schichten oder der oberflächennahen Bereiche der Schichten erzielen. Um weitere Erkenntnisse über die Mechanismen der Phasenbildung bei der Kesterit-Herstellung zu erlangen, sind zusätzlich tiefenaufgelöste Analysen der Phasenkomposition der Dünnschichten relevant.
Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher Raman-Tiefenprofil-Analysen durchgeführt, die durch eine spezielle Präparation von Kleinwinkel-Querschnitten ermöglicht wurden und eine Tiefenauflösung von prinzipiell etwa 50 nm erlauben. Mit Hilfe dieser Raman-Tiefenprofilierung konnte die tiefenabhängige Phasenzusammensetzung von Cu-Zn-Sn-Se-Proben analysiert werden, die bei verschiedener Temperatur zwischen 250 °C und 560 °C hergestellt wurden. Dadurch konnten wichtige Erkenntnisse zu den Mechanismen der Kesterit-Phasenbildung sowie zu Faktoren, die die Phasenentwicklung während der Schicht-Herstellung beeinflussen, gewonnen werden. Ergänzt wurden die Raman-Analysen durch die Anwendung von Röntgendiffraktometrie sowie energie-dispersiver Röntgenspektroskopie für ausgewählte Proben.

Als weitere mögliche Ursache für die hinter den Erwartungen zurück bleibenden Effizienzen, insbesondere für das Defizit der offenen Klemmspannung V_{oc} von Kesterit-Solarzellen, wird aktuell die Co-Existenz von geordnetem und ungeordnetem Kesterit diskutiert [Bourdais u. a., 2016; Rey u. a., 2016; Scragg u. a., 2016; Krämmer u. a., 2015]. Dabei handelt es sich um zwei polymorphe Kristallstrukturen des Kesterits, die sich durch die Anordnung der Kupfer- und Zink-Atome auf ihren Gitterplätzen unterscheiden. Die Ordnung bzw. Unordnung auf diesen Gitterplätzen führt letztlich zu unterschiedlichen Bandlücken, wobei die Bandlücke des ungeordneten Kesterits kleiner als die des geordneten Kesterits ist. Da die Co-Existenz dieser beiden Phasen in einer Kesterit-Dünnschicht laterale Fluktuationen der Bandlücke bewirkt, die Einfluss auf die V_{oc} haben können, ist es von Interesse, Proben mit möglichst hohem Ordnungsgrad herzustellen. In verschiedenen Studien wurde dazu

bisher gezeigt, dass Temperschritte den Ordnungszustand einer Probe beeinflussen [Scragg u. a., 2014; Rey u. a., 2014; Schorr, 2011]. Um den Ordnungsgrad während der Herstellungsprozesse jedoch gezielt zu kontrollieren, ist ein tieferes Verständnis der Kinetik des Ordnungsprozesses, also des Phasenübergangs von ungeordnetem zu geordnetem Kesterit, notwendig.
Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher ein experimenteller Aufbau entwickelt, mittels dessen der Phasenübergang in-situ, d. h. während laufender Temperaturbehandlungen, beobachtet werden kann. Dazu wurde die optische Transmissionsspektroskopie genutzt, die Veränderungen der Bandlücke als eine Verschiebung der Absorptionskante anzeigt. Dadurch konnten Erkenntnisse gewonnen werden, die für die Optimierung der Abkühlprozeduren während der Herstellung von Kesterit-Dünnschichten von hoher Relevanz sind. Zusätzlich wurden die Raman- sowie die Photolumineszenzspektroskopie angewendet, um die Effekte des Ordnungszustands einer Kesteritschicht auf die jeweiligen Spektren zu analysieren.

Insgesamt ist das Ziel dieser Arbeit, erweiterte Kenntnisse über die Mechanismen der Sekundärphasenbildung sowie die Kinetik des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs in Kesterit-Dünnschichten zu erlangen. In Kapitel 2 werden dazu zunächst Grundlagen zum Materialsystem Kesterit erläutert sowie ein kurzer Überblick über wichtige Publikationen bzgl. Phasenbildung und Phasenübergängen in $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ gegeben. Daran anschließend werden die Schwerpunkte der Arbeit dargestellt: Die experimentelle Entwicklung, Anwendung sowie die Diskussion der Ergebnisse der Raman-Tiefenprofilierung anhand von Kleinwinkel-Querschnitten (in Kapitel 3) sowie der in-situ Transmissionsspektroskopie (in Kapitel 4). Die erzielten Ergebnisse werden in Kapitel 5 zusammengefasst und sollen letztendlich zu einer Optimierung der Herstellungsprozesse von Kesterit-Absorberschichten für die Anwendung in Dünnschicht-Solarzellen beitragen.

2 Grundlagen zum Materialsystem Kesterit

Das Halbleitermaterial Kesterit besteht aus den Konstitutenten Kupfer (Cu), Zink (Zn), Zinn (Sn) sowie den Chalkogenen Selen (Se) oder Schwefel (S) und hat die Summenformel $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$. Im Folgenden wird es kurz als CZTSSe[1] bezeichnet, bzw. als CZTS im Fall des rein schwefelhaltigen oder als CZTSe für das rein selenhaltige Kesterit. Bei der Herstellung dieses quaternären Materials kann es zur Ausbildung von sogenannten Sekundärphasen oder polymorphenen Kristallstrukturen kommen, die jeweils negative Auswirkungen auf die mögliche Effizienz von Kesterit-Solarzellen haben können. In diesem Kapitel sollen Grundlagen zu Kesterit, Sekundärphasen, polymorphen Kristallstrukturen sowie zum Nachweis der verschiedenen Phasen dargestellt und ein kurzer Überblick über wichtige Literatur auf diesem Forschungsgebiet gegeben werden. Da in dieser Arbeit mit Proben des rein selenhaltigen Kesterits gearbeitet wurde, wird im Folgenden vor allem auf CZTSe und die selenhaltigen Sekundärphasen eingegangen.

2.1 $Cu_2ZnSnSe_4$ und Sekundärphasen

Die Betrachtung eines sogenannten pseudo-ternären Phasendiagramms gibt Aufschluss darüber, welche Phasen in Cu-Zn-Sn-Se-haltigen Proben mit bestimmter chemischer Komposition bei einer spezifischen Temperatur vorliegen können. Abbildung 2.1 zeigt ein solches Phasendiagramm, das auf den drei Phasen Cu_2Se, ZnSe sowie $SnSe_2$ basiert und von Dudchak et al. vorgeschlagen wurde [Dudchak u. Piskach, 2003]. Thermisches Gleichgewicht und ausreichender Se-Partialdruck sind hier als Annahmen vorausgesetzt. Es ist zu erkennen, dass das Gebiet, in dem CZTSe einphasig vorkommt, vergleichsweise klein ist. Weicht die Zusammensetzung einer Probe von der stöchiometrischen Komposition von CZTSe ab, dann bilden sich im thermischen Gleichgewicht zusätzlich Sekundärphasen entsprechend der jeweiligen chemischen Zusammensetzung.
Während der meisten Herstellungsprozesse für Dünnschichten befinden sich die Proben allerdings nicht im thermischen Gleichgewicht, was zu einer Abweichung von der Gleichgewichts-Phasenzusammensetzung führen kann, und somit zur Bildung

[1] Die Abkürzung CZTSSe ergibt sich aus der englischen Bezeichnung der Elemente: C steht für *Copper*, Z für *Zinc*, T für *Tin*, S für *Sulfur* sowie Se für *Selenium*.

zusätzlicher Sekundärphasen bzw. Anteile von Sekundärphasen in den Proben. Die häufigsten Sekundärphasen sind dabei ZnSe, SnSe, $SnSe_2$, $Cu_{2-x}Se$ sowie Cu_2SnSe_3 [Siebentritt, 2013].

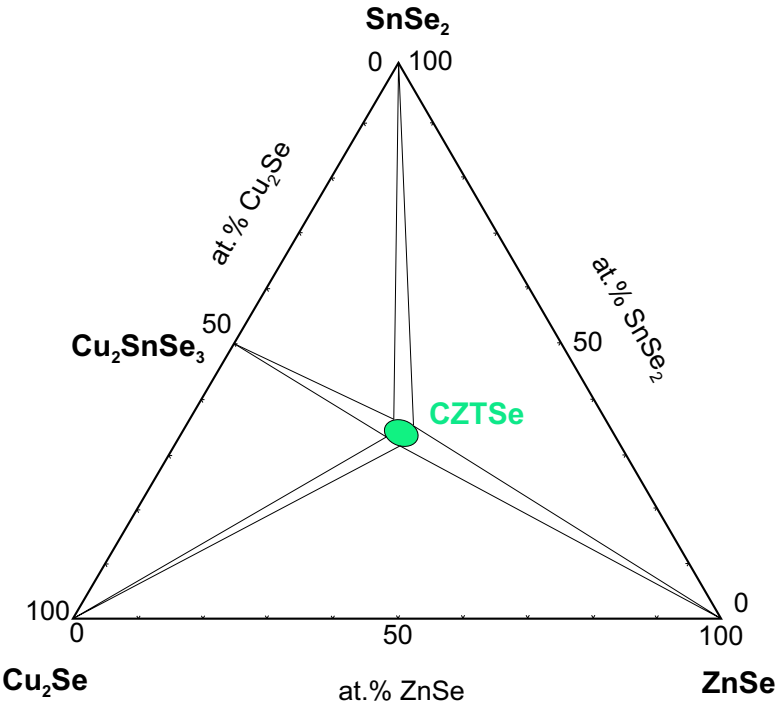

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des pseudo-ternären Phasendiagramms für CZTSe bei 397 °C (nach Dudchak u. Piskach [2003]).

Die Fabrikation von CZTSe-Dünnschichten erfolgt häufig über Zwei-Stufen-Prozesse, bei denen in einem ersten Schritt eine sogenannte Vorläuferschicht oder auch ein Vorläuferschichtstapel hergestellt wird, der in einem zweiten Schritt in einer Chalkogen-Atmosphäre bei hoher Prozesstemperatur um 500-550 °C zu Kesterit rekristallisiert wird. Die Vorläufer können dabei sowohl in Vakuumprozessen durch Sputtern oder Verdampfen als auch durch nasschemische oder elektrochemische Verfahren prozessiert werden. Sie können entweder rein metallisch sein oder bereits Chalkogen (bspw. in Form von binären Verbindungen) enthalten. Weiterhin können sie als elementare Schichtstapel aufgebaut oder durchmischt sein [Volobujeva u. a., 2009; Lechner u. a., 2013; Schnabel u. a., 2015; Mousel u. a., 2014; Li u. a., 2016]. Neben den Zwei-Stufen-Prozessen gibt es außerdem Verfahren, in denen Kesterit mittels Co-Evaporation hergestellt wird, wobei die Verdampfungsrate der Elemente sowie eventueller Chalkogenide und die Substrattemperatur im Laufe der Prozesse gezielt variiert werden [Repins u. a., 2012; Redinger u. a., 2015].

Bei hohen Temperaturen, wie sie in Herstellungsprozessen verwendet werden, hat Kesterit jedoch die Tendenz, sich in Sekundärphasen zu zersetzen. Diesbezüglich wurde der Verlust von gasförmigem Chalkogen sowie Zinn-Chalkogenid bei Temperaturen > 400 °C aus Kesterit-Schichten beobachtet [Redinger u. a., 2011a; Weber u. a.,

2010] . Dies geht einher mit der Bildung von Kupfer- sowie Zink-Chalkogeniden und bedeutet gemäß der Reaktion

$$Cu_2ZnSnSe_4 \Longleftrightarrow Cu_2Se\,(s) + ZnSe\,(s) + SnSe\,(g) + \frac{1}{2}Se_2\,(g) \tag{2.1}$$

die Zersetzung des Kesterits. Diese Dekomposition kann allerdings unterdrückt werden, wenn während der Herstellung bei hohen Temperaturen ausreichend hohe Partialdrücke von Se und SnSe herrschen, so dass das Reaktionsgleichgewicht in Richtung des Kesterits verschoben wird. Von Scragg u. a. [2012a] wurde eine weitere Form der Kesterit-Zersetzung bei üblichen Prozesstemperaturen gezeigt, und zwar im Kontakt mit Molybdän-Substraten (Mo). Dabei bilden sich die Sekundärphasen Cu_2Se, ZnSe, SnSe sowie $MoSe_2$. Es wird argumentiert, dass auch diese Reaktion sich teilweise umkehren lassen sollte, wenn bei genügend hohem Se-Überschuss SnSe zu $SnSe_2$ oxidiert wird und anschließend mit den Phasen ZnSe sowie Cu_2Se zunächst zu Cu_2SnSe_3 und letztlich zu CZTSe zurück reagiert [Scragg u. a., 2012b].

Viele der hier aufgeführten Sekundärphasen haben aufgrund ihrer Eigenschaften einen negativen Einfluss auf die erreichbaren Wirkungsgrade von Solarzellen, wenn sie neben der CZTSe-Phase in der Absorberschicht vorliegen [Siebentritt, 2013]. Cu_2Se bspw. kann aufgrund seiner hohen elektrischen Leitfähigkeit zu einem Kurzschluss der Solarzelle führen, das Ternär Cu_2SnSe_3 (CTSe) kann aufgrund seiner geringeren Bandlücke die erreichbare offene Klemmspannung (V_{oc}) reduzieren, und ZnSe kann eine Erhöhung des Serienwiderstandes zur Folge haben. Daher ist im Allgemeinen die Vermeidung von Sekundärphasen neben dem Kesterit von Interesse.
Um die Ausbildung von Sekundärphasen in Absorberschichten verhindern oder zumindest reduzieren zu können, ist ein tieferes Verständnis der CZTSe- und der Sekundärphasenbildung während der Herstellungsprozesse notwendig. Dabei sind Faktoren, die die Phasenbildung beeinflussen, von besonderer Bedeutung. Bezüglich der Bildung von Kesterit haben Hergert u. Hock [2007] zwei parallele Reaktionspfade vorhergesagt (siehe dazu auch Scragg [2011]). In der einen Reaktion wird das Kesterit direkt aus den binären Chalkogeniden gebildet:

$$2CuSe/Cu_2Se + ZnSe + SnSe/SnSe_2 \rightarrow Cu_2ZnSnSe_4 \tag{2.2}$$

Auf dem zweiten Reaktionsweg wird es über einen Zwischenschritt aus dem Ternär mit Zink-Chalkogenid gebildet:

$$2CuSe/Cu_2Se + SnSe/SnSe_2 \rightarrow Cu_2SnSe_3 \tag{2.3}$$

$$Cu_2SnSe_3 + ZnSe \rightarrow Cu_2ZnSnSe_4 \tag{2.4}$$

Speziell der Reaktionsweg über die Bildung des Ternärs wurde in mehreren Studien mittels in-situ Röntgendiffraktometrie (XRD) beobachtet. In diesen Studien wurde außerdem die Ausbildung von Legierungen zu Beginn der Selenisierungs- bzw. Sul-

furisierungsprozesse [Wibowo u. a., 2013] sowie der Einfluss von unterschiedlichem Cu-Gehalt in den Vorläuferschichten auf den Reaktionspfad bei der Bildung des Ternärs untersucht [Schurr u. a., 2009]. Weiterhin wurde die Auswirkung verschiedener Vorläuferschichtstapel auf die temperaturabhängige Phasenbildung sowie die Phasenzusammensetzung der finalen Schichten analysiert [Yoo, 2016; Yoo u. a., 2015]. Neben diesen in-situ Studien sind auch ex-situ durchgeführte Untersuchungen veröffentlicht, in denen Vorläuferschichten bis zu unterschiedlichen Temperaturen selenisiert bzw. sulfurisiert und anschließend mittels XRD, Raman-Spektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) oder Augerelektronenspektroskopie (AES) analysiert wurden [Fella u. a., 2013; Scragg, 2011; Volobujeva u. a., 2009; Fairbrother u. a., 2013]. Dabei wurde die Bildung des Kesterits auch aus binären Chalkogeniden beobachtet. Weiterhin wurde für Sn/Zn/Cu-Vorläuferschichtstapel sowie für aus Metallsalz-Lösungen abgeschiedene Vorläuferschichten gezeigt, dass die Kesterit-Bildungsreaktion mit der Ausbildung von Kupferseleniden in einem Temperaturbereich um 230-300 °C beginnt.

Für die Detektion von CZTSe, CTSe sowie ZnSe ist zu beachten, dass die Röntgendiffraktogramme dieser drei Phasen aufgrund ihrer Kristallsymmetrie sowie ihrer Gitterkonstante sehr ähnlich zueinander sind. Co-existieren diese drei Phasen in einer Dünnschichtprobe, dann reicht eine XRD-Analyse meist nicht aus, um die Phasen voneinander zu unterscheiden [Fella u. a., 2013; Yoo, 2016]. Aufgrund des geringen Probenvolumens sowie der in der Regel nicht zufälligen Orientierung von Kristallkörnern in Dünnschichten gestaltet sich der eindeutige Nachweis dieser möglicherweise co-existierenden Phasen anhand von Signalhöhen schwierig. Selbiges gilt für das schwefelhaltige Kesterit und die Sekundärphasen ZnS sowie CTS [Scragg, 2011; Weber u. a., 2009].
Mittels Raman-Sepktroskopie mit variierter Anregungswellenlänge lassen sich die Phasen CZTSe, CTSe sowie ZnSe jedoch voneinander unterscheiden [Djemour u. a., 2013a]. Die Raman-Spektroskopie basiert auf dem Effekt der inelastischen Streuung von Licht an den optischen Phononen eines Kristallgitters. Da die Anzahl und jeweilige Energie von Phononen und damit von Raman-Moden charakteristisch für einen bestimmten Kristall sind, können kristalline Phasen anhand ihrer Raman-Signatur identifiziert sowie differenziert werden. Für den Nachweis von CZTSe und CTSe eignet sich dabei eine Anregungswellenlänge von z.B. 532 nm. ZnSe, das in geringer Menge neben CZTSe vorliegt, lässt sich mit dieser Anregungswellenlänge jedoch nicht nachweisen, da die zugehörigen Raman-Signale vergleichsweise klein und von den bei dieser Anregungswellenlänge hohen CZTSe-Raman-Moden überlagert sind. Mittels einer quasi-resonanten Anregung der ZnSe-Phase mit einer Wellenlänge von 457,9 nm können aber auch geringe Mengen dieser Phase neben CZTSe detektiert werden. In Tabelle 2.1 ist eine Übersicht über die Raman-Moden von CZTSe sowie einiger Sekundärphasen aufgeführt.

Tabelle 2.1: Übersicht über Raman-Moden von CZTSe sowie möglicher Sekundärphasen. Die Hauptmoden sind jeweils durch * gekennzeichnet.

Phase	Wellenzahl / cm^{-1}	Symmetrie	Referenz
CZTSe	156,9	B	[Dimitrievska u. a., 2015]
	171,9	A	
	174,5	A	
	177,4	B	
	192,0	E	
	196,8*	A	
	220,6	E	
	231,9	E	
	234,2	B	
	239,7	B	
	248,3	B	
	250,8	B	
CTSe	83	A'	[Marcano u. a., 2011]
	178*	A'	
	204	A''	
	231	A''	
	244	A'	
	291	A''	
	363	$2A'$	
ZnSe	206	T_2	[Irwin u. LaCombe, 1972]
	251*	T_2	
SnSe	33	A_g	[Chandrasekhar u. a., 1977]
	37	B_{3g}	
	57	B_{1g}	
	71	A_g	
	108	B_{3g}	
	130	A_g	
	133	B_{1g}	
	151	A_g	
$SnSe_2$	185,5*	A_{1g}	[Mead u. Irwin, 1976]
	116	E_g	
Cu_xSe_y	262*	A_{1g}	[Volobujeva u. a., 2009]
	(45)		[Minceva-Sukarova u. a., 1997]
			[Ishii u. a., 1993]
$MoSe_2$	168	E_{1g}	[Sekine u. a., 1980]
	242*	A_{1g}	[Redinger u. a., 2011b]
	286	E^1_{2g}	
	352	A^2_{2u}	

Die Raman-Spektroskopie ist allerdings eine oberflächen-sensitive Methode, und mittels XRD lassen sich Phaseninformationen nur für die gesamte untersuchte Schicht erzielen, so dass beide Methoden nicht direkt dazu geeignet sind, die Phasenzusammensetzung einer Probe tiefenaufgelöst zu analysieren. Durch das Freilegen verschie-

dener Tiefenbereiche von Dünnschichten kann die Raman-Spektroskopie jedoch dazu genutzt werden, um Erkenntnisse bzgl. der tiefenabhängigen Phasenzusammensetzung einer Probe zu erzielen. Djemour u. a. [2013a] bzw. Fontané u. a. [2011] haben z.B. die Sputterionenquellen von SIMS- bzw. AES-Anlagen dazu genutzt, Krater unterschiedlicher Tiefe in CZTSe- bzw. CZTS-Schichten zu erzeugen, um dort Raman-Analysen durchzuführen. Diese Studien haben sich allerdings auf die Untersuchung von finalisierten Kesterit-Schichten beschränkt. Fairbrother u. a. [2013] haben dagegen Zn-reiche Proben mittels tiefenaufgelöster Raman-Spektroskopie analysiert, die bei Temperaturen zwischen 450 °C und 550 °C sulfurisiert wurden, und dabei eine ZnS-Segregation am Substrat beobachtet.
Um weitere Erkenntnisse zu den Mechanismen der Kesterit- sowie Sekundärphasenbildung zu erlangen, sind Studien von Interesse, in denen die Phasenbildung tiefenaufgelöst nicht nur für hohe Temperaturen der Selenisierungs- (bzw. Sulfurisierungs-) Prozesse, sondern bereits für niedrigere Temperaturen ab 250-300 °C untersucht wird. Erkenntnisse solcher Untersuchungen können letztendlich dazu beitragen, die Ausbildung von Kesterit- bzw. Sekundärphasen sowie die Eigenschaften von finalen Absorberschichten besser zu verstehen und somit möglicherweise die erreichbaren Effizienzen von Kesterit-Solarzellen zukünftig zu steigern.

2.2 Ordnung und Unordnung in $Cu_2ZnSnSe_4$

Die Kristallstruktur von Kesterit geht auf die kubische Zinkblende-, auch Sphalerit-Struktur zurück, bei der sich mit Kationen bzw. Anionen besetzte Ebenen abwechseln. In den mit Anionen besetzten Ebenen können sich S und Se gegenseitig auf ihren Gitterplätzen substituieren. Bei den mit den Kationen Cu, Zn sowie Sn besetzten Ebenen gibt es zwei unterschiedliche Arten, die sich wiederum abwechseln. Abbildung 2.2 zeigt, dass die Ebenen bei $z = 0$ sowie $z = 1/2$ mit Cu- und Sn-Atomen besetzt sind, während die Ebenen bei $z = 1/4$ und $z = 3/4$ Cu- sowie Zn-Atome aufweisen [Schorr, 2011; Lafond u. a., 2012]. Der Unterschied zwischen dem geordneten und dem sogenannten ungeordneten Kesterit besteht in der Besetzung der Gitterplätze in den Ebenen bei $z = 1/4$ und $z = 3/4$: Für das geordnete Kesterit (Abbildung 2.2 links) befinden sich die Cu- und Zn-Atome dieser Ebenen auf ihren definierten Cu- und Zn-Gitterplätzen. Im Fall des ungeordneten Kesterits (Abbildung 2.2 rechts) sind die Gitterplätze dieser Ebenen zufällig von Zn- bzw. Cu-Atomen besetzt. Die Wahrscheinlichkeiten, dass ein Gitterplatz dieser Ebenen Cu oder Zn aufweist, ist im vollständig ungeordneten Kesterit folglich exakt gleich, nämlich jeweils 1/2.

Die Unordnung im Kesterit-Kristall resultiert aus der niedrigen Bildungsenthalpie von Cu/Zn-Substitutionsdefekten (im englischen Cu/Zn *antisite defects*), was zu einem temperaturabhängigen Grad an Unordnung im Kristallgitter führt [Chen u. a., 2010]. Die Unordnung wird dabei größer, je höher die Temperatur ist. Oberhalb einer kritischen Temperatur T_c liegt der Kesterit-Kristall in vollkommener Unordnung

vor [Scragg u. a., 2014]. Befindet sich eine Probe ausreichend lange bei einer spezifischen Temperatur unterhalb von T_c, stellt sich ein Gleichgewichtszustand und ein entsprechender, bei dieser Temperatur maximal möglicher Grad an Ordnung ein. Der erreichbare Gleichgewichts-Ordnungsgrad für einen Kesterit-Kristall wird dabei höher, je niedriger die Temperatur ist, bei der sich die Probe befindet. Bei niedrigen Temperaturen wird die Zeit, die für das Erreichen des Gleichgewichtszustands benötigt wird, allerdings immer länger, bis zu unendlich.

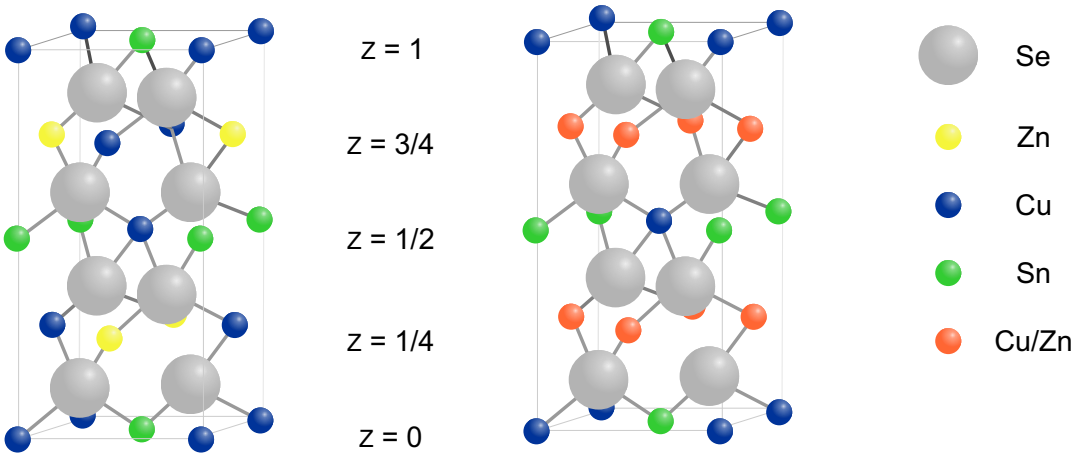

Abbildung 2.2: Kristallstruktur von geordnetem CZTSe (links) und ungeordnetem CZTSe (rechts). Der Unterschied zwischen den beiden polymorphen Kristallstrukturen besteht in der Besetzung der Cu- und Zn-Gitterplätze in den z = 1/4 und z = 3/4 Kristallebenen.

Die Ordnung in einem Kesterit-Kristall lässt sich über den Fernordnungsparameter S beschreiben, der den Wert 0 für vollkommene Unordnung und den Wert 1 für vollkommene Ordnung annimmt. Nach Bragg u. Williams [1934] kann er definiert werden als $S = 2\,(P_{\mathrm{Cu}}^{\mathrm{Cu}} - 1/2)$, wobei $P_{\mathrm{Cu}}^{\mathrm{Cu}}$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass sich ein Cu-Atom auf einem Cu-Gitterplatz befindet. Abbildung 2.3 zeigt schematisch das temperaturabhängige Verhalten des Fernordnungsparameters S für den Gleichgewichtszustand nach dem Vineyard-Modell, das zur Beschreibung der Kinetik von Ordnungs-Unordnungs-Übergängen in Kristallen herangezogen werden kann [Vineyard, 1956]. Oberhalb der kritischen Temperatur gilt $S = 0$, während für Temperaturen unterhalb von T_c der Ordnungsparameter mit sinkender Temperatur zunimmt und sich $S = 1$ für eine Temperatur von 0 K annähert. Da der Übergang kontinuierlich stattfindet und ein vollständig geordneter Kesterit-Kristall nur bei 0 K vorliegen kann, handelt es sich bei dem Unordnung-Ordnung-Übergang um einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Es ist anzumerken, dass das Vineyard-Modell eigentlich Phasenübergänge in kubischen Kristallgittern von binären Verbindungen beschreibt und das quaternäre System als solches nicht berücksichtigt. Da für die Unordnung in Kesteriten aber lediglich die Cu/Zn-Ebenen betrachtet werden, kann es hier trotzdem angewandt werden [Rey u. a., 2014; Krämmer u. a., 2014].

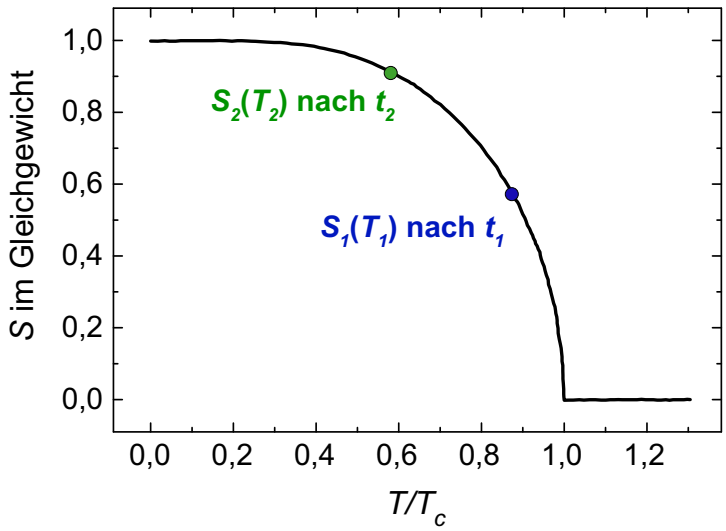

Abbildung 2.3: Schematisch dargestelltes Verhalten des Fernordnungsparameters S im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit der Temperatur T. T_c ist dabei die kritische Temperatur. Der Zustand S_1 wird nach der Zeit t_1 bei der Temperatur T_1 erreicht, der Zustand S_2 nach t_2 bei T_2, wobei $t_2 > t_1$ gilt.

Die Existenz von Ordnung und Unordnung in den Ebenen $z = 1/4$ und $z = 3/4$ des Kesterit-Kristallgitters sowie die Temperaturabhängigkeit wurden in Pulverproben für CZTS mittels Neutronenbeugung [Schorr, 2011; Schorr u. a., 2007] sowie Kernspinresonanzspektroskopie [Choubrac u. a., 2013; Paris u. a., 2014] und für CZTSe anhand von anomaler Röntgendiffraktometrie [Többens u. a., 2016] nachgewiesen.
Für CZTS-Dünnschichten wurde gezeigt, dass sich auch Raman-Spektroskopie zur Untersuchung der Unordnung eignet [Scragg u. a., 2014; Rudisch u. a., 2016]: Für Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 100 °C und 400 °C für 1 h bzw. 24 h geheizt bzw. mit unterschiedlichen Raten zwischen 5 °C/min und 0,1 °C/min von Temperaturen > 250 °C abgekühlt worden waren, konnte ein Zusammenhang zwischen bestimmten Intensitätsverhältnissen in Raman-Spektren und dem erzeugten Ordnungsgrad in den Schichten beobachtet werden. Dadurch konnte die kritische Temperatur des Phasenübergangs zu $T_c = (260 \pm 10)$ °C ermittelt werden, oberhalb derer der CZTS-Kristall vollständig ungeordnet ist. Außerdem wurde die Reversibilität des Phasenübergangs nachgewiesen. Von Valentini u. a. [2016] wurde die Ordnung bzw. Unordnung in CZTS-Proben mit nicht stöchiometrischer Zusammensetzung mittels optischer Spektroskopie untersucht.

Für CZTSe-Dünnschichten war die Reflexions- und Transmissionsspektroskopie bereits von Rey u. a. [2014] zur Untersuchung des Unordnungs-Ordnungs-Übergangs verwendet worden. Dazu wurde für eine Probe, die für 1 h bzw. 20 h bei Temperaturen zwischen 75 °C und 300 °C geheizt und anschließend jeweils abgeschreckt worden war, das Verhalten der Bandlücke E_g betrachtet. Dabei stellte sich heraus, dass sich die Bandlücke mit zunehmender Ordnung vergrößert. Unter Anwendung des Vineyard-Modells [Vineyard, 1956] zur Beschreibung der Kinetik des Phasenübergangs konnte gezeigt werden, dass die Bandlücke als sekundärer Ordnungs-

parameter angesehen werden kann. Zudem wurde eine kritische Temperatur für den Phasenübergang in CZTSe von $T_c = (200 \pm 20)\,°C$ ermittelt und die Reversibilität des Phasenübergangs bestätigt. Als Ergänzung zur Reflexions- und Transmissionsspektroskopie wurden in dieser Studie außerdem Photolumineszenz(PL)- und Raman-Analysen durchgeführt, allerdings nur an einer ungeordneten Probe sowie an einer Probe mit hohem Ordnungsgrad. Dabei wurde eine Differenz zwischen den Maxima der PL-Signale der beiden Proben beobachtet, deren Wert zu der Veränderung der Bandlücke passt. Bezüglich der Raman-Analysen haben Rey u. a. [2014] für die ungeordnete Probe eine Verbreiterung der A-Moden sowie eine Verschiebung dieser Moden zu kleineren Wellenzahlen beobachtet. Dies kann durch eine verringerte Kristall-Korrelationslänge aufgrund erhöhter Defektdichte wegen der Unordnung erklärt werden [Dimitrievska u. a., 2014]. Außerdem wurden für die Probe mit hohem Ordnungsgrad drei A-Moden bei 196,4 cm^{-1}, 173,0 cm^{-1} sowie 168,1 cm^{-1} beobachtet, wobei letztere als Schulter auftritt (vgl. dazu auch Djemour u. a. [2013b]). Für die ungeordnete Probe dagegen wurden nur zwei A-Moden bei 194,6 cm^{-1} sowie 170,6 cm^{-1} identifiziert, was zu Ergebnissen gruppentheoretischer Symmetrie-Analysen passt, nach denen für den ungeordneten Kesterit zwei Raman-aktive A-Moden sowie eine stille A-Mode auftreten [Aroyo u. a., 2006b,a]. Zusätzlich wurde eine Verringerung der Signalintensität der Moden bei etwa 221,6 cm^{-1} sowie 250,4 cm^{-1} festgestellt. Von Rey u. a. [2014] wurden somit erste Hinweise auf den Zusammenhang zwischen Raman-Spektren und dem Ordnungsgrad von CZTSe-Dünnschichten gefunden. Diese Betrachtung wurde allerdings nicht soweit vertieft, wie dies für den schwefelhaltigen Kesterit von Scragg u. a. [2014] sowie Rudisch u. a. [2016] getan wurde.
Für CZTSSe mit einem S/Se-Anteil von etwa 8 % wurde von Krämmer u. a. [2014] ebenfalls der Zusammenhang zwischen Bandlücke und Ordnungsgrad der Proben untersucht. Anhand von Elektroreflektanz-Analysen wurde für CZTSSe eine kritische Temperatur des Phasenübergangs von $T_c = (195 \pm 10)\,°C$ sowie eine langsame Kinetik für den Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang gefunden.

Weitere Studien bezüglich des Phasenübergangs und insbesondere seiner Kinetik sind allerdings von großer Wichtigkeit, da bei der Herstellung von Kesterit-Absorberschichten der Anteil von ungeordnetem Kesterit so weit wie möglich reduziert werden sollte. Dies ergibt sich aus der kleineren Bandlücke des ungeordneten Kesterits im Vergleich zum geordneten Kesterit. Zudem verursacht die Co-Existenz der beiden polymorphen Kristallstrukturen innerhalb einer Absorberschicht laterale Fluktuationen der Bandlücke. Aktuell wird dies als ein möglicher Grund für die geringen Effizienzen von Kesterit-Solarzellen im Vergleich zu Chalkopyrit-Solarzellen und speziell für das beobachtete Defizit in der offenen Klemmspannung V_{oc} von Kesterit-Solarzellen diskutiert [Bourdais u. a., 2016; Rey u. a., 2016; Scragg u. a., 2016; Krämmer u. a., 2015].

3 Phasenbildung in Cu-Zn-Sn-Se Dünnschichten

Sekundärphasen, die in Kesterit-Absorberschichten enthalten sind, können wie in Kapitel 2.1 bereits erläutert, eine limitierende Wirkung auf die Effizienz von Kesterit-Solarzellen haben. Daher ist ein tieferes Verständnis der Phasenbildung während des Herstellungsprozesses von Kesterit-Schichten von besonderer Bedeutung. In bisher veröffentlichten Studien wurden zur Untersuchung der Phasenbildung vor allem in-situ XRD sowie ex-situ XRD und Raman-Spektroskopie angewandt [Schurr u. a., 2009; Yoo, 2016; Fella u. a., 2013; Scragg, 2011]. Mit diesen drei Methoden ist es allerdings nicht möglich, die Phasenentwicklung tiefenabhängig zu untersuchen.

Um auch tiefenaufgelöste Kenntnisse zur Phasenbildung zu erlangen, wurden für diese Arbeit Cu-Zn-Sn-Se Dünnschichten mit Hilfe von Raman-Tiefenprofilierung analysiert. Dazu wurden Proben dreier unterschiedlicher metallischer Vorläuferschichtstapel in einem Ofen in Chalkogen(id)-Atmosphäre (Se, SnSe) auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Nach Erreichen der jeweiligen Zieltemperatur wurden die Selenisierungsprozesse abgebrochen, so dass eine Untersuchung der bei den unterschiedlichen Temperaturen gebildeten Phasen vorgenommen werden konnte. Um die Raman-Tiefenprofilierung zu ermöglichen, wurden mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) Kleinwinkel-Querschnitte in den Proben erzeugt, deren Präparation im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden war. Als Ergänzung zu den Raman-Analysen wurden außerdem Tiefenprofile mittels EDX aufgenommen, sowie XRD-Analysen durchgeführt. Im Folgenden werden die Probenherstellung sowie -charakterisierung dargestellt und Ergebnisse zur tiefenaufgelösten sowie temperaturabhängigen Phasenentwicklung erläutert.

3.1 Probenherstellung und Charakterisierung

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Substrate und Vorläuferschichtstapel sowie der Selenisierungprozess zur Ausbildung der CZTSe-Schichten vorgestellt. Dazu werden erste Ergebnisse aus Raman-Spektroskopie, XRD und REM in Verbindung mit EDX gezeigt. Im Weiteren werden die Methoden der Tiefenprofilierung mittels Raman-Analyse und EDX sowie die jeweils erreichbare Tiefenauflösung diskutiert.

3.1.1 Vorläuferschichten

Als Substrate wurden für diese Arbeit mit Molybdän (Mo) bzw. Zinkoxid (ZnO) beschichtete Kalk-Natron-Gläser verwendet. Mo wird als herkömmliches Substrat sowohl für Kesterit- als auch für kommerziell erhältliche Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen genutzt. ZnO dient als Substrat in sogenannten Superstrat-Solarzellen, in denen die Schichtreihenfolge im Vergleich zu regulären Solarzellen umgekehrt ist [Haug u. a., 2002]. Desweiteren kann ZnO auch als Barriereschicht am Rückkontakt verwendet werden, um den direkten Kontakt zwischen Molybdän und CZTSe zu vermeiden und damit die Zersetzung von Kesterit zu reduzieren [Lopez-Marino u. a., 2013].
Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Mo- sowie ZnO-Substratschichten mittels Magnetron-Kathodenzerstäubung (*Sputtern*) in einer Ardenne-CS400-Cluster-Anlage hergestellt. Um eine unkontrollierte Diffusion von Natrium (Na) aus dem Glas durch das Mo in die weiteren Schichten zu verhindern, wurde für die Mo-Substrate das Glas zunächst mit einer SiO_xN_y-Barriereschicht beschichtet. Darauf folgend wurden bei einer Substrattemperatur von etwa 180 °C durch Gleichspannungs-Sputtern zwei Mo-Schichten aufgebracht. Die erste Mo-Schicht wurde bei einem Prozessdruck von 10^{-2} mbar hergestellt, um eine optimale Haftung zu erzielen. Die zweite Mo-Schicht wurde für eine optimierte Leitfähigkeit bei 10^{-3} mbar gesputtert [Neugebohrn, 2016]. Nach insgesamt 14 min Sputterzeit ergaben sich für die Mo-Doppelschichten Gesamtschichtdicken von etwa 500 nm.
Für die ZnO-Substrate war eine SiO_xN_y-Barriereschicht nicht notwendig, da ZnO selbst als Barriere für die Na-Diffusion wirkt [Haug u. a., 2002]. Für beide Substrattypen ist eine Na-Diffusion in die CZTSe-Schichten somit blockiert, wodurch die Eigenschaften der CZTSe-Schichten sowie ihre Phasenbildung direkt vergleichbar sind. Mittels Hochfrequenz-Sputterns und unter Verwendung entsprechender Sputter-Targets wurde bei den ZnO-Substraten zunächst eine ca. 1100 nm dicke, mit Aluminium dotierte ZnO-Schicht (ZnO:Al) hergestellt, auf die nachfolgend eine ca. 100 nm dicke intrinsische ZnO-Schicht (i-ZnO) gesputtert wurde. Die Substrattemperatur betrug dabei etwa 130 bis 140 °C.
Um die Eignung der ZnO-Doppelschichten als Substrate für Superstrat-Dünnschichtsolarzellen zu überprüfen, wurden in einem Bentham PVE300 (ausgestattet mit einer Ulbricht-Kugel) Transmissionspektren aufgenommen. In Abbildung 3.1 ist zu sehen, dass die Transmission der ZnO:Al/i-ZnO-Schichten zwischen 450 nm und 650 nm in den Maxima der Interferenzen bei 90-95 % liegt und ab ca. 1000 nm aufgrund von freier Ladungsträgerabsorption abfällt. Für ein ZnO-Substrat, das für 110 min in einer Stickstoff-Atmosphäre bei einer Temperatur von 500 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C/min getempert wurde, steigt die Transmission insbesondere in den Minima der Interferenzen noch um einige Prozent an. Eine Temperaturbehandlung, die für die Herstellung von CZTSe-Schichten notwendig ist, scheint die Eignung der ZnO-Substrate für Superstrat-Solarzellen hinsichtlich der optischen Eigenschaften folglich nicht einzuschränken.

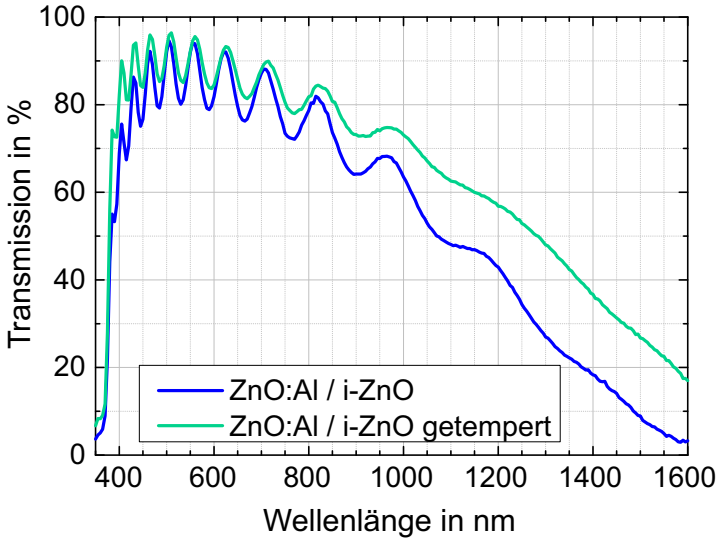

Abbildung 3.1: Transmissionsspektren einer ZnO-Doppelschicht nach der Herstellung und nach einer zusätzlichen Temperaturbehandlung bei 500 °C in N_2-Atmosphäre.

