

Untersuchung des Phasenverhaltens von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten unter Zugabe von Silber und Natriumfluorid

Dissertation

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

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Chris Bluhm

verteidigt am 04.11.2024

Gutachter*innen: Prof. Dr. Roland Scheer,
PD Dr. Hartmut Leipner, Prof. Dr. Claudia Schnohr

Bildungsweg:

- seit 01/2017 **Doktorand der Physik**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachgruppe Photovoltaik (Prof. Dr. Roland Scheer)
Thema: Untersuchung des Phasenverhaltens von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -
Schichten unter Zugabe von Silber und Natriumfluorid
- 10/2014 - 10/2016 **Studium Master Physik**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Master of Science (Note 1,3)
Thema: Untersuchungen des Ausheilverhaltens von abgeschreckten
Al-0.025at%In Legierungen mit Hilfe der digitalen
Positronenlebensdauerspektroskopie (Note: 1,3)
- 10/2011 - 09/2014 **Studium Bachelor Physik**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Bachelor of Science (Note 2,7)
Thema: Positronen-Lebensdauerermessungen an Silikagelen (Note 1,4)
- 2005 - 2011 **Allgemeine Hochschulreife**
Martin-Luther-Gymnasium Lutherstadt Eisleben
(Note: 2,1)

Publikationen während der Promotion:

- Keine

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	I
2	Physikalische Grundlagen	5
2.1	Kesteritsolarzelle	7
2.2	Kristallstruktur, Phasengleichgewicht und Defekte	8
2.2.1	Kristallstruktur	8
2.2.2	Phasengleichgewicht	9
2.2.3	Defekte im Kristallgitter	11
2.3	Legierung und Phasenseparation während des Schichtwachstums	13
2.3.1	Tetragonale Aufspaltung	13
2.3.2	Phasenseparation	14
2.4	Diffusion	16
2.4.1	Makroskopische Beschreibung	16
2.4.2	Mikroskopische Beschreibung	17
3	Experimentelle Methoden	21
3.1	Aufbau des Beschichtungssystems	22
3.2	In-situ Kontrolle des Beschichtungsprozesses	22
3.2.1	Temperaturregelung der Verdampferquellen	23
3.2.2	In-situ Röntgendiffraktometrie	23
3.2.3	Laserlichtstreuung und Heizertemperaturmessung	26
3.2.4	Temperaturregelung des Substratheizers	27
3.3	Mikrostrukturanalyse des Schichtquerschnitts	28
3.3.1	FIB-Bearbeitung	29
3.3.2	EBSD-Messungen	30
3.4	Keilschliff	32
3.5	Tiefenabhängige Elementkonzentrationsbestimmung	32
3.5.1	Glimmentladungsspektroskopie	32
3.5.2	Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie	34
4	Untersuchung des Schichtwachstums unter teilsimultaner und simultaner Zugabe von Kupfer und Silber	37
4.1	Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozess zur Herstellung von CZTSe-Schichten	39
4.2	Übergang von Silber zu Kupfer (Experiment 1)	45
4.2.1	Intermediär- und Sekundärphasen	48
4.2.2	Kesteritphase	53
4.2.3	Fazit zu Experiment 1	56
4.3	Übergang von Kupfer zu Silber (Experiment 2)	57

4.3.1	Kesteritphase	58
4.3.2	Intermediär- und Sekundärphasen	62
4.3.3	Fazit zu Experiment 2	70
4.4	Silber-Kupfer-Koverdampfungsprozesse	71
4.5	Diskussion und Einordnung der Kupfer-Silber-Experimente	73
5	NaF als Na-Quelle in der CZTSe-Präparation	75
5.1	Na-Inkorporation in CZTSe-Schichten	78
5.2	Reaktionsmechanismen des NaF während des Koverdampfungsprozesses	80
5.3	Graduelle NaF-Koverdampfung während eines Ein-Stufen-Koverdampfungsprozesses für CZTSe-Schichten	83
5.4	Phasenseparationsmodell	93
5.4.1	Parameterdefinition	94
5.4.2	Ergebnisse und Interpretation	95
5.5	Abschätzung des kritischen NaF-Flusses ohne Phasenseparation	97
5.6	NaF-PDT und Diffusionskoeffizienten	102
5.7	Fazit und Diskussion der NaF-Experimente	107
6	Zusammenfassung und Ausblick	113
6.1	Teilsimultane und simultane Zugabe von Kupfer und Silber	114
6.2	NaF als Na-Quelle	116
A	Anhang	121
	Quellenverzeichnis	134