Als Vorläuferschichten für die CZTSe-Rekristallisation wurden die Metalle Kupfer (Cu), Zink (Zn) und Zinn (Sn) auf die oben beschriebenen Substrate aufgebracht. Die Metallbeschichtung wurde mittels Gleichspannungs-Sputterns von elementaren Metall-Targets in einer Univex 600 Sputteranlage der Firma Leybold/Oerlikon am Lehrstuhl i-Meet (Materialien der Elektronik und der Energietechnologie) der Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.[1] Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Vorläuferschichtstapel miteinander verglichen: Bei dem ersten Schichtstapel wurde auf das Substrat zunächst eine Zn-Schicht gesputtert, gefolgt von einer Sn-Schicht und einer Cu-Schicht (im Folgenden Zn/Sn/Cu genannt). Bei dem zweiten Schichtstapel wurde die Schichtreihenfolge umgekehrt, d.h. das Substrat wurde zunächst mit Cu, dann mit Sn und abschließend mit Zn beschichtet (Cu/Sn/Zn). Bei dem dritten Vorläufer handelt es sich um einen Multilagen-Schichtstapel (im Folgenden als ML bezeichnet), bei dem der Schichtstapel Cu/Sn/Zn vier Mal aufeinander folgend, allerdings jeweils mit auf ein Viertel reduzierter Schichtdicke gesputtert wurde. Die Schichtdicken sind insgesamt so gewählt, dass sich eine Cu-arme (Cu/(Sn+Zn)=0,9) und Zn-reiche (Zn/Sn=1,2) Zusammensetzung der Vorläuferschichten ergeben sollte.

Aufgrund der beim Sputtern in die Schichten eingetragenen Energie, der Mobilität der drei Elemente – insbesondere des Cu – sowie der Tendenz zur Legierung von Cu und Zn bzw. Cu und Sn kann bereits während der Schichtherstellung eine Durchmischung und Legierung der Metalle stattfinden [Scragg, 2011; Wibowo u. a., 2013]. Abbildung 3.2 zeigt REM-Aufnahmen von Bruchkanten der drei Vorläuferschichtstapel auf ZnO- bzw. Mo-Substrat, aufgenommen in einem FEI Helios Nanolab 600i SEM/FIB System. Für die Schichtstapel Zn/Sn/Cu und Cu/Sn/Zn sind in den Auf-

[1] Ein besonderer Dank gilt Matthias Schuster und Prof. Dr. Peter Wellmann, die die Herstellung der Vorläuferschichtstapel ermöglicht haben.

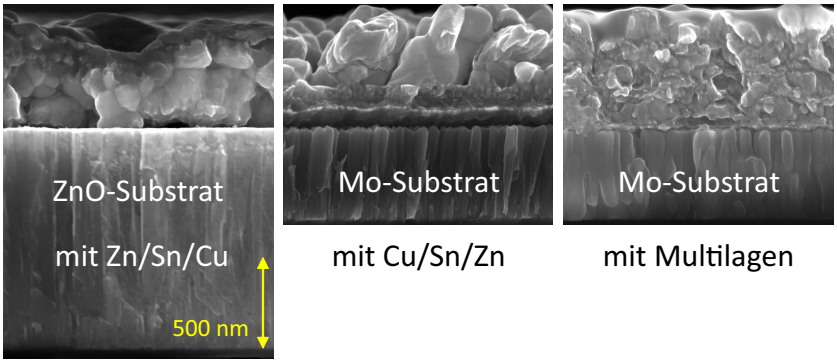

Abbildung 3.2: REM-Aufnahmen der drei verwendeten Vorläuferschichtstapel: Zn/Sn/Cu auf ZnO-Substrat (links), Cu/Sn/Zn auf Mo-Substrat (mittig), Multilagen (ML) auf Mo-Substrat (rechts).

nahmen jeweils zwei bis drei aufeinanderfolgende Schichten mit Schichtdicken von > 100 nm zu erkennen. Für den Multilagen-Schichtstapel ML dagegen sind außer der Schichtgrenze zum Mo-Substrat keine weiteren Schichtgrenzen zu sehen. Die Durchmischung der Metalle scheint also – wie erwartet – im Multilagen-Schichtstapel aufgrund der Herstellungsbedingungen erhöht zu sein. Desweiteren zeigt der ML im Vergleich zu den anderen beiden Vorläuferschichtstapeln eine geringere Oberflächenrauhigkeit. Dies könnte durch eine verringerte Entnetzungstendenz des Sn aufgrund einer erhöhten Durchmischung der Metalle erklärt werden. Für die Schichtstapel Zn/Sn/Cu und Cu/Sn/Zn könnte die Entnetzungstendenz des Sn während der Beschichtung die Rauhigkeit der Schichten erklären, wie bspw. auch von Wibowo u. a. [2013] diskutiert wurde.

Um die Phasenzusammensetzung der Vorläuferschichtstapel zu untersuchen, wurden in einem Panalytical X'pert Pro Diffraktometer[2] XRD-Analysen durchgeführt. Die in Abbildung 3.3 dargestellten Diffraktogramme zeigen für alle drei Vorläuferschichtstapel deutliche Signale für elementares Sn. Die Hauptreflexe für die Metalle Cu und Zn bei ca. 43,2 ° überlagern sich allerdings mit den Hauptreflexen der Cu-Zn-Legierungen CuZn und Cu_5Zn_8 bei ebenfalls 43,2 ° sowie Reflexen der Cu-Sn-Legierung Cu_6Sn_5 bei 43,0 ° und 43,3 °. Elementares Cu und elementares Zn lassen sich aber dennoch in allen drei Proben durch ihre zugehörigen, nicht überlagerten Signale bei 50,3 ° (Cu) bzw. bei 36,3 ° sowie 39,0 ° (Zn) nachweisen. Gleiches gilt für die Metalllegierungen: In allen drei Vorläuferschichtstapeln scheint Cu_5Zn_8 vorzuliegen, da alle drei Diffraktogramme zugehörige Signale bei 35,0,° und 37,9 ° zeigen. Die Cu-Sn-Legierung Cu_6Sn_5 lässt sich durch ihren Hauptreflex bei ca. 30,2 °C nachweisen. Jedoch zeigt – anders als aufgrund von Herstellungsbedingungen und REM-Aufnahmen erwartet – der Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu ein deutlicheres Signal für diese Legierung als der Multilagen-Schichtstapel. Dies lässt sich dadurch erklären, dass auch weitere Faktoren den Grad der Legierung in den Vorläuferschichtstapeln beeinflussen können, wie beispielsweise Dauer und Temperatur der Lagerung [Scragg, 2011].

[2] CuKα-Quelle, 40 kV, 40 mA

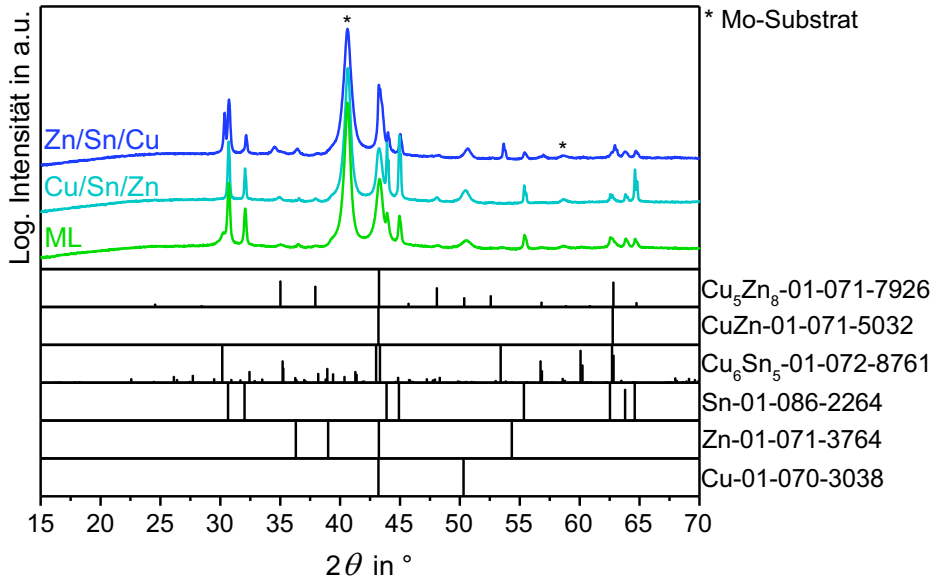

Abbildung 3.3: Röntgendiffraktogramme der drei verwendeten Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu, Cu/Sn/Zn sowie Multilagen (ML) auf Mo-Substrat.

Ein weiterer Aspekt, der bzgl. der Legierung und Durchmischung in metallischen Vorläuferschichtstapeln beachtet werden muss, sind mögliche laterale Schichtinhomogenitäten, die bei Temperaturbehandlungen um 200 °C bis 300 °C (sogenanntes *soft annealing*) auftreten können. Um diesen Effekt zu untersuchen, haben Crossay u. a. [2016] einen Cu/Sn/Zn Schichtstapel für 30 min bei einer Temperatur von 350 °C in inerter Atmosphäre getempert. EDX-Elementverteilungsbilder, die nach der Temperaturbehandlung aufgenommen wurden, zeigen eine Segregation von Sn-reichen und Sn-armen Metalllegierungen, also laterale Schichtinhomogenitäten mit einer Ausdehnung von 10-20 μm. Mittels PL- und Raman-Spektroskopie konnten Crossay u. a. [2016] zeigen, dass diese Segregation von Metalllegierungen mit der lateralen Verteilung der ZnSe-Sekundärphase in der finalen Kesteritschicht korreliert. Sie schlussfolgern, dass eine Vermeidung von großflächigen Schichtinhomogenitäten in den Vorläuferschichtstapeln zu reduzierter Sekundärphasenbildung in den späteren Kesteritschichten führen sollte.

Um das von Crossay u. a. [2016] beschriebene Vor-Legieren für die in dieser Arbeit untersuchten Vorläuferschichten und in den Selenisierungsprozessen verwendeten Heizraten (und die daraus möglicherweise resultierenden lateralen Inhomogenitäten in den späteren Cu-Zn-Sn-Se Schichten) auszuschließen, wurde ein Temper-Experiment mit dem Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf Mo-Substrat durchgeführt. Dazu wurde eine Probe in N_2-Atmosphäre mit einer Heizrate von ca. 5 °C/min auf 300 °C erhitzt und ca. 5 min bei dieser Temperatur gehalten. In dem gewählten Temperaturbereich bis etwa 300 °C sollte während des Selenisierungsprozesses die Reaktion zwischen Se und Metallen noch nicht vollständig abgeschlossen, eine Segregation von Metalllegierungen also noch möglich sein. Mittels EDX-Analyse im FEI Helios Nanolab 600i SEM/FIB System unter der Verwendung eines Ametek ApolloX Detektors wurden nach der Temperaturbehandlung Element-Verteilungsbilder

der drei Metalle Cu, Zn und Sn auf der Probe aufgenommen. Wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist, weist die Probe – anders als bei Crossay u. a. [2016] – keine Segregation der Elemente in Bereichen mit einer Ausdehnung von 10-20 μm auf. In weiteren *soft annealing*-Experimenten, die derzeitig im Rahmen einer Masterarbeit[3] in der Abteilung für Energie- und Halbleiterforschung am Institut für Physik der Universität Oldenburg durchgeführt werden, konnte für ähnliche gesputterte metallische Vorläuferschichten mit variierter Schichtreihenfolge ebenfalls keine Segregation der Elemente beobachtet werden. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Aufheizrate von 5 °C/min und Temperaturen bis zu 300 °C nicht ausreichen, um in den Vorläuferschichten zu Sn- oder Zn-verarmten Regionen zu führen, die die spätere Reaktion zum CZTSe beeinflussen könnten. Bei Temperaturen >300 °C ist für die im Weiteren beschriebenen Selenisierungsprozesse davon auszugehen, dass das Se bereits mit den Metallen reagiert und die Bildungsreaktion des CZTSe begonnen hat (siehe dazu Abschnitt 3.2).

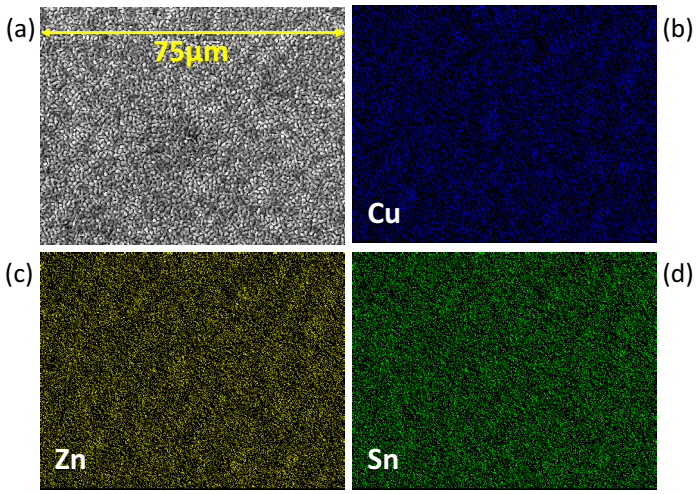

Abbildung 3.4: REM-Aufnahme (a) der Oberfläche eines Zn/Sn/Cu-Vorläuferschichtstapels, der mit einer Rate von etwa 5 °C/min auf 300 °C geheizt und für ca. 5 min auf dieser Temperatur gehalten wurde. Zusätzlich sind die zugehörigen EDX-Elementverteilungsbilder der Metalle Cu (b), Zn (c) und Sn (d) dargestellt.

3.1.2 Entwicklung des Selenisierungsprozesses

Für die Selenisierung der Vorläuferschichten wurde ein Klapprohrofen mit Quarzglasrohr von Carbolite verwendet. Um ein über einen weiten Bereich (10-15 cm) homogenes Temperaturprofil innerhalb des Glasrohres zu erzielen, wurden für beide Enden des Rohres Hitzeschilder aus Edelstahl angefertigt. Als Probenhalter diente ein verschließbarer Graphit-Suszeptor, der jeweils mittig im Glasrohr positioniert wurde. Die tatsächlich vorliegende Temperatur im Suszeptor wurde in anfänglich durchgeführten Temperaturtests mit Hilfe eines auf ein Glassubstrat aufgeklebten Thermoelements bestimmt. Die zu selenisierenden Vorläuferschichten wurden mittig in den in

[3] Die Masterarbeit wird von Dr. Levent Gütay betreut.

Abbildung 3.5 gezeigten Graphit-Suszeptor gelegt, der Suszeptor in den dafür vorgesehenen Vertiefungen mit Se-Pellets[4] und SnSe-Kristallen[5] befüllt, mit Schrauben fest verschlossen und im Ofenrohr positioniert. Vor Beginn der Selenisierungsprozesse wurde das Glasrohr jeweils mehrfach abgepumpt und wieder mit N_2 geflutet, um eine möglichst verunreinigungsarme Atmosphäre im Rohr zu erzeugen. Die Selenisierungsprozesse wurden bei ca. 1 mbar in N_2-Atmosphäre durchgeführt.

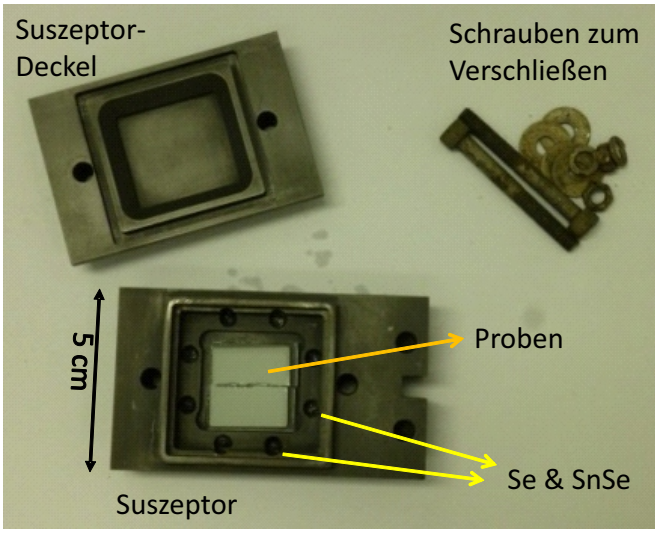

Abbildung 3.5: Graphit-Suszeptor mit Deckel und Verschluss-Schrauben. Mittig im Suszeptor befinden sich eine Aussparung für die Positionierung der Vorläuferschichten sowie Vertiefungen für die Befüllung mit Se-Pellets und SnSe-Kristalle.

In Abbildung 3.6 sind die für die Probenherstellung verwendeten Temperaturpfade im Selenisierungsofen dargestellt. Jede eingetragene Temperatur repräsentiert dabei eine bzw. mehrere Proben, die gestrichelten Linien deuten die Abkühlung der Proben an. Es wurden zwei unterschiedliche Aufheizraten von 5 °C/min sowie 22 °C/min verwendet, wobei letztere die im Ofen maximal mögliche Aufheizrate darstellt. Bei den Selenisierungsprozessen mit einer Rate von 5 °C/min waren die Zieltemperaturen jeweils 250 °C, 330 °C, 410 °C, 490 °C und 560 °C (± 5°C). Desweiteren wurde ein Prozess mit einer Haltedauer von 30 min bei einer Temperatur von 555 °C durchgeführt. Nach Erreichen der Zieltemperaturen (bzw. nach 30 min Haltedauer) wurden die Heizer jeweils abgeschaltet und die Proben sind im Suszeptor innerhalb des Ofenrohres unkontrolliert abgekühlt. In den Selenisierungsprozessen mit einer Aufheizrate von 22 °C/min wurden als Zieltemperaturen 320 °C, 410 °C und 480 °C (± 5°C) gewählt, da für diesen Temperaturbereich bei einer Heizrate von 5 °C/min die deutlichsten Veränderungen bei der Phasenbildung beobachtet wurden (siehe dazu Abschnitt 3.2).

[4] Mateck, 99,999%
[5] Alfa Aesar/VWR, 99,999%

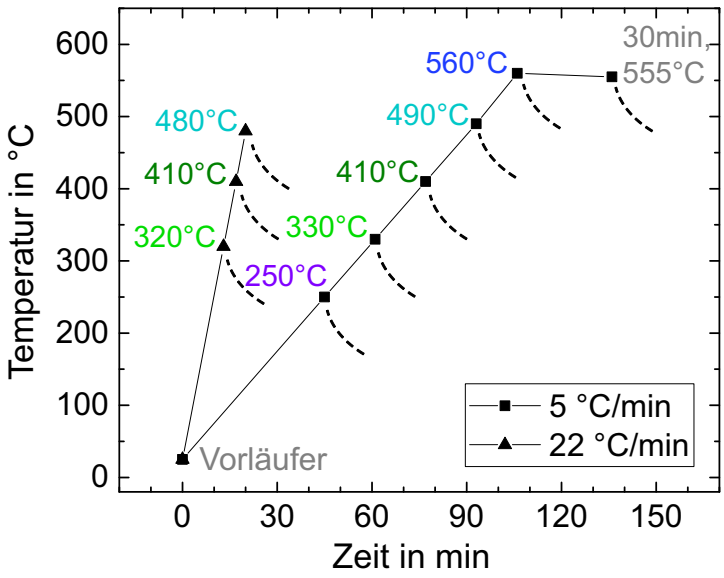

Abbildung 3.6: Zur Probenherstellung im Selenisierungsofen verwendete Temperaturpfade. Die gestrichelten Linien deuten die Abkühlprozesse der verschiedenen Proben an.

Um die für eine CZTSe-Kristallisation notwendigen Se- und SnSe-Mengen zu bestimmen, wurden für die drei Typen von Vorläuferschichtstapeln erste Selenisierungsprozesse mit variierter Se- und SnSe-Menge durchgeführt. Anhand von Raman-Analysen in einem Horiba LabRAM Aramis Raman-Mikroskop mit 532 nm und 457,9 nm Anregungswellenlänge konnte anschließend die Phasenzusammensetzung der Schichten bestimmt werden. Beispielhaft sind in Abbildung 3.7 Raman-Spektren von Proben dargestellt, die entweder mit ungenügender oder ausreichender Se-Menge bei zusätzlichem SnSe-Überschuss für 30 min bei 555 °C selenisiert wurden.
Es ist zu sehen, dass für alle drei selenisierten Vorläuferschichtstapel bei ungenügender Se-Menge ZnSe als Phase an der Oberfläche gebildet wurde. Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, zeigt ZnSe Raman-Signale bei etwa 206 cm^{-1} sowie 251 cm^{-1} und wird durch eine Wellenlänge von 457,9 nm quasi-resonant angeregt. Bei dieser Anregungswellenlänge sind die ZnSe-Signale im Vergleich zu einer Anregung mit 532 nm folglich verstärkt. Die Spektren, die mit einer Anregungswellenlänge im grünen Bereich aufgenommen wurden, zeigen für die Schichtstapel, die mit ungenügender Se-Menge rekristallisiert wurden, neben dem ZnSe auch ein Signal bei ca. 195 cm^{-1}, was der CZTSe Haupt-A-Mode entspricht. Die Verbreiterung dieser Mode zu größeren Wellenzahlen lässt sich durch die Überlagerung mit der 206 cm^{-1}-Mode des ZnSe erklären. Die Verbreiterung zu kleineren Wellenzahlen kann von einer Überlagerung mit einer Mode des Ternärs CTSe bei ca. 178 cm^{-1} oder einer Mode des Binärs $SnSe_2$ bei 185,5 cm^{-1} herrühren. Auch eine schlechte Kristallqualität des CZTSe mit hoher Defektdichte kann zu einer Verbreiterung der A-Moden führen [Álvarez García u. a., 2011].
Die Co-Existenz von CZTSe, ZnSe und eventuellen weiteren Sekundärphasen deutet darauf hin, dass der Se-Partialdruck während der Selenisierung nicht ausreichend war, um das Reaktionsgleichgewicht der Kesterit-Bildungsreaktion in Richtung des CZTSe zu schieben (vergleiche dazu auch Kapitel 2.1). Stattdessen wurden Sekun-

därphasen gebildet, bzw. das Kesterit wurde aufgrund des Se-Mangels nach seiner Bildung wieder in Sekundärphasen zersetzt [Redinger u. a., 2011a].
Für die Schichten, die aus den drei Vorläuferschichtstapeln bei ausreichender Se-Menge hergestellt wurden, zeigen die Raman-Spektren mit 532 nm Anregung ausschließlich die erwartete Signatur des CZTSe mit Hauptmoden bei 195 cm^{-1} und 172 cm^{-1} (vgl. dazu Kapitel 2.1). Mit blauer Anregung (nicht gezeigt) wurde für diese Proben kein ZnSe an der Oberfläche detektiert. Diese Ergebnisse konnten für die Einstellung der Prozessparameter für alle weiteren Selenisierungsprozesse genutzt werden: Alle in den folgenden Kapiteln dieser Studie diskutierten Proben wurden also mit einer ausreichenden Se- und SnSe-Menge im Ofen selenisiert.

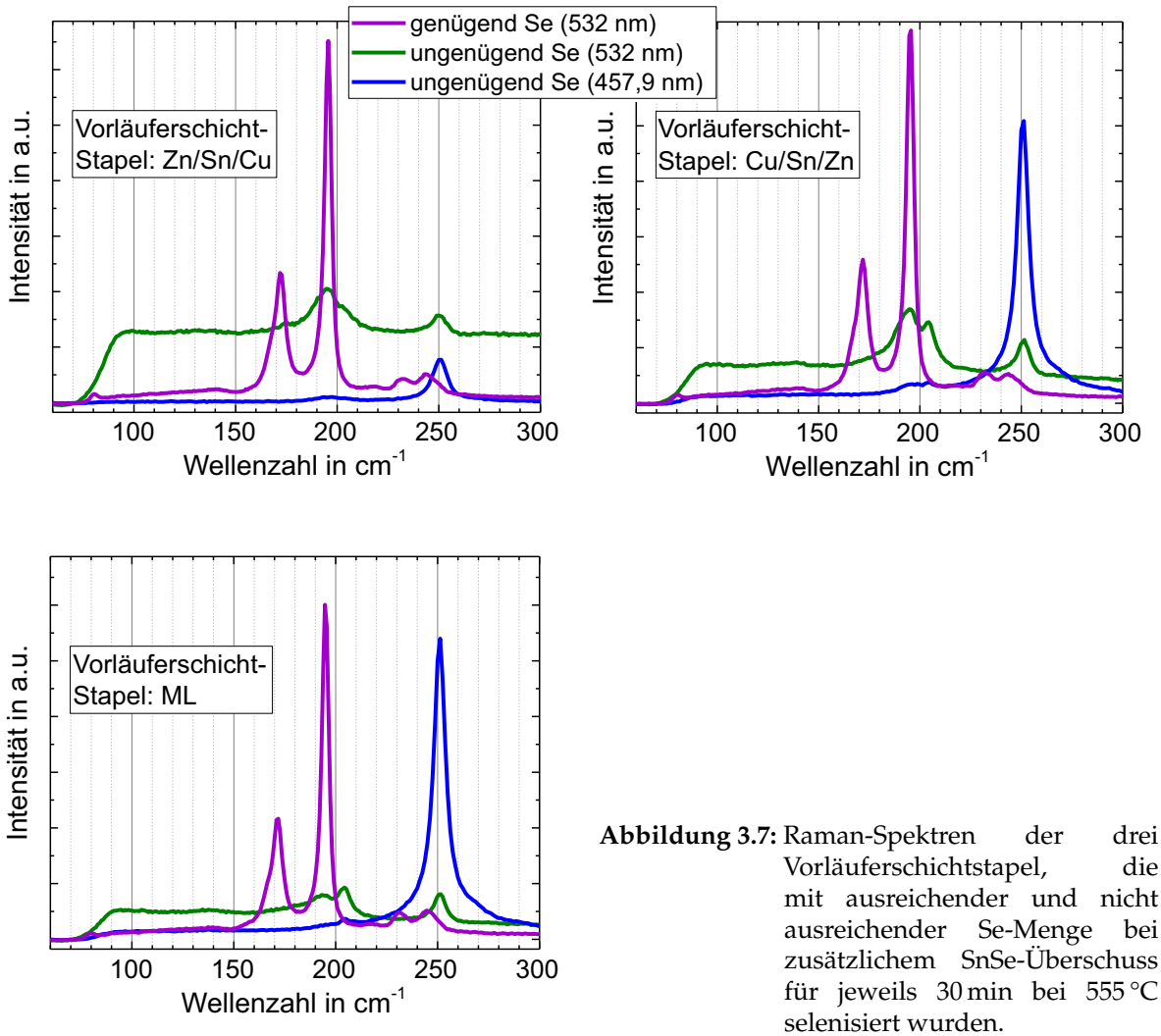

Abbildung 3.7: Raman-Spektren der drei Vorläuferschichtstapel, die mit ausreichender und nicht ausreichender Se-Menge bei zusätzlichem SnSe-Überschuss für jeweils 30 min bei 555 °C selenisiert wurden.

Um die Zusammensetzung der finalen CZTSe-Schichten zu bestimmen und den Einfluss der Schichtreihenfolge im Vorläuferschichtstapel zu untersuchen, wurden beispielhaft für drei CZTSe-Proben Röntgenfluoreszenz-Analysen (XRF) durchgeführt.[6] Tabelle 3.1 zeigt die Ergebnisse der Analyse für einen Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf Mo-Substrat sowie für einen Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn

[6] Ein besonderer Dank gilt Dr. Jan Keller, der die XRF-Analysen am Ångström Laboratory der Universität von Uppsala in Schweden durchgeführt hat.

auf Mo-Substrat, die jeweils bei 555 °C für 30 min im Ofen selenisiert worden waren. Desweiteren sind die Ergebnisse für eine Cu/Sn/Zn-Probe aufgeführt, die versuchsweise in einem alternativen Prozess mit einer erhöhten Aufheizrate in einer RTP-Kammer (aus dem Englischen von *Rapid Thermal Processing*) der Ardenne-CS400-Cluster-Anlage selenisiert wurde. Auf diesen alternativen Prozess wird im Folgenden allerdings nicht weiter eingegangen.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung von CZTSe-Proben hinsichtlich der Metalle Cu, Zn sowie Sn, hergestellt aus den zwei unterschiedlichen Vorläuferschichtstapeln Cu/Sn/Zn und Zn/Sn/Cu jeweils auf Mo-Substrat. Die Selenisierungen wurden bei 555 °C für 30 min im Selenisierungsofen bzw. versuchsweise in einer RTP-Kammer mit einer Zieltemperatur von ca. 540 °C, einer Heizrate im Bereich von etwa 1 °C/s und einer Haltezeit von etwa 10-20 min durchgeführt. Die Zusammensetzungen wurden mittels XRF-Messungen ermittelt.

Vorläufer	Cu	Zn	Sn	Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn
Zn/Sn/Cu (Ofen)	48,5 at.-%	25,0 at.-%	26,5 at.%	0,94	0,94
Cu/Sn/Zn (Ofen)	49,3 at.-%	21,9 at.-%	28,8 at.-%	0,97	0,76
Cu/Sn/Zn (RTP)	49,8 at.-%	23,9 at.-%	26,4 at.-%	0,99	0,91

Die Komposition ist für alle drei Proben Cu-arm, allerdings Sn-reich. Sie weicht somit von der in den Vorläuferschichtstapeln angestrebten Zusammensetzung ab. Ein möglicher Grund für diese Abweichung könnte das Verdampfen von Zn zu Anfang des Heizprozesses, also vor der Ausbildung von weniger flüchtigem ZnSe oder CZTSe, sein. Dieser Effekt könnte auch den unterschiedlichen Zn-Verlust für die beiden im Ofen selenisierten Proben erklären. Der Zn-Verlust ist größer für den Vorläuferschichtstapel, in dem Zn die oberste Schicht bildet, aus dem das Zn folglich ungehinderter entweichen kann (vgl. dazu Fairbrother u. a. [2014b]). Zudem könnte dieser Effekt der Grund für die unterschiedliche Zusammensetzung der beiden Cu/Sn/Zn-Proben sein, die mit verschiedenen Heizraten selenisiert wurden. Die Menge des entweichenden Zn könnte von der Dauer abhängen, für die sich die Vorläuferschichten in einem Temperaturbereich befinden, in dem noch keine oder nur eine geringe Ausbildung von ZnSe oder CZTSe stattgefunden hat. Für langsame Aufheizraten ist der Zn-Verlust demnach höher als für schnelle Raten.
Um folglich in finalen Kesterit-Schichten ein Zn/Sn-Verhältnis von 1,2 zu erzielen, müsste abhängig von der jeweiligen Schichtreihenfolge im Vorläufer sowie vom Selenisierungsprozess ein Verhältnis $>1{,}2$ im Vorläuferschichtstapel eingestellt werden. Aufbau sowie Zusammensetzung von Vorläuferschichten und Prozessführung während der Selenisierung müssen also genau aufeinander abgestimmt sein, um die Zusammensetzung finaler Schichten steuern zu können.

Es ist noch anzumerken, dass viele der finalen CZTSe-Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden, stellenweise Blasenbildung bis hin zu rundlichen Ablösungen vom Substrat aufweisen. Sowohl für die CZTSe-Schichten auf Mo- als auch für die Schichten auf ZnO-Substrat tritt diese Art der Blasenbildung mit einem Durchmesser von einigen μm bis einigen 10 μm auf. Abbildung 3.8 zeigt REM-Aufnahmen

einer solchen Blase, die unter Verwendung eines fokussierten Ionenstrahls aufgeschnitten wurde. In der Literatur werden diese Ablösungen bzw. Blasen auf den Einschluss von Argon während des Sputterns der Metalle zurück geführt [Bras u. a., 2015]. Auch die Entstehung von Verspannungen in den Vorläuferschichtstapeln könnte ein möglicher Grund sein [Bras u. a., 2015]. Für die in den nächsten Abschnitten vorgestellten Untersuchungen wurde angestrebt, die gezeigten Tiefenprofile jeweils in Bereichen der Proben aufzunehmen, die keine Ablösungen dieser Größenordnung aufwiesen.

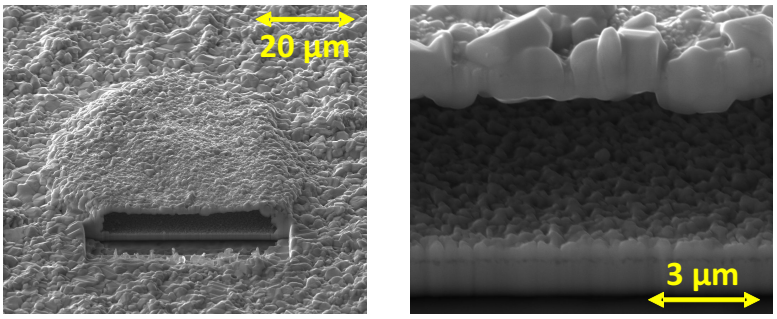

Abbildung 3.8: REM-Aufnahmen einer Blase in einer finalen CZTSe-Schicht als Beispiel für die stellenweise beobachtete Blasenbildung. Die Blase wurde mittels eines fokussierten Ionenstrahls aufgeschnitten.

3.1.3 Präparation von Kleinwinkel-Querschnitten

Da die Raman-Spektroskopie ein oberflächensensitives Verfahren darstellt, ist eine Raman-Tiefenprofilierung nur dann möglich, wenn tiefere Schichten einer Probe bspw. durch Ionenbeschuss freigelegt werden. Wie in Abschnitt 2.1 erläutert, wurden in einigen Studien Sputter-Ionenquellen verwendet, um in Kesterit-Schichten unterschiedlich tiefe Krater zu erzeugen, in denen (nach einem Ätzschritt) Raman-Spektren aufgenommen wurden [Djemour u. a., 2013a; Fontané u. a., 2011]. Auch mittels Glimmentladung ist eine Präparation von Kratern möglich, die Durchmesser der Krater liegen bei dieser Methode in der Regel aber bei $>1\,\mathrm{mm}$. Nachteilig bei all diesen Verfahren ist jedoch, dass die Tiefenauflösung direkt limitiert ist durch die Anzahl der Sputterkrater und der damit freigelegten tieferen Schichten. Für eine gute Tiefenauflösung ist folglich eine große Anzahl an Kratern notwendig, was aber wiederum zur Zerstörung von großen Bereichen der untersuchten Proben führt. Desweiteren müssen insbesondere bei großen Sputterkratern von $>1\,\mathrm{mm}$ laterale Schichtinhomogenitäten kritisch berücksichtigt werden. Die tiefenaufgelöste Untersuchung und der Vergleich von unterschiedlichen Bereichen einer Probe mit einer lateralen Ausdehnung von $<1\,\mathrm{mm}$ sind bei derart großen Sputterkratern nicht möglich.

Um eine gute Tiefenauflösung auf möglichst kleiner Probenfläche zu erreichen, wurden im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls sogenannte Kleinwinkel-Querschnitte (auch *Shallow Angle Cross Sections* - SACS) präpariert, in

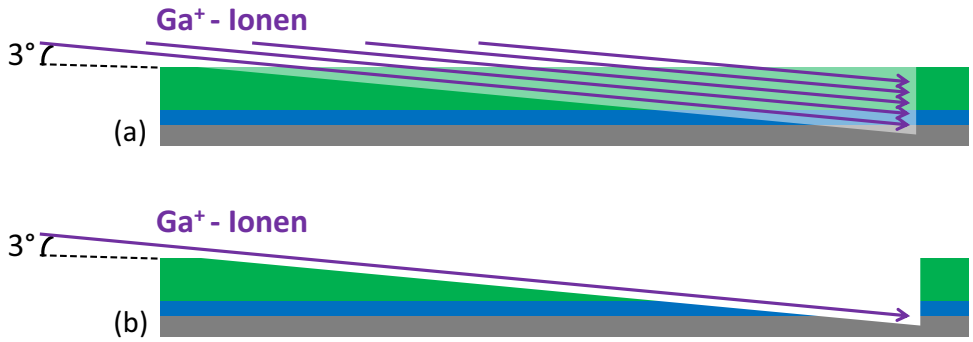

Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der zweischrittigen Präparation eines Kleinwinkel-Querschnittes mittels eines fokussierten Ga^+-Ionenstrahls: Schneiden des Querschnittes (a) und Glätten der Oberfläche des Querschnittes (b).

denen anschließend Raman-Tiefenprofilierungen möglich waren. Dazu wurden die Proben im FEI Helios Nanolab 600i SEM/FIB System unter einem Winkel von ca. 3 ° zum Gallium-Ionenstrahl (Ga^+) ausgerichtet. Bei einer Beschleunigungsspannung von 30 keV und einem Primärionenstrom von 9,3 nA wurden in einem ersten Schritt Querschnitte einer Breite von ca. 25-30 μm und einer Länge von ca. 100-300 μm bis in die Substratschichten hinein erzeugt (siehe dazu Abbildung 3.9(a)). Die Länge der jeweiligen Querschnitte kann dabei von der Rauhigkeit der Schichtoberfläche, von der Schichtdicke oder von einem nicht exakt 3 ° betragenden Einfallswinkel des Ionenstrahls beeinflusst werden. Der genaue Einfallswinkel hängt dabei von der Ausrichtung der Probe im Probenhalter ab, und kann daher bereits aufgrund von Körnern oder sonstigen kleinen Unebenheiten variieren. In einem zweiten Schritt wurden die Oberflächen der Querschnitte jeweils mit reduziertem Primärionenstrom weiter geglättet (Abbildung 3.9(b)). Durch den Ionenbeschuss kann es zu einer Implantierung von Ga^+-Ionen und zu einer Amorphisierung der obersten Atomlagen innerhalb der Querschnitte kommen. Allerdings haben Raman-Spektren, die innerhalb sowie außerhalb von Kleinwinkel-Querschnitten aufgenommen wurden, eine ähnliche Kristallqualität für die CZTSe-Schichten gezeigt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die amorphisierte und mit Ga versetzte Schicht in den Querschnitten vernachlässigbar dünn ist. Deshalb wurde auf einen zusätzlichen Ätz-Schritt (mit bspw. Brom-Methanol), um die obersten Atomlagen abzutragen, verzichtet.

Es kann festgehalten werden, dass durch die Präparation der Kleinwinkel-Querschnitte auch mit geringem Probenmaterial Raman-Tiefenprofilierungen möglich sind, da nur vergleichsweise kleine Bereiche einer Probe modifiziert werden müssen. Desweiteren sind laterale Inhomogenitäten einer Probe mit dieser Technik weniger kritisch als bei anderen Methoden. Denn mittels der kleinflächigen Querschnitte ist die Aufnahme von Tiefenprofilen auch in kleinen Bereichen einer lateral inhomogenen Probe möglich, so dass Vergleiche unterschiedlicher Bereiche vorgenommen werden können.

3.1.4 Raman- und EDX-Tiefenprofilierung

Durch die im vorherigen Abschnitt dargestellte Präparation von Kleinwinkel-Querschnitten ist es möglich, verschiedene Tiefen von Dünnschichten freizulegen und für weitere Analysen zugänglich zu machen. Mittels der Aufnahme von Raman-Spektren an verschiedenen Stellen innerhalb eines Querschnittes kann eine Art Raman-Tiefenprofilierung realisiert werden.
Für diese Arbeit wurden in einem Horiba LabRAM Aramis Raman-Mikroskop mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm Raman-Spektren entlang von Linien innerhalb der Kleinwinkel-Querschnitte, also *Linescans*, aufgenommen. In Abbildung 3.10 ist gezeigt, dass jedes Spektrum einer Linie einem Spektrum in einer anderen Tiefe des Dünnschichtstapels entspricht. Die Fokusgröße des Anregungslasers auf der Probe betrug ca. 1 μm, die Anzahl der Spektren pro Linescan wurde auf 60 festgelegt.

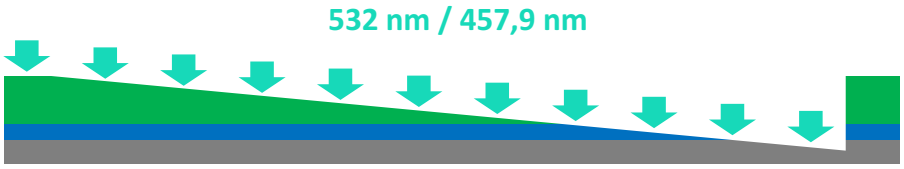

Abbildung 3.10: Schematische Darstellung der Raman-Tiefenprofilierung: Aufnahme von Raman-Spektren entlang von Linien innerhalb von Kleinwinkel-Querschnitten.

Für viele der Proben wurden innerhalb eines Querschnitts jeweils drei Raman-Tiefenprofile in einem Abstand von ca. 3 μm zueinander aufgenommen und miteinander verglichen. Dadurch konnten die Proben auf laterale Schichtinhomogenitäten mit einer Ausdehnung im Bereich von wenigen μm überprüft werden (vgl. dazu auch Abschnitt 3.1.1). Desweiteren wurden für einige der Proben mehrere Kleinwinkel-Querschnitte angefertigt, die jeweils Abstände im mm-Bereich zueinander hatten. Durch einen Vergleich der Raman-Tiefenprofile der verschiedenen Querschnitte konnten die Proben somit auch auf laterale Schichtinhomogenitäten auf einer größerer Skala untersucht werden. Aufgrund dieser Überprüfungen können die in den folgenden Abschnitten gezeigten Tiefenprofile als repräsentativ für die jeweiligen Proben angesehen werden.

In allen Querschnitten wurden an ausgewählten Positionen weitere Raman-Spektren mit einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm aufgenommen. Dadurch konnte, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, die Sensitivität für die Sekundärphase ZnSe erhöht werden. Um an diesen speziellen Messpositionen vollständige Informationen über die enthaltenen Phasen zu erlangen, wurden dort zusätzlich weitere Spektren mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm aufgenommen. Für die Anregung mit 532 nm wurde eine Laserleistung von 3 mW gewählt, für die Anregung mit 457,9 nm eine Laserleistung von etwa 1 mW. Diese Leistungen sind jeweils groß genug für ein

ausreichend gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den Spektren. Gleichzeitig sind sie aber auch gering genug, um keine Veränderungen in den analysierten Bereichen der Proben, wie z.B. die Zersetzung des Kesterits in Sekundärphasen, zu verursachen.

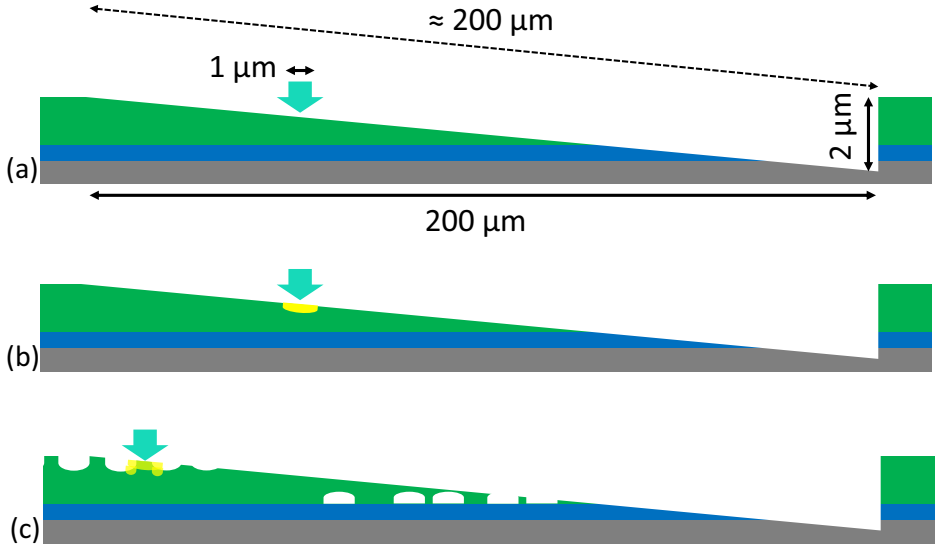

Abbildung 3.11: Schematische Darstellung zur Verdeutlichung von Effekten, die Einfluss auf die Tiefenauflösung der Raman-Tiefenprofilierung haben: Projektion der lateralen Auflösung des Linescans auf die Tiefe (a), Informationstiefe der Raman-Streuung (b), Probenmorphologie (c).

Für die Limitierung der Tiefenauflösung der Raman-Tiefenprofilierung anhand von Kleinwinkel-Querschnitten werden im Weiteren drei Faktoren diskutiert. Zunächst ist, wie in Abbildung 3.11a dargestellt, eine Limitierung durch die Projektion des Linescans auf die Tiefe der Probe zu betrachten: Ausgehend von einem etwa 200 μm langen und 2 μm tiefen Querschnitt sind mit einer Laser-Fokusgröße von 1 μm räumlich voneinander aufgelöst deutlich mehr als 200 Raman-Messungen möglich. Auf die Tiefe projiziert ergibt sich eine Tiefenauflösung von < 10 nm.
Bei der Diskussion der Tiefenauflösung ist aber auch die Betrachtung der Informationstiefe der Raman-Streuung von Bedeutung (vgl. Abbildung 3.11b): Für Anregungswellenlängen von 532 nm und 457,9 nm liegt der Absorptionskoeffizient von CZTSe bei etwa $\alpha = 2 \cdot 10^5\,\mathrm{cm}^{-1}$ [Gütay u. a., 2012]. Mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz und einem $(1/e)^2$-Kriterium, also einem Abfall der Intensität der Strahlung auf fast 10% nach dem Durchgang der Strahlung durch eine absorbierende CZTSe-Schicht der Dicke d, ergibt sich

$$I/I_0 = (1/e)^2 = e^{-\alpha \cdot d} \quad \Leftrightarrow \quad d = 2/\alpha = 100\,\mathrm{nm} \tag{3.1}$$

Für die Informationstiefe $d_i = 0{,}5 \cdot d$ der Raman-Streuung, also für die Tiefe, aus der Raman-gestreutes Licht nur noch mit fast 10 % seiner Intensität im Vergleich zur direkten Oberfläche austritt, gilt also $d_i = 50$ nm. Damit ist die Informationstiefe von Raman-Analysen ein stärker limitierender Faktor für die Auflösung bei der

Tiefenprofilierung als die Geometrie der für diese Arbeit präparierten Kleinwinkel-Querschnitte. Die Tiefenauflösung liegt damit bei etwa 50 nm.
Für Proben, die eine hohe Rauigkeit an der Oberfläche oder Hohlräume am Substrat (sogenannte *Voids*) aufweisen, ist die Tiefenauflösung genau dadurch weiter eingeschränkt (Abbildung 3.11c). Beispielsweise kann aufgrund von Voids, die durch die Kleinwinkel-Präparation aufgeschnitten werden, das Substrat schon vor dem eigentlichen Erreichen der Substrat/CZTSe-Grenzfläche für die Raman-Analyse freigelegt werden. Dies kann dazu führen, dass im Raman-Tiefenprofil bereits Signale des Substrats an Stellen auftreten, an denen eigentlich noch ein Signal aus der CZTSe-Schicht zu erwarten wäre. Dieser Effekt ist bei der Auswertung von Raman-Tiefenprofilen zu bedenken, und die Proben sind auf derartige morphologische Eigenschaften zu prüfen. An dieser Stelle soll allerdings darauf hingewiesen werden, dass diese Limitierung durch die Probenmorphologie auch jede andere Methode der Tiefenprofilierung, die sich des Sputterns bedient, einschränken würde. Dazu zählen sowohl tiefenabhängige Raman-Analysen in Sputterkratern als auch Tiefenprofilierungen mittels SIMS, Sekundärneutralteilchenmassenspektrometrie (SNMS), Glimmentladungsspektroskopie, AES sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Bei der Raman-Tiefenprofilierung anhand von Kleinwinkel-Querschnitten können Effekte der Morphologie jedoch – anders als bei den genannten Verfahren – durch einen Vergleich der Tiefenprofile mit Mikroskopie-Bildern der Querschnitte gezielt betrachtet und berücksichtigt werden.

EDX-Tiefenprofilierung

Als Ergänzung zu den oben beschriebenen Raman-Tiefenprofilen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch EDX-Analysen an Bruchkanten, also Querschnitten, der untersuchten Proben durchgeführt. Dazu wurden in einem FEI Helios Nanolab 600i SEM/FIB System mit Ametek ApolloX EDX-Detektor pro Probe jeweils an mehreren Stellen EDX-Linescans aufgenommen. Bei der EDX-Analyse ist die laterale Auflösung von der räumlichen Ausdehnung der sogenannten Anregungsbirne abhängig. Diese Anregungsbirne beschreibt das Volumen, aus dem aufgrund der Wechselwirkung zwischen Primärelektronenstrahl und Probenmaterial Sekundärteilchen sowie Strahlung emittiert werden. Das Volumen hängt dabei von der Energie E der Elektronen sowie von der Dichte ρ des Probenmaterials ab. Die Breite des Anregungsvolumen von charakteristischer Röntgenstrahlung, die bei der EDX-Analyse detektiert wird, kann nach der empirischen Formel

$$b_{\mathrm{EDX}} = 0{,}077 \cdot E^{1{,}5} / \rho \qquad \text{mit } b \text{ in } \mu\mathrm{m},\ E \text{ in keV und } \rho \text{ in g/cm}^3. \tag{3.2}$$

abgeschätzt werden [Rega, 2004]. Wie in Abbildung 3.12 gezeigt, begrenzt die Breite der EDX-Anregungsbirne die laterale Auflösung bei einem EDX-Linescan an einem Querschnitt und damit die Tiefenauflösung der Methode.

Um die erreichbare Tiefenauflösung zu erhöhen, aber gleichzeitig noch alle für diese Arbeit relevanten Elemente (also Cu, Zn, Sn, Se, Mo sowie Sauerstoff (O)) detektieren zu können, wurden die in den folgenden Abschnitten präsentierten EDX-Tiefenprofile mit einer Elektronenenergie von 10 keV aufgenommen. Für CZTSe und eine Elektronenenergie von 10 keV kann die Breite der Anregungsbirne auf etwa 500-700 nm abgeschätzt werden. Anzumerken ist hier, dass bei der Betrachtung von Intensitäten in EDX-Tiefenprofilen die Morphologie einer Probe Einfluss auf den Verlauf der Signalintensitäten haben kann.

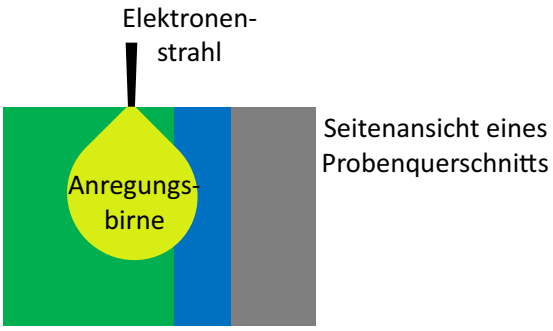

Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der EDX-Anregungsbirne in der Bruchkante einer Probe bestehend aus mehreren Dünnschichten.

3.2 Temperatur- und tiefenabhängige Analyse der Phasenbildung

In diesem Kapitel zur CZTSe-Phasenbildung werden für drei unterschiedliche Vorläuferschichtstapel Ergebnisse zur temperaturabhängigen und tiefenaufgelösten Phasenentwicklung erläutert. Zunächst werden ausgehend vom Vorläufer Zn/Sn/Cu Resultate aus XRD-Analysen sowie aus Raman-Tiefenprofilierungen vorgestellt und zueinander in Beziehung gesetzt. Anschließend wird auf die Vorläufer Cu/Sn/Zn sowie ML (Multilagen) eingegangen. Für einen Vergleich der drei Vorläuferschichtstapel werden die Raman-Analysen durch EDX-Tiefenprofilierungen ergänzt. Aus den Ergebnissen ergeben sich eine Empfehlung für den Aufbau von Vorläuferschichtstapeln sowie Fragestellungen für weitere vertiefende Studien. In den letzten Abschnitten wird die Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Phasenbildung während der Selenisierung diskutiert sowie der Einfluss des Substratmaterials analysiert.

3.2.1 Phasenbildung ausgehend von Zn/Sn/Cu-Vorläuferschichten

Für die Untersuchung der Phasenentwicklung in einem Temperaturbereich zwischen 250 °C und 560 °C wurden für den Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf Mo-Substrat Selenisierungsprozesse mit einer Heizrate von 5 °C/min und den Zieltemperaturen 250 °C, 330 °C, 410 °C, 490 °C sowie 560 °C durchgeführt (siehe Abbildung 3.6). Röntgendiffraktogramme, die für diese fünf Proben aufgenommen wurden, sind in Abbildung 3.13 dargestellt.
Die XRD-Analysen zeigen, dass sich während einer Selenisierung bis 250 °C erste binäre Kupfer-Selenide wie $CuSe_2$ bilden. Desweiteren tritt ein kleines Signal bei 27,3 ° auf, welches sich dem Hauptreflex der Signaturen von ZnSe, Cu_2SnSe_3 (CTSe) bzw. CZTSe zuordnen lässt. Jedoch sind die Diffraktogramme dieser drei Phasen, wie in Kapitel 2.1 bereits dargelegt wurde, aufgrund der ähnlichen Kristallstruktur nur schwer voneinander zu unterscheiden. Aufgrund der Lage des Reflexes bei etwa 27,3 ° scheint es sich für diese Probe allerdings eher um Spuren von ZnSe zu handeln. Zusätzlich zu den Signaturen der Selenide zeigt das Diffraktogramm der Probe auch Signaturen der Legierungen Cu_6Sn_5 und Cu_5Zn_8 bzw. CuZn sowie der Metalle Sn, Zn und Cu. Folglich ist bei 250 °C die Reaktion des Se mit den Metallen bzw. Legierungen noch nicht vollständig gestartet. Die Bildung von Cu_xSe_y als erste binäre Selenide ist jedoch zu erwarten, da Cu die oberste Schicht des Vorläuferschichtstapels bildet und dem Se als erstes Element zur Reaktion zur Verfügung steht [Volobujeva u. a., 2009; Yoo, 2016]. Weiterhin scheint es während des Prozesses bis 250 °C nicht zu einer vollständigen Legierung der Metalle zu kommen, da noch elementare Metallphasen nachweisbar sind.
In der Probe, die bis 330 °C selenisiert wurde, zeigt sich ein gesteigerter Anteil der binären Selenide. Neben erhöhten Signalen für $CuSe_2$ lässt sich auch SnSe detektieren. Desweiteren sind die Signale von ZnSe, CTSe bzw. CZTSe erhöht, die allerdings

erneut nicht eindeutig zugeordnet werden können. Die Lage des Reflexes bei etwa 27,3 ° deutet aber darauf hin, dass es sich vermehrt um ZnSe und weniger um CTSe oder CZTSe handeln könnte. Weiterhin lässt sich Sn nachweisen, sowie Reste von Zn, Cu, Cu_6Sn_5 oder Cu_5Zn_8 bzw. CuZn, so dass davon ausgegangen werden kann, dass auch bei dieser Temperatur noch keine vollständige Reaktion zwischen den Metallen bzw. Legierungen mit Se stattgefunden hat.

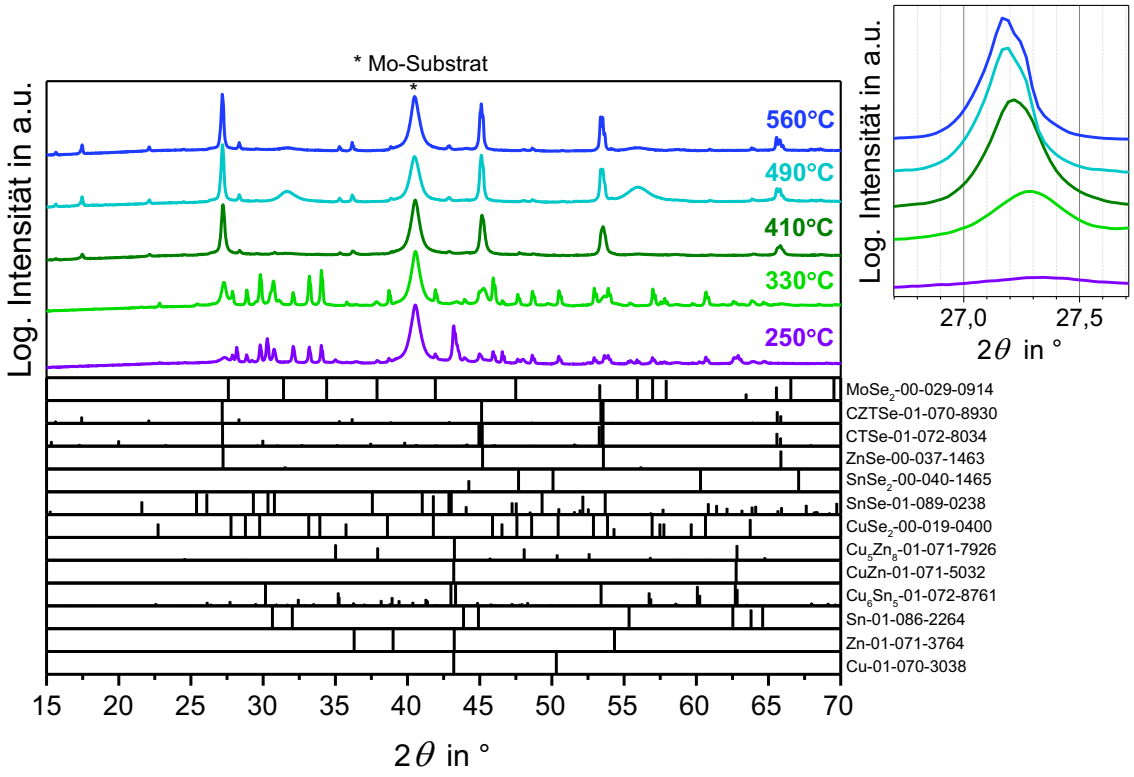

Abbildung 3.13: Röntgen-Diffraktogramme der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt aus dem Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf Mo-Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen. Zu sehen ist die Entwicklung der verschiedenen Phasen bei steigender Temperatur. Der Ausschnitt rechts zeigt eine Vergrößerung des Hauptreflexes von CZTSe, CTSe bzw. ZnSe um 27,2°.

Für die Selenisierung bis 410 °C zeigt das zugehörige Diffraktogramm eine deutliche Signatur, deren Hauptreflexe denen von ZnSe, CTSe oder CZTSe entsprechen. Die Vergrößerung in Abbildung 3.13 zeigt den Hauptreflex bei etwa 27,2 °. Im Vergleich zu der Selenisierung bis 330 °C ist das Maximum des Reflexes zu kleineren Winkeln verschoben, stimmt also eher mit der Signatur von CZTSe überein. Zusätzlich weist das Diffraktogramm kleine Reflexe bei 15,6 ° sowie 17,4 ° und 22,1 ° auf, die allein zur Signatur von CZTSe gehören und die Existenz von CZTSe in der Probe eindeutig belegen. Die Sekundärphasen ZnSe oder CTSe können dennoch nicht ausgeschlossen werden. Vielmehr deutet die unsymmetrische Verbreiterung der rechten Flanke des Hauptreflexes bei 27,2 ° darauf hin, dass ZnSe bzw. CTSe ebenfalls in der Probe vorliegen. Weiterhin sind in dem Diffraktogramm Hinweise auf Spuren von $SnSe_2$ sowie $MoSe_2$ zu sehen. Bei 410 °C ist die Bildungsreaktion des CZTSe also bereits

deutlich voran geschritten. CZTSe liegt zusammen mit anderen Seleniden vor. Indikationen für Metalle und Legierungen sind nicht mehr zu beobachten.
In den beiden Proben, die in ihren Selenisierungsprozessen bis auf 490 °C bzw. 560 °C geheizt wurden, liegt ebenfalls $MoSe_2$ vor. Außerdem sind die zugehörigen Diffraktogramme von der Signatur von CZTSe, ZnSe bzw. CTSe dominiert. Dabei kann CZTSe eindeutig aufgrund der Reflexe bei 15,6 ° sowie 17,4 ° und 22,1 ° nachgewiesen werden. Die Vergrößerung des Hauptreflexes in Abbildung 3.13 zeigt zudem ein weiteres Verschieben des Maximums zu kleineren Winkeln sowie die deutliche Ausbildung einer Schulter zwischen 27,2 ° und 27,3 °. Diese lässt sich durch die Co-Existenz von ZnSe bzw. CTSe neben CZTSe erklären.
Die hier diskutierten Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie verdeutlichen, dass CZTSe eindeutig nachgewiesen werden kann, wenn es in ausreichender Menge in einer Probe vorliegt. Möglicherweise in geringen Mengen co-existierende Phasen von ZnSe oder CTSe können jedoch mittels XRD-Analyse nicht eindeutig identifiziert werden.

Ein Verfahren, mit dem die Phasen ZnSe und CZTSe dagegen eindeutig identifiziert werden können, auch wenn sie gleichzeitig in einer Probe vorliegen, ist die Raman-Spektroskopie unter Anwendung der Anregungswellenlängen von 532 nm und 457,9 nm. CZTSe lässt sich auch in kleinen Mengen mit 532 nm detektieren, während ZnSe mit 457,9 nm quasi-resonant angeregt wird und daher auch bei geringem Anteil in der Probe nachweisbar wird (s. dazu Kapitel 2.1 sowie Abschnitt 3.1.2).
Ein weiterer Vorteil der Raman-Analyse im Vergleich zur Röntgendiffraktometrie ist die Möglichkeit, mittels der in Abschnitt 3.1.3 sowie 3.1.4 beschriebenen Kleinwinkel-Querschnitte Raman-Tiefenprofile aufzunehmen. Dadurch lassen sich die in einer Probe enthaltenen Phasen auch tiefenaufgelöst analysieren. Dies ist bei der Untersuchung der temperaturabhängigen Phasenbildung insbesondere interessant, da somit unterschiedliche Phasenentwicklungen in verschiedenen Tiefen der Dünnschichten nachweisbar werden und Aufschlüsse über Mechanismen der CZTSe-Phasenbildung geben können.
Abbildung 3.14 zeigt Raman-Analysen der fünf oben beschriebenen Proben, wobei jede Zeile der Abbildung eine Probe repräsentiert [Stroth u. a., 2016b]. Auf der linken Seite sind jeweils Raman-Tiefenprofile zu sehen, die mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm aufgenommen wurden. Mittig sind Mikroskopie-Bilder der Kleinwinkel-Querschnitte zu sehen, in denen die Tiefenprofilierungen durchgeführt wurden. Auf der rechten Seite sind für jede Probe Raman-Spektren dargestellt, die an ausgewählten Stellen innerhalb der jeweiligen Kleinwinkel-Querschnitte mit 532 nm aufgenommen wurden. Abbildung 3.15 zeigt Raman-Spektren, die jeweils an denselben Stellen mit einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm aufgezeichnet wurden und somit direkt vergleichbar sind mit den Spektren aus Abbildung 3.14 rechts.

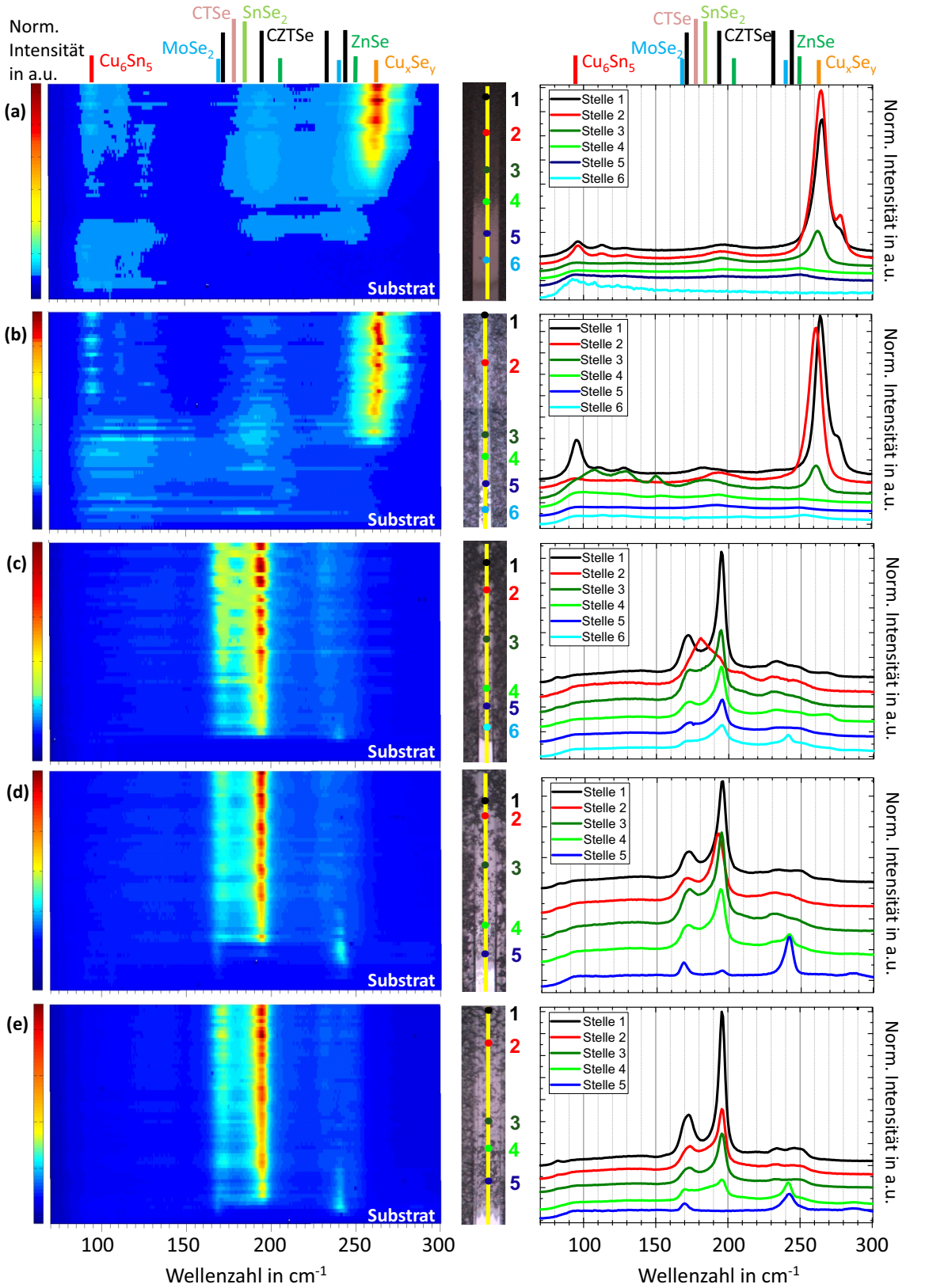

Abbildung 3.14: Links: Raman-Tiefenprofile der bei den Zieltemperaturen 250 °C (a), 330 °C (b), 410 °C (c), 490 °C (d) und 560 °C (e) selenisierten Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf Mo-Substrat. Die Intensitäten sind farbkodiert dargestellt, wobei rot die höchste und blau die niedrigste Intensität bedeutet. Rechts: Raman-Spektren an ausgewählten Stellen innerhalb der Querschnitte, dargestellt mit einem Ordinaten-Versatz für verbesserte Sichtbarkeit. Die Spektren sind direkt vergleichbar mit Abbildung 3.15. Alle Raman-Analysen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt. Alle Spektren sind normiert auf den Hintergrund bei 320-340 cm^{-1}. Mitte: Mikroskopie-Aufnahmen der Kleinwinkel-Querschnitte mit Markierungen der Positionen der rechts dargestellten Spektren.

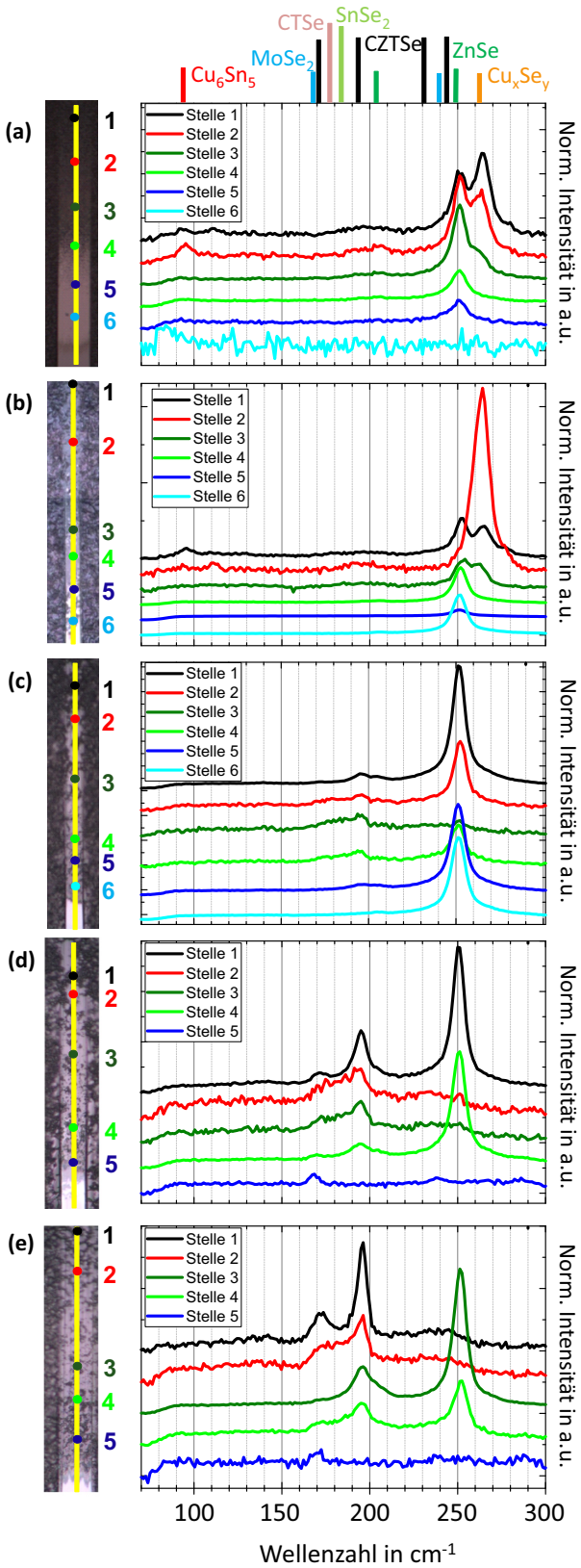

Abbildung 3.15: Raman-Analysen der bei den Zieltemperaturen 250 °C (a), 330 °C (b), 410 °C (c), 490 °C (d) und 560 °C (e) selenisierten Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf Mo-Substrat. Die Raman-Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm an ausgewählten Stellen in den Kleinwinkel-Querschnitten aufgenommen und sind direkt vergleichbar mit den Spektren aus Abbildung 3.14 rechts. Die Spektren (a,d,e) wurden auf den Hintergrund bei 320-340 cm^{-1} normiert, die Spektren aus (b) bzw. (c) auf den Hintergrund bei 460-480 cm^{-1} bzw. 340-360 cm^{-1}. Für eine bessere Sichtbarkeit wurden sie jeweils mit einem Ordinaten-Versatz dargestellt. Die Mikroskopie-Aufnahmen zeigen auch hier die jeweiligen Kleinwinkel-Querschnitte mit markierten Positionen der rechts dargestellten Spektren.

Für die Probe, die bis 250 °C selenisiert wurde, zeigt das Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.14(a, links) für den oberen Bereich der Schicht ein dominantes Signal bei ca. 263 cm^{-1}, welches Cu_xSe_y zugeordnet werden kann.[7] Ein Vergleich mit den Raman-Spektren einer Cu-Referenzprobe auf Mo-Substrat, die bei 250 °C selenisiert wurde, (hier nicht gezeigt) ergibt, dass sich die Signatur bei 95 cm^{-1}, 112 cm^{-1}, 128 cm^{-1} sowie 277 cm^{-1} ebenfalls auf Cu_xSe_y oder auf elementares Se zurückführen lässt. Zudem weist das Raman-Tiefenprofil im oberen Bereich des Schichtstapels ein stark verbreitertes Signal bei ca. 195 cm^{-1} auf, das der Haupt-A-Mode von CZTSe zugeordnet werden kann (s. auch Abbildung 3.14(a) rechts, Stelle 1,2 und 3). Die Verbreiterung des Signals könnte von geringer Kristallinität des CZTSe oder von überlappenden Signalen der Sekundärphasen CTSe bei 178 cm^{-1} oder $SnSe_2$ bei 185,5 cm^{-1} herrühren. In einem mittleren Bereich der Schicht, unterhalb des Cu_xSe_y-dominierten Bereichs, tritt im Tiefenprofil ein Signal bei etwa 250 cm^{-1} auf. In den Spektren in 3.15(a), die mit 457,9 nm Anregung aufgenommen wurden, ist diese Signatur sehr viel deutlicher zu erkennen und kann daher dem ZnSe zugeordnet werden. Die Phase ist in diesen Spektren bereits im oberen Cu_xSe_y-dominierten Bereich sichtbar (Stelle 1, 2 und 3), tritt aber offenbar verstärkt in einer mittleren Schicht unterhalb dieses Bereichs auf (Stelle 3,4, und 5). Betrachtet man desweiteren den Bereich zwischen der ZnSe-reichen Schicht und dem Substrat, ist im Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.14(a, links) ein Signal bei 90-95 cm^{-1} zu erkennen (s. auch Abbildung 3.14(a) rechts, insbesondere Stelle 6). Diese Signatur wurde von Volobujeva u. a. [2009] der Cu-Sn-Legierung Cu_6Sn_5 zugeordnet. Raman-Messungen an einem in N_2-Atmosphäre auf 250 °C geheizten Vorläuferschichtstapel zeigen ebenfalls ein Signal bei diesen Wellenzahlen, was die Zuordnung von Volobujeva u. a. [2009] unterstützt.

Für den Selenisierungsprozess bis 250 °C lässt sich zusammenfassend festhalten, dass das Se den unteren Bereich des Schichtstapels noch nicht vollständig erreicht hat, was zu den Ergebnissen der XRD-Analyse passt. Der untere Bereich der Probe besteht somit aus Metallen und Legierungen, die größtenteils nicht Raman-aktiv sind. Im oberen Bereich des Schichtstapels hat das Se allerdings mit Cu binäres Kupferselenid gebildet, im oberen sowie vor allem in einem mittleren Bereich mit Zn binäres ZnSe. Da Cu die oberste Schicht im Vorläuferschichtstapel darstellt, ist die Bildung von Cu_xSe_y an der Oberfläche zu erwarten. Außerdem beginnt im oberen Bereich offenbar die Bildungsreaktion des quarternären CZTSe, was allerdings mittels Röntgendiffraktometrie für diese Probe nicht nachgewiesen werden konnte, aber mit Hilfe von Raman-Tiefenprofilierung detektierbar ist. Ein Teil der Metalle hat sich folglich soweit vermischt, dass sie für eine CZTSe-Formation zur Verfügung standen. Die Ausbildung des Cu_xSe_y-reichen Bereiches ist jedoch ein Hinweis darauf, dass die Durchmischung der Metalle innerhalb des Schichtstapels bei 250 °C nicht komplett ist. Andererseits liegt ZnSe vor allem im mittleren Bereich vor, obwohl es im Vorläuferschichtstapel eigentlich die unterste Schicht darstellt. Sn und Zn haben

[7] Für die Raman-Signaturen von CZTSe sowie der verschiedenen Sekundärphasen vergleiche Kapitel 2.1.

sich somit bei der Bildung der Metalllegierungen oder aufgrund einer energetisch bevorzugten Reaktion von Zn mit Se im Vergleich zu Sn mit Se soweit vermischt, dass ZnSe insbesondere im mittleren Bereich des Schichtstapels gebildet wurde.

Für die Probe, deren Selenisierungsprozess bis 330 °C durchgeführt wurde, zeigt das Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.14(b, links) ebenfalls einen Cu_xSe_y-dominierten Bereich im oberen bis mittleren Bereich des Schichtstapels. Die Verschiebung der Hauptmode bei 263 cm^{-1} in Richtung 260 cm^{-1} (s. auch Abbildung 3.14(b) rechts, Stelle 1 und 2) kann bspw. durch eine Veränderung in der Komposition des Cu_xSe_y, durch Defekte im Kristallgitter oder durch Verspannungen ausgelöst werden. Zusätzlich ist ein breites Signal bei 195 cm^{-1} zu sehen, das erneut auf das Vorliegen von CZTSe hindeutet. Am Ende des Cu_xSe_y-dominierten Bereichs, also in einem mittleren Bereich des Schichtstapels, wird dieses Signal der Haupt-A-Mode des CZTSe deutlicher. Teilweise ist es allerdings zu kleineren Wellenzahlen verbreitert bzw. verschoben, was sich durch eine Überlagerung mit dem Signal von CTSe bei 178 cm^{-1} bzw. dem Signal von $SnSe_2$ bei 185,5 cm^{-1} erklären lässt. Im mittleren Bereich des Schichtstapels tritt außerdem eine Signatur bei ca. 108 cm^{-1}, 128 cm^{-1} und 150 cm^{-1} auf, die der Phase SnSe zugeordnet werden kann (s. auch Abbildung 3.14(b) rechts, Stelle 3). Im unteren Bereich des Schichtstapels bis zum Substrat sind teilweise Signaturen von CZTSe, CTSe bzw. $SnSe_2$, SnSe und Cu_6Sn_5 zu sehen. Außerdem tritt vereinzelt ein Signal bei ca. 171 cm^{-1} bzw. 211 cm^{-1} auf, das auf Spuren von Sn_xO_y hindeutet [Geurts u. a., 1984]. Der Eintrag von Sauerstoff in die Probe kann darauf zurück geführt werden, dass der Vorläuferschichtstapel nach seiner Herstellung beim Transfer aus der Sputteranlage sowie vor dem Selenisierungsprozess beim Transfer in den Ofen Raumluft ausgesetzt werden musste. Weiterhin deutet ein schwaches Signal bei 250 cm^{-1} im unteren Bereich des Schichtstapels auf das Vorliegen von ZnSe hin. Dies bestätigt sich in den Raman-Messungen, die in Abbildung 3.15(b) dargestellt sind. Diese Spektren zeigen insbesondere für die untere Hälfte des Schichtstapels eine deutliche Signatur für ZnSe (Stelle 4 und 6), wobei auch im oberen Bereich ZnSe nachweisbar ist (Stelle 1 und 3).
Zusammenfassend lässt sich für den Selenisierungsprozess bis 330 °C sagen, dass die Diffusion und Reaktion des Se fortgeschritten ist. Das Se hat Bereiche des Schichtstapels nahe des Substrats erreicht und dort verschiedene Selenide gebildet. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der XRD-Analyse und der beobachteten Raman-Signatur von Cu_6Sn_5 kann aber festgehalten werden, dass die Reaktion des Se mit den Metallen bzw. Legierungen noch nicht vollständig ist. Metalle und Legierungen scheinen vor allem noch im unteren Bereich der Probe vorzuliegen. Der obere Bereich ist wie bei 250 °C immer noch von Cu_xSe_y dominiert, während der mittlere und untere Bereich ZnSe sowie zusätzlich SnSe, CTSe bzw. $SnSe_2$ und CZTSe enthält. Ein Teil der Elemente hat sich also vermischt, während ein anderer Teil in seiner ursprünglichen Position im Vorläuferschichtstapel gebunden ist, wie Cu als Cu_xSe_y.

Für den Selenisierungsprozess bis 410 °C zeigen die Raman-Analysen in Abbildung 3.14(c) dagegen keine dominante Cu_xSe_y-Schicht mehr an der Oberfläche. Desweiteren lässt sich kein SnSe mehr nachweisen. Vielmehr ist das gesamte Tiefenprofil dominiert von der Signatur von CZTSe mit A-Moden bei etwa 172 cm^{-1} und 195 cm^{-1} sowie zusätzlichen B- und E-Moden im Bereich 230 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} und einer Mode bei 81 cm^{-1}. Zwischen den genannten A-Moden des CZTSe tritt an verschiedenen Stellen im Tiefenprofil bei ca. 180 cm^{-1} bis 185 cm^{-1} ein breites Signal auf, das $SnSe_2$ oder CTSe zugeordnet werden kann (s. auch Abbildung 3.14(c) rechts, insbesondere Stelle 2). Vereinzelt zeigen die Spektren im Tiefenprofil außerdem ein Signal zwischen 260 cm^{-1} und 270 cm^{-1}, das von Resten von Cu_xSe_y in der Probe verursacht wird (s. auch Abbildung 3.14(c) rechts, Stelle 1 und 4). Direkt am Substrat tritt erstmals ein Signal bei etwa 241 cm^{-1} auf, das der Hauptmode von $MoSe_2$ zugeordnet werden kann (s. auch Spektrum 6 in Abbildung 3.14(c) rechts). Bezüglich der Bildung von ZnSe ist im Tiefenprofil kein eindeutiges Signal bei 250 cm^{-1} zu erkennen. Die Spektren in Abbildung 3.15(c) zeigen allerdings sowohl an der Oberfläche als auch im unteren Bereich der Probe (Stelle 1,2,4,5 und 6) deutlich die Signatur von ZnSe.
Für den Selenisierungsprozess bis 410 °C kann in Übereinstimmung mit den oben dargestellten XRD-Ergebnissen zusammengefasst werden, dass die Bildungsreaktion des CZTSe im Vergleich zu 330 °C bereits deutlich vorangeschritten ist. Mit Hilfe der Raman-Tiefenprofilierung konnte festgestellt werden, dass CZTSe zusammen mit CTSe bzw. $SnSe_2$ und Resten von Cu_xSe_y in allen Bereichen der Probe vorliegt. ZnSe wurde vor allem an der Oberfläche und im unteren Bereich gebildet. Reste von $SnSe_2$ konnten mittels XRD bestätigt werden. Desweiteren ist die Diffusion des Se so weit fortgeschritten, so dass Se das Mo-Substrat erreicht und erstes $MoSe_2$ gebildet hat.

Für die Proben, die bis 490 °C bzw. bis 560 °C selenisiert wurden, setzt sich die beschriebene Entwicklung fort. Die Raman-Tiefenprofile in Abbildung 3.14(d) und (e) zeigen haupsächlich die Signatur von CZTSe, wobei die A-Moden an einigen Stellen aufgrund einer Überlagerung mit einem Signal um 180 cm^{-1} verbreitert sind. Dies deutet wie bei der Probe zuvor auf die Existenz von verbleibendem CTSe oder $SnSe_2$ hin. Zusätzlich zeigen beide Proben verstärkt die Signatur von $MoSe_2$ bei ca. 169 cm^{-1} und 241 cm^{-1} in einem Bereich an der Grenzfläche von CZTSe und Mo-Substrat. Den Spektren in Abbildung 3.15(d) und (e) zufolge, liegt in der 490 °C-Probe ZnSe sowohl an der Oberfläche als auch in einem unteren Bereich vor (Stelle 1 und 4), während die 560 °C-Probe ZnSe nur im mittleren bis unteren Bereich zu enthalten scheint (Stelle 3 und 4).
Folglich ist für den Selenisierungsprozess bis 490 °C die Bildungsreaktion des CZTSe weit fortgeschritten. Als binäres Selenid kann nur noch ZnSe eindeutig nachgewiesen werden. Es kann angenommen werden, dass das ZnSe an der Oberfläche der Probe ein Rest der noch nicht abgeschlossenen Bildung von CZTSe ist. Bei weiter geführtem Selenisierungsprozess würde es mit Resten von CTSe weiter zu CZTSe reagieren. Diese Annahme deckt sich mit der Beobachtung für den Selenisierungsprozess bis

560 °C, nach dem diese Bildungsreaktion größtenteils abgeschlossen ist und kein verbleibendes ZnSe mehr an der Oberfläche detektiert werden kann.
Das ZnSe, welches in beiden Proben im unteren Bereich, also nahe des Substrats, nachgewiesen wurde, könnte auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: Zum einen könnte es sich um Reste der CZTSe-Bildungsreaktion handeln, die sich aufgrund der ursprünglichen Position von Zn im Vorläuferschichtstapel nahe des Substrats befinden. Zum anderen kann ZnSe, wie in Kapitel 2.1 und von Scragg u. a. [2012b] dargelegt wurde, während der Zersetzung von CZTSe und der gleichzeitigen Formation von $MoSe_2$ gebildet werden.
Es soll noch angemerkt werden, dass nach Abschluss der Selenisierung aufgrund der nicht-stöchiometrischen Zusammensetzung der Proben (vgl. dazu Abschnitt 3.1.2) neben der CZTSe-Phase eine zusätzliche Sn-reiche Phase vorliegen müsste, die den leichten Sn-Überschuss der Proben aufnimmt. Dieser Umstand passt zu dem Verhalten des Raman-Signals, das sich in den Spektren in Abbildung 3.14(e) um $180\,cm^{-1}$ vereinzelt andeutet und $SnSe_2$ oder CTSe zugeordnet werden kann. Die Phase $SnSe_2$ könnte sich aufgrund des Sn-Überschusses in der Probe bilden und wäre selbst nach abgeschlossener CZTSe-Bildungsreaktion stabil.