Abkürzungen und Akronyme

APT	engl. <i>Atomic Probe Tomography</i>
CIGSe	Synonym für Chalkopyritschichten des Cu-In-Ga-Se Systems
cts*°	Intensität (counts) über den Wertebereich (2θ) integriert zur Quantifizierung der XRD-Reflexintensität
CZTSe	Synonym für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ohne Fokus auf die Stöchiometrie
CZTSSe	Synonym für $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ ohne Fokus auf die Stöchiometrie
EBSD	Elektronenrückstreubeugung
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Focused Ion Beam
GDS	Glimmentladungsspektroskopie
HR-XRF	engl. <i>High-Resolution X-ray Fluorescence</i>
IZM	Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften Halle (Saale)
MLU	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
PDT	engl. <i>post deposition treatment</i> , Nachbehandlung
REM	Rasterelektronenmikroskop
seed layer	Vorläuferschicht, Saatschicht
SE	Sekundärelektronen
Shutter	engl. <i>Shutter</i> - Abschirmblech der Evaporationsquelle
SLG	engl. <i>Soda-lime glass</i> , Kalk-Natron-Glas
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TOF-SIMS	engl. <i>Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry</i> , Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie

1

Einleitung

Die Suche nach effizienten und kostengünstigen Technologien für Solarzellen hat zu intensiver Forschung und Innovation auf dem Gebiet der Photovoltaik geführt. Auf dem Weltmarkt der PV-Technologien weisen Dünnschichtsolarzellen wie CIGSe, CdTe oder perowskitbasierte Solarzellen zum jetzigen Zeitpunkt einen marginalen Stellenwert auf. Als unangefochtener Spitzenreiter besitzt kristallines Silizium (c-Si) einen Marktanteil von 95% [24]. Gleichzeitig zeichnet sich die Entwicklung von Tandemsolarzellen aus der etablierten Siliziumtechnologie in Kombination mit Dünnschichtsolarzellen als nächsten Meilenstein der Entwicklung ab [6]. Aufstrebende Tandemsolarzellen, die auf CIGSe oder CdTe in Kombination mit c-Si basieren, erreichen ebenfalls Effizienzen oberhalb von 20% [38, 77]. WANG ET AL. zeigen jedoch, dass aufgrund des maximal zur Verfügung stehenden Materials für die Herstellung der jeweiligen Solarzellen, die jährlich produzierbare Peakleistung des CIGSe und CdTe auf maximal 1,3 GW bzw. 3,3 GW abgeschätzt werden kann. Der begrenzende Faktor ist die Verfügbarkeit des Indiums bzw. des Tellurs. Für die angestrebte dekarbonisierte Energieerzeugung notwendige weltweite Produktionsleistung im Terrawattbereich pro Jahr, kommen zurzeit nur perowskitbasierte Technologien zur Anwendung in einer Tandemsolarzelle in Frage. Alternativ bietet ebenfalls die Kombination aus einer Perowskit- und einer Kesteritschicht eine vielversprechende Tandemtechnologie, welche bis dato eine Effizienz von 22,27% erzielte [125]. Die kesteritbasierte Tandemtechnologie ist ein zukünftiger Kandidat für hohe Produktionsleistungen, falls diese weiter an Effizienz gewinnen [126]. Im Allgemeinen liegt der Vorteil von Kesteritsolarzellen neben der hohen Stabilität und dem ausreichenden Vorkommen der benötigten Elemente darin, dass sie eine Bandlücke besitzen, welche u.a. durch die Wahl des Anions (S, Se) zwischen 1,0 eV und 1,5 eV frei anpassbar ist [94]. Die stetige Weiterentwicklung von kesteritbasierten Absorberschichten für Dünnschichtsolarzellen führte in 2023 durch die Anpassung des Phasenwachstums während des Selenisierungsprozesses von silberlegiertem $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ ¹ zu einer zertifizierten Energieumwandlungseffizienz von 13,8% [136]. Die gezeigte Kontrolle des Phasenwachstums führt dabei zu einer defektarmen Umwandlung der Vorläuferschicht in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ ohne jegliche Bildung von Sekundärphasen. Die Erkenntnisse aus der Arbeit von ZHOU ET AL. [136] zeigen, dass bei der Herstellung von effizienten Kesteritsolarzellen nach wie vor die Kontrolle des Phasenwachstums kritisch ist. Das komplexe Phasenverhalten des CZTSe als quaternärer Halbleiter besitzt ein hohes Potential für die Entstehung von Sekundärphasen und Defekten [13]. Die resultierenden grundlegenden Herausforderungen der Kesteritsolarzellentechnologie sind die verringerte Leerlaufspannung sowie die Rekombinationsverluste innerhalb von Korngrenzen [61]. Etablierte Ansätze zur Reduktion dieser Verlustmechanismen sind die Legierung und Dotierung der Kesterit-Absorberschichten mit passenden Kationen (Ge, Ag, Te) und Alkalimetallen. Grundsätzlich ist die Idee der Legierung ein verbessertes Phasenwachstum, welches zu weniger