Abschließend sind in Tabelle 3.2 für eine bessere Übersicht alle Phasen, die mittels XRD oder Raman-Tiefenprofilierung für die verschiedenen Selenisierungstemperaturen gefunden wurden, aufgelistet. Der Übersicht zufolge wäre bei niedrigen Selensierungstemperaturen die CZTSe-Bildung aus den binären Seleniden möglich. Bei höheren Selenisierungstemperaturen > 410 °C, wenn nicht mehr alle binären Selenide zur Verfügung stehen, kann CZTSe dagegen nur noch aus der Reaktion des Ternärs CTSe mit dem Binär ZnSe gebildet werden. Die Bildungsreaktion kommt letztlich zum Erliegen, sobald eine der beiden Phasen nicht mehr zur Verfügung steht. Nach Erreichen dieses Zustands kann eine weitere Temperaturbehandlung zur Zersetzung des CZTSe führen (vgl. Kapitel 2.1 und [Scragg u. a., 2012b] sowie [Redinger u. a., 2011a]).
Es lässt sich zusammenfassen, dass mittels der Raman-Tiefenprofilierung die tiefenabhängige Phasenentwicklung in den Proben nach unterschiedlichen Selenisierungsprozessen untersucht werden konnte. Es konnte eine erste Bildung der CZTSe-Phase ab 250 °C beobachtet werden, desweiteren konnten CZTSe und ZnSe differenziert voneinander in unterschiedlichen Tiefen nachgewiesen werden. All dies ist, wie aus Tabelle 3.2 deutlich wird, mittels XRD-Analyse nicht möglich. Da mit Hilfe von Röntgendiffraktometrie aber Metalle und Legierungen, die nicht Raman-aktiv sind, nachgewiesen werden können, bietet sich für eine vollständige Phasenanalyse von Proben die Kombination dieser beiden Methoden an.
Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode der Raman-Tiefenprofilierung in Kleinwinkel-Querschnitten ist dabei nicht nur für die Analyse von Absorbermaterialien für Dünnschichtsolarzellen geeignet. Vielmehr stellt sie eine interessante Möglichkeit zur Untersuchung von vielerlei Arten von Dünnschichtsystemen dar. Außerdem sind Ergänzungen durch weitere Analyseverfahren, wie bspw. die Photolumineszenz-Spektroskopie (PL), denkbar. Für finalisierte CZTSe-Schichten wurden von Djemour

u. a. [2013a] bereits PL-Spektren in unterschiedlich tiefen, gesputterten Kratern aufgenommen. Angewendet in den Kleinwinkel-Querschnitten wäre die PL-Spektroskopie eine interessante Methode, um zusätzliche Informationen über die tiefenabhängigen Eigenschaften von Dünnschichten zu erhalten.

Tabelle 3.2: Übersicht über die Phasen, die mittels XRD-Analyse bzw. Raman-Tiefenprofilierung für die Proben des Vorläuferschichtstapels Zn/Sn/Cu nach den verschiedenen Selenisierungsprozessen nachgewiesen wurden. Phasen, deren Detektion nicht eindeutig war, sind in Klammern aufgeführt.

Temperatur	XRD	Raman	Lage aus Raman-Tiefenprofil
250 °C		$CZTSe (+CTSe/SnSe_2)$	oben
	ZnSe (/CTSe/CZTSe)	ZnSe	oben, insb. mittig
	$CuSe_2$	Cu_xSe_y	oben
	Cu_6Sn_5, Cu_5Zn_8(/CuZn)	Cu_6Sn_5	unten
	Cu, Zn, Sn		
330 °C		CZTSe	oben, mittig, unten
		$CTSe /SnSe_2$	oben, mittig, unten
	ZnSe (/CTSe/CZTSe)	ZnSe	oben, mittig, unten
	$CuSe_2$	Cu_xSe_y	oben, mittig
	SnSe	SnSe	mittig, unten
	Cu_6Sn_5/Cu_5Zn_8(/CuZn)	Cu_6Sn_5	unten
	Cu/Zn, Sn		
410 °C	CZTSe (/ZnSe/CTSe)	CZTSe	gesamte Schicht
	$SnSe_2$	$CTSe/SnSe_2$	gesamte Schicht
		ZnSe	oben, unten
		Cu_xSe_y	vereinzelt
	$MoSe_2$	$MoSe_2$	nahe Substrat
490 °C	CZTSe (+ZnSe/CTSe)	$CZTSe (+CTSe/SnSe_2)$	gesamte Schicht
		ZnSe	oben, unten
	$MoSe_2$	$MoSe_2$	nahe Substrat
560 °C	CZTSe (+ZnSe/CTSe)	$CZTSe (+CTSe/SnSe_2)$	gesamte Schicht
		ZnSe	mittig, unten
	$MoSe_2$	$MoSe_2$	nahe Substrat

3.2.2 Einfluss des Vorläuferschichtstapels auf die Phasenbildung

Im vorherigen Abschnitt wurde die Phasenbildung in Cu-Zn-Sn-Se Proben ausgehend von dem Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu diskutiert. Um die Auswirkung von unterschiedlichen Vorläuferschichtstapeln auf die Phasenentwicklung zu untersuchen, wurden für die Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn sowie ML (Multilagen) ebenfalls Selenisierungsprozesse mit einer Heizrate von 5 °C/min durchgeführt. Da für Zn/Sn/Cu der deutlichste Fortschritt in der CZTSe-Bildungsreaktion zwischen den Zieltemperaturen von 330 °C sowie 410 °C stattfindet und die CZTSe-Bildung bei 490 °C bereits weit fortgeschritten ist, wurde für Cu/Sn/Zn und ML die Untersuchung auf die Zieltemperaturen von 330 °C, 410 °C sowie 490 °C begrenzt. Es wurden folglich drei Selenisierungsprozesse durchgeführt, in denen jeweils eine Probe des Vorläuferschichtstapels Cu/Sn/Zn sowie eine Probe des Vorläuferschichtstapels ML gemeinsam selenisiert wurden.

3.2.2.1 Cu/Sn/Zn-Vorläuferschichten

Abbildung 3.16 zeigt die Raman-Tiefenprofile, die mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm für die selenisierten Proben des Vorläuferschichtstapels Cu/Sn/Zn aufgenommen wurden. Wie bereits in Abbildung 3.14 repräsentiert auch hier jede Zeile der Abbildung eine der Proben. Links sind jeweils die Raman-Tiefenprofile, mittig sind Mikroskopie-Aufnahmen der Kleinwinkel-Querschnitte und rechts Raman-Spektren an ausgewählten Positionen innerhalb der Querschnitte dargestellt. Abbildung 3.17 zeigt Raman-Spektren, die an denselben Positionen mit einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm aufgenommen wurden und daher direkt vergleichbar sind mit den Spektren für 532 nm aus Abbildung 3.16.
Für den Selenisierungsprozess bis 330 °C ist in Abbildung 3.16(a, links) zu erkennen, dass der obere Bereich des Tiefenprofils von der Signatur von ZnSe bei etwa 205 cm^{-1} sowie 251 cm^{-1} dominiert ist. Desweiteren tritt ein breites Signal bei 195 cm^{-1} auf, das der Haupt-A-Mode von CZTSe zugeordnet werden kann. Die Verbreiterung kann, wie bereits im vorherigen Abschnitt erklärt wurde, zum einen auf eine geringe Kristallinität des sich bildenden CZTSe zurückgeführt werden. Zum anderen können auch überlagernde Signale von erstem CTSe bei 178 cm^{-1} oder $SnSe_2$ bei 185,5 cm^{-1} zu einem derartig verbreiterten Signal führen. Der untere Bereich des Schichtstapels zeigt die Signatur der Legierung Cu_6Sn_5 mit einem Maximum um 90-95 cm^{-1} (s. auch Abbildung 3.16(a) rechts, insbesondere Stelle 4 und 5). Die Raman-Spektren aus Abbildung 3.17(a), die mit 457,9 nm Anregung aufgezeichnet wurden, bestätigen eindeutig die Existenz von ZnSe im oberen Bereich des Schichtstapels (Stelle 1-4).
Da Zn in diesem Vorläuferschichtstapel als oberste Schicht vorliegt, ist zu erwarten, dass sich in einem Selenisierungsprozess mit vergleichsweise niedriger Temperatur an der Oberfläche der Probe zunächst ZnSe ausbildet. Genau wie bei dem Vorläufer Zn/Sn/Cu hat hier offenbar ein Teil des Materials aus der obersten Schicht des Vorläufers (in diesem Fall Zn) an seinem ursprünglichen Ort im Vorläuferschichtstapel

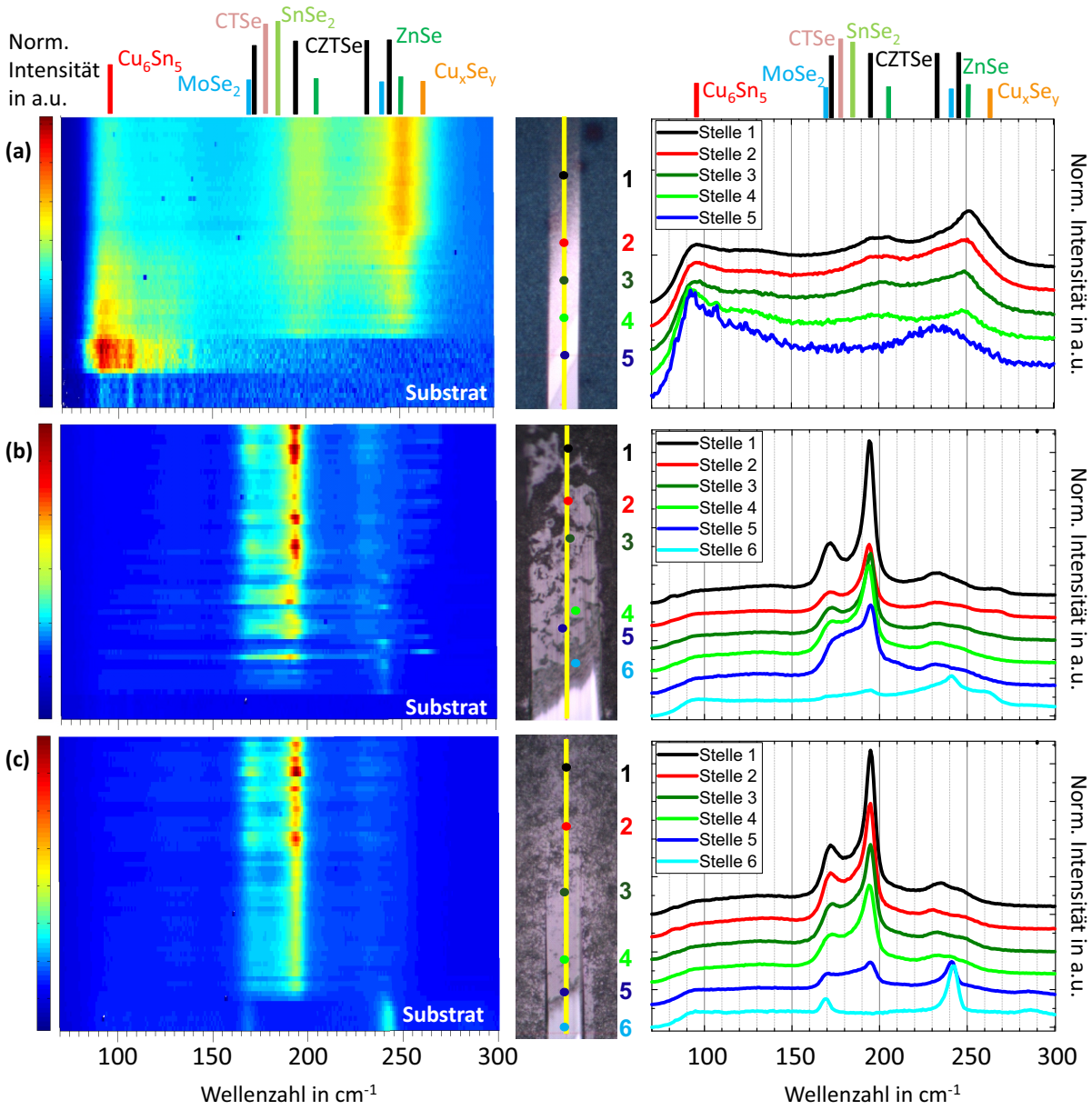

Abbildung 3.16: Links: Raman-Tiefenprofile der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt aus dem Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn auf Mo-Substrat, wobei die Selenisierungprozesse die Zieltemperaturen 330 °C (a), 410 °C (b) sowie 490 °C (c) hatten. Die Intensitäten sind farbkodiert dargestellt, wobei rot die höchste und blau die niedrigste Intensität bedeutet. Zu sehen ist die Entwicklung der verschiedenen Phasen in der Tiefe der Schichtstapel mit steigender Temperatur. Rechts: Raman-Spektren an ausgewählten Stellen innerhalb der Querschnitte, dargestellt mit einem Ordinaten-Versatz für verbesserte Sichtbarkeit. Die Spektren sind direkt vergleichbar mit Abbildung 3.17. Alle Raman-Analysen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt. Alle Spektren sind auf den Hintergrund bei 320-340 cm^{-1} normiert. Mitte: Mikroskopie-Aufnahmen der Kleinwinkel-Querschnitte, in denen die Tiefenprofile aufgenommen wurden, mit Markierungen der Positionen der rechts dargestellten Raman-Spektren.

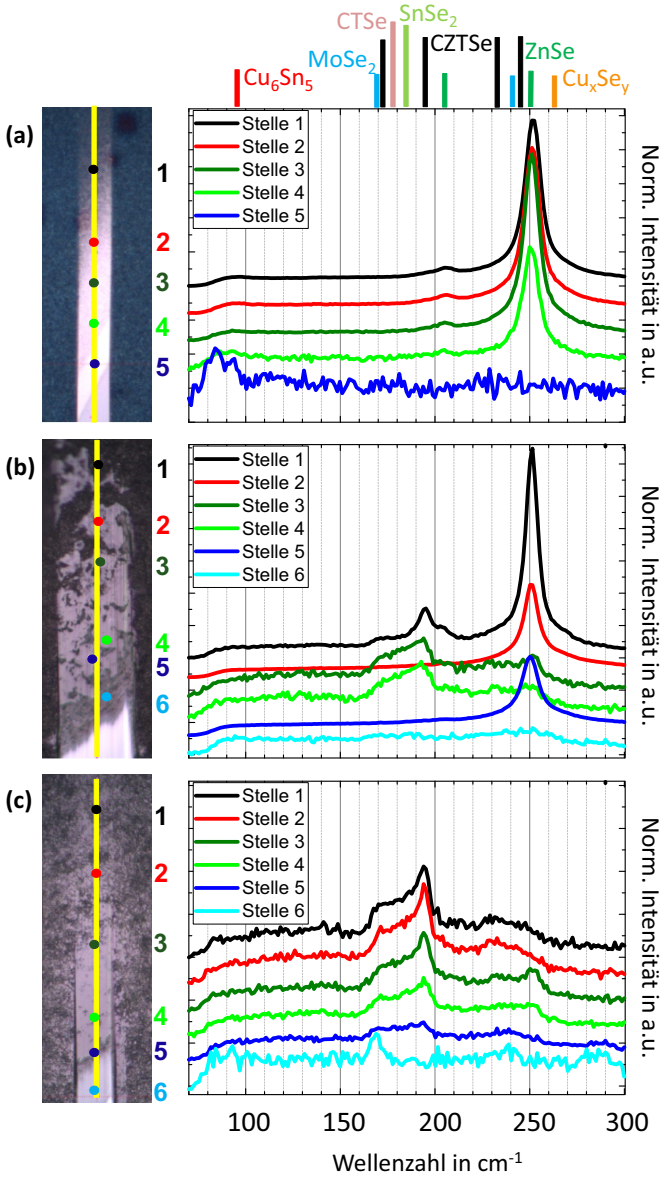

Abbildung 3.17: Raman-Analysen der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt aus dem Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn auf Mo-Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen: 330 °C (a), 410 °C (b), 490 °C (c). Die Raman-Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm an ausgewählten Stellen in den Kleinwinkel-Querschnitten aufgenommen und sind direkt vergleichbar mit den Spektren aus Abbildung 3.16 rechts. Die Spektren aus (a) und (c) sind auf den Hintergrund bei 320-340 cm^{-1} normiert, die Spektren aus (b) auf den Hintergrund bei 425-445 cm^{-1}. Für bessere Sichtbarkeit wurden sie jeweils mit einem Ordinaten-Versatz dargestellt. Die Mikroskopie-Aufnahmen zeigen auch hier die jeweiligen Kleinwinkel-Querschnitte mit markierten Positionen der Raman-Spektren.

mit Se zu einem binären Selenid reagiert. Die Metalle scheinen sich aber so weit vermischt zu haben, dass im oberen Bereich der Probe auch Cu und Sn für eine erste Bildung von CZTSe zur Verfügung standen. Ein deutlicher Unterschied zur Selenisierung von Zn/Sn/Cu bei 330 °C besteht darin, dass bei dem hier betrachteten selenisierten Vorläufer Cu/Sn/Zn das Se den unteren Bereich des Schichtstapels offenbar noch nicht erreicht hat. Im unteren Bereich nahe des Substrats (Stelle 5) zeigen die Raman-Spektren keinen Hinweis auf die Bildung von Seleniden. In dieser Probe ist die Diffusion und Reaktion des Se folglich noch nicht bis zum Mo-Substrat fortgeschritten. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten könnte eine diffusionsbarriere-ähnliche Wirkung der ZnSe-Schicht im oberen Bereich der Probe sein. Diese Wirkung lässt sich hier anhand der tiefenaufgelösten Phasenanalyse beobachten. Mit Methoden, die die Phasenzusammensetzung lediglich oberflächennah (wie herkömmliche Raman-Spektroskopie) oder für eine gesamte Schicht ohne Tiefenauflösung (wie XRD) detektieren, wäre eine Beobachtung dieses Verhaltens nicht möglich.

Das Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.16(b, links), welches für die bis 410 °C selenisierte Probe aufgenommen wurde, zeigt anders als die Probe zuvor von der Oberfläche bis zum Substrat eine dominante Signatur von CZTSe. Sowohl die A-Moden als auch B- und E-Moden von CZTSe sind sichtbar. In mehreren Spektren insbesondere im unteren Bereich der Schicht sind die CZTSe-A-Moden allerdings von einem breiten Signal bei ca. 180 cm^{-1} überlagert, welches sich entweder CTSe oder $SnSe_2$ zuordnen lässt (s. auch Abbildung 3.16(b) rechts, insbesondere Stelle 5). Desweiteren zeigt das Raman-Tiefenprofil in allen Tiefen des Schichtstapels eine vereinzelt auftretende Signalschulter bei 260-270 cm^{-1}, die auf Reste von Cu_xSe_y hindeutet (s. auch Abbildung 3.16(b) rechts, Stelle 1,2 und 6). Ein weiteres Signal bei etwa 241 cm^{-1} direkt an der Grenzfläche zum Substrat stellt außerdem ein erstes Anzeichen für die Bildung von $MoSe_2$ dar. ZnSe ist im Raman-Tiefenprofil nicht nachweisbar, zeigt sich aber eindeutig in den Spektren in Abbildung 3.17(b), sowohl im oberen Bereich der Probe als auch im unteren Bereich nahe des Substrats (Stelle 1,2 und 5).
Anders als bei dem Selenisierungsprozess bis 330 °C ist bei der Zieltemperatur von 410 °C die Diffusion und Reaktion des Se mit dem Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn bis zum Substrat fortgeschritten. Das Se hat das Substrat erreicht und erstes $MoSe_2$ wurde gebildet. Desweiteren ist die CZTSe-Bildung deutlich vorangeschritten. CZTSe liegt in der gesamten Probe vor, wobei CTSe bzw. $SnSe_2$, ZnSe und Reste von Cu_xSe_y co-existierende Phasen darstellen. Damit zeigt diese Probe eine ähnliche Phasenzusammensetzung wie die Probe, die bei 410 °C aus dem Vorläufer Zn/Sn/Cu hergestellt wurde.

Für den Selenisierungsprozess bis 490 °C zeigen die Raman-Spektren in Abbildung 3.16(c) ebenfalls eine dominierende CZTSe-Signatur für die gesamte Schicht. In einigen Spektren sind die CZTSe-A-Moden allerdings in Richtung 180 cm^{-1} verbreitert,

was wieder auf die Überlagerung mit Raman-Moden von verbleibendem CTSe oder $SnSe_2$ hindeutet. Signale von Cu_xSe_y sind für diese Probe nicht mehr zu finden. In einer Grenzflächenschicht zum Substrat ist dagegen eine deutliche Signatur von $MoSe_2$ zu erkennen (s. Abbildung 3.16(c) rechts, Stelle 5 und 6). Bezüglich der Existenz von ZnSe weisen die Spektren in Abbildung 3.17(c) nur für den mittleren (und unteren) Bereich des Schichtstapels ein sehr kleines Signal bei 250 cm^{-1} auf (Stelle 3 und 4).
Der Gehalt an ZnSe scheint für diese Probe somit deutlich geringer zu sein als für die Probe, die bei 410 °C selenisiert wurde. Das deutet darauf hin, dass das ZnSe bereits zu größten Teilen für die Bildung von CZTSe verbraucht wurde. Anders als bei dem Vorläufer Zn/Sn/Cu scheint die Bildungsreaktion des CZTSe bei 490 °C für diesen Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn somit deutlich weiter fortgeschritten zu sein.
Ursächlich für das unterschiedliche Verhalten der beiden Vorläuferschichtstapel könnte zum einen die variierte Reihenfolge der Elementschichten sein. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Mechanismen bei der Phasenbildung bei niedrigen Selenisierungstemperaturen, nämlich die barriere-artige Wirkung des ZnSe (in Cu/Sn/Zn) und die für Se-Diffusion durchlässige Cu_xSe_y-Schicht (in Zn/Sn/Cu), können die Reaktionspfade für darunterliegende Schichten und damit möglicherweise die Phasenzusammensetzung der finalen Schichten beeinflussen.
Zum anderen ist nach den XRF-Ergebnissen aus Abschnitt 3.1.2 die chemische Komposition der Proben, die ausgehend von Cu/Sn/Zn bzw. Zn/Sn/Cu hergestellt wurden, unterschiedlich. Die Probe, die durch Selenisierung von Cu/Sn/Zn hergestellt wurde, ist deutlich Zn-ärmer und damit Sn-reicher als die Probe aus selenisiertem Zn/Sn/Cu. Wenn in dieser Probe bei 490 °C kaum noch überschüssiges Zn in Form von ZnSe vorliegt, ist die Reaktion der Elemente zu CZTSe als beendet anzusehen. Das überschüssige Sn (und Cu) muss daher in Form von anderen Phasen, bspw. CTSe bzw. $SnSe_2$, vorliegen. Die Existenz eben dieser Phasen zeigt sich in den Raman-Spektren in den oben diskutierten Moden um 180 cm^{-1}.

3.2.2.2 Multilagen-Vorläuferschichten

Im Folgenden soll das Verhalten des Vorläuferschichtstapels ML während der Selenisierung betrachtet werden. Abbildung 3.18 zeigt dazu die Raman-Analysen, die mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm für die drei selenisierten Proben aufgenommen wurden. In Abbildung 3.19 sind Raman-Spektren zu sehen, die zum Nachweis von ZnSe mit einer Anregunsgwellenlänge von 457,9 nm aufgezeichnet wurden.
Der Vorläuferschichtstapel ML zeigt für den Selenisierungsprozess bis 330 °C ein ähnliches Verhalten wie der Vorläufer Cu/Sn/Zn (vgl. Abbildung 3.16). Auch hier zeigt das Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.18(a, links) für den oberen Bereich des Schichtstapels ein deutliches Signal von ZnSe bei ca. 250 cm^{-1}. Zusätzlich ist die ZnSe-Mode bei 206 cm^{-1} erkennbar, sowie ein Signal bei etwa 195 cm^{-1}, welches auf die erste Bildung von CZTSe hindeutet. Der untere Bereich des Schichtstapels weist ein dominierendes Signal um 90-95 cm^{-1} auf, was wie zuvor der Legierung Cu_6Sn_5 zugeordnet werden kann (s. auch Abbildung 3.18(a) rechts, insbesondere Stelle 4 & 5).

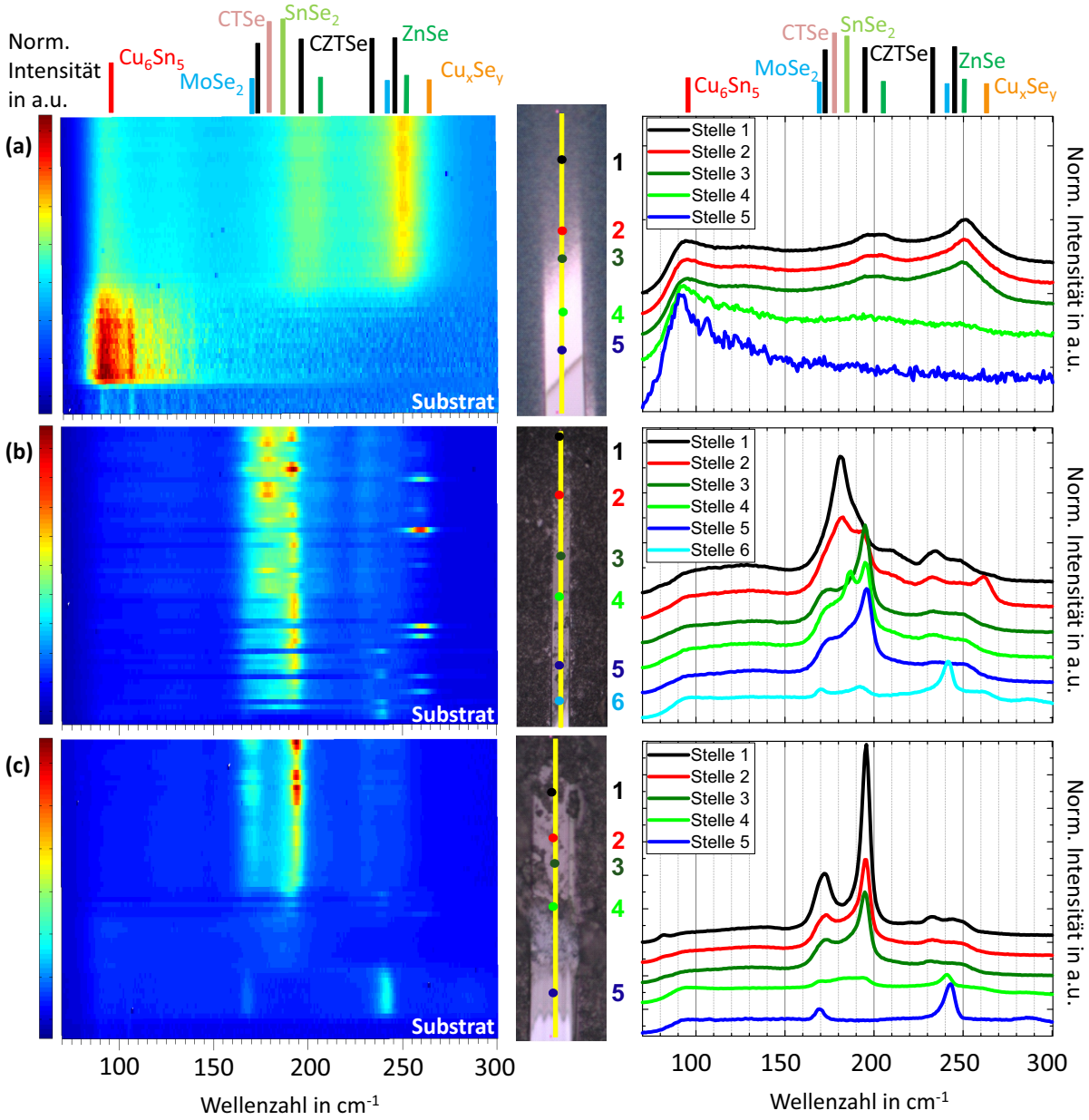

Abbildung 3.18: Links: Raman-Tiefenprofile der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt aus dem Vorläuferschichtstapel ML auf Mo-Substrat, wobei die Selenisierungprozesse die Zieltemperaturen 330 °C (a), 410 °C (b) sowie 490 °C (c) hatten. Die Intensitäten sind farbkodiert dargestellt, wobei rot die höchste und blau die niedrigste Intensität bedeutet. Zu sehen ist die Entwicklung der verschiedenen Phasen in der Tiefe der Schichtstapel mit steigender Temperatur. Rechts: Raman-Spektren an ausgewählten Stellen innerhalb der Querschnitte, dargestellt mit einem Ordinaten-Versatz für verbesserte Sichtbarkeit. Die Spektren sind direkt vergleichbar mit Abbildung 3.19. Alle Raman-Analysen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt. Alle Spektren sind auf den Hintergrund bei 320-340 cm^{-1} normiert. Mitte: Mikroskopie-Aufnahmen der Kleinwinkel-Querschnitte, in denen die Tiefenprofile aufgenommen wurden, mit Markierungen der Positionen der einzelnen Raman-Spektren.

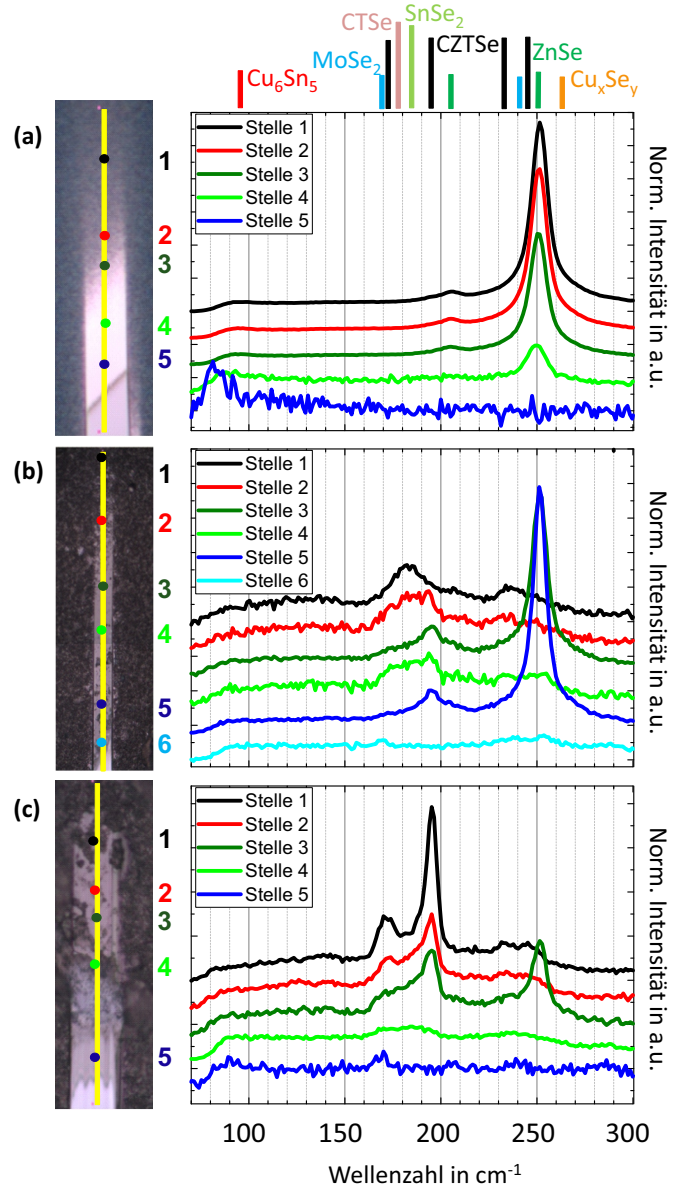

Abbildung 3.19: Raman-Analysen der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt aus dem Vorläuferschichtstapel ML auf Mo-Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen: 330 °C (a), 410 °C (b), 490 °C (c). Die Raman-Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm an ausgewählten Stellen in den Kleinwinkel-Querschnitten aufgenommen und sind direkt vergleichbar mit den Spektren aus Abbildung 3.18 rechts. Die Spektren aus (a) und (c) wurden auf den Hintergrund bei 320-340 cm^{-1} normiert, die Spektren aus (b) auf den Hintergrund bei 340-360 cm^{-1}. Für bessere Sichtbarkeit wurden sie jeweils mit einem Ordinaten-Versatz dargestellt. Die Mikroskopie-Aufnahmen zeigen auch hier die jeweiligen Kleinwinkel-Querschnitte mit markierten Positionen der Raman-Spektren.

Die Raman-Spektren mit einer Anregung von 457,9 nm (Abbildung 3.19(a)) zeigen an den Stellen 1-4 eine eindeutige Signatur von ZnSe. Dies bestätigt die Existenz dieser Phase im oberen Bereich der Probe. In dem ML-Vorläuferschichtstapel stellt Zn zwar die oberste Schicht dar, die Metalle sind aber bereits bei der Herstellung des Schichtstapels aufgrund der vierfachen Wiederholung der Schichtsequenz Cu/Sn/Zn stärker miteinander vermischt als in dem Vorläufer Cu/Sn/Zn (vgl. Abschnitt 3.1.1). Daher kann angenommen werden, dass im oberen Bereich der Probe grundsätzlich auch Cu oder Sn für die Bildung von Seleniden zur Verfügung stehen. Neben dem dominierenden ZnSe ist im oberen Schichtbereich jedoch nur CZTSe eindeutig detektierbar. Binäre Selenide aus Cu oder Sn sind weder im oberen noch im unteren Bereich der Probe nachweisbar. ZnSe scheint folglich bevorzugt gebildet zu werden. Zudem hat das Se auch in dieser Probe bei 330 °C den unteren Teil des Schichtstapels noch nicht erreicht (Stelle 5). Wie bei der Probe, die bei 330 °C aus dem Vorläufer Cu/Sn/Zn selenisiert wurde, sind die Se-Diffusion und Reaktion mit den Metallen bzw. Legierungen noch unvollständig. Auch hier könnte die oben liegende ZnSe-Schicht eine barriere-ähnliche Wirkung auf die Se-Diffusion haben.

Für den Selenisierungprozess bis 410 °C zeigt das Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.18(b, links) mehrere dominante Signaturen. Zum einen liegt in der Probe von der Oberfläche bis zum Substrat CZTSe vor (Haupt-A-Mode bei 195 cm^{-1}), zum anderen sind die A-Moden des CZTSe in vielen Bereichen von den Moden von CTSe oder $SnSe_2$ überlagert. Diese beiden Phasen lassen sich in dieser Probe stellenweise eindeutig voneinander separiert nachweisen. CTSe kann bspw. an den Stellen 1 und 2 in Abbildung 3.18(b, rechts) anhand des Maximums der Hauptmode bei etwa 180 cm^{-1} sowie anhand der beiden Moden um 210 cm^{-1} und 233 cm^{-1} eindeutig identifiziert werden. $SnSe_2$ dagegen kann z.B. bei Stelle 4 mittels des Maximums seiner Hauptmode bei ca. 186 cm^{-1}, das hier deutlich von dem Maximum der CTSe-Signatur abweicht, nachgewiesen werden. Desweiteren zeigt das Raman-Tiefenprofil an mehreren Stellen in der Schicht Signale um 260 cm^{-1}, die dem Binär Cu_xSe_y zugeordnet werden können (s. insbesondere auch Stelle 2 in Abbildung 3.18(b) rechts). Signaturen von ZnSe sind in Abbildung 3.19(b) eindeutig im unteren sowie mittleren Bereich des Schichtstapels nachweisbar. An der Grenzfläche zum Mo-Substrat weist das Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.18(b) außerdem erste Anzeichen für die Bildung von $MoSe_2$ auf. Für diese Probe hat das Se somit das Substrat in hinreichender Menge erreicht und dort mit dem Mo reagiert. Se-Diffusion und Reaktion mit den Metallen sowie CZTSe-Bildungsreaktion sind im Vergleich zum Selenisierungsprozess bis 330 °C hier deutlich voran geschritten. Neben CZTSe liegen in der Probe CTSe, $SnSe_2$, ZnSe sowie Cu_xSe_y vor. Die Phasenzusammensetzung ähnelt damit der Zusammensetzung der Proben, die aus den anderen beiden Vorläuferschichtstapeln bei 410 °C hergestellt wurden. Allerdings scheint für diese Probe (aus dem Schichtstapel ML) der Anteil der Sekundärphasen höher zu sein, da die jeweiligen Raman-Moden in den Spektren signifikanter sind.

Für die Probe des Vorläuferschichtstapels ML, die bis 490 °C selenisiert wurde, zeigt das Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.18(c, links) eine dominierende Signatur von CZTSe. Teilweise sind die A-Moden des CZTSe zu 180 cm^{-1} hin verbreitert, was wie auch bei den anderen Proben auf eine Überlagerung mit einer Haupt-Mode von $SnSe_2$ oder CTSe und damit auf die Existenz von Resten dieser Phasen und somit auf eine insgesamt Sn-reiche Komposition hindeutet. Im unteren Bereich zeigt das Tiefenprofil die Signatur von $MoSe_2$, folglich eine $MoSe_2$-Grenzflächenschicht zum Mo-Substrat. Bei der Präparation des in Abbildung 3.18(c) mittig dargestellten Kleinwinkel-Querschnittes wurde offenbar ein Hohlraum zwischen der CZTSe-Schicht und dem Substrat (*Void*) angeschnitten (etwa auf Höhe von Stelle 4). Dabei wurde ein Substratbereich freigelegt, von dem sich die CZTSe-Schicht abgelöst hatte (vergleiche dazu die Diskussion der Tiefenauflösung bei der Raman-Tiefenprofilierung in Abschnitt 3.1.4). Dieser Bereich ist im Tiefenprofil in Abbildung 3.18(c) zwischen dem CZTSe-dominierten Bereich oben und dem $MoSe_2$-dominierten Bereich unten zu sehen. Bezüglich der Existenz von ZnSe zeigen die Raman-Analysen in Abbildung 3.19(c) nur für die Stelle 3 die Signatur von ZnSe. Auch in dieser Probe scheint das ZnSe größtenteils für die Bildungsreaktion des CZTSe verbraucht und die CZTSe-Formation weit fortgeschritten zu sein. Damit verhält sich diese Probe ähnlich zu der, die aus dem Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn bei 490 °C hergestellt wurde.

3.2.2.3 Vergleich der Vorläuferschichtstapel

Insbesondere bei einer niedrigen Selenisierungstemperatur von 330 °C zeigen die drei betrachteten Vorläuferschichtstapel ein unterschiedliches Verhalten bei den Phasenbildungs-Mechanismen. An der Oberfläche zuerst gebildete ZnSe- bzw. Cu_xSe_y-Phasen haben offenbar unterschiedliche Auswirkungen auf die weitere Phasenbildung. Um die Ergebnisse der Raman-Tiefenprofilierung zu belegen, wurden EDX-Tiefenprofile an Bruchkanten der drei Proben, deren Selenisierungstemperatur 330 °C betrug, aufgenommen. Als Ergänzung wurden außerdem EDX-Analysen für die drei Proben, die bis 410 °C selenisiert wurden, durchgeführt. In Abbildung 3.20 sind die EDX-Tiefenprofile für die sechs Proben dargestellt, wobei die Linescans jeweils ausgehend von der Oberfläche der Schichten in Richtung des Glassubstrats aufgenommen wurden.

Für die bei 330 °C selenisierte Zn/Sn/Cu-Probe zeigt das EDX-Tiefenprofil in Abbildung 3.20(a) für den oberen Bereich der Probe eine Anreicherung von Cu und Se. In einer Tiefe zwischen etwa 0,6 μm und 0,9 μm weisen die Signale von Se und Sn die Intensitätsmaxima auf. Darunter scheinen sich vor allem Zn und Se bis zum Mo-Substrat angereichert zu haben, wobei auch für Sn stellenweise noch eine erhöhte Signalintensität sichtbar ist. Dies passt zu den Ergebnissen der Raman-Tiefenprofilierung, nach denen die Oberfläche der Probe von Cu_xSe_y und der untere Bereich des Schichtstapels von ZnSe dominiert ist.

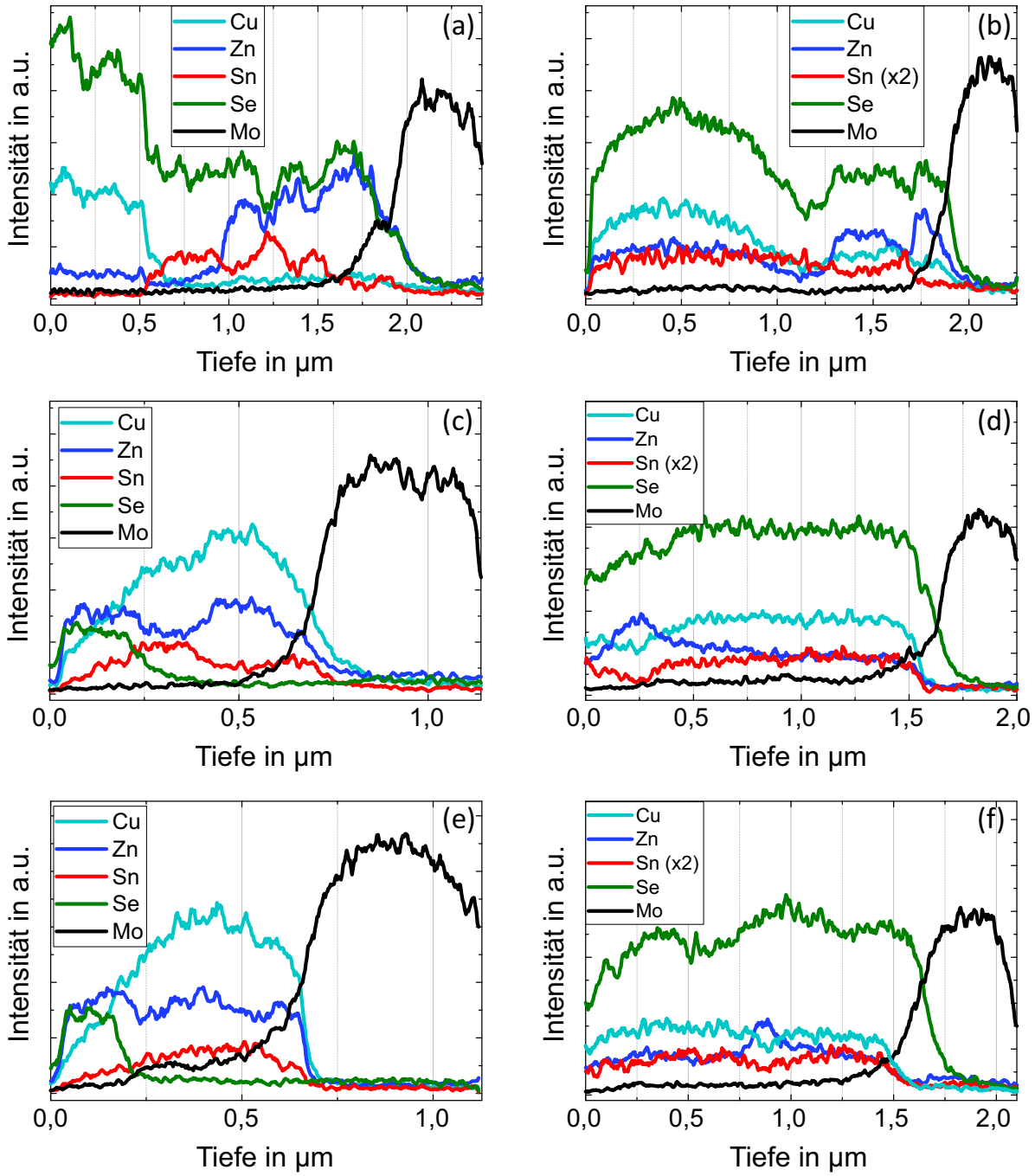

Abbildung 3.20: EDX-Tiefenprofile an Bruchkanten der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt aus den Vorläuferschichtstapeln Zn/Sn/Cu (a, b), Cu/Sn/Zn (c, d) sowie ML (e, f) jeweils auf Mo-Substrat, selenisiert bei 330 °C (a, c, e) und 410 °C (b, d, f). Für eine verbesserte Sichtbarkeit sind in den Tiefenprofilen in (b),(d), und (f) die Signalintensitäten von Sn mit dem Faktor 2 multipliziert dargestellt. Die "0" stellt jeweils die Oberfläche der Schichten dar. Die Unterschiede in der Schichtdicke ergeben sich durch die unterschiedlichen Se-Mengen, die in die verschiedenen Schichten aufgenommen wurden.