¹ partiell bei Temperaturen > 500°C

Sekundärphasen und einer defektarmen Morphologie führt. Gleichwohl sind die Halbleitereigenschaften der Schicht abhängig von den Gitterparametern und werden somit direkt durch die Auswahl der Elemente beeinflusst, die für die Kesteritstruktur verwendet werden, da diese die Gitterparameter verändern. Die Verwendung von Alkalimetallen zur Passivierung von Defekten ist aufgrund der oben genannten Verlustmechanismen gleichermaßen bedeutsam und Gegenstand der aktuellen Forschung. Wie die aktuellen Ergebnissen von ZHOU ET AL. zeigen, ist die Erhöhung der Prozesstemperatur ohne Bildung von Sekundärphasen ebenfalls ein erfolgreiches Konzept zur Herstellung effizienter Kesteritsolarzellen.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung des Phasenverhaltens von selenbasierten Kesteritschichten, welche unter zusätzlicher Zugabe von Silber oder NaF mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt worden sind. Bislang werden Prozesstemperaturen $< 500^{\circ}\text{C}$ bei der Gasphasenabscheidung von silberlegierten Kesteritschichten angewendet [29, 27, 102, 34, 87, 58, 48]. Im ersten Teil dieser Arbeit (Kapitel 4), werden Prozesse bei eben dieser Grenztemperatur von 500°C untersucht, um Erkenntnisse über das Phasenverhalten zu liefern, was dabei helfen kann, den Herstellungsprozess bei höheren Temperaturen zu optimieren. Es wird zunächst die sequentielle Zugabe (Abschnitte 4.2 und 4.3) und im Anschluss das gleichzeitige Angebot von Silber während des Koverdampfungsprozesses (Abschnitt 4.4) untersucht. Unter Einsatz der in-situ Röntgendiffraktometrie wird die Evolution der Schichtenstehung beobachtet und ausgewertet. Die Charakterisierung der finalen Proben geschieht mittels REM-, EDX- und Ramanmessungen.

Im zweiten Teil der Arbeit (Kapitel 5) wird die Verwendung von NaF als Natriumquelle zur Inkorporation in die CZTSe-Schicht untersucht. In der Literatur stehen die Varianten als Vorläuferschicht bzw. Saatschicht (seed layer) oder als thermische Nachbehandlung (PDT) im Fokus, um eine gezielte Menge Natrium in die Kesteritschicht zu inkorporieren [18]. Eine weniger untersuchte Methode ist die Koverdampfung von NaF und den weiteren Elementen (Cu, Zn, Sn, Se) zur Schichtherstellung, welche eine bessere Kontrollierbarkeit der Natriumkonzentration verspricht. Gleichzeitig wird gezeigt, ob und inwiefern eine maximale Menge an Natrium via Natriumfluorid während der Herstellung in die Kesteritschicht inkorporiert werden kann und welche Implikationen dies auf das Phasenverhalten hat. Zur Herstellung der Schichten dient wieder der Koverdampfungsprozess, wobei im ersten Abschnitt 5.1 ein Vergleich zwischen der Natriuminkorporation aus dem Glassubstrat (SLG) und einer NaF-Saatschicht angestellt wird. Dazu dienen GDOES-Messungen zur Bestimmung der tiefenabhängigen Elementkonzentrationsprofile. Bevor im Abschnitt 5.3 ein NaF-Koverdampfungsprozess vorgestellt wird, welcher mittels NaF-Gradienten über die Schichttiefe einen Überblick über den Na-Einbau in Abhängigkeit des NaF-Flusses gibt, bildet der Abschnitt 5.2 einen Überblick der möglichen NaF-Reaktionsmechanismen. Anschließend wird ein Phasensepa-

rationsmodell im Teil 5.4 vorgestellt, womit das beobachtete Phasenseparationsverhalten zwischen NaF und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ verglichen wird. Der letzte Abschnitt 5.6 widmet sich der Quantifizierung der temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten des Natriums im $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, wobei NaF-PDT-Prozesse mittels GDOES untersucht wurden, um