Weiterhin kann durch die EDX-Ergebnisse eine teilweise Vermischung der Elemente sowie die vollständige Diffusion von Se bis zu den unteren Bereichen des Schichtstapels bestätigt werden.
Für die Cu/Sn/Zn-Probe, die bei 330 °C selenisiert wurde, zeigt das EDX-Tiefenprofil in Abbildung 3.20(c) ein deutlich anderes Verhalten. Hier ergibt sich nur für den oberen Bereich der Probe eine Anreicherung mit Se, wobei die Intensitäten der Signale von Zn sowie Se ein Maximum aufweisen. Der untere Teil der Probe zeigt kein Se-Signal. Die Metalle Cu, Zn sowie Sn scheinen in diesem Bereich zwar nicht vollständig homogen verteilt, aber dennoch miteinander vermischt zu sein.
Abbildung 3.20(e) zeigt für die bei 330 °C selenisierte ML-Probe ein sehr ähnliches EDX-Tiefenprofil. Auch hier hat die Se-Diffusion den unteren Bereich der Probe nicht erreicht. Diese Ergebnisse bestätigen die Resultate der Raman-Tiefenprofil-Analyse, nach denen die oberen Bereiche der beiden Proben von ZnSe dominiert sind, während die unteren Bereiche keine Anzeichen für die Bildung von Seleniden aufweisen.

Aus den Ergebnissen der Raman- sowie EDX-Tiefenprofilierung lässt sich schlussfolgern, dass die Reihenfolge der Metallschichten im Vorläuferschichtstapel einen signifikanten Einfluss auf die tiefenabhängige Phasenbildung in den Schichten bei niedrigen Selenisierungstemperaturen um 330 °C hat. Liegt Zn an der Oberfläche des Vorläuferschichststapels vor (wie in den Proben Cu/Sn/Zn), wird ZnSe als erstes binäres Selenid gebildet und wirkt scheinbar als eine Art Barriere für die weitere Se-Diffusion. Erst bei höheren Temperaturen bzw. späteren Zeitpunkten im Selenisierungsprozess kann das Se dann in die unteren Bereiche des Schichtstapels gelangen und dort reagieren.
In den ML-Proben stellt Zn zwar auch die oberste Schicht des Vorläuferschichtstapels dar, allerdings ist diese Zn-Schicht hier deutlich dünner als in den Cu/Sn/Zn-Proben und die Metalle sollten stärker miteinander vermischt sein. Dennoch wird auch in diesen ML-Proben im Selenisierungsprozess bis 330 °C an der Oberfläche vor allem ZnSe gebildet. Eine mögliche Erklärung für diesen Umstand könnte die für ZnSe vergleichsweise niedrige Standard-Bildungsenthalpie ΔH_f^0 sein. In Tabelle 3.3 sind für einige binäre Metall-Selenid-Verbindungen ΔH_f^0-Werte aufgelistet [Fella u. a., 2013]. Von Scragg u. a. [2012a] berechnete Werte für die freie Bildungsenergie ΔG bei 550°C für die hier aufgeführten binären Selenide weisen dieselbe Tendenz bzgl. der Stabilität auf.

Tabelle 3.3: Standard-Bildungsenthalpien für verschiedene binäre Selenide bei 289 K.

Phase	ΔH_f^0
ZnSe	-159 kJ/mol
$SnSe_2$	-121,3 kJ/mol
SnSe	-88,7 kJ/mol
Cu_2Se	-65,3 kJ/mol
$CuSe_2$	-48,1 kJ/mol
CuSe	-41,8 kJ/mol

Diesen Werten zufolge ist ZnSe thermodynamisch stabiler als die Kupfer- oder Zinnselenide und wird daher bevorzugt als erstes binäres Selenid gebildet [Yoo, 2016]. Nach seiner Bildung scheint das ZnSe dann auch in den ML-Vorläuferschichtstapeln als eine Art Barriere für die Se-Diffusion in die unteren Bereiche der Schichten zu wirken.
Wenn allerdings Cu als oberste Schicht im Vorläuferschichtstapel vorliegt und zuerst mit Se in Kontakt kommt (wie in den Proben Zn/Sn/Cu), dann wird als oberste Phase Cu_xSe_y gebildet. Anders als ZnSe wirkt Cu_xSe_y aber nicht als Diffusionsbarriere für Se. Unterhalb der Cu_xSe_y-Schicht bilden sich im Selenisierungsprozess bis 330 °C weitere Selenide wie SnSe, CTSe, CZTSe und ZnSe. Yoo [2016] argumentiert sogar, dass Cu_xSe_y an der Oberfläche einer Probe die Se-Diffusion in die Probe hinein erleichtert und die Bildung weiterer Metall-Selenide unterstützt.

Das ZnSe im unteren Bereich der bei 330 °C selenisierten Zn/Sn/Cu-Schichten dagegen sollte auch an dieser Position im Schichtstapel eine barriere-artige Wirkung auf die weitere Diffusion von Se haben. Die EDX-Analysen der 410 °C-Proben aus Abbildung 3.20(b,d,f) geben dazu näheren Aufschluss. Bei Betrachtung der jeweiligen Grenzfläche zum Mo-Substrat fällt ein Unterschied zwischen der selenisierten Zn/Sn/Cu-Probe und den beiden anderen Proben auf: Für die selenisierte Cu/Sn/Zn- sowie ML-Probe fallen die Signale der drei Metalle ab, bevor das Se-Signal ebenfalls abfällt. Dadurch sind in einer Tiefe zwischen etwa 1,55 μm und 1,75 μm lediglich das abfallende Se-Signal und das zunehmende Mo-Signal miteinander überlagert, was auf eine bereits ausgeprägte $MoSe_2$-Schicht hinweist und zu den Ergebnissen der Raman-Tiefenprofile passt. Für die selenisierte Zn/Sn/Cu-Probe fällt das Se-Signal in etwa zusammen mit den Signalen von Zn und Cu ab, während das Mo-Signal ansteigt. Dies deutet auf eine deutlich dünnere $MoSe_2$-Schicht als in den anderen beiden Proben hin. In dieser Art von Schichtstapel könnte folglich die bei 330 °C im unteren Bereich der Probe vorliegende ZnSe-Schicht den Kontakt zwischen Mo und Se und damit die Bildung von $MoSe_2$ verzögert haben. Dadurch könnte eine geringere Dicke der $MoSe_2$-Schicht bei 410 °C im Vergleich zu den Proben aus den anderen beiden Vorläuferschichtstapeln erklärt werden.

Ein zusammenfassender Überblick über die Phasen, die in den Proben aus den Selenisierungprozessen bis 330 °C, 410 °C sowie 490 °C für die drei unterschiedlichen Vorläuferschichtstapel vorliegen, ist in Tabelle 3.4 gegeben. Der signifikanteste Unterschied ist, wie oben beschrieben, die Auswirkung von ZnSe bzw. Cu_xSe_y an der Oberfläche der 330 °C-Proben. Während ZnSe barriere-artig auf die weitere Se-Diffusion wirkt und somit die Ausbildung von anderen Metall-Seleniden unterhalb der ZnSe-Schicht behindert, erlaubt Cu_xSe_y die Se-Diffusion und Reaktion mit den anderen Metallen in tieferen Schichten. Dies könnte für die Zn/Sn/Cu-Proben über einen weiten Temperaturbereich zu unterschiedlichen Reaktionspfaden in den verschiedenen Schichttiefen führen. In den Cu/Sn/Zn- sowie ML-Schichten dagegen könnten die barriere-artige ZnSe-Schicht an der Oberfläche sowie die darunterliegenden miteinan-

der vermischten Metalle zu möglicherweise homogeneren CZTSe-Reaktionspfaden in den verschiedenen Schichttiefen führen.
In den Selenisierungsprozessen bis 410 °C haben sich die Phasenzusammensetzungen der drei Proben angeglichen. Allerdings scheint die Probe, die aus dem ML-Vorläufer hergestellt wurde, einen höheren Anteil an Sekundärphasen wie CTSe, $SnSe_2$ sowie Cu_xSe_y zu enthalten. Hier scheint eine Verzögerung der CZTSe-Bildungsreaktion vorzuliegen. Zudem weist die Probe aus dem Zn/Sn/Cu-Schichtstapel eine dünnere $MoSe_2$-Schicht auf.
Nach der Selenisierung bei 490 °C variieren die Proben lediglich in ihrem Gehalt an ZnSe voneinander. Während die Probe aus dem Vorläufer Zn/Sn/Cu noch ein deutliches ZnSe-Signal im oberen und unteren Schichtbereich aufweist, zeigen die beiden Proben aus den Vorläufern Cu/Sn/Zn sowie ML kaum noch ZnSe-Signale. Dies könnte durch die Zn-ärmere Komposition, die für die Cu/Sn/Zn-Probe festgestellt wurde, oder durch die beobachteten Reaktionsmechanismen, die sich für die drei Vorläuferschichtstapel unterscheiden, erklärt werden.

Tabelle 3.4: Übersicht über die Phasen, die für die Proben aus den verschiedenen Vorläuferschichtstapeln und Selenisierungsprozessen mittels Raman-Tiefenprofilierung nachgewiesen wurden. Phasen, deren Detektion nicht eindeutig war, sind in Klammern aufgeführt.

Temperatur	Zn/Sn/Cu	Cu/Sn/Zn	ML
330 °C	CZTSe $CTSe/SnSe_2$ ZnSe $Cu_xSe_y \rightarrow$ oben SnSe Cu_6Sn_5	CZTSe ($CTSe/SnSe_2$) ZnSe $\rightarrow$ oben - - Cu_6Sn_5	CZTSe ($CTSe/SnSe_2$) ZnSe $\rightarrow$ oben - - Cu_6Sn_5
410 °C	CZTSe $CTSe/SnSe_2$ ZnSe Reste Cu_xSe_y dünnes $MoSe_2$	CZTSe $CTSe/SnSe_2$ ZnSe Reste Cu_xSe_y $MoSe_2$	CZTSe deutl. CTSe + $SnSe_2$ ZnSe deutlich Cu_xSe_y $MoSe_2$
490 °C	CZTSe (+$CTSe/SnSe_2$) ZnSe $MoSe_2$	CZTSe (+$CTSe/SnSe_2$) Reste ZnSe $MoSe_2$	CZTSe (+$CTSe/SnSe_2$) Reste ZnSe $MoSe_2$

Abschließend lässt sich festhalten, dass mittels der Raman-Tiefenprofilierung die Phasenbildung in drei unterschiedlichen Vorläuferschichtstapeln tiefenaufgelöst untersucht und verglichen werden konnte. Die Ergebnisse geben Aufschluss über die Auswirkungen der Schichtreihenfolge im Vorläufer auf die tiefenabhängige Phasenentwicklung. Speziell die unterschiedlichen Effekte von verschiedenen Sekundärphasen, nämlich ZnSe und Cu_xSe_y, auf die Phasenbildung in darunter liegenden Schichten konnte gezeigt werden. Es scheint, dass von den drei untersuchten Arten von Vorläuferschichtstapeln die selenisierten Cu/Sn/Zn-Proben bei den betrachteten Zieltemperaturen insgesamt die homogenste Schichtzusammensetzung aufweisen.

Zur Herstellung möglichst homogener Schichten kann für zukünftige Studien dieser Vorläuferschichtstapel empfohlen werden. Dabei könnte eine dünne Zn-Schicht direkt auf dem Mo-Substrat zur Verzögerung der $MoSe_2$-Bildung führen. Somit würde sich ein optimierter Schichtaufbau Mo-Substrat/Zn(dünn)/Cu/Sn/Zn ergeben. Um allerdings in den finalen CZTSe-Schichten eine Zn-reiche Komposition zu erreichen, sollte der Anteil von Zn im Vorläufer erhöht werden. Welchen Einfluss diese veränderte chemische Zusammensetzung auf den Gehalt an ZnSe bei unterschiedlichen Zieltemperaturen hat, könnte ein Gegenstand zukünftiger Studien sein. Dazu wäre eine Untersuchungsreihe an Zn/Cu/Sn/Zn-Vorläuferschichtstapeln mit einer Variation der Schichtdicken der beiden Zn-Schichten besonders interessant.

3.2.3 Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Phasenbildung

Neben der Betrachtung der Auswirkungen verschiedener Vorläuferschichtstapel wurde zusätzlich der Einfluss unterschiedlicher Heizraten auf die tiefenabhängige Phasenbildung in Cu-Zn-Sn-Se-Schichten untersucht. Dazu wurden mit dem Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn Selenisierungsprozesse mit einer Heizrate von 22 °C/min, die der maximal erreichbaren Heizrate im verwendeten Selensierungsofen entspricht, und Zieltemperaturen von 320 °C, 410 °C sowie 480 °C durchgeführt. Abbildung 3.21 zeigt die Ergebnisse der Raman-Analysen mit 532 nm Anregunsgwellenlänge, wobei wie bereits zuvor links die Tiefenprofile, mittig Aufnahmen der Kleinwinkel-Querschnitte und rechts Raman-Spektren an ausgewählten Stellen dargestellt sind. In Abbildung 3.22 sind Raman-Spektren zu sehen, die an denselben ausgewählten Stellen mit einer Anregung von 457,9 nm aufgenommen wurden.

Für die Selenisierung bis 320 °C zeigt das Tiefenprofil in Abbildung 3.21(a) für den oberen Bereich der Probe ein Signal bei etwa 250 cm^{-1}, das auf die Bildung von ZnSe hindeutet. Diese Zuordnung kann anhand der Spektren bestätigt werden, die in Abbildung 3.22(a) dargestellt sind und ebenfalls für den oberen Bereich eine deutliche Signatur von ZnSe bei 205 cm^{-1} sowie 250 cm^{-1} aufweisen (Stelle 1-4). In den Spektren in Abbildung 3.21(a) ist zusätzlich ein breites, allerdings schwaches Signal bei 195 cm^{-1} zu sehen. Es deutet auf die Haupt-A-Mode von CZTSe und damit auf eine erste, geringe Bildung von CZTSe während der Selenisierung hin. Für den unteren Bereich der Probe ist das Tiefenprofil dominiert von einem breiten Signal mit einem Maximum bei etwa 95 cm^{-1}, das auf die Legierung Cu_6Sn_5 zurück geführt werden kann (Stelle 5 in Abbildung 3.21(a) rechts). Signale von Seleniden lassen sich in diesem Bereich der Probe nicht nachweisen. Die Diffusion und Reaktion des Se ist folglich noch nicht bis in diesen Bereich fortgeschritten. Damit verhält sich diese Cu/Sn/Zn-Probe ähnlich zu der, die mit einer Heizrate von 5 °C/min bis 330 °C selenisiert wurde.

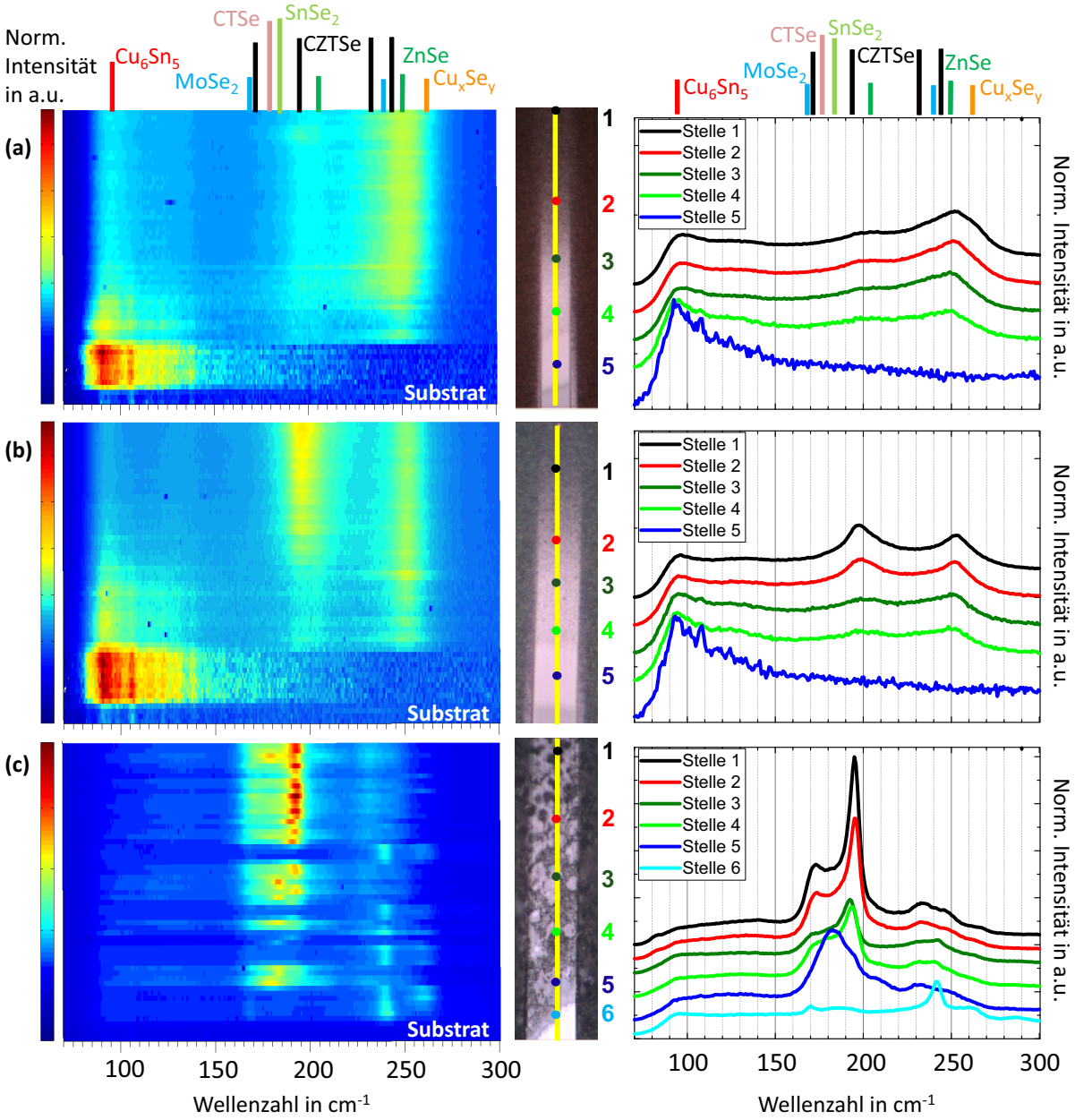

Abbildung 3.21: Links: Raman-Tiefenprofile der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt aus dem Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn auf Mo-Substrat, wobei die Selenisierungprozesse die Zieltemperaturen 320 °C (a), 410 °C (b) sowie 480 °C (c) und eine Heizrate von 22 °C/min hatten. Die Intensitäten sind jeweils farbkodiert dargestellt, wobei rot die höchste und blau die niedrigste Intensität bedeutet. Zu sehen ist die Entwicklung der verschiedenen Phasen in der Tiefe der Schichtstapel mit steigender Temperatur. Rechts: Raman-Spektren an ausgewählten Stellen innerhalb der Querschnitte, dargestellt mit einem Ordinaten-Versatz für verbesserte Sichtbarkeit. Die Spektren sind direkt vergleichbar mit Abbildung 3.22. Alle Spektren sind auf den Hintergrund bei 320-340 cm^{-1} normiert. Alle Raman-Analysen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt. Mitte: Mikroskopie-Aufnahmen der Kleinwinkel-Querschnitte, in denen die Tiefenprofile aufgenommen wurden, mit Markierungen der Positionen der rechts dargestellten Raman-Spektren.

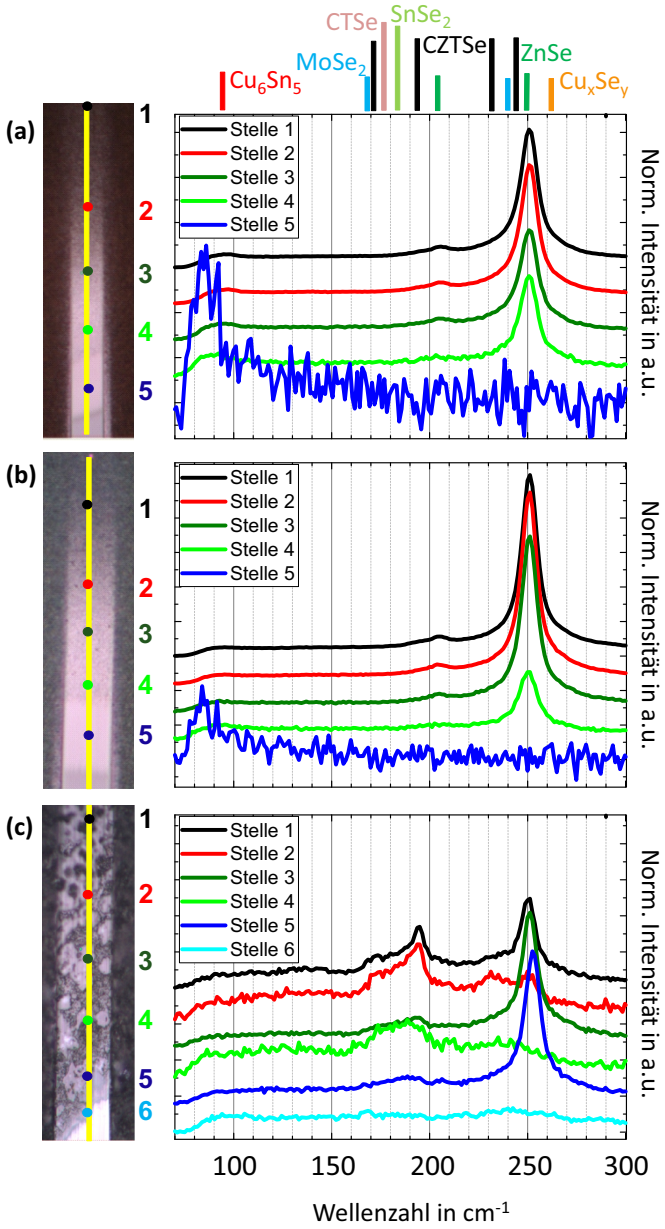

Abbildung 3.22: Raman-Analysen der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt mit einer Aufheizrate von 22 °C/min aus dem Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn auf Mo-Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen: 320 °C (a), 410 °C (b), 480 °C (c). Die Raman-Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm an ausgewählten Stellen in den Kleinwinkel-Querschnitten aufgenommen und sind direkt vergleichbar mit den Spektren aus Abbildung 3.21 rechts. Die Spektren wurden auf den Hintergrund bei 340-360 cm^{-1} (a,b) bzw. 320-340 cm^{-1} (c) normiert und für bessere Sichtbarkeit mit einem Ordinaten-Versatz dargestellt. Die Mikroskopie-Aufnahmen zeigen auch hier die jeweiligen Kleinwinkel-Querschnitte mit markierten Positionen der Raman-Spektren.

Für die bis 410 °C selenisierte Probe weisen die Raman-Analysen in Abbildung 3.21(b) sowie 3.22(b) im oberen Bereich des Schichtstapels ebenfalls die Signatur von ZnSe auf (Stelle 1-4). Desweiteren zeigt dieser Bereich in Abbildung 3.21(b) ein nun deutlicheres Signal für die CZTSe-A-Mode bei 195 cm^{-1}. Ihre Verbreiterung kann, wie bereits mehrfach beschrieben, durch geringe Kristallinität des CZTSe oder eine Überlagerung mit den Moden von CTSe oder $SnSe_2$ (und ZnSe bei 205 cm^{-1}) erklärt werden. Für den unteren Bereich der Probe ist weiterhin ein breites Signal der Legierung Cu_6Sn_5 zu sehen, jedoch keine Signale von Seleniden (Stelle 5). Auch hier hat das Se somit den unteren Bereich der Probe noch nicht erreicht. Insgesamt unterscheidet sich diese Probe deutlich von der Cu/Sn/Zn-Probe aus dem Selenisierungsprozess mit 5 °C/min Heizrate und 410 °C Zieltemperatur, die in der gesamten Schichttiefe bereits von CZTSe dominiert ist (vgl. Abschnitt 3.2.2).

Für den Selenisierungsprozess bis 480 °C zeigt das Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.21(c) dagegen von der Oberfläche der Probe bis zum Substrat die Signatur von CZTSe. Die A-Moden sind allerdings insbesondere im unteren Bereich der Schicht von Moden um 180 cm^{-1} überlagert, was auf die Co-Existenz von CTSe bzw. $SnSe_2$ hinweist. Außerdem deutet eine Schulter um 260-270 cm^{-1} stellenweise auf Reste von Cu_xSe_y hin. Desweiteren tritt die Raman-Signatur von $MoSe_2$ auf, was einen Fortschritt der Selenisierung der Schicht bis zum Substrat bedeutet. Anhand der Raman-Spektren in Abbildung 3.22(c) kann ZnSe sowohl an der Oberfläche, als auch mittig in der Probe sowie nahe des Substrats nachgewiesen werden. Die Reaktion des Vorläuferschichtstapels mit Se ist bei 480 °C somit deutlich weiter vorangeschritten als bei 410 °C. Dennoch weist die Schicht höhere Anteile an Sekundärphasen (wie $SnSe_2$ bzw. CTSe sowie ZnSe) auf als die Cu/Sn/Zn-Probe, die mit einer Heizrate von 5 °C/min bis 490 °C selenisiert wurde.

In Tabelle 3.5 ist eine Übersicht über die Phasen dargestellt, die in den Cu/Sn/Zn-Proben nach den Selenisierungsprozessen mit den Heizraten von 5 °C/min bzw. 22 °C/min gebildet wurden. Wie oben bereits diskutiert, besteht der signifikanteste Unterschied zwischen den beiden Heizraten bei den Proben, die bis 410 °C selenisiert wurden. Mit der erhöhten Rate von 22 °C/min ist die Diffusion des Se nicht bis in den unteren Bereich des Schichtstapels fortgeschritten. Zusätzlich zeigt sich anhand der vorliegenden Sekundärphasen in dem Temperaturbereich von 480-490 °C für die erhöhte Heizrate eine Verzögerung der Bildungsreaktion von CZTSe.
Insgesamt lässt sich somit schlussfolgern, dass die Phasenentwicklung in Cu-Zn-Sn-Se-Schichten nicht nur temperatur- sondern auch zeitabhängig ist. Sowohl die Diffusion des Se als auch die Bildung von Sekundärphasen und CZTSe sind durch die jeweilige aktuelle Temperatur im Selenisierungsprozess sowie die Heizrate bestimmt. Folglich ist die Phasenbildung von der Dauer, für die sich die Probe in einem bestimmten Temperaturregime befindet, abhängig. Die in der Literatur veröffentlichten temperaturabhängigen Phasenanalysen sollten daher jeweils unter Berücksichtigung der verwendeten Heizraten betrachtet werden.

Tabelle 3.5: Übersicht über die Phasen, die für den Vorläuferschichtstapel Cu/Sn/Zn nach den Selenisierungsprozessen mit unterschiedlichen Aufheizraten mittels Raman-Tiefenprofilierung nachgewiesen wurden. Phasen, deren Detektion nicht eindeutig war, sind in Klammern aufgeführt.

Temperatur	Heizrate 5 °C/min	Heizrate 22 °C/min
330 °C bzw. 320 °C	CZTSe ($CTSe/SnSe_2$) ZnSe → oben Cu_6Sn_5	(CZTSe) ($CTSe/SnSe_2$) ZnSe → oben Cu_6Sn_5
410 °C	CZTSe $CTSe/SnSe_2$ ZnSe Reste Cu_xSe_y $MoSe_2$ -	CZTSe ($CTSe/SnSe_2$) ZnSe → oben - - Cu_6Sn_5
490 °C bzw. 480 °C	CZTSe (+$CTSe/SnSe_2$) Reste ZnSe $MoSe_2$	CZTSe $CTSe/SnSe_2$ ZnSe $MoSe_2$

3.2.4 Einfluss des Substrats auf die Phasenbildung

Um die mögliche Eignung von CZTSe als Absorberschicht in Superstrat-Solarzellen zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit auch die Phasenbildung von Cu-Zn-Sn-Se-Schichten auf ZnO-Substrat analysiert [Stroth u. a., 2016c]. Dazu wurden für den Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf ZnO-Substrat Selenisierungprozesse mit einer Heizrate von 5 °C/min und Zieltemperaturen von 250 °C, 330 °C, 410 °C 490 °C sowie 560 °C durchgeführt. Desweiteren wurde eine Probe für 30 min bei einer Temperatur von 555 °C gehalten, um die Auswirkung einer verlängerten Temperaturbehandlung, die bei der Herstellung von Absorberschichten eingesetzt werden kann, zu betrachten.

In Abbildung 3.23 sind Röntgendiffraktogramme dieser sechs Proben dargestellt. Insbesondere für die Selenisierungsprozesse bis 250 °C und 330 °C zeigen die Proben ein ähnliches Verhalten bei der Phasenbildung wie die Zn/Sn/Cu-Schichtstapel auf Mo-Substrat (vgl. dazu Abschnitt 3.2.1). Bei 250 °C bildet sich zunächst $CuSe_2$, was aufgrund der Position von Cu im Vorläuferschichtstapel zu erwarten ist. Außerdem ist ein kleines Signal bei 27,3° sichtbar, das dem Hauptreflex von CZTSe, CTSe bzw. ZnSe zugeordnet werden kann (siehe Vergrößerung in Abbildung 3.23). Es deutet aufgrund seiner Lage, wie auch in der Probe auf Mo-Substrat, allerdings eher auf die Existenz von ZnSe hin. Signaturen der Metalle und Legierungen weisen darauf hin, dass die Selenisierung der Probe noch nicht vollständig abgelaufen ist.
Für den Schichtstapel, der bis 330 °C selenisiert wurde, scheint die Reaktion mit Se im

Gegensatz hierzu weiter fortgeschritten zu sein. Es hat sich verstärkt $CuSe_2$ gebildet und der Reflex von CZTSe, CTSe bzw. ZnSe bei 27,3° tritt deutlicher auf. Desweiteren scheint diese Probe SnSe sowie Reste von Metallen und Legierungen zu enthalten. Die Probe, die bis 410 °C selenisiert wurde, weist signifikant die Signatur von CZTSe, CTSe bzw. ZnSe auf. Das Signal bei 17,4° belegt die Co-Existenz von CZTSe, wobei CTSe und ZnSe nicht ausgeschlossen werden können. Zusätzlich scheint die Probe Spuren von $SnSe_2$ zu enthalten. Die Bildungsreaktion des CZTSe ist hier, wie auch in der Probe auf Mo-Substrat in Abschnitt 3.2.1, bereits fortgeschritten.

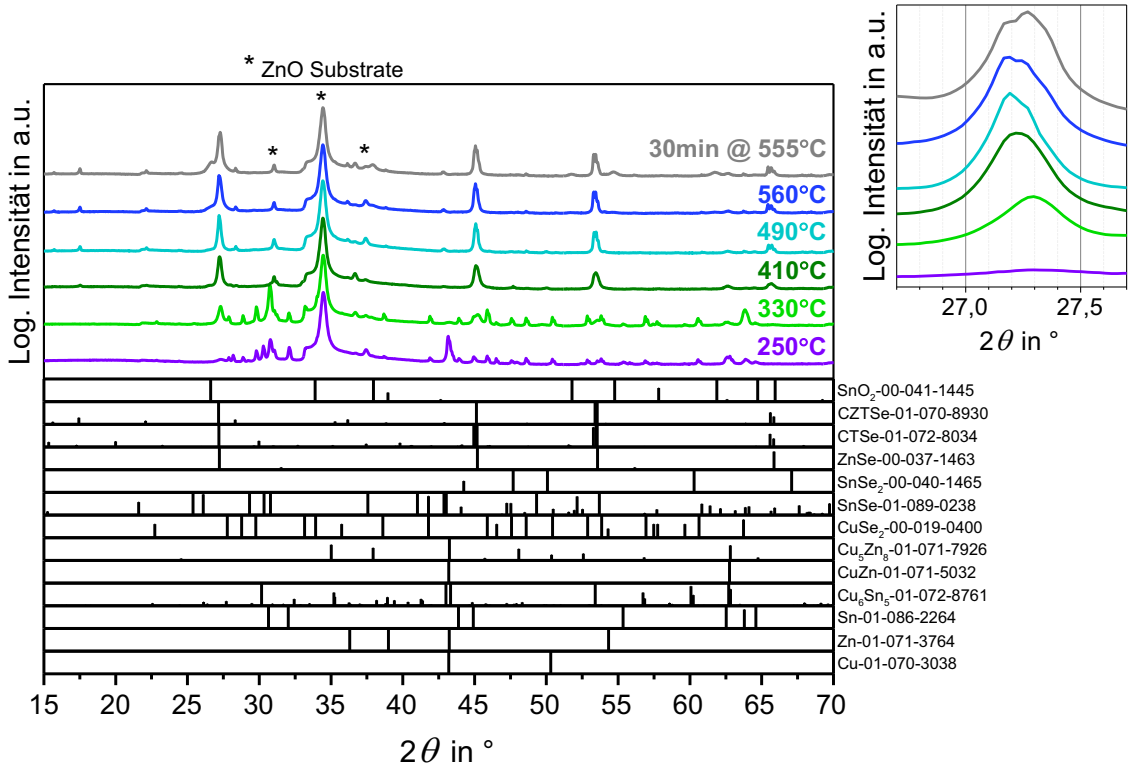

Abbildung 3.23: Röntgen-Diffraktogramme der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt aus dem Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf ZnO-Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen. Zu sehen ist die Entwicklung der verschiedenen Phasen mit steigender Temperatur. Der Ausschnitt rechts zeigt eine Vergrößerung des Hauptreflexes von CZTSe, CTSe bzw. ZnSe um 27,2°.

Für die Selensierungsprozesse bis 490 °C sowie 560 °C lässt sich ebenfalls eindeutig CZTSe nachweisen. Der Reflex in der Vergrößerung in Abbildung 3.23 zeigt neben dem Maximum bei etwa 27,2° allerdings eine Schulter zwischen 27,2° und 27,3°, was auf die Co-Existenz von CTSe oder ZnSe hindeutet. Dies wurde ebenfalls für die Proben auf Mo-Substrat in Abschnitt 3.2.1 beobachtet. Ein Unterschied zu den Proben auf Mo-Substrat besteht allerdings darin, dass hier für die Selenisierungsprozesse bis 410 °C, 490 °C sowie 560 °C keine Signatur von $MoSe_2$ auftritt, da diese Phase bei der Verwendung von ZnO-Substrat nicht gebildet wird.
Für den 30-minütigen Selenisierungsprozess bei 555 °C weist die Form des Reflexes bei 27,2-27,3° eine Veränderung auf. Das Maximum des Signals liegt nun zwischen

27,2° und 27,3°, während bei etwa 27,2° eine Schulter zu erkennen ist. Dies lässt sich durch eine verstärkte Ausbildung von CTSe oder ZnSe neben dem in der Probe eindeutig enthaltenen CZTSe erklären. Außerdem tritt für diese Probe eine Signatur auf, die SnO_2 zugeordnet werden kann und bisher nicht beobachtet wurde. Dieses Verhalten könnte ein erster Hinweis auf eine mögliche Reaktion an der Grenzfläche von ZnO-Substrat und CZTSe-Schicht sein.

Um eine eventuelle Reaktion des Substrats genauer zu untersuchen, wurden für die Proben mit Selenisierungstemperaturen $\geq 490\,°C$ Raman-Tiefenprofilierungen durchgeführt. Auf die Betrachtung der Selenisierungsprozesse bis 250 °C, 330 °C sowie 410 °C wird an dieser Stelle verzichtet, da das Substrat in diesem Temperaturbereich, wie oben gezeigt, keinen oder kaum Einfluss auf die Phasenbildung in den Cu-Zn-Sn-Se-Schichten zu nehmen scheint. In Abbildung 3.24 bzw. 3.25 sind die Raman-Analysen mit 532 nm bzw. 457,9 nm Anregungsgwellenlänge für die drei Proben dargestellt, die mittels Selenisierung bis 490 °C, 560 °C sowie bei 555 °C (für 30 min) aus dem Vorläufer Zn/Sn/Cu auf ZnO-Substrat hergestellt wurden.
Für den Selenisierungsprozess bis 490 °C zeigt das Raman-Tiefenprofil in Abbildung 3.24(a, links) für die gesamte Schicht die Signatur von CZTSe. Zum Teil weisen die Spektren allerdings eine leichte Verbreiterung der CZTSe-A-Moden um 185 cm^{-1} auf, was auf das Vorliegen von CTSe oder $SnSe_2$ hindeutet (bspw. Stelle 5 und 6 in Abbildung 3.24(a) rechts). ZnSe lässt sich durch die Anregung mit 457,9 nm in mehreren Bereichen der Schicht nachweisen (Stelle 2,4,5 und 6 in Abbildung 3.25(a)). Wie in der Probe auf Mo-Substrat in Abschnitt 3.2.1 scheint die CZTSe-Bildungsreaktion hier weit vorangeschritten, allerdings noch nicht vollständig abgeschlossen zu sein.
Die Probe aus dem Selenisierungsprozess bis 560 °C zeigt ein ähnliches Verhalten. Auch hier dominiert die Signatur von CZTSe das Tiefenprofil in Abbildung 3.24(b), wobei die A-Moden in den Spektren ebenfalls teilweise eine Verbreiterung um 180-185 cm^{-1} erkennen lassen (Stelle 2,3 und 4 in Abbildung 3.24(b) rechts). ZnSe lässt sich für diese Schicht jedoch nur noch im unteren Bereich nachweisen (Stelle 4 und 5 in Abbildung 3.25(b)), was zumindest im oberen Bereich einen weiteren Abbau von Sekundärphasen und somit einen Fortschritt in der CZTSe-Bildung bedeutet. Das ZnSe im unteren Bereich der Schicht könnte einen Rest aus der CZTSe-Bildungsreaktion darstellen. Andererseits wäre es auch möglich, dass es durch eine Reaktion zwischen Se und Zn aus dem ZnO-Substrat gebildet wurde.
Für die Probe, die für 30 min bei 555 °C selenisiert wurde, weisen die Raman-Analysen in Abbildung 3.24(c) sowie 3.25(c) im oberen Bereich ebenfalls vor allem die Signatur von CZTSe auf. Im mittleren Bereich der Schicht sind die CZTSe-A-Moden allerdings deutlich verbreitert (Stelle 2 in Abbildung 3.24(c) rechts). Für den unteren Bereich nahe des Substrats ist die Verbreiterung so stark, dass die Spektren lediglich ein Maximum bei 195 cm^{-1}, jedoch kein weiteres Maximum um 170 cm^{-1} haben (Stelle 3 und 4 in Abbildung 3.24(c) rechts). In diesem Bereich der Probe liegen folglich entweder die Sekundärphasen CTSe bzw. $SnSe_2$ vor, deren Moden mit denen von CZTSe überlagern, oder die Kristallinität des CZTSe ist stark reduziert.

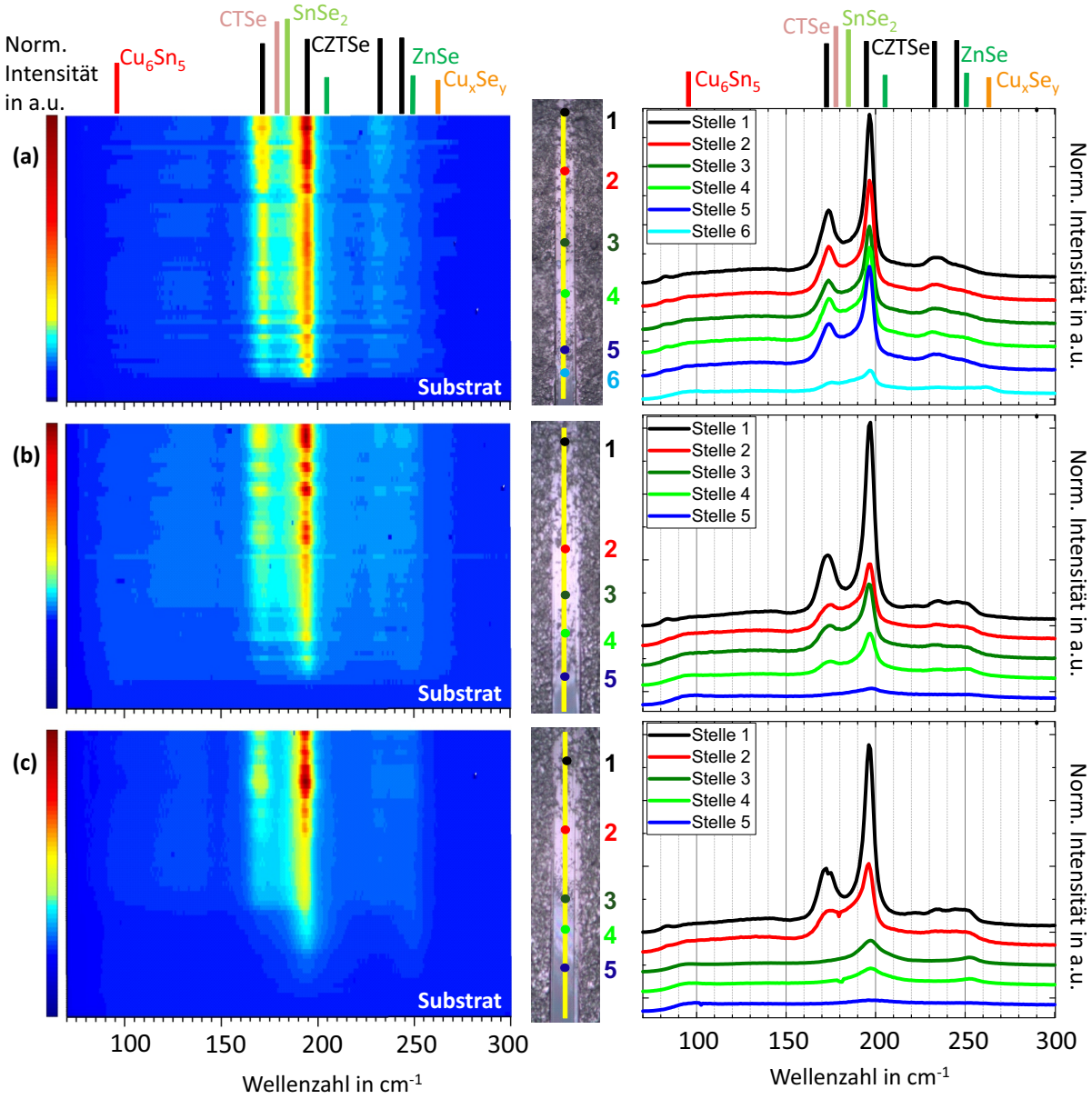

Abbildung 3.24: Links: Raman-Tiefenprofile der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt aus dem Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf ZnO-Substrat, wobei die Selenisierungprozesse mit einer Heizrate von 5 °C/min und den Zieltemperaturen 490 °C (a) sowie 560 °C (b) und einer 30 minütigen Haltedauer bei 555 °C (c) durchgeführt wurden. Die Intensitäten sind jeweils farbkodiert dargestellt, wobei rot die höchste und blau die niedrigste Intensität bedeutet. Zu sehen ist die Entwicklung der verschiedenen Phasen in der Tiefe der Schichtstapel mit steigender Temperatur. Rechts: Raman-Spektren an ausgewählten Stellen innerhalb der Querschnitte, dargestellt mit einem Ordinaten-Versatz für verbesserte Sichtbarkeit. Die Spektren sind direkt vergleichbar mit 3.25. Alle Raman-Analysen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt. Alle Spektren sind auf den Hintergrund bei 300-320 cm^{-1} oder 320-340 cm^{-1} normiert. Mitte: Mikroskopie-Aufnahmen der Kleinwinkel-Querschnitte, in denen die Tiefenprofile aufgenommen wurden, mit Markierungen der Positionen der Raman-Spektren.

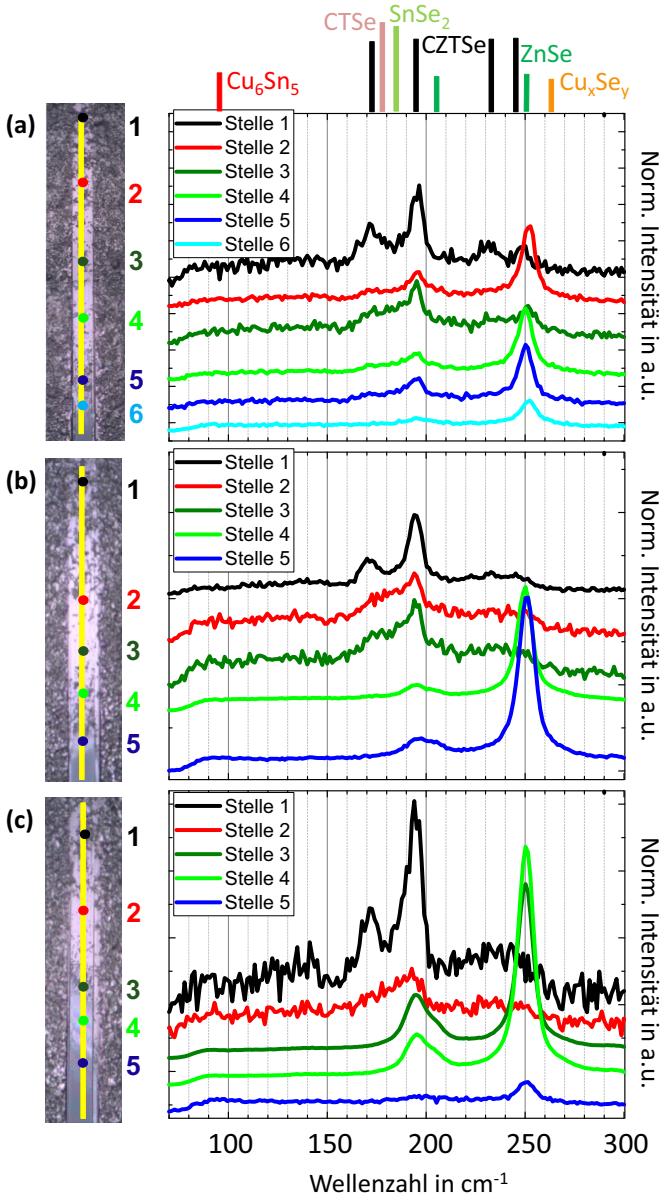

Abbildung 3.25: Raman-Analysen der Cu-Zn-Sn-Se Schichten, hergestellt mit einer Aufheizrate von 5 °C/min aus dem Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf ZnO-Substrat bei unterschiedlichen Temperaturen: 490 °C (a), 560 °C (b), 555 °C für 30 min (c). Die Raman-Spektren wurden mit einer Anregungswellenlänge von 457,9 nm an ausgewählten Stellen in den Kleinwinkel-Querschnitten aufgenommen und sind direkt vergleichbar mit den Spektren aus Abbildung 3.24 rechts. Die Spektren wurden auf den Hintergrund bei 340-360 cm^{-1} (a,c) bzw. bei 320-340 cm^{-1} (b) normiert und für bessere Sichtbarkeit mit einem Ordinaten-Versatz dargestellt. Die Mikroskopie-Aufnahmen zeigen auch hier die jeweiligen Kleinwinkel-Querschnitte mit markierten Positionen der Raman-Spektren.

Die Spektren in Abbildung 3.25(c) zeigen für diesen unteren Bereich der Probe deutlich die Signatur von ZnSe (Stelle 3,4 und 5), wobei der ZnSe-haltige Bereich hier weiter ausgedehnt zu sein scheint als für die Probe in Abbildung 3.24(b) bzw. 3.25(b). Die Resultate der Raman-Analysen deuten darauf hin, dass es während der 30-minütigen Selenisierung bei 555 °C in der Probe zu einer Reaktion an der Grenzfläche zwischen CZTSe-Schicht und ZnO-Substrat gekommen ist. Dabei scheint eine ZnSe-Zwischenschicht gebildet und das CZTSe in einem substratnahen Bereich teilweise zersetzt worden zu sein. Um diese Schlussfolgerung zu überprüfen und die Grenzfläche am Substrat weiter zu untersuchen, wurde für diese Probe zusätzlich eine REM-EDX-Analyse an einer Bruchkante durchgeführt.

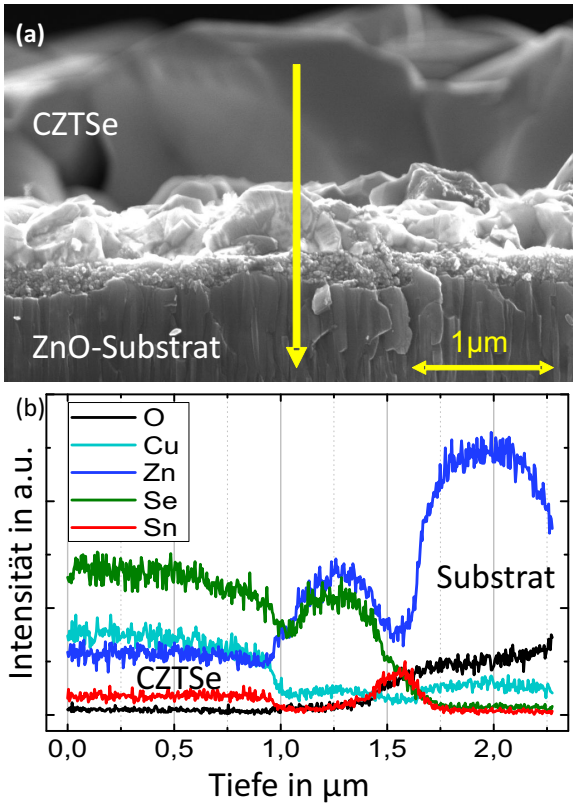

Abbildung 3.26: REM-Aufnahme (a) sowie EDX-Analyse (b) einer Bruchkante der Probe, die aus dem Vorläuferschichtstapel Zn/Sn/Cu auf ZnO-Substrat durch 30-minütige Selenisierung bei 555 °C mit einer Aufheizrate von 5 °C/min hergestellt wurde. Die Position des EDX-Linescans ist in dem REM-Bild durch einen gelben Pfeil markiert.

Abbildung 3.26 zeigt eine REM-Aufnahme sowie die Ergebnisse eines EDX-Linescans an der Bruchkante der Probe, die für 30 min bei 555 °C selenisiert wurde. In dem REM-Bild ist ein System aus insgesamt vier Schichten zu erkennen. Dabei weist die oberste Schicht Kristallite mit einer Größe von $>1\,\mu$m auf (im REM-Bild unscharf erscheinend) und kann anhand der EDX-Analyse in Verbindung mit den Ergebnissen aus den oben diskutierten Raman-Tiefenprofilen als CZTSe identifiziert werden. Unterhalb des CZTSe ist eine etwa 400 nm dicke Schicht zu sehen, die mittels der erhöhten EDX-Signale von Zn und Se der ZnSe-Grenzflächenschicht zugeordnet

werden kann, die bereits mit Hilfe der Raman-Tiefenprofilierung beobachtet wurde. Somit bestätigt die REM-EDX-Analyse die oben diskutierten Ergebnisse der Raman-Untersuchungen. Die REM-Aufnahme in Abbildung 3.26 zeigt allerdings zwischen ZnSe und ZnO-Substrat eine weitere ca. 200 nm dicke Schicht, die in der EDX-Analyse erhöhte Signale für Sn und O aufweist. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der zu Anfang des Abschnitts dargestellten XRD-Untersuchung kann gefolgert werden, dass es sich bei dieser Grenzflächenschicht um SnO_2 handelt. Weiterhin weist die Oberfläche der untersten Schicht, die das ZnO-Substrat darstellt, im REM-Bild eine hohe Rauhigkeit auf, was auf die Zersetzung des ZnO an seiner Oberfläche hindeutet.
Offenbar ist es in diesem Selenisierungprozess zu einer Reaktion zwischen ZnO-Substrat, Se sowie Sn gekommen. Dabei wurden zwei Grenzflächenschichten bestehend aus ZnSe sowie SnO_2 gebildet. Desweiteren scheint eine Art teilweiser Zersetzung der CZTSe-Schicht nahe des Substrats bzw. der Grenzflächenschichten stattgefunden zu haben, da das Raman-Tiefenprofil in diesem Bereich eine starke Verbreiterung der CZTSe-A-Moden aufweist.

Zusammenfassend lässt sich für Cu-Zn-Sn-Se-Schichten auf ZnO-Substrat festhalten, dass die Art des Substrats erst bei hohen Selenisierungstemperaturen und dann insbesondere an den Grenzflächen Einfluss auf die Phasenentwicklung in den Proben hat. Mittels einer Kombination mehrerer Analyseverfahren, nämlich der Raman-Tiefenprofilierung, der Röntgendiffraktometrie sowie der REM-EDX-Analyse, konnte für eine 30-minütige Selenisierung bei 555 °C eine Reaktion an der Grenzfläche zum ZnO-Substrat beobachtet werden. Für CIGSe-Superstrat-Solarzellen wurden eine ähnliche Reaktion und die Ausbildung von Gallium-Oxid an der Grenzfläche zwischen ZnO und CIGSe nachgewiesen [Terheggen u. a., 2002].
Die hier erlangten Ergebnisse sind relevant für die Anwendung von CZTSe-Absorberschichten in Superstrat-Solarzellen, da durch eine ZnSe-Grenzflächenschicht ein hoher Serienwiderstand innerhalb einer Solarzelle erzeugt werden würde [Siebentritt, 2013]. Weiterhin könnte auch die SnO_2-Schicht sowie die Zersetzung der CZTSe-Schicht nahe des Substrats negative Auswirkungen auf die Parameter der Solarzelle haben. Ausgehend von den Ergebnissen der Raman-Tiefenprofilierung sind daher für die Herstellung von CZTSe-Superstrat-Solarzellen in Zwei-Stufen-Prozessen kurze Prozessdauern oder Prozesstemperaturen unterhalb von etwa 500 °C zu empfehlen.

4 Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang in $Cu_2ZnSnSe_4$

Neben geordnetem Kesterit kann in Dünnschichten auch ungeordnetes Kesterit vorliegen und mit seiner geringeren Bandlücke einen negativen Einfluss auf die Effizienzen von CZTSe-Dünnschicht-Solarzellen haben (vlg. dazu Kapitel 2.2 sowie [Rey u. a., 2016; Krämmer u. a., 2015]). Daher ist es wichtig, den Phasenübergang zwischen ungeordnetem und geordnetem Kesterit sowie beeinflussende Faktoren vertieft zu verstehen. Desweiteren sind für die Solarzellen-Herstellung Analyseverfahren von Interesse, mittels derer die Unordnung bzw. Ordnung in einer Probe schnell und nicht-destruktiv überprüft werden kann. Für CZTS wurde gezeigt, dass mittels Raman-Spektroskopie eine Aussage über den Ordnungsgrad einer Probe gemacht werden kann [Rudisch u. a., 2016; Scragg u. a., 2014]. Außerdem wurde für CZTSe, CZTSSe und auch CZTS dargestellt, dass sich die Bandlücke einer Probe als sekundärer Ordnungsparameter eignet [Rey u. a., 2014; Krämmer u. a., 2014; Valentini u. a., 2016].

Um Erkenntnisse zur Kinetik des Phasenübergangs von ungeordnetem zu geordnetem CZTSe zu erlangen, wurde im Rahmen dieser Arbeit die optische Transmissionsspektroskopie dazu verwendet, den Phasenübergang in-situ, also während unterschiedlicher Temperaturbehandlungen, zu analysieren. Aus den Ergebnissen der in-situ Experimente konnte eine Empfehlung für einen optimierten Abkühlprozess für CZTSe-Dünnschichten abgeleitet werden. Desweiteren wird der Zusammenhang zwischen dem Ordnungsgrad von CZTSe-Proben und Raman-Spektren bzw. PL-Spektren untersucht und die Anwendbarkeit der Raman-Spektroskopie zur Analyse von Unordnung in CZTSe gezeigt.

4.1 In-situ Analyse des Phasenübergangs mittels Transmissionsspektroskopie

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die untersuchte Probe, der experimentelle Aufbau für die in-situ Transmissionsspektroskopie sowie die Datenanalyse der Transmissionsspektren beschrieben. Darauffolgend wird der Einfluss von un-

terschiedlichen Abkühlraten auf den Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergang analysiert sowie die Kinetik des Phasenübergangs diskutiert. Abschließend wird ein optimierter Abkühlprozess für die Herstellung von CZTSe-Dünnschichten vorgeschlagen, der einen Kompromiss zwischen Prozessdauer und erreichtem Ordnungsgrad in einer Probe darstellen kann.

4.1.1 $Cu_2ZnSnSe_4$ Probenmaterial

Für die Untersuchung des Phasenübergangs von ungeordnetem zu geordnetem Kesterit wurde eine CZTSe-Probe verwendet, die mittels eines Co-Evaporationsprozesses am *Laboratory for Photovoltaics* der Universität Luxemburg hergestellt worden war (siehe dazu [Redinger u. a., 2015]).[1] Die CZTSe-Schicht wurde direkt auf einem Glas-Substrat mit einer Kantenlänge von 2,5 cm gewachsen, um Transmissions-Untersuchungen zu ermöglichen. Bei Solarzellen mit vergleichbaren CZTSe-Absorberschichten konnten Effizienzen von 5-7 % erreicht werden [Rey u. a., 2016]. Für die im Folgenden beschriebenen Experimente wurde die Probe in drei Teile geteilt. Ein Teil wurde für die in-situ Experimente verwendet (im Weiteren bezeichnet als "in-situ"), ein zweiter Teil wurde in seinem Zustand wie nach der Herstellung belassen (im Weiteren bezeichnet als "unbehandelt") und ein dritter Teil wurde einer einmaligen Temperaturbehandlung unterzogen (im Weiteren bezeichnet als "ungeordnet"). Dazu wurde dieser Teil in einer N_2-Atmosphäre zunächst für zwei Stunden auf einer Heizplatte auf (255 ± 5) °C erhitzt, also oberhalb der kritischen Temperatur T_c. Damit wurde in den Cu/Zn-Ebenen der CZTSe-Kristallstruktur Unordnung erzeugt (vgl. dazu Abschnitt 2.2 oder bspw. [Rey u. a., 2014]). Anschließend wurde der Probenteil in < 5 min auf Raumtemperatur abgekühlt, um den Unordnungs-Zustand einzufrieren.

4.1.2 Entwicklung des experimentellen Aufbaus

In dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Aufbau für die in-situ Transmissionsspektroskopie kann eine Probe mittels eines speziellen Probenhalters geheizt werden, während die Spektren aufgenommen werden. Der Halter besteht, wie in Abbildung 4.1 dargestellt, aus einer etwa 5 mm dicken Cu-Platte und einem 1 mm dicken Keramik-Heizer[2], der mittels Klemmen auf der einen Seite der Cu-Platte befestigt ist. Die Temperatur des Heizers wird über einen PT100-Temperatursensor[3] mittels eines Lakeshore 340 kontrolliert und ausgelesen. Mittig auf der anderen Seite der Cu-Platte wird mit Hilfe von Klemmen die Probe befestigt. Die Temperatur der Probe wird mit einem weiteren PT100-Sensor, der direkt auf der CZTSe-Schicht positioniert

[1] Besonderer Dank gilt hier Dr. Germain Rey und Prof. Dr. Susanne Siebentritt, die die in dieser Studie untersuchte Probe zur Verfügung gestellt haben.
[2] Thorlabs
[3] Klasse B

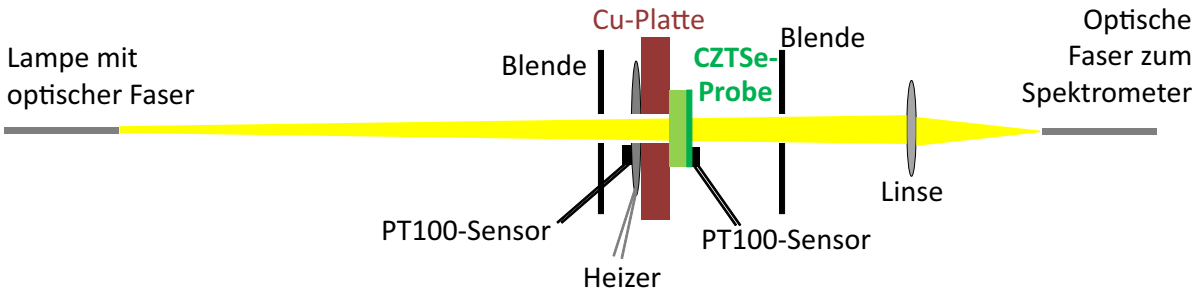

Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus für die in-situ Transmissionsspektroskopie.

ist, bestimmt. Um die Aufnahme von Transmissionsspektren unter senkrechtem Einfallswinkel zu ermöglichen, befindet sich mittig in der Cu-Platte und dem Heizer ein Loch mit einem Durchmesser von 4 mm. Zur Beleuchtung wird eine mit einer optischen Faser verbundene Halogenlampe (Ocean Optics HL-2000-FHSA) verwendet. Das transmittierte Licht wird mittels einer Linse in eine weitere optische Faser fokussiert und in einem Spektrometer mit einer gekühlten InGaAs-Photodioden-Zeile mit 256 Pixeln (MityCCD-SU256LSB) detektiert. Um bei höheren Temperaturen eine Reaktion der CZTSe-Probe mit Sauerstoff aus der Luft zu vermeiden, ist der optische Aufbau von einer mobilen Glovebox umgeben, die nach dem Einbau der Probe mit Stickstoff (N_2) gefüllt werden kann.

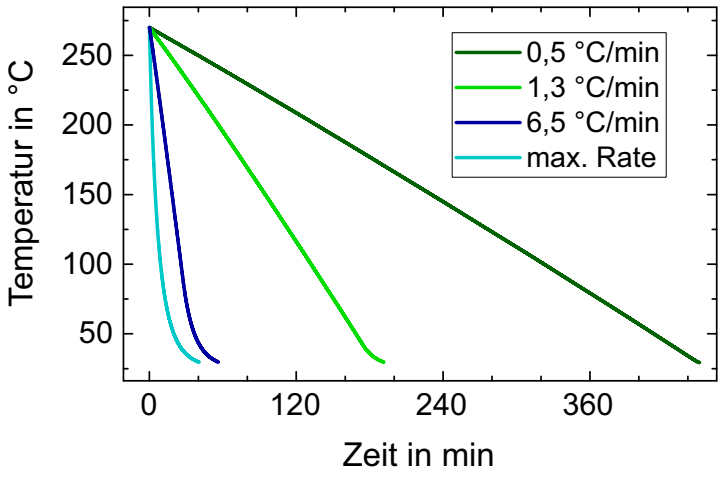

Abbildung 4.2: Darstellung der vier verschiedenen Abkühlkurven, die bei der in-situ Transmissionsspektroskopie verwendet wurden.

Für die in-situ Experimente dieser Studie wurde die untersuchte Probe zunächst auf eine Temperatur > 270 °C erhitzt, was weit oberhalb der kritischen Temperatur T_c für CZTSe liegt. Danach wurde die Probe jeweils mit unterschiedlichen Raten abgekühlt. Abbildung 4.2 zeigt die verwendeten Abkühlraten von 0,5 °C/min bzw. 1,3 °C/min bzw. 6,5 °C/min sowie die maximal erreichbare Rate, die durch Ausschalten des Heizers realisiert wurde und sich daher nicht linear verhält. Bei der Rate von 6,5 °C/min ist zu erkennen, dass ab etwa 80 °C das lineare Verhalten der Abkühlkurve in ein exponentielles Verhalten übergeht. Ab diesem Temperaturbereich war die passive Abkühlung des Systems langsamer als die angestrebte Abkühlrate, weshalb der Heizer

durch das Temperaturkontroll-Programm ausgeschaltet und die Probe passiv mit maximal möglicher Rate abgekühlt wurde. Der Fehler bei der Temperaturbestimmung, der aufgrund der PT100-Sensoren der Klasse B verursacht werden kann, beträgt in dem hier verwendeten Temperaturbereich < 2 °C. Da der Sensor aber mit einer Klemme an der Probe befestigt ist und die Probe daher an der Auflagefläche des Sensors weniger Hitze abstrahlen könnte als in dem Probenbereich, in dem das Licht transmittiert wird, wird hier insgesamt eine Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung von ± 5 °C angenommen. Während der Abkühlprozesse mit Raten von 1,3 °C/min bzw. 6,5 °C/min und maximaler Rate wurden die Transmissionsspektren mit einer Wiederholrate von 1 Hz aufgenommen. Bei der Abkühlrate von 0,5 °C/min wurden die Spektren mit einer Wiederholrate von 0,5 Hz aufgezeichnet.

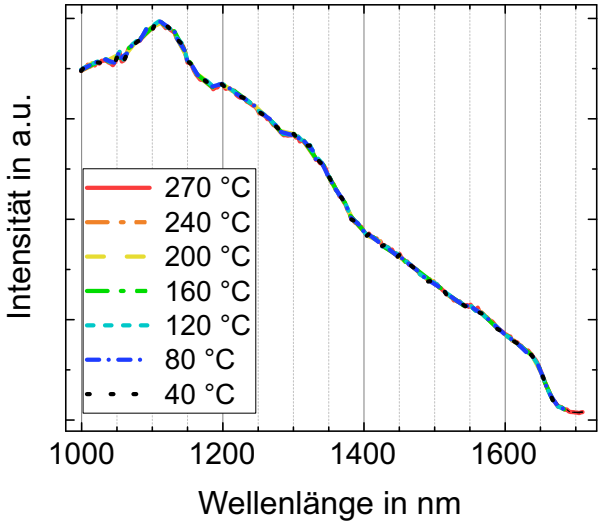

Abbildung 4.3: Durch ein geheiztes Glassubstrat transmittierte Spektren der verwendeten Halogen-Lampe, aufgenommen bei ausgewählten Temperaturen zwischen 270 °C und 40 °C.

Um auszuschließen, dass Hitzestrahlung des Systems oder des Glassubstrats der CZTSe-Probe zu Artefakten in den Transmissionsspektren führen könnten, wurde ein erster Heizversuch mit einem blanken Glassubstrat durchgeführt. Das Substrat wurde auf eine Temperatur > 270 °C erhitzt und anschließend mit einer Rate von 6,5 °C/min abgekühlt. Abbildung 4.3 zeigt ausgewählte Spektren dieses Heizversuchs, die bei unterschiedlichen Temperaturen während der Abkühlung aufgenommen wurden. Da sich die Spektren mit der Temperatur nicht ändern, kann davon ausgegangen werden, dass das Erhitzen des Glases bzw. des Halters keine Artefakte in den im Weiteren diskutierten Transmissionsspektren bewirkt hat. Es ist weiterhin zu erkennen, dass bei Wellenlängen von etwa 1630 nm die Intensität der Lampe bzw. die Sensitivität des Detektors stark abnimmt, weshalb alle weiteren Transmissionsspektren nur bis zu einer Wellenlänge von 1630 nm betrachtet werden.

Zusätzlich zu der Untersuchung des Einflusses der Abkühlraten wurde auch ein in-situ Experiment zur Kinetik des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs durchgeführt. Dabei wurde die untersuchte Probe in N_2-Atmosphäre zunächst für

zwei Stunden auf einer Heizplatte auf $(255 \pm 5)\,°C$ erhitzt und anschließend in $< 5\,min$ auf Raumtemperatur abgekühlt, um den ungeordneten Zustand der CZTSe-Kristallstruktur einzufrieren. Darauf folgend wurde die Probe im Aufbau zur in-situ Transmissionsspektroskopie auf $(122 \pm 5)\,°C$ erhitzt und für ca. 15 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Während dieser Temperaturbehandlung wurden mit einer Wiederholrate von 0,2 Hz Transmissionsspektren aufgezeichnet. Für weitere Vergleiche wurden auch für die Proben "unbehandelt" sowie "ungeordnet" im oben beschriebenen Aufbau Transmissionsspektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

4.1.3 Auswertung der temperaturabhängigen Transmissionsspektren

Zur Auswertung der temperaturabhängigen Transmissionsspektren wurde aus der Transmission zunächst der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ bzw. $\alpha(E)$ berechnet, wobei λ die Wellenlänge bzw. E die Photonenenergie des Lichts darstellt. Dazu wurde unter Berücksichtigung des Gesetzes von Lambert-Beer und unter Vernachlässigung der Reflexion angenommen, dass

$$T(E) = \frac{I_T(E)}{I_0(E)} = \exp\left(-\alpha(E) \cdot d\right) \qquad \Leftrightarrow \qquad \alpha(E) = \frac{-\ln(T(E))}{d} \tag{4.1}$$

gilt. Dabei ist $T(E)$ die Transmission, $I_T(E)$ die Intensität des transmittierten Lichts und $I_0(E)$ die Intensität des einfallenden Lichts. d ist die Schichtdicke des durchstrahlten, absorbierenden Materials und beträgt für die untersuchte CZTSe-Probe ca. 720 nm. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte mittels REM.
Aus dem Absorptionskoeffizienten lässt sich in einem nächsten Schritt die Bandlücke E_g bestimmen. Für direkte Halbleiter besteht zwischen Absorptionskoeffizient und Energie folgender Zusammenhang [Yu u. Cardona, 2010]

$$\alpha(E) \propto \frac{1}{E}\sqrt{E - E_g}. \tag{4.2}$$

Dies ergibt sich für einen idealen direkten Halbleiter aus dem Verhalten der Zustandsdichte nahe der Energie des Valenzbandmaximums bzw. des Leitungsbandminimums.
Für viele Halbleiter ist es möglich, aus einem sogenannten Tauc's Diagramm die Bandlücke zu extrahieren [Tauc u. a., 1966]. Dazu wird $\alpha^2 E^2$ über E aufgetragen und der lineare Bereich des sich ergebenden Spektrums extrapoliert. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Abzisse ergibt dann die Bandlücke E_g. Siebentritt u. a. [2016] haben jedoch gezeigt, dass es für CZTSe häufig nicht möglich ist, einen linearen Bereich in einem Tauc's Diagramm zu identifizieren, weshalb eine eindeutige Bestimmung der Bandlücke problematisch sein kann. Grund für diese Problematik ist die für CZTSe vergleichsweise hohe Dichte von (lokalisierten) Zuständen innerhalb der Bandlücke, die weiter in die Bandlücke hineinzureichen scheinen als bspw. für $CuInSe_2$ (CISe).

Die Dichte dieser Zustände fällt mit wachsendem energetischem Abstand zur Valenz- bzw. Leitungsbandkante ab. Der Abfall kann einem exponentiellen Verhalten folgen, wobei die charakteristische Energie des Abfalls dann als Urbach-Energie E_u bezeichnet wird. Die Zustände in der Bandlücke führen zu einer Absorption unterhalb von E_g und können einen exponentiellen Verlauf des Absorptionskoeffizienten für Energien kleiner als E_g bewirken. Zudem können auch Bandlücken-Fluktuationen (aufgrund von Ordnung und Unordnung im Kesterit) sowie Potential-Fluktuationen (aufgrund geladener Defekte) zu einer Absorption unterhalb von E_g (bzw. des Mittelwerts von E_g) führen [Gokmen u. a., 2013].

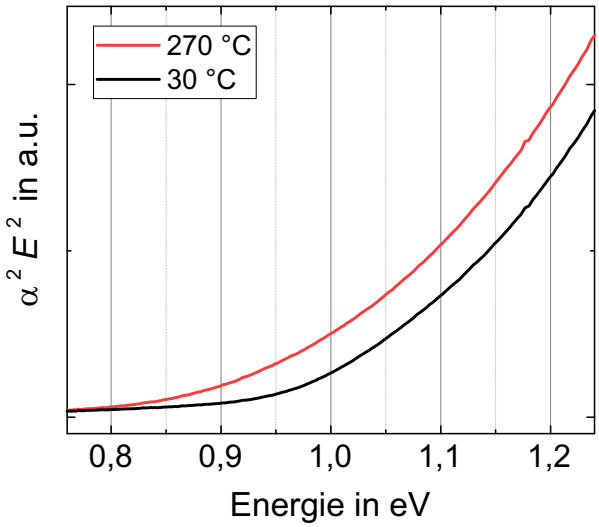

Abbildung 4.4: Tauc's Diagramm für zwei in-situ Transmissionsspektren der CZTSe-Probe "in-situ", aufgenommen bei 30 °C und 270 °C. Lineare Bereiche für die Bestimmung der Bandlücke mittels Extrapolation können nicht eindeutig identifiziert werden.

Abbildung 4.4 zeigt ein Tauc's Diagramm für zwei in-situ Transmissionsspektren der in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten CZTSe-Probe, die bei 30 °C sowie bei 270 °C aufgenommen wurden. Wie von Siebentritt u. a. [2016] beschrieben, kann in dem Diagramm kein eindeutig linearer Bereich für die Spektren identifiziert werden. Redinger u. a. [2015] haben für diesen Fall vorgeschlagen, den Absorptionskoeffizienten halblogarithmisch über der Energie aufzutragen. In dieser Darstellung lässt sich dann eindeutig der Energiebereich ausmachen, der von Zuständen innerhalb der Bandlücke dominiert wird, in dem $\log(\alpha)$ also etwa linear verläuft [Urbach, 1953]. Bei höheren Energien folgt $\alpha(E)$ dagegen einem wurzelfunktions-ähnlichem Verlauf, aus dem, wie in Abbildung 4.5 dargestellt ist, mittels einer Kurvenanpassung näherungsweise ein Wert für die Bandlücke E_g bestimmt werden kann.
Für alle im Folgenden betrachteten Transmissionsspektren wurde zunächst $\alpha(E)$ errechnet und anschließend mit Hilfe der Näherung $\alpha(E) = A\sqrt{E - E_g}$ eine Kurvenanpassung zwischen 1,15 und 1,24 eV durchgeführt. A ist dabei genau wie E_g ein Parameter in der Kurvenanpassung. Der durch diese Methode extrahierte Wert für E_g wird im Folgenden als Bandlücke angenommen.

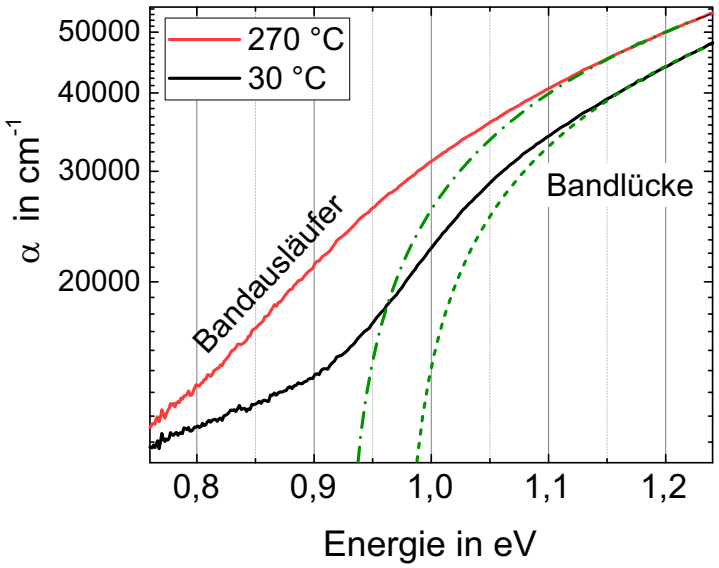

Abbildung 4.5: Halblogarithmische Darstellung des Absorptionskoeffizienten $\alpha(E)$ für zwei Spektren der CZTSe-Probe "in-situ", die bei 30 °C sowie 270 °C mittels in-situ Transmissionsspektroskopie aufgenommen wurden. Durch eine Kurvenanpassung des höherenergetischen Bereichs kann die Bandlücke näherungsweise bestimmt werden.

4.1.4 Ergebnisse der in-situ Transmissionsspektroskopie

Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, wurde für vier unterschiedliche Abkühlraten der Unordnungs-Ordnungs-Übergang in einer CZTSe-Probe mittels in-situ Transmissionsspektroskopie untersucht. Abbildung 4.6 zeigt für die vier Abkühlraten jeweils Transmissionsspektren bei ausgewählten Temperaturen zwischen 270 °C und 30 °C [Stroth u. a., 2016a].
Es ist deutlich zu sehen, dass sich mit sinkender Temperatur die Absorptionskante in den Spektren zu höheren Energien verschiebt. Das heißt, die Bandlücke E_g nimmt mit sinkender Temperatur zu. Dies lässt sich durch zwei Effekte erklären: Zum einen ist die Bandlücke von Halbleitern aufgrund von thermischer Ausdehnung des Kristallgitters [Rincón u. a., 2003; Manoogian u. Leclerc, 1979] oder aufgrund von Elektron-Phonon-Wechselwirkung [Varshni, 1967; Lautenschlager u. a., 1987; Pässler, 1997] temperaturabhängig. Zum anderen findet in CZTSe-Kristallen der in Abschnitt 2.2 beschriebene Phasenübergang zwischen ungeordnetem und geordnetem Kesterit statt, der mit einer Veränderung der Bandlücke einhergeht [Rey u. a., 2014].
Desweiteren ist in Abbildung 4.6 zu erkennen, dass sich die Steigung und Form der Transmissionsspektren im Bereich der Absorptionskante abhängig von der Temperatur verändert. Dies lässt sich auf eine temperaturabhängige Änderung der Zustandsdichte innerhalb der Bandlücke zurückführen. Mit sinkender Temperatur nimmt die Steigung der Spektren zu und die Dichte der Zustände damit ab.

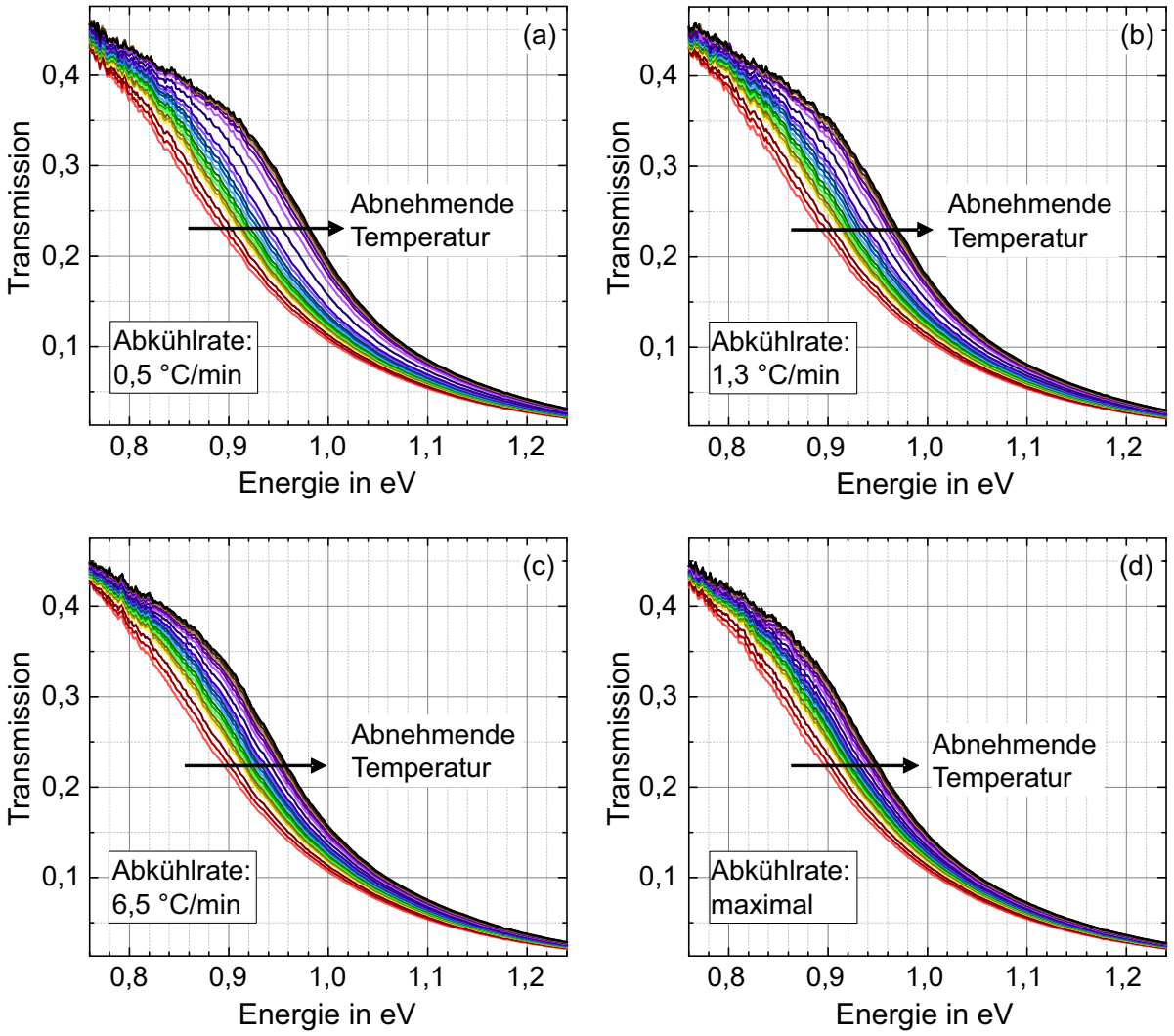

Abbildung 4.6: Darstellung ausgewählter Transmissionsspektren der Probe "in-situ", aufgenommen bei Temperaturen zwischen 270 °C und 30 °C während der verschiedenen Abkühlprozesse mit den Abkühlraten von 0,5 °C/min (a), 1,3 °C/min (b), 6,5 °C/min (c) sowie der maximalen Rate (d). Für alle Abkühlprozesse ist eine Verschiebung der Absorptionskante zu sehen.

Bevor im Weiteren die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke näher betrachtet wird, soll zunächst noch auf die Reversibilität des Phasenübergangs und die Reproduzierbarkeit des Experiments eingegangen werden. Dazu sind in Abbildung 4.7 die Transmissionsspektren dargestellt, die während der vier unterschiedlichen Abkühlprozesse jeweils bei 270 °C aufgezeichnet wurden. Die Spektren zeigen kaum eine Abweichung voneinander. Die Temperatur von 270 °C hat also bei jeder der vier Temperaturbehandlungen denselben Effekt auf die CZTSe-Schicht und ihre Bandlücke. Daraus kann geschlossen werden, dass das Experiment reproduzierbar ist und jede Abkühlprozedur von einem identischen Startpunkt aus beginnt. Desweiteren sind die Veränderungen, die die Probe während der vier in-situ Experimente durchläuft, jeweils reversibel. Zudem konnten anhand von Raman-Analysen mit 532 nm sowie 457,9 nm Anregung nach den jeweiligen in-situ Experimenten keine Sekundärphasen nachgewiesen werden. Dies deutet darauf hin, dass die Temperaturbehandlungen

keine Zersetzung oder sonstige Änderung in der Komposition des CZTSe und damit einhergehende Bildung von Sekundärphasen verursacht haben (vgl. dazu auch Kapitel 2.1 und [Redinger u. a., 2011a]).

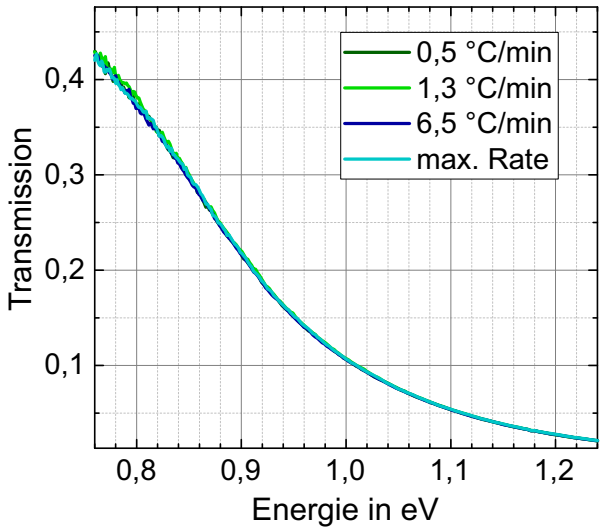

Abbildung 4.7: Transmissionsspektren der Probe "in-situ", die jeweils bei 270 °C während der vier unterschiedlichen Abkühlprozesse aufgenommen wurden. Die Übereinstimmung der Spektren bestätigt die Reproduzierbarkeit des Experiments sowie die Reversibilität des Phasenübergangs.

Eine weitere Anmerkung soll an dieser Stelle noch bezüglich der Höhe der Transmission bei kleinen Energien gemacht werden. Bei 0,76 eV erreicht die Transmission in den in Abbildung 4.7 sowie 4.6 dargestellten Spektren jeweils lediglich einen Wert zwischen 0,4 und 0,5. Dieser vergleichsweise geringe Wert lässt sich zum einen durch die Vernachlässigung der Reflexion und zum anderen durch den experimentellen Aufbau erklären. Für die Aufnahme der Spektren wurde keine Ulbricht-Kugel genutzt, so dass diffus transmittiertes Licht größtenteils nicht detektiert werden konnte. Für Proben mit hoher Rauhigkeit kann der Anteil von diffus transmittiertem Licht allerdings beträchtlich sein. Bei der Detektion von größtenteils direkt transmittiertem Licht können die gemessenen Werte für die Transmission somit signifikant reduziert sein.

Um nun die temperaturabhängige Veränderung der Bandlücke E_g genauer zu betrachten, wurden für alle in Abbildung 4.6 gezeigten Spektren die Werte für die Bandlücke bestimmt und in Abbildung 4.8 gegen die Temperatur aufgetragen. Desweiteren wurden die Werte für die Bandlücken der Proben "unbehandelt" und "ungeordnet" aus den Transmissionsspektren ermittelt, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Die Fehlerbalken der Bandlücken-Werte ergeben sich jeweils direkt aus der Kurvenanpassung des Absorptionskoeffizienten.
Es ist zu erkennen, dass für Temperaturen zwischen 270 °C und ≈210 °C die Bandlücke mit sinkender Temperatur für alle Abkühlraten etwa in gleichem Maße linear

zunimmt. In dem Temperaturbereich zwischen ≈210 °C und ≈150 °C verändert sich dieses Verhalten: E_g nimmt für langsamere Abkühlraten stärker zu als für schnellere. Dadurch weichen die Bandlücken für die unterschiedlichen Abkühlraten für Temperaturen unterhalb von ≈140 °C deutlich voneinander ab. Sie nehmen während des Abkühlens bis auf 30 °C jeweils nur noch geringfügig und für die vier verschiedenen Abkühlraten dann in ähnlichem Maße zu. Nach dem Abkühlen mit 0,5 °C/min ergibt sich bei 30 °C ein Wert für die Bandlücke von $E_g = (0{,}975 \pm 0{,}002)$ eV. Die Bandlücke der Probe "ungeordnet" weist bei Raumtemperatur von allen Proben bzw. Temperaturbehandlungen den kleinsten Wert von $E_g = (0{,}945 \pm 0{,}002)$ eV auf. Die Probe "unbehandelt" liegt mit ihrem Wert für die Bandlücke von $E_g = (0{,}964 \pm 0{,}002)$ eV in einem mittleren Energiebereich.

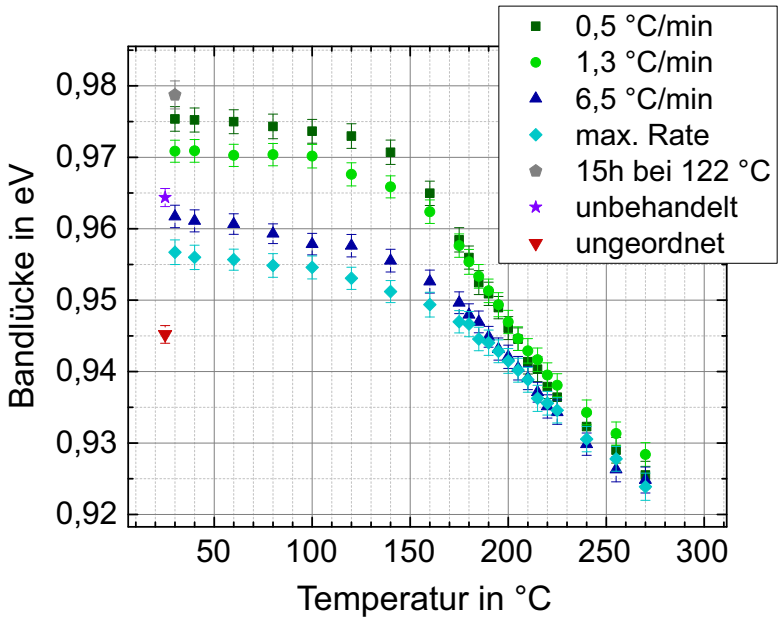

Abbildung 4.8: Werte der Bandlücke E_g, aufgetragen in Abhängigkeit der Temperatur. Die Daten wurden aus den Transmissionsspektren aus Abbildung 4.6 sowie aus den Spektren der Proben "unbehandelt" und "ungeordnet" extrahiert.

Um den Einfluss der Abkühlrate auf die Bandlücke zu verdeutlichen, wurden die E_g-Werte der maximalen Abkühlrate von denen der Abkühlrate von 0,5 °C/min subtrahiert. Diese Differenz ist als ΔE_g in Abbildung 4.9 gegen die Temperatur aufgetragen. In der Darstellung ist deutlich zu erkennen, dass die Abkühlrate oberhalb von ≈210 °C keinen Einfluss auf die Bandlücke der CZTSe-Probe hat. In diesem Temperaturbereich ist ΔE_g etwa konstant und liegt nahe Null. Folglich scheint die Probe noch in einem vollständig ungeordneten Zustand zu sein. Die Cu- und Zn-Atome sind zufällig auf ihren Gitterplätzen in den z = 1/4- und z = 3/4-Ebenen verteilt. Eine Umordnung der Atome findet noch nicht statt, so dass auch die Geschwindigkeit der Abkühlung keinen Einfluss auf den Ordnungsgrad der Probe nehmen kann. Lediglich die Ausdehnung des Kristallgitters bzw. Elektron-Phonon-Wechselwirkung beeinflussen die temperaturabhängige Bandlücke in diesem Temperaturregime, was

offenbar unabhängig von der Abkühlrate ist.
Ab einer Temperatur von $\approx 210\,°C$ allerdings steigen die ΔE_g-Werte an, die Abkühlraten haben also einen Einfluss auf die Bandlücke. Dies lässt sich durch den Beginn des Phasenübergangs von ungeordnetem zu geordnetem CZTSe erklären. Die Cu- und Zn-Atome in der CZTSe-Probe beginnen, sich auf ihren Gitterplätzen zu ordnen. Der Ordnungsgrad einer Probe hängt dabei von der Temperatur und der Abkühlrate ab. Abhängig von der jeweiligen Temperatur wird eine bestimmte Zeit benötigt, bis sich der Gleichgewichtsordnungsgrad eingestellt hat. Somit kann also die Abkühlrate den Ordnungsgrad, der in einer CZTSe-Probe vorliegt, bestimmen und damit auch die Bandlücke der Probe. Bei den hier verwendeten Raten kann durch eine Abkühlung mit 0,5 °C/min folglich ein höherer Grad an Ordnung erreicht werden als durch die Abkühlung mit maximaler Rate. Aus der Veränderung der Steigung bei $\approx 210\,°C$ kann die kritische Temperatur des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs für CZTSe zu $T_c = (210 \pm 5)\,°C$ bestimmt werden. Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen von Rey u. a. [2014] überein, die für die kritische Temperatur von CZTSe $T_c = (200 \pm 20)\,°C$ gefunden haben.

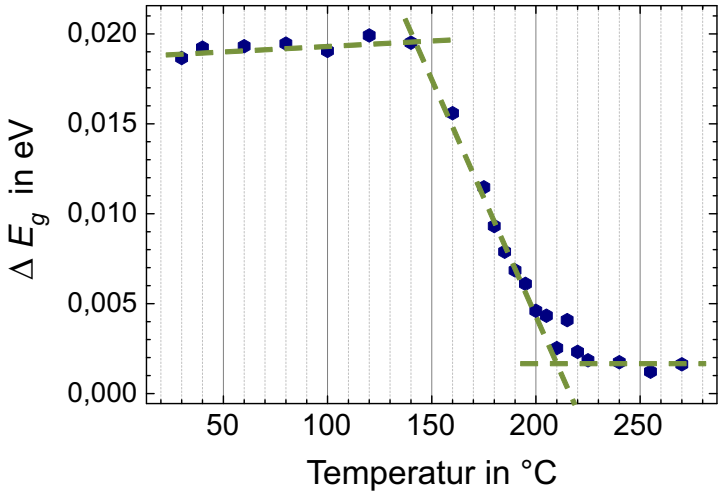

Abbildung 4.9: Werte für ΔE_g, berechnet aus den Bandlücken der maximalen und minimalen (0,5 °C/min) Abkühlrate, aufgetragen über der Temperatur. Die grünen Hilfslinien sind zur Verdeutlichung der kritischen Temperatur T_c sowie der "Pseudo-Endtemperatur" des Phasenübergangs eingezeichnet.

Aus Abbildung 4.9 ist weiterhin ersichtlich, dass für Temperaturen unter $\approx 140\,°C$ die Werte von ΔE_g erneut etwa konstant sind. Folglich haben die verwendeten Abkühlraten kaum noch Einfluss auf die Bandlücke der Probe. In diesem Temperaturegime ist die Bandlücke daher wieder in erster Linie von den oben genannten Effekten der Kristallgitter-Kontraktion oder Elektron-Phonon-Wechselwirkung abhängig. Dies lässt sich durch eine signifikant reduzierte Kinetik des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs erklären. In diesem Temperaturbereich scheint die Umordnung der Cu- und Zn-Atome so langsam abzulaufen, dass sie bei den hier verwendeten Abkühlraten nicht mehr stattfinden kann. Es ist allerdings anzunehmen, dass deutlich kleinere Abkühlraten oder lange Temperbehandlungen bei konstanter

Temperatur $< 140\,°C$ eine weitere Erhöhung des Ordnungsgrades der Probe und damit der Bandlücke ermöglichen würden.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass in dieser Studie durch die in-situ Beobachtung des Phasenübergangs mittels der in-situ Transmissionsspektroskopie nicht nur die kritische Temperatur für CZTSe spezifiziert werden konnte, die die Starttemperatur der Phasenumwandlung darstellt. Es war insbesondere auch die Bestimmung einer "Pseudo-Endtemperatur" des Phasenübergangs von $\approx 140\,°C$ möglich, ab der die Umordnung der Cu/Zn-Atome bei den genutzten Abkühlraten quasi zum Erliegen kommt.

Kinetik des Phasenübergangs

Im Folgenden soll nun die Kinetik des Phasenübergangs in einem Temperaturbereich unter 140 °C betrachtet werden. Abbildung 4.10 zeigt eine Auswahl der Transmissionsspektren, die während der in Abschnitt 4.1.2 beschriebenen 15-stündigen Temperaturbehandlung bei 122 °C in-situ aufgezeichnet wurden [Stroth u. a., 2016a]. Die untersuchte Probe war, wie zuvor erklärt, vor Beginn der Temperaturbehandlung wieder in einen ungeordneten Zustand gebracht worden.

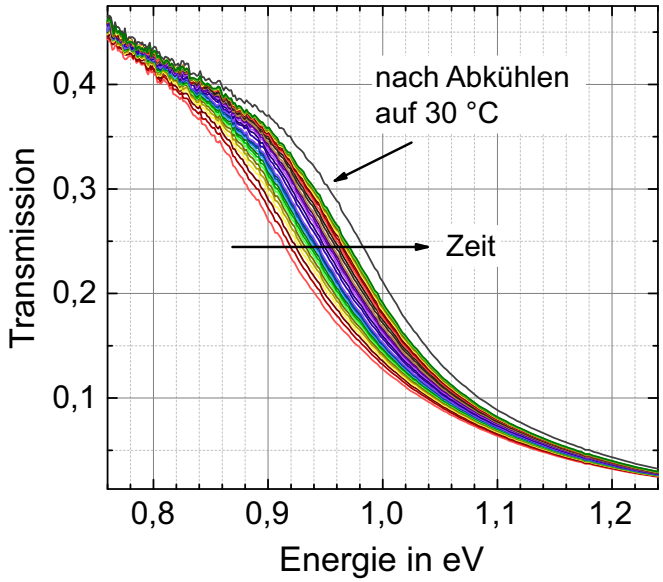

Abbildung 4.10: Transmissionsspektren der Probe "in-situ", aufgenommen nach unterschiedlichen Zeiten t bei konstanter Temperatur von 122°C. Zusätzlich ein Spektrum, das nach Abkühlen der Probe auf 30 °C aufgezeichnet wurde.

Die Spektren zeigen eine Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Energien, also eine Erhöhung der Bandlücke im Laufe der Temperaturbehandlung. Da die Temperatur in diesem Experiment konstant gehalten wurde, ist auch die Ausdehnung des Kristallgitters bzw. die Elektron-Phonon-Wechselwirkung und der damit

verbundene Einfluss auf die Bandlücke konstant. Die Veränderung der Bandlücke ist in diesem Fall folglich allein auf den Phasenübergang von ungeordnetem zu geordnetem CZTSe zurückzuführen. Die zeitliche Entwicklung der Bandlücke, die in Abbildung 4.11 dargestellt ist, zeigt zu Anfang der Temperaturbehandlung einen deutlichen Anstieg von E_g und zum Ende hin den Beginn eines Sättigungsverhaltens. Nach Abkühlen auf 30 °C nimmt der Wert für E_g aufgrund von Kristallgitter-Kontraktion oder Elektron-Phonon-Wechselwirkung abschließend noch einmal zu. Es ist bei einer Temperatur von 122 °C also ein Zeitraum von etwa 15 Stunden oder mehr nötig, um einen Gleichgewichtsordnungsgrad in einer CZTSe-Dünnschicht zu erreichen.

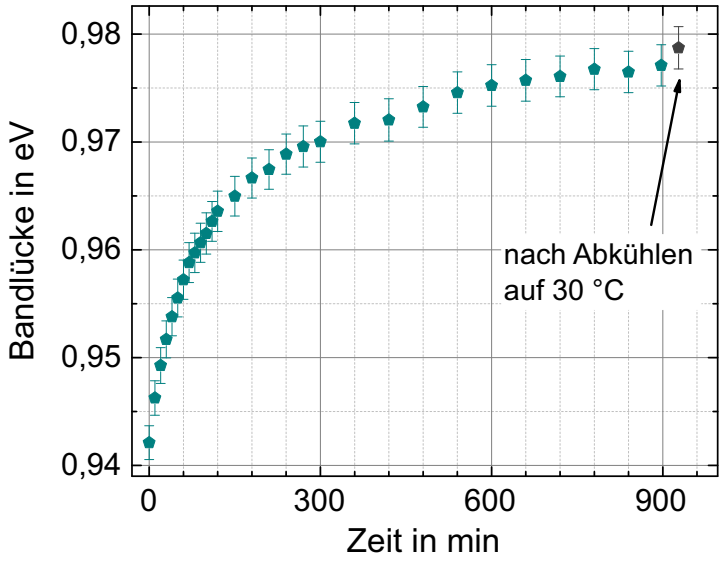

Abbildung 4.11: Werte für die Bandlücke E_g, aufgetragen in Abhängigkeit der Zeit t, extrahiert aus den Transmissionsspektren in Abbildung 4.10. Die Darstellung zeigt die langsame Kinetik des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs für die Temperatur von 122 °C, welche deutlich unterhalb von T_c liegt.

Aus dem Transmissionsspektrum in Abbildung 4.10, das nach 15-stündiger Temperaturbehandlung und anschließendem Abkühlen der Probe auf 30 °C aufgenommen wurde, ergibt sich ein Wert für die Bandlücke von $E_g = (0{,}979 \pm 0{,}002)$ eV. Dies entspricht dem höchsten im Rahmen dieser Studie bestimmten Wert für E_g und damit dem höchsten erreichten Ordnungsgrad. Für herkömmliche Herstellungsprozesse von CZTSe-Dünnschichten, in denen ein möglichst hoher Grad an Ordnung in den Schichten erreicht werden soll, sind Prozessdauern von 15 Stunden allerdings nicht praktikabel. Daher soll im Folgenden ein Vorschlag für einen hinsichtlich Prozessdauer sowie Ordnungsgrad optimierten Abkühlungsprozess gemacht werden. Aus Abbildung 4.8 ist ersichtlich, dass mit einer Abkühlrate von 0,5 °C/min ebenfalls ein vergleichsweise hoher Wert für die Bandlücke von $E_g = (0{,}975 \pm 0{,}002)$ eV erreicht werden konnte. Die größte Veränderung der Bandlücke während der Abkühlung findet dabei in dem Temperaturbereich zwischen 210 °C und 140 °C statt. In Abbildung 4.9 ist weiterhin zu erkennen, dass außerhalb dieses Temperaturbereichs

die Bandlücke nicht nennenswert von der Abkühlrate beeinflusst wird. Daher ist für einen optimalen Abkühlprozess zunächst eine schnelle Abkühlung von den normalerweise verwendeten Prozesstemperaturen um 500 °C auf die kritische Temperatur von 210 °C zu empfehlen. Dies hat den Vorteil, dass einer Dekomposition des CZTSe aufgrund von langsamen Abkühlraten oder langen Verweildauern bei hohen Temperaturen entgegen gewirkt werden kann. Ab der kritischen Temperatur T_c sollte eine möglichst langsame Abkühlung auf eine Temperatur im Bereich von 140 °C folgen. Unterhalb dieser "Pseudo-Endtemperatur" von etwa 140 °C konnte bei den hier betrachteten Abkühlraten aufgrund der stark reduzierten Kinetik des Phasenübergangs kein weiterer Einfluss der Rate auf die Bandlücke und damit auf den Ordnungsgrad der Probe nachgewiesen werden. Deshalb kann der letzte Schritt in einem optimierten Abkühlprozess wieder mit beliebig höherer Abkühlrate stattfinden.
Bei entsprechender Gestaltung eines Selenisierungsofens bzw. einer Co-Verdampfungskammer wäre die Dauer des gesamten Abkühlprozesses somit nur durch die langsame Abkühlung von 210 °C auf 140 °C bestimmt und würde bei einer Rate von bspw. 0,5 °C/min etwa 2 Stunden und 20 min betragen.

Zusammenfassend konnten mit der in-situ Transmissionspektroskopie Ergebnisse erzielt werden, die ein tieferes Verständnis der Kinetik des Phasenübergangs sowie eine Optimierung des Herstellungsprozesses von CZTSe-Absorberschichten erlauben. Das Erzielen dieser Resultate wurde durch die in-situ Aufnahme von Transmissionsspektren in einem speziell für diesen Zweck entwickelten Versuchsaufbau ermöglicht.

4.2 Raman-Quotient als sekundärer Ordnungsparameter

Nach jeder Temperaturbehandlung, also nach jedem in-situ Experiment, wurden von der "in-situ"-Probe Raman-Spektren mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm aufgenommen. Außerdem wurden die Proben "ungeordnet" sowie "unbehandelt" mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Somit steht für jeden Ordnungs-Unordnungs-Zustand eine Raman-Signatur zur Betrachtung zur Verfügung. In Abbildung 4.12 und 4.13 sind diese Spektren für zwei unterschiedliche Wellenzahlenbereiche dargestellt [Stroth u. a., 2016a].
Für die A-Moden in Abbildung 4.12 ist zu erkennen, dass mit geringer werdendem Ordnungsgrad die Intensitäten der Moden abnehmen, die Halbwertsbreiten dagegen zunehmen. Zusätzlich verschieben sich die A-Moden mit zunehmender Unordnung in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Für die Probe "in-situ" mit maximal erreichtem Grad an Ordnung (nach 15 Stunden bei 122 °C) liegen die Maxima bei etwa 172,5 cm^{-1} und 195,5 cm^{-1}, während für die Probe "ungeordnet" mit maximalem Grad an Unordnung die Maxima bei etwa 170 cm^{-1} und 194 cm^{-1} zu finden sind. Dieses Verhalten lässt sich durch eine abnehmende Kristall-Korrelationslänge

aufgrund von zunehmender Defektdichte mit steigender Unordnung erklären [Dimitrievska u. a., 2014].
Desweiteren zeigt sich bei hohem Ordnungsgrad der Probe "in-situ" (also nach Abkühlen mit 0,5 °C/min bzw. nach 15 Stunden bei 122 °C) eine Schulter bei ca. 168 cm^{-1}, die eine dritte A-Mode darstellt. Dies stimmt mit theoretischen Berechnungen überein, nach denen geordnetes CZTSe drei Raman-aktive A-Moden aufweist, ungeordnetes CZTSe dagegen nur zwei (vgl. Kapitel 2.2 sowie [Djemour u. a., 2013b; Rey u. a., 2014]).

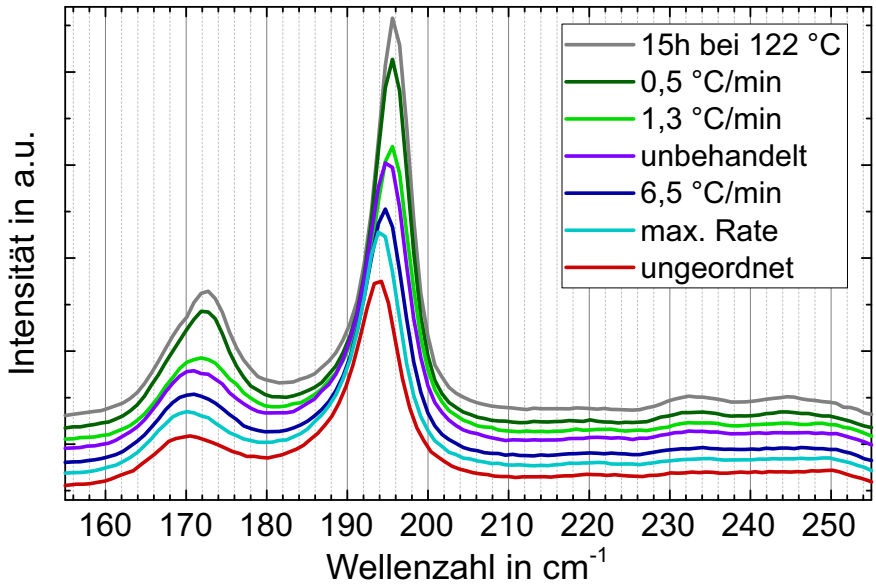

Abbildung 4.12: Raman-Spektren aufgenommen mit 532nm Anregung auf den Proben "ungeordnet", "unbehandelt" und "in-situ" nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen. Die drei Proben und die unterschiedlichen Zustände der Probe "in-situ" repräsentieren unterschiedliche Ordnungsgrade. Der dargestellte Wellenzahlenbereich zeigt die A-Moden des CZTSe sowie B- und E-Moden. Für verbesserte Sichtbarkeit sind die Spektren mit einem konstanten Ordinaten-Versatz dargestellt.

Zusätzlich zu den beschriebenen Veränderungen in den A-Moden ist in Abbildung 4.13 auch eine Änderung der B-/E-Moden zu beobachten: Mit zunehmender Ordnung in den Proben nimmt die Intensität der Moden um 220 cm^{-1} bzw. 250 cm^{-1} im Vergleich zu den Moden um 233 cm^{-1} bzw. 245 cm^{-1} ab. Dieses Verhalten wurde für eine ungeordnete und eine geordnete Probe auch von Rey u. a. [2014] gezeigt.

Wie in Abschnitt 2.2 bereits dargelegt wurde, haben Scragg u. a. [2014] und Rudisch u. a. [2016] Raman-Spektroskopie dazu genutzt, den Ordnungsgrad in rein schwefelhaltigem Kesterit (CZTS) zu analysieren. Dies ist möglich, da mittels Raman-Spektroskopie Änderungen in der Symmetrie von Kristallgittern oder in der Stärke von Bindungen nachgewiesen werden können. Sie ist sensitiv für Veränderungen der Umgebung von Atomen in Kristallen und folglich empfindlich für Veränderungen in den Cu/Zn-Ebenen der Kesterit-Kristallstruktur.
Im Weiteren soll überprüft werden, ob sich die Raman-Spektroskopie auch für rein

selenhaltiges CZTSe als Methode zur Analyse des Ordnungsgrades eignet. Dazu wurden Quotienten aus den Intensitäten der verschiedenen Raman-Moden der beiden dargestellten Bereiche gebildet. Der Quotient Q_{CZTSe} wurde hier als Verhältnis der Maxima der A-Moden definiert:

$$Q_{\mathrm{CZTSe}} = \frac{I(\approx 172)}{I(\approx 195)} \tag{4.3}$$

Dabei wurde beachtet, dass die Maxima in den verschiedenen Spektren verschoben sind. Ein zweiter Quotient Q^*_{CZTSe} wurde aus dem Verhältnis der Intensitäten um $233\,\mathrm{cm}^{-1}$ und $220\,\mathrm{cm}^{-1}$ gebildet:

$$Q^*_{\mathrm{CZTSe}} = \frac{I(233)}{I(220)} \tag{4.4}$$

Dabei wurde jeweils die Summe der Intensitäten in den Bereichen 229-237 cm^{-1} für $I(233)$ sowie 216-224 cm^{-1} für $I(220)$ verwendet.

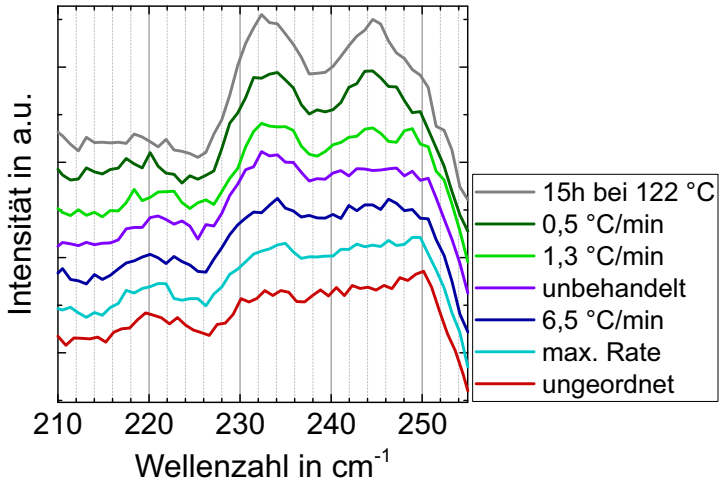

Abbildung 4.13: Raman-Spektren aufgenommen mit 532nm Anregung auf den Proben "ungeordnet", "unbehandelt" und "in-situ" nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen. Die drei Proben und die unterschiedlichen Zustände der Probe "in-situ" repräsentieren unterschiedliche Ordnungsgrade. Der dargestellte Wellenzahlenbereich zeigt B- und E-Moden des CZTSe. Für verbesserte Sichtbarkeit sind die Spektren mit einem Ordinaten-Versatz dargestellt.

In Abbildung 4.14 sind diese beiden Quotienten als Funktion der jeweils zugehörigen Bandlücken-Werte der Proben mit unterschiedlichem Ordnungsgrad dargestellt. Für beide Quotienten ergibt sich eine klare Abhängigkeit von der Bandlücke: Sowohl Q_{CZTSe} als auch Q^*_{CZTSe} nehmen mit steigender Bandlücke zu. Folglich kann Abbildung 4.14 als eine Art Referenzsystem genutzt werden. Für eine CZTSe-Schicht mit unbekanntem Ordnungsgrad können aus einem Raman-Spektrum die Quotienten Q_{CZTSe} sowie Q^*_{CZTSe} bestimmt und mit dem dargestellten Wertebereich der Quotienten verglichen werden. Aus diesem Vergleich ergibt sich dann näherungsweise ein Wert für die Bandlücke und damit eine Tendenz für den Ordnungsgrad der Probe.

Dabei sollte jedoch beachtet werden, dass die CZTSe-Schicht mit einem ähnlichen Prozess wie die in dieser Studie untersuchten Probe hergestellt wurde und damit ähnliche Schichteigenschaften, wie chemische Zusammensetzung oder Morphologie, aufweist.
Für CZTSe-Dünnschichten aus anderen Herstellungsprozessen und folglich mit anderen Schichteigenschaften ist die Erstellung eines eigenen Referenzsystems bzw. einer "Referenzskala"für Q_{CZTSe} und Q^*_{CZTSe}zu empfehlen. Denn die chemische Komposition einer Probe bzgl. der Metalle Cu, Zn und Sn hat sowohl Einfluss auf die Raman-Spektren [Dimitrievska u. a., 2015] als auch auf den erreichbaren Ordnungsgrad der Probe nach einer spezifischen Temperaturbehandlung [Paris u. a., 2014; Valentini u. a., 2016].

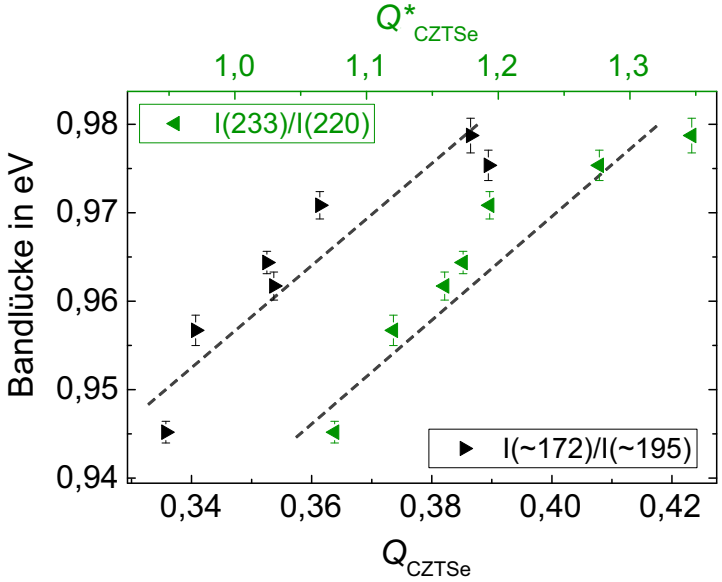

Abbildung 4.14: Bandlücken der Proben "ungeordnet", "unbehandelt" und "in-situ" nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen, aufgetragen gegen die jeweils zugehörigen Raman-Quotienten Q_{CZTSe} sowie Q^*_{CZTSe}, die aus den maximalen Intensitäten der A-Moden sowie aus den Intensitäten bei 220 cm^{-1} und 233 cm^{-1} gebildet wurden.

Zusammenfassend konnte anhand der hier dargestellten Ergebnisse gezeigt werden, dass sich die Raman-Spektroskopie auch für CZTSe zur Untersuchung des Ordnungsgrades einer Probe eignet. Vorteile der Raman-Analyse sind dabei, dass es sich um eine schnelle und nicht-destruktive Methode handelt. Zudem können die CZTSe-Dünnschichten auf herkömmlichem Mo-Substrat hergestellt und nach der Analyse zu Solarzellen weiter prozessiert werden.

4.3 Einfluss des Ordnungsgrades auf Photolumineszenzspektren

Neben der Untersuchung des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs mittels in-situ Transmissions- und Ramanspektroskopie wurde zusätzlich die Photolumineszenzspektroskopie (PL-Spektroskopie) angewendet, um den Einfluss des Ordnungsgrades auf Raumtemperatur-PL-Spektren zu überprüfen. Bei der PL-Spektroskopie werden durch Bestrahlung mit Licht einer Energie $E > E_g$ in einem halbleitenden Material Photonen absorbiert und dadurch Elektronen-Loch-Paare erzeugt. Diese Elektronen und Löcher thermalisieren zunächst und können dann unter Emission von Photonen rekombinieren. Die spektral-aufgelöste Detektion dieser charakteristischen Strahlung erlaubt Erkenntnisse über die elektronische Struktur des untersuchten Halbleiters.
Mit einer Anregungswellenlänge von 550 nm und einem Detektorsystem aus Monochromator und InGaAs-Photomultiplier wurden für die drei Proben "ungeordnet", "unbehandelt" sowie "in-situ" (nach einer Abkühlung mit 0,5 °C/min), für die in den vorherigen Abschnitten eine unterschiedliche Bandlücke und somit ein unterschiedlicher Ordnungsgrad nachgewiesen werden konnte, Raumtemperatur-PL-Spektren aufgenommen.[4]

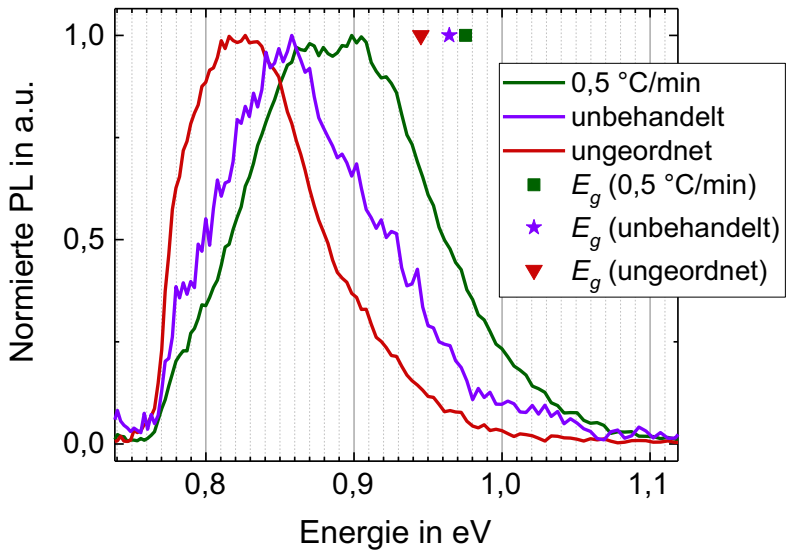

Abbildung 4.15: Normierte Photolumineszenzspektren aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 550 nm auf den drei Proben "ungeordnet", "unbehandelt" und "in-situ" nach der Abkühlung mit 0,5°C/min. Zusätzlich dargestellt sind Werte für die Bandlücke E_g, die aus den bei Raumtemperatur bzw. 30 °C aufgenommenen Transmissionsspektren extrahiert wurden.

[4] Die PL-Messungen wurden in Kooperation mit Jose Fabio Lopez Salas durchgeführt, dem ein besonderer Dank gilt.

Abbildung 4.15 zeigt die Spektren der drei Proben, die jeweils ein breites und gegeneinander verschobenes PL-Signal zeigen. Die Verschiebung korreliert dabei mit dem Ordnungsgrad der Proben und kann durch die Veränderung der Bandlücke aufgrund der Ordnung bzw. Unordnung im Kesterit-Kristall erklärt werden [Többens u. a., 2016; Rey u. a., 2014]. Von den drei betrachteten Proben hat die Probe "ungeordnet" den geringsten Ordnungsgrad, folglich die kleinste Bandlücke, und weist dazu passend das Maximum des PL-Signals bei kleineren Energien auf als die anderen beiden Proben. Die Probe "in-situ" besitzt aufgrund eines höheren Ordnungsgrades eine größere Bandlücke als die anderen beiden Proben und zeigt dementsprechend das PL-Signal-Maximum bei höheren Energien. Die Probe "unbehandelt" liegt mit ihrer Bandlücke und dem PL-Maximum jeweils in einem mittleren Energiebereich.
Desweiteren weist die Probe "ungeordnet" ein schmaleres PL-Signal auf als die Proben "in-situ" und "unbehandelt". Dies lässt sich dadurch erklären, dass in den letzteren beiden ungeordnetes und geordnetes Kesterit miteinander co-existieren, wobei der Anteil von geordnetem Kesterit in der Probe "in-situ" höher ist als in der Probe "unbehandelt". Folglich liegen in beiden Proben laterale Bandlücken-Fluktuationen vor. Die mikroskopisch kleinen Bereiche unterschiedlicher Bandlücke führen jeweils zu einer Photolumineszenz mit einem Maximum bei unterschiedlichen Energien. Eine Überlagerung dieser lokalen Spektren führt dann letztlich zu einem verbreiterten Gesamt-Spektrum. In der Probe "ungeordnet" liegt vor allem ungeordnetes Kesterit vor, so dass die Bandlücken-Flukuationen deutlich schwächer ausgeprägt sind. Somit ist die Überlagerung von PL-Signalen aus Bereichen unterschiedlicher Bandlücke geringer, was zu einem schmaleren resultierenden Gesamt-Spektrum führt.
Es ist anzumerken, dass die Positionen der Maxima in den PL-Spektren im Vergleich zu den aus den Transmissionsspektren ermittelten Bandlücken-Werten (vgl. Kapitel 4.1.4) jeweils deutlich zu kleineren Energien verschoben sind. Diese Rotverschiebung beträgt nach Abbildung 4.15 ca. 90-120 meV und liegt damit in einem Energiebereich, der auch von Rey u. a. [2014, 2016] sowie Többens u. a. [2016] beobachtet wurde. Eine Erklärung für diese Rotverschiebung sind Rekombinationsprozesse zwischen den in die Bandlücke hineinreichenden Ausläufern von Leitungs- und Valenzband, bei dem Strahlung mit der Photonenenergie $E < E_g$ emittiert wird.

Insgesamt ist die Photolumineszenzspektroskopie somit ebenfalls ein Verfahren, mit dem der Ordnungsgrad einer Probe untersucht werden kann. Die hier vorgestellten Ergebnisse stimmen wie oben dargestellt mit Resultaten aus der Literatur überein und können bzgl. des Ordnungsgrades der untersuchten Proben als Bestätigung der Ergebnisse aus den in-situ Transmissions- sowie Raman-Untersuchungen aus Abschnitt 4.1.4 und 4.2 angesehen werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die bisher hinter den Erwartungen zurückbleibenden Effizienzen von Kesterit-Dünnschichtsolarzellen werden in der Literatur unter anderem auf die Existenz von Sekundärphasen sowie auf die Bildung von sogenanntem ungeordneten Kesterit zurückgeführt. Um den Anteil von Sekundärphasen und ungeordnetem Kesterit in Absorberschichten reduzieren zu können, ist zunächst ein tieferes Verständnis der Phasenbildung bzw. des Unordnungs-Ordnungs-Phasenübergangs in Kesterit-Dünnschichten notwendig. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden daher sowohl die Mechanismen der Phasenbildung als auch der Übergang von ungeordnetem zu geordnetem Kesterit in $Cu_2ZnSnSe_4$-Schichten untersucht.

Die Phasenentwicklung bei der $Cu_2ZnSnSe_4$-Bildung wurde in dieser Arbeit anhand von Cu-Zn-Sn-Vorläuferschichten, die mit unterschiedlichen Zieltemperaturen selenisiert wurden, tiefenabhängig analysiert. Dabei wurden Vorläuferschichtstapel mit variierter Schichtreihenfolge auf Mo- und ZnO-Substrat miteinander verglichen sowie der Einfluss zweier verschiedenener Heizraten betrachtet.
Für die tiefenaufgelöste Phasenanalyse wurde ein Verfahren vorgestellt, das auf einer speziellen Präparationsmethode von Kleinwinkel-Querschnitten mittels eines fokusierten Ionenstrahls basiert. Durch die Anwendung der grundsätzlich oberflächensensitiven Raman-Spektroskopie innerhalb der Kleinwinkel-Querschnitte konnte eine Raman-Tiefenprofilierung der untersuchten Dünnschichten ermöglicht werden. Dieses Verfahren hat neben einer prinzipiell möglichen Tiefenauflösung von etwa 50 nm (in $Cu_2ZnSnSe_4$) den Vorteil, dass pro Tiefenprofil vergleichsweise wenig Probenmaterial notwendig ist. Zudem können morphologische Eigenschaften der Schichten, wie bspw. eine hohe Rauhigkeit oder Hohlräume, bei der Auswertung der Tiefenprofile berücksichtigt werden. Somit ist die Morphologie von analysierten Schichten hier weniger kritisch als bei anderen Methoden wie bspw. der Tiefenprofilierung mittels Sekundärionenmassenspektrometrie oder Glimmentladungsspektroskopie.
Insgesamt konnte mittels der Raman-Tiefenprofilierung die tiefenabhängige Phasenzusammensetzung von Cu-Zn-Sn-Se Schichten dargestellt werden. Insbesondere war der differenzierte Nachweis von $Cu_2ZnSnSe_4$ und ZnSe tiefenaufgelöst möglich, was mittels Röntgendiffraktometrie nicht erreicht werden kann. Allerdings ermöglicht die Röntgendiffraktometrie die Detektion von nicht-Raman-aktiven Verbindungen wie Metallen oder Legierungen, die vor allem zu Anfang der Selenisierungsprozesse in den Schichten vorliegen. Somit konnte gezeigt werden, dass eine Kombination der

beiden Methoden eine attraktive Möglichkeit darstellt, die Phasenzusammensetzung von Dünnschichtsystemen umfassend zu analysieren.
Ein Vergleich der unterschiedlichen Vorläuferschichtstapel ergab, dass die Reihenfolge der metallischen Schichten im Vorläufer einen signifikanten Einfluss auf die tiefenabhängige Phasenentwicklung bei der Selenisierung hat. So haben insbesondere die Sekundärphasen Cu_xSe_y sowie ZnSe eine unterschiedliche Wirkung auf die Phasenbildung in den darunter liegenden Schichten. Cu_xSe_y, das zu Beginn eines Selenisierungsprozesses an der Oberfläche eines Schichtstapels des Aufbaus Zn/Sn/Cu gebildet wird, erlaubt die Selenisierung tieferer Schichten und die Ausbildung anderer (binärer) Selenide. Dagegen wirkt ZnSe, das sich zu Anfang der Selenisierung in einem Schichtstapel mit der Reihenfolge Cu/Sn/Zn an der Oberfläche ausbildet, offenbar als eine Art Diffusionsbarriere für Se, so dass die Selenisierung unterer Bereiche des Schichtstapels verzögert wird. In einem Multilagen-Schichtstapel, in dem alle drei Metalle oberflächennah vorliegen, wird aufgrund der unterschiedlichen freien Bildungenthalpien der binären Selenide an der Oberfläche als erste selenhaltige Phase ZnSe gebildet. Auch in diesen Vorläuferschichten hat diese Phase dann eine barriere-artige Wirkung auf die weitere Diffusion und Reaktion von Se.
Zudem weisen die Ergebnisse der energiedispersiven Röntgenspektroskopie darauf hin, dass zu Beginn der Selenisierung eines Zn/Sn/Cu-Schichtstapels das Vorliegen von ZnSe im unteren Bereich nahe des Substrats eine verzögernde Wirkung auf die Ausbildung von $MoSe_2$ während des Selenisierungsprozesses hat. Dies ist relevant für eine Optimierung der Absorberprozessierung hinsichtlich der Grenzfläche zwischen Mo-Substrat und Kesteritschicht.
Desweiteren wurde die Grenzflächenreaktion zwischen Substrat und Kesteritschicht bei der Verwendung von ZnO als Substratmaterial analysiert. Demnach kommt es bei hohen Selenisierungstemperaturen ($> 500\,°C$) und langen Prozessdauern (ca. 30 min) zu der Ausbildung einer ZnSe- und einer SnO_2-Grenzflächenschicht, was bei einer möglichen Anwendung in Superstrat-Solarzellen einschränkende Auswirkungen auf die Effizienzen haben kann.
Ausgehend von den Ergebnissen der Raman-Tiefenprofilierungen, nach denen der Vorläuferschichtstapel Mo-Substrat/Cu/Sn/Zn insgesamt die homogensten Phasenzusammensetzungen in den selenisierten Schichten gezeigt hat, wird für zukünftige Studien die Untersuchung des Vorläufers Mo-Substrat/Zn(dünn)/Cu/Sn/Zn empfohlen. Dabei ist anzumerken, dass aufgrund des Zn-Verlusts während der Selenisierung der Zn-Gehalt im Vorläuferschichtstapel erhöht werden sollte. Dies kann durch Variation der Schichtdicken der oberen oder unteren Zn-Schicht erreicht werden.
Welche Auswirkungen eine Veränderung der chemischen Komposition (insbesondere eine Erhöhung des Zn-Gehalts) auf die tiefenabhängige Phasenentwicklung sowie -zusammensetzung der finalen Absorberschicht hat, könnte eine Fragestellung für entsprechende zukünftige Phasenanalysen sein. Weitere interessante Aspekte und Fragestellungen sind zudem, ob ein angepasster Vorläuferschichtstapel Zn(dünn)/Cu/Sn/Zn tatsächlich zu einer erhöhten Qualität von $Cu_2ZnSnSe_4$-

Absorberschichten führen kann, was mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie untersucht werden könnte. In diesem Zusammenhang könnten tiefenaufgelöste Photolumineszenz-Untersuchungen an Proben aus Selenisierungsprozessen mit unterschiedlichen Zieltemperaturen anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Kleinwinkel-Querschnitte durchgeführt werden. Dies könnte zu einem vertieften Verständnis der Wirkung von Sekundärphasen in bestimmten Schichttiefen auf die Eigenschaften der späteren $Cu_2ZnSnSe_4$-Schichten beitragen. Dabei können anhand der Photolumineszenzspektroskopie Defekte angezeigt oder die Quasi-Fermi-Niveau-Aufspaltung untersucht werden, was Rückschlüsse auf die Qualität des optoelektronischen Anregungszustandes zulässt. Ergänzt durch die Untersuchung der erreichbaren Effizienzen zugehöriger Solarzellen ergibt die tiefenabhängige Raman- (und Photolumineszenz-) Spektroskopie ein breites Feld an Möglichkeiten für die weitere Forschung.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurde für die Untersuchung des Phasenübergangs von ungeordnetem zu geordnetem Kesterit ein experimenteller Aufbau entwickelt, der die in-situ Beobachtung des Phasenübergangs während unterschiedlicher Temperaturbehandlungen ermöglicht. Dazu wurde die optische Transmissionsspektroskopie angewendet, mittels derer Werte für die Bandlücke einer Probe bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden können. Da die Bandlücke als sekundärer Ordnungsparameter Aufschluss über den Ordnungsgrad von Kesterit gibt, konnte anhand der in-situ Transmissionsspektroskopie der temperaturabhängige Ordnungsgrad einer Probe beobachtet werden. Dabei wurden der Einfluss verschiedener Abkühlraten auf den Unordnungs-Ordnungs-Übergang sowie die Kinetik des Phasenübergangs analysiert. Aus den Ergebnissen dieser in-situ Experimente konnte die kritische Temperatur des Phasenübergangs in $Cu_2ZnSnSe_4$, die die Starttemperatur des Ordnungsvorgangs darstellt, zu $T_c = (210 \pm 5)\,°C$ bestimmt werden. Desweiteren ist es gelungen, eine "Pseudo-Endtemperatur" des Phasenübergangs bei etwa 140 °C zu identifizieren, ab der die Kinetik des Ordnungsvorgangs so stark reduziert ist, dass die hier verwendeten Abkühlraten keinen Einfluss mehr auf den Ordnungsgrad der untersuchten $Cu_2ZnSnSe_4$-Schicht hatten. Daraus kann abgeleitet werden, dass für die Herstellung von $Cu_2ZnSnSe_4$-Schichten mit möglichst hohem Ordnungsgrad eine langsame Abkühlung (mit etwa 0,5 °C/min) lediglich in einem Temperaturbereich zwischen 210 °C und 140 °C notwendig ist. Diese Erkenntnisse ermöglichen es somit, die Abkühlprozesse bei der Herstellung von $Cu_2ZnSnSe_4$-Absorberschichten im Hinblick auf den Ordnungsgrad der Schichten sowie die Prozessdauer zu optimieren.
Zusätzlich zu den Ergebnissen aus der in-situ Untersuchung des Phasenübergangs konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich die Raman-Spektroskopie auch für das rein selenhaltige Kesterit dazu eignet, den Ordnungsgrad einer $Cu_2ZnSnSe_4$-Schicht zu analysieren. Diesbezüglich wurden die Raman-Quotienten Q_{CZTSe} sowie Q^*_{CZTSe} als Intensitätsverhältnisse charakteristischer $Cu_2ZnSnSe_4$-Raman-Moden definiert. Für $Cu_2ZnSnSe_4$-Proben mit variiertem Ordnunsggrad konnte ein Zu-

sammenhang zwischen den Raman-Quotienten und der Bandlücke als sekundärem Ordnungsparameter aufgezeigt werden. Somit stellen auch die Raman-Quotienten Q_{CZTSe} sowie Q^*_{CZTSe} Parameter dar, anhand derer eine Aussage über den Ordnungsgrad einer $Cu_2ZnSnSe_4$-Probe getroffen werden kann.
Dieses Resultat ist für zukünftige Studien, in denen der Einfluss des Ordnungsgrades von Kesterit-Absorberschichten auf die Solarzellen-Parametern untersucht werden soll, besonders interessant. Denn die Raman-Spektroskopie stellt eine schnelle und nicht-destruktive Methode dar, so dass die analysierten Schichten für die Prozessierung von Solarzellen weiter verwendet werden können. Zudem eröffnen diese Ergebnisse weitere Fragestellungen für zukünftige Raman-Studien an $Cu_2ZnSnSe_4$-Proben mit variiertem Ordnungsgrad. So wären bspw. die Auswirkungen von veränderter chemischer Komposition der Schichten auf die Raman-Quotienten Q_{CZTSe} sowie Q^*_{CZTSe} und die Bandlücke E_g, also den Ordnungsgrad, der Proben ein interessanter Aspekt.

Zusammenfassend konnte in der vorliegenden Arbeit ein Beitrag für ein erweitertes Verständnis der Phasenbildung und des Phasenübergangs in Kesterit-Dünnschichten erbracht werden. Es wurden Wege aufgezeigt, wie zukünftige Optimierungen der Materialeigenschaften von Kesterit-Absorberschichten kontrolliert durchgeführt und analytisch verfolgt werden können. Langfristig kann durch die Optimierung der diskutierten Eigenschaften der Absorberschichten und Grenzflächen in Kesterit-basierten Dünnschicht-Solarzellen eine Steigerung der Effizienzen erwartet werden.

Literaturverzeichnis

[Aroyo u. a. 2006a] AROYO, M. I. ; KIROV, A. ; CAPILLAS, C. ; PEREZ-MATO, J. M. ; WONDRATSCHEK, H.: Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups. In: *Acta Crystallographica Section A* 62 (2006), Nr. 2, S. 115–128. – DOI:10.1107/S0108767305040286

[Aroyo u. a. 2006b] AROYO, M. I. ; PEREZ-MATO, J. M. ; CAPILLAS, C. ; KROUMOVA, E. ; IVANTCHEV, S. ; MADARIAGA, G. ; KIROV, A. ; WONDRATSCHEK, H.: Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs. In: *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 221 (2006), Nr. 1, S. 15–27. – DOI:10.1524/zkri.2006.221.1.15

[AVANCIS 2016] AVANCIS: *Module with record efficiency from AVANCIS*. 2016. – https://www.avancis.de/cn/press/news/article/avancis-erzielt-erneuten-wirkungsgradrekord-fraunhofer-ise-zertifiziert-cigs-solarmodul-mit-wirkungsgrad-von-179, Eingesehen am 28.09.2016

[Bourdais u. a. 2016] BOURDAIS, S. ; CHONÉ, C. ; DELATOUCHE, B. ; JACOB, A. ; LARRAMONA, G. ; MOISAN, C. ; LAFOND, A. ; DONATINI, F. ; REY, G. ; SIEBENTRITT, S. ; WALSH, A. ; DENNLER, G.: Is the Cu/Zn Disorder the Main Culprit for the Voltage Deficit in Kesterite Solar Cells? In: *Advanced Energy Materials* 6 (2016), Nr. 12, S. 1502276. – DOI:10.1002/aenm.201502276

[Bragg u. Williams 1934] BRAGG, W. L. ; WILLIAMS, E. J.: The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 145 (1934), Nr. 855, S. 699–730. – DOI:10.1098/rspa.1934.0132

[Bras u. a. 2015] BRAS, P. ; STERNER, J. ; PLATZER-BJÖRKMAN, C.: Investigation of blister formation in sputtered Cu2ZnSnS4 absorbers for thin film solar cells. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 33 (2015), Nr. 6, S. 061201. – DOI:10.1116/1.4926754

[Candelise u. a. 2011] CANDELISE, C. ; SPEIRS, J. F. ; GROSS, R.J.K.: Materials availability for thin film (TF) PV technologies development: A real concern? In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011), Nr. 9, S. 4972–4981. – DOI:10.1016/j.rser.2011.06.012

[Chandrasekhar u. a. 1977] CHANDRASEKHAR, H. R. ; HUMPHREYS, R. G. ; ZWICK, U. ; CARDONA, M.: Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe. In: *Phys. Rev. B* 15 (1977), S. 2177–2183. – DOI:10.1103/PhysRevB.15.2177

[Chen u. a. 2010] CHEN, S. ; GONG, X. G. ; WALSH, A. ; WEI, S.-H.: Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu2ZnSnS4. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 2, S. 021902. – DOI:10.1063/1.3275796

[Choubrac u. a. 2013] CHOUBRAC, L. ; PARIS, M. ; LAFOND, A. ; GUILLOT-DEUDON, C. ; ROCQUEFELTE, X. ; JOBIC, S.: Multinuclear (67Zn, 119Sn and 65Cu) NMR spectroscopy - an ideal technique to probe the cationic ordering in Cu2ZnSnS4 photovoltaic materials. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013), S. 10722–10725. – DOI:10.1039/C3CP51320C

[Crossay u. a. 2016] CROSSAY, A. ; COLOMBARA, D. ; MELCHIORRE, M. ; GUENNOU, M. ; MENDIS, B. G. ; DALE, P. J.: Understanding quaternary compound Cu2ZnSnSe4 synthesis by microscopic scale analyses at an identical location. In: *J. Mater. Chem. C* 4 (2016), S. 4626–4629. – DOI:10.1039/C6TC01114D

[Dash u. Newman 1955] DASH, W. C. ; NEWMAN, R.: Intrinsic Optical Absorption in Single-Crystal Germanium and Silicon at 77°K and 300°K. In: *Phys. Rev.* 99 (1955), S. 1151–1155. – DOI:10.1103/PhysRev.99.1151

[Dimitrievska u. a. 2014] DIMITRIEVSKA, M. ; FAIRBROTHER, A. ; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ; SAUCEDO, E. ; IZQUIERDO-ROCA, V.: Raman scattering crystalline assessment of polycrystalline Cu2ZnSnS4 thin films for sustainable photovoltaic technologies: Phonon confinement model. In: *Acta Materialia* 70 (2014), S. 272–280. – DOI:10.1016/j.actamat.2014.02.035

[Dimitrievska u. a. 2015] DIMITRIEVSKA, M. ; FAIRBROTHER, A. ; SAUCEDO, E. ; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ; IZQUIERDO-ROCA, V.: Influence of compositionally induced defects on the vibrational properties of device grade Cu2ZnSnSe4 absorbers for kesterite based solar cells. In: *Applied Physics Letters* 106 (2015), Nr. 7, S. 073903. – DOI:10.1063/1.4913262

[Djemour u. a. 2013a] DJEMOUR, R. ; MOUSEL, M. ; REDINGER, A. ; GÜTAY, L. ; CROSSAY, A. ; COLOMBARA, D. ; DALE, P. J. ; SIEBENTRITT, S.: Detecting ZnSe secondary phase in Cu2ZnSnSe4 by room temperature photoluminescence. In: *Applied Physics Letters* 102 (2013), Nr. 22, S. 222108. – DOI:10.1063/1.4808384

[Djemour u. a. 2013b] DJEMOUR, R. ; REDINGER, A. ; MOUSEL, M. ; GÜTAY, L. ; FONTANÉ, X. ; IZQUIERDO-ROCA, V. ; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ; SIEBENTRITT, S.: The three A symmetry Raman modes of kesterite in Cu2ZnSnSe4. In: *Opt. Express* 21 (2013), Nr. S4, S. A695–A703. – DOI:10.1364/OE.21.00A695

[Dudchak u. Piskach 2003] DUDCHAK, I.V. ; PISKACH, L.V.: Phase equilibria in the Cu2SnSe3-SnSe2-ZnSe system. In: *Journal of Alloys and Compounds* 351 (2003), Nr. 1-2, S. 145–150. – DOI:10.1016/S0925-8388(02)01024-1

[Fairbrother u. a. 2013] FAIRBROTHER, A. ; FONTANÉ, X. ; IZQUIERDO-ROCA, V. ; ESPÍNDOLA-RODRÍGUEZ, M. ; LÓPEZ-MARINO, S. ; PLACIDI, M. ; CALVO-BARRIO, L. ; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ; SAUCEDO, E.: On the formation mechanisms of Zn-rich Cu2ZnSnS4 films prepared by sulfurization of metallic stacks. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 112 (2013), S. 97–105. – DOI:10.1016/j.solmat.2013.01.015

[Fairbrother u. a. 2014a] FAIRBROTHER, A. ; FONTANÉ, X. ; IZQUIERDO-ROCA, V. ; PLACIDI, M. ; SYLLA, D. ; ESPINDOLA-RODRIGUEZ, M. ; LÓPEZ-MARIÑO, S. ; PULGARÍN, F. A. ; VIGIL-GALÁN, O. ; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ; SAUCEDO, E.: Secondary phase formation in Zn-rich Cu2ZnSnSe4-based solar cells annealed in low pressure and temperature conditions. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 22 (2014), Nr. 4, S. 479–487. – DOI:10.1002/pip.2473

[Fairbrother u. a. 2014b] FAIRBROTHER, A. ; FOURDRINIER, L. ; FONTANÉ, X. ; IZQUIERDO-ROCA, V. ; DIMITRIEVSKA, M. ; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ; SAUCEDO, E.: Precursor Stack Ordering Effects in Cu2ZnSnSe4 Thin Films Prepared by Rapid Thermal Processing. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014), Nr. 31, S. 17291–17298. – DOI:10.1021/jp503699r

[Fella u. a. 2013] FELLA, Carolin M. ; UHL, Alexander R. ; HAMMOND, Ceri ; HERMANS, Ive ; ROMANYUK, Yaroslav E. ; TIWARI, Ayodhya N.: Formation mechanism of Cu2ZnSnSe4 absorber layers during selenization of solution deposited metal precursors. In: *Journal of Alloys and Compounds* 567 (2013), S. 102–106. – DOI:10.1016/j.jallcom.2013.03.056

[Fontané u. a. 2011] FONTANÉ, X. ; CALVO-BARRIO, L. ; IZQUIERDO-ROCA, V. ; SAUCEDO, E. ; PÉREZ-RODRIGUEZ, A. ; MORANTE, J. R. ; BERG, D. M. ; DALE, P. J. ; SIEBENTRITT, S.: In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of Cu2ZnSnS4 layers for solar cell applications. In: *Applied Physics Letters* 98 (2011), Nr. 18, S. 181905. – DOI:10.1063/1.3587614

[Álvarez García u. a. 2011] In: GARCÍA, J. Álvarez ; IZQUIERDO-ROCA, V. ; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A.: *Raman Spectroscopy on Thin Films for Solar Cells*. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2011. – ISBN 9783527636280, S. 365–386. – DOI:0.1002/9783527636280.ch14

[Geurts u. a. 1984] GEURTS, J. ; RAU, S. ; RICHTER, W. ; SCHMITTE, F.J.: SnO films and their oxidation to SnO2: Raman scattering, IR reflectivity and X-ray diffraction studies. In: *Thin Solid Films* 121 (1984), Nr. 3, S. 217–225. – DOI:10.1016/0040-6090(84)90303-1

[Gokmen u. a. 2013] GOKMEN, T. ; GUNAWAN, O. ; TODOROV, T. K. ; MITZI, D. B.: Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells. In: *Applied Physics Letters* 103 (2013), Nr. 10, S. 103506. – DOI:10.1063/1.4820250

[Gütay 2009] GÜTAY, L.: *Konfokale Photolumineszenz von Cu(In,Ga)Se2 - Charakterisierung opto-elektronischer Eigenschaften mit lateraler Sub-Mikrometer-Auflösung*. Oldenburg, Carl von Ossietzky Universität, Diss., 2009

[Gütay u. a. 2012] GÜTAY, L. ; REDINGER, A. ; DJEMOUR, R. ; SIEBENTRITT, S.: Lone conduction band in Cu2ZnSnSe4. In: *Applied Physics Letters* 100 (2012), Nr. 10, S. 102113. – DOI:10.1063/1.3691945

[Haug u. a. 2002] HAUG, F. J. ; ZOGG, H. ; TIWARI, A. N.: 11 % efficiency on CIGS superstrate solar cells without sodium precursor. In: *Conference Record of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 2002, S. 728–731. – DOI:10.1109/PVSC.2002.1190668

[Hergert u. Hock 2007] HERGERT, F. ; HOCK, R.: Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu2SnX3 and Cu2ZnSnX4 (X = S, Se) starting from binary chalcogenides. In: *Thin Solid Films* 515 (2007), Nr. 15, S. 5953–5956. – DOI:10.1016/j.tsf.2006.12.096

[Irwin u. LaCombe 1972] IRWIN, J. C. ; LACOMBE, J.: Phonon Dispersion in ZnSe. In: *Canadian Journal of Physics* 50 (1972), Nr. 21, S. 2596–2604. – DOI:10.1139/p72-346

[Ishii u. a. 1993] ISHII, M. ; SHIBATA, K. ; NOZAKI, H.: Anion Distributions and Phase Transitions in CuS1-xSex(x = 0-1) Studied by Raman Spectroscopy. In: *Journal of Solid State Chemistry* 105 (1993), Nr. 2, S. 504–511. – DOI:10.1006/jssc.1993.1242

[Katagiri u. a. 1997] KATAGIRI, H. ; SASAGUCHI, N. ; HANDO, S. ; HOSHINO, S. ; OHASHI, J. ; YOKOTA, T.: Preparation and evaluation of Cu2ZnSnS4 thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 49 (1997), Nr. 1, S. 407–414. – DOI:10.1016/S0927-0248(97)00119-0

[Krämmer u. a. 2015] KRÄMMER, C. ; HUBER, C. ; SCHNABEL, T. ; ZIMMERMANN, C. ; LANG, M. ; AHLSWEDE, E. ; KALT, H. ; HETTERICH, M.: Order-disorder related band gap changes in Cu2ZnSn(S,Se)4: Impact on solar cell performance. In: *Proc. 42nd IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 2015, S. 1–4. – DOI:10.1109/PVSC.2015.7356096

[Krämmer u. a. 2014] KRÄMMER, C. ; HUBER, C. ; ZIMMERMANN, C. ; LANG, M. ; SCHNABEL, T. ; ABZIEHER, T. ; AHLSWEDE, E. ; KALT, H. ; HETTERICH, M.: Reversible order-disorder related band gap changes in Cu2ZnSn(S,Se)4 via post-annealing of solar cells measured by electroreflectance. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), Nr. 26, S. 262104. – DOI:10.1063/1.4905351

[Lafond u. a. 2012] LAFOND, A. ; CHOUBRAC, L. ; GUILLOT-DEUDON, C. ; DENIARD, P. ; JOBIC, S.: Crystal Structures of Photovoltaic Chalcogenides, an Intricate Puzzle to Solve: the Cases of CIGSe and CZTS Materials. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 638 (2012), Nr. 15, S. 2571–2577. – DOI:10.1002/zaac.201200279

[Lautenschlager u. a. 1987] LAUTENSCHLAGER, P. ; GARRIGA, M. ; LOGOTHETIDIS, S. ; CARDONA, M.: Interband critical points of GaAs and their temperature dependence. In: *Phys. Rev. B* 35 (1987), S. 9174–9189. – DOI:10.1103/PhysRevB.35.9174

[Lechner u. a. 2013] LECHNER, R. ; JOST, S. ; PALM, J. ; GOWTHAM, M. ; SORIN, F. ; LOUIS, B. ; YOO, H. ; WIBOWO, R.A. ; HOCK, R.: Cu2ZnSn(S,Se)4 solar cells processed by rapid thermal processing of stacked elemental layer precursors. In: *Thin Solid Films* 535 (2013), S. 5–9. – DOI:10.1016/j.tsf.2012.10.042

[Li u. a. 2016] LI, J. ; WANG, H. ; LUO, M. ; TANG, J. ; CHEN, C. ; LIU, W. ; LIU, F. ; SUN, Y. ; HAN, J. ; ZHANG, Y.: 10 % Efficiency Cu2ZnSn(S,Se)4 thin film solar cells fabricated by magnetron sputtering with enlarged depletion region width. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 149 (2016), S. 242–249. – DOI:10.1016/j.solmat.2016.02.002

[Lopez-Marino u. a. 2013] LOPEZ-MARINO, S. ; PLACIDI, M. ; PEREZ-TOMAS, A. ; LLOBET, J. ; IZQUIERDO-ROCA, V. ; FONTANE, X. ; FAIRBROTHER, A. ; ESPINDOLA-RODRIGUEZ, M. ; SYLLA, D. ; PEREZ-RODRIGUEZ, A. ; SAUCEDO, E.: Inhibiting the absorber/Mo-back contact decomposition reaction in Cu2ZnSnSe4 solar cells: the role of a ZnO intermediate nanolayer. In: *J. Mater. Chem. A* 1 (2013), S. 8338–8343. – DOI:10.1039/C3TA11419H

[Manoogian u. Leclerc 1979] MANOOGIAN, A. ; LECLERC, A.: Determination of the dilation and vibrational contributions to the indirect energy band gap of diamond semiconductor. In: *Canadian Journal of Physics* 57 (1979), S. 1766. – DOI:10.1139/p79-244

[Marcano u. a. 2011] MARCANO, G. ; RINCÓN, C. ; LÓPEZ, S.A. ; PÉREZ, G. S. ; HERRERA-PÉREZ, J.L. ; MENDOZA-ALVAREZ, J.G. ; RODRÍGUEZ, P.: Raman spectrum of monoclinic semiconductor. In: *Solid State Communications* 151 (2011), Nr. 1, S. 84–86. – DOI:10.1016/j.ssc.2010.10.015

[Mead u. Irwin 1976] MEAD, D.G. ; IRWIN, J.C.: Raman spectra of SnS2 and SnSe2. In: *Solid State Communications* 20 (1976), Nr. 9, S. 885–887. – DOI:/10.1016/0038-1098(76)91297-7

[Minceva-Sukarova u. a. 1997] MINCEVA-SUKAROVA, B. ; NAJDOSKI, M. ; GROZDANOV, I. ; CHUNNILALL, C.J.: Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides. In: *Journal of Molecular Structure* 410 (1997), S. 267–270. – DOI:10.1016/S0022-2860(96)09713-X

[Mousel u. a. 2014] MOUSEL, M. ; SCHWARZ, T. ; DJEMOUR, R. ; WEISS, T. P. ; SENDLER, J. ; MALAQUIAS, J. C. ; REDINGER, A. ; COJOCARU-MIRÉDIN, O. ; CHOI, P.-P. ; SIEBENTRITT, S.: Cu-Rich Precursors Improve Kesterite Solar Cells. In: *Advanced Energy Materials* 4 (2014), Nr. 2, S. 1300543. – DOI:10.1002/aenm.201300543

[Neugebohrn 2016] NEUGEBOHRN, N.: *Electronic Transport and Potential Barriers at the MoSe2-Mo Back Contact in Cu(In,Ga)Se2 Solar Cells*. Oldenburg, Carl von Ossietzky Universität, Diss., 2016

[Paris u. a. 2014] PARIS, M. ; CHOUBRAC, L. ; LAFOND, A. ; GUILLOT-DEUDON, C. ; JOBIC, S.: Solid-State NMR and Raman Spectroscopy To Address the Local Structure of Defects and the Tricky Issue of the Cu/Zn Disorder in Cu-Poor, Zn-Rich CZTS Materials. In: *Inorganic Chemistry* 53 (2014), Nr. 16, S. 8646–8653. – DOI:10.1021/ic5012346

[Pässler 1997] PÄSSLER, R.: Basic Model Relations for Temperature Dependencies of Fundamental Energy Gaps in Semiconductors. In: *physica status solidi (b)* 200 (1997), Nr. 1, S. 155–172. – DOI:10.1002/1521-3951(199703)200:1<155::AID-PSSB155>3.0.CO;2-3

[Redinger u. a. 2011a] REDINGER, A. ; BERG, D. M. ; DALE, P. J. ; SIEBENTRITT, S.: The Consequences of Kesterite Equilibria for Efficient Solar Cells. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), Nr. 10, S. 3320–3323. – DOI:10.1021/ja111713g

[Redinger u. a. 2011b] REDINGER, A. ; HÖNES, K. ; FONTANÉ, X. ; IZQUIERDO-ROCA, V. ; SAUCEDO, E. ; VALLE, N. ; PÉREZ-RODRÍGUEZ, A. ; SIEBENTRITT, S.: Detection of a ZnSe secondary phase in coevaporated Cu2ZnSnSe4 thin films. In: *Applied Physics Letters* 98 (2011), Nr. 10, S. 101907. – DOI:10.1063/1.3558706

[Redinger u. a. 2015] REDINGER, A. ; SENDLER, J. ; DJEMOUR, R. ; WEISS, T. P. ; REY, G. ; DALE, P. J. ; SIEBENTRITT, S.: Different Bandgaps in Cu2ZnSnSe4: A High Temperature Coevaporation Study. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 5 (2015), Nr. 2, S. 641–648. – DOI:10.1109/JPHOTOV.2014.2377561

[Rega 2004] REGA, N.: *Photolumineszenz epitaktischer Cu(In,Ga)Se2-Schichten*. Berlin, Freie Universität, Diss., 2004

[Repins u. a. 2012] REPINS, I. ; BEALL, C. ; VORA, N. ; DEHART, C. ; KUCIAUSKAS, D. ; DIPPO, P. ; TO, B. ; MANN, J. ; HSU, W.-C. ; GOODRICH, A. ; NOUFI, R.: Co-evaporated Cu2ZnSnSe4 films and devices. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012), S. 154–159. – DOI:10.1016/j.solmat.2012.01.008

[Rey u. a. 2014] REY, G. ; REDINGER, A. ; SENDLER, J. ; WEISS, T. P. ; THEVENIN, M. ; GUENNOU, M. ; EL ADIB, B. ; SIEBENTRITT, S.: The band gap of Cu2ZnSnSe4: Effect of order-disorder. In: *Applied Physics Letters* 105 (2014), Nr. 11, S. 112106. – DOI:10.1063/1.4896315

[Rey u. a. 2016] REY, G. ; WEISS, T.P. ; SENDLER, J. ; FINGER, A. ; SPINDLER, C. ; WERNER, F. ; MELCHIORRE, M. ; HÁLA, M. ; GUENNOU, M. ; SIEBENTRITT, S.: Ordering kesterite improves solar cells: A low temperature post-deposition annealing study. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 151 (2016), S. 131–138. – DOI:10.1016/j.solmat.2016.02.014

[Rincón u. a. 2003] RINCÓN, C. ; WASIM, S. M. ; MARI´N, G. ; MOLINA, I.: Temperature dependence of the optical energy band gap in CuIn3Se5 and CuGa3Se5. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 1, S. 780–782. – DOI:10.1063/1.1528305

[Rudisch u. a. 2016] RUDISCH, K. ; REN, Y. ; PLATZER-BJÖRKMAN, C. ; SCRAGG, J.: Order-disorder transition in B-type Cu2ZnSnS4 and limitations of ordering through thermal treatments. In: *Applied Physics Letters* 108 (2016), Nr. 23, S. 231902. – DOI:10.1063/1.4953349

[Schnabel u. a. 2015] SCHNABEL, T. ; ABZIEHER, T. ; FRIEDLMEIER, T. M. ; AHLSWEDE, E.: Solution-Based Preparation of Cu2ZnSn(S,Se)4 for Solar Cells: Comparison of SnSe2 and Elemental Se as Chalcogen Source. In: *IEEE Journal of Photovoltaics* 5 (2015), Nr. 2, S. 670–675. – DOI:10.1109/JPHOTOV.2015.2392935

[Schorr 2011] SCHORR, S.: The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), Nr. 6, S. 1482–1488. – DOI:10.1016/j.solmat.2011.01.002

[Schorr u. a. 2007] SCHORR, S. ; HOEBLER, H.-J. ; TOVAR, M.: A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series. In: *European Journal of Mineralogy* 19 (2007), Nr. 1, S. 65–73. – DOI:10.1127/0935-1221/2007/0019-0065

[Schurr u. a. 2009] SCHURR, R. ; HÖLZING, A. ; JOST, S. ; HOCK, R. ; VOSS, T. ; SCHULZE, J. ; KIRBS, A. ; ENNAOUI, A. ; LUX-STEINER, M. ; WEBER, A. ; KÖTSCHAU, I. ; SCHOCK, H.-W.: The crystallisation of Cu2ZnSnS4 thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors. In: *Thin Solid Films* 517 (2009), Nr. 7, S. 2465–2468. – DOI:10.1016/j.tsf.2008.11.019

[Scragg u. a. 2012a] SCRAGG, J. J. ; DALE, P. J. ; COLOMBARA, D. ; PETER, L. M.: Thermodynamic Aspects of the Synthesis of Thin-Film Materials for Solar Cells. In: *ChemPhysChem* 13 (2012), Nr. 12, S. 3035 – 3046. – DOI:10.1002/cphc.201200067

[Scragg u. a. 2012b] SCRAGG, J. J. ; WÄTJEN, J. T. ; EDOFF, M. ; ERICSON, T. ; KUBART, T. ; PLATZER-BJÖRKMAN, C.: A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in Cu2ZnSn(S,Se)4 Thin-Film Solar Cells. In: *Journal of the American Chemical Society* 134 (2012), Nr. 47, S. 19330–19333. – DOI:10.1021/ja308862n

[Scragg u. a. 2014] SCRAGG, J. J. S. ; CHOUBRAC, L. ; LAFOND, A. ; ERICSON, T. ; PLATZER-BJÖRKMAN, C.: A low-temperature order-disorder transition in Cu2ZnSnS4 thin films. In: *Applied Physics Letters* 104 (2014), Nr. 4, S. 041911. – DOI:10.1063/1.4863685

[Scragg 2011] SCRAGG, J.J.: *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics: Synthesis and Characterisation by Electrochemical Methods*. Springer Berlin Heidelberg, 2011 (Springer Theses). – ISBN 9783642229190

[Scragg u. a. 2016] SCRAGG, Jonathan J. S. ; LARSEN, Jes K. ; KUMAR, Mukesh ; PERSSON, Clas ; SENDLER, Jan ; SIEBENTRITT, Susanne ; PLATZER BJÖRKMAN, Charlotte: Cu-Zn disorder and band gap fluctuations in Cu2ZnSn(S,Se)4: Theoretical and experimental investigations. In: *physica status solidi (b)* 253 (2016), Nr. 2, S. 247–254. – DOI:10.1002/pssb.201552530

[Sekine u. a. 1980] SEKINE, T. ; IZUMI, M. ; NAKASHIZU, T. ; UCHINOKURA, K. ; MATSUURA, E.: Raman Scattering and Infrared Reflectance in 2H-$MoSe_2$. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 49 (1980), September, S. 1069. – DOI:10.1143/JPSJ.49.1069

[Shockley u. Queisser 1961] SHOCKLEY, W. ; QUEISSER, H. J.: Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. In: *Journal of Applied Physics* 32 (1961), Nr. 3, S. 510–519. – DOI:10.1063/1.1736034

[Siebentritt 2013] SIEBENTRITT, S.: Why are kesterite solar cells not 20 % efficient? In: *Thin Solid Films* 535 (2013), S. 1–4. – DOI:10.1016/j.tsf.2012.12.089

[Siebentritt u. a. 2016] SIEBENTRITT, S. ; REY, G. ; FINGER, A. ; REGESCH, D. ; SENDLER, J. ; WEISS, T. P. ; BERTRAM, T.: What is the bandgap of kesterite? In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 158, Part 2 (2016), S. 126–129. – ISSN 0927–0248. – doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.017

[Siebentritt u. Schorr 2012] SIEBENTRITT, S. ; SCHORR, S.: Kesterites-a challenging material for solar cells. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20 (2012), Nr. 5, S. 512–519. – DOI:10.1002/pip.2156

[Stroth u. a. 2016a] STROTH, C. ; SAYED, M. H. ; NEERKEN, J. ; MIKOLAJCZAK, U. ; REY, G. ; GÜTAY, L.: In-situ Investigation of the Order-Disorder Transition in Cu2ZnSnSe4 by Optical Transmission Spectroscopy. In: *submitted to Applied Physics Letters* (2016)

[Stroth u. a. 2016b] STROTH, C. ; SAYED, M. H. ; SCHUSTER, M. ; OHLAND, J. ; HAMMER-RIEDEL, I. ; HAMMER, M. S. ; WELLMANN, P. ; PARISI, J. ; GÜTAY, L.: Depth-Resolved and Temperature-Dependent Analysis of Phase Formation Mechanisms in Selenized Cu-Zn-Sn Precursors by Raman Spectroscopy. In: *Proc. 43rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, 2016

[Stroth u. a. 2016c] STROTH, C. ; SAYED, M. H. ; SCHUSTER, M. ; OHLAND, J. ; HAMMER-RIEDEL, I. ; HAMMER, M. S. ; WELLMANN, P. ; PARISI, J. ; GÜTAY, L.: Depth-resolved and temperature dependent analysis of phase formation processes in Cu-Zn-Sn-Se films on ZnO substrates. In: *submitted to Journal of Materials Science: Materials in Electronics* (2016)

[Tauc u. a. 1966] TAUC, J. ; GRIGOROVICI, R. ; VANCU, A.: Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. In: *physica status solidi (b)* 15 (1966), Nr. 2, S. 627–637. – DOI:10.1002/pssb.19660150224

[Terheggen u. a. 2002] TERHEGGEN, M. ; HEINRICH, H. ; KOSTORZ, G. ; HAUG, F.-J. ; ZOGG, H. ; TIWARI, A.N.: Ga2O3 segregation in Cu(In,Ga)Se2/ZnO superstrate solar cells and its impact on their photovoltaic properties. In: *Thin Solid Films* 403-404 (2002), S. 212–215. – DOI:10.1016/S0040-6090(01)01526-7

[Többens u. a. 2016] TÖBBENS, D. M. ; GURIEVA, G. ; LEVCENKO, S. ; UNOLD, T. ; SCHORR, S.: Temperature dependency of Cu/Zn ordering in CZTSe kesterites determined by anomalous diffraction. In: *physica status solidi (b)* 253 (2016), Nr. 10, S. 1890–1897. – ISSN 1521–3951. – DOI:10.1002/pssb.201600372

[Urbach 1953] URBACH, F.: The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. In: *Phys. Rev.* 92 (1953), S. 1324–1324. – DOI:10.1103/PhysRev.92.1324

[Valentini u. a. 2016] VALENTINI, M. ; MALERBA, C. ; MENCHINI, F. ; TEDESCHI, D. ; POLIMENI, A. ; CAPIZZI, M. ; MITTIGA, A.: Effect of the order-disorder transition on the optical properties of Cu2ZnSnS4. In: *Applied Physics Letters* 108 (2016), Nr. 21, S. 211909. – DOI:10.1063/1.4952973

[Varshni 1967] VARSHNI, Y.P.: Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. In: *Physica* 34 (1967), Nr. 1, S. 149–154. – DOI:10.1016/0031-8914(67)90062-6

[Vineyard 1956] VINEYARD, G. H.: Theory of Order-Disorder Kinetics. In: *Phys. Rev.* 102 (1956), S. 981–992. – DOI:0.1103/PhysRev.102.981

[Volobujeva u. a. 2009] VOLOBUJEVA, O. ; RAUDOJA, J. ; MELLIKOV, E. ; GROSSBERG, M. ; BEREZNEV, S. ; TRAKSMAA, R.: Cu2ZnSnSe4 films by selenization of Sn-Zn-Cu sequential films. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (2009), Nr. 3-4, S. 567–570. – DOI:10.1016/j.jpcs.2008.12.010

[Wang u. a. 2014] WANG, W. ; WINKLER, M. T. ; GUNAWAN, O. ; GOKMEN, T. ; TODOROV, T. K. ; ZHU, Y. ; MITZI, D. B.: Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6 % Efficiency. In: *Advanced Energy Materials* 4 (2014), Nr. 7, S. 1301465. – DOI:10.1002/aenm.201301465

[Weber u. a. 2010] WEBER, A. ; MAINZ, R. ; SCHOCK, H. W.: On the Sn loss from thin films of the material system Cu-Zn-Sn-S in high vacuum. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), Nr. 1, S. 013516. – DOI:10.1063/1.3273495

[Weber u. a. 2009] WEBER, A. ; MAINZ, R. ; UNOLD, T. ; SCHORR, S. ; SCHOCK, H.-W.: In-situ XRD on formation reactions of Cu2ZnSnS4 thin films. In: *physica status solidi (c)* 6 (2009), Nr. 5, S. 1245 – 1248. – DOI:10.1002/pssc.200881231

[Wibowo u. a. 2013] WIBOWO, R. A. ; MOECKEL, S. A. ; YOO, H. ; HETZNER, C. ; HOELZING, A. ; WELLMANN, P. ; HOCK, R.: Intermetallic compounds dynamic formation during annealing of stacked elemental layers and its influences on the crystallization of Cu2ZnSnSe4 films. In: *Materials Chemistry and Physics* 142 (2013), Nr. 1, S. 311–317. – DOI:10.1016/j.matchemphys.2013.07.021

[Yoo 2016] YOO, H.: *Reaction mechanism between Cu-Zn-Sn-Se components for the formation of Cu2ZnSnSe4 film*. Erlangen-Nürnberg, Friedrich-Alexander-Universität, Diss., 2016

[Yoo u. a. 2013] YOO, H. ; WIBOWO, R.A. ; HÖLZING, A. ; LECHNER, R. ; PALM, J. ; JOST, S. ; GOWTHAM, M. ; SORIN, F. ; LOUIS, B. ; HOCK, R.: Investigation of the solid state reactions by time-resolved X-ray diffraction while crystallizing kesterite Cu2ZnSnSe4 thin films. In: *Thin Solid Films* 535 (2013), S. 73–77. – DOI:10.1016/j.tsf.2013.01.054

[Yoo u. a. 2015] YOO, H. ; WIBOWO, R.A. ; MANOHARAN, G. ; LECHNER, R. ; JOST, S. ; VERGER, A. ; PALM, J. ; HOCK, R.: The formation mechanism of secondary phases in Cu2ZnSnSe4 absorber layer. In: *Thin Solid Films* 582 (2015), S. 245–248. – DOI:10.1016/j.tsf.2014.08.048

[Yu u. Cardona 2010] YU, P. ; CARDONA, M.: *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer Berlin Heidelberg, 2010 (Graduate Texts in Physics). – ISBN 9783642007101

[ZSW 2016] ZSW: *ZSW Sets New World Record for Thin-film Solar Cells*. 2016. – https://www.zsw-bw.de/en/newsroom/news/news-detail/news/detail/News/zsw-sets-new-world-record-for-thin-film-solar-cells.html, Eingesehen am 28.09.2016

Danksagung

Mein Dank gilt all den Personen, die mich während der Anfertigung der Arbeit unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.
Insbesondere danke ich....
...Prof. Dr. Jürgen Parisi für die Möglichkeit, in der EHF zu promovieren, sowie für seine Ratschläge und immer offene Tür.
...Dr. Levent Gütay für die Betreuung meiner Doktorarbeit, die Unterstützung, inspirierenden Ideen, fachlichen Diskussionen und sein Wissen insbesondere im Bereich der optischen Spektroskopie sowie des Kesterits, das er mit mir geteilt hat.
...Dr. Ingo Hammer-Riedel für die Aufnahme in die LCP (früher DSPV), seine Unterstützung, Offenheit, Motivation und Ideen.
...Prof. Manuela Schiek für die Begutachtung der Arbeit und Prof. Carsten Agert für die Bereitschaft, dritter Prüfer in meiner Disputation zu sein.
...Matthias Schuster und Prof. Peter Wellmann (Erlangen) sowie Dr. Germain Rey und Prof. Susanne Siebentritt (Luxemburg) für die Zurverfügungstellung der metallischen Vorläuferschichtstapel bzw. der CZTSe-Probe.
...Dr. Jörg Ohland, Ulf Mikolajczak, Dr. Thomas Madena und Mohamed H. Sayed für die großartige Unterstützung im Präp.-Lab. III, die sowohl wissenschaftlicher und technischer, als auch menschlicher Natur war.
...Dr. Maria S. Hammer für ihr offenes Ohr und die motivierenden, wissenschaftlichen Diskussionen und konstruktiven Ratschläge.
...Mohamed H. Sayed für die allzeit bereite Hilfe am Selenisierungsofen und die freundschaftlichen, inspirierenden Diskussionen über Kesterit, Kultur, Gesellschaft, Menschen und vieles andere.
...Janet Neerken für die freundschaftliche, verständnisvolle Unterstützung im Allgemeinen und die fachliche, konstruktive Hilfe insbesondere bei Fragen der Temperaturkontrolle.
...Jose Fabio Lopez Salas und Dirk Otteken für die Kooperation bei den PL-Messungen und Dr. Jan Keller für die XRF-Messungen.
...Matthias Macke und Holger Koch für ihre technische Unterstützung beim Bau von experimentellem Zubehör und dem Anschließen von allerlei Sachen sowie Ela Chojnowski und Grit Schürmann für die schnelle und unkomplizierte Hilfe bei allem, was mit Administration zu tun hat.
...allen Mitgliedern der LCP, insbesondere meinen Bürokollegen, sowie den Mitgliedern der EHF für die angenehme, menschliche Arbeitsatmosphäre.

Außerdem möchte ich mich bei all denen bedanken, mit denen ich im Laufe des oltech Mentoring-Programms zu tun hatte, für die inspirierenden Treffen und die großartige Chance, zeitweise in einem Projekt der GIZ an der Universidade Eduardo Mondlane in Moçambique mitarbeiten zu dürfen.
Und bei meinen Freunden, die in der letzten Zeit so viel Verständnis für mich hatten.

Ganz besonders und von Herzen danke ich meiner Familie für ihre allgegenwärtige und bedingungslose Unterstützung. Und meinem Freund Sebo für seine unendliche Geduld und Unterstützung, sein Verständnis, seine Aufmunterung, seinen Humor, den Rückhalt und die riesige Kraft, die er mir gibt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Christiane Stroth, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Die Arbeit wurde weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegt.

Unterschrift:
Datum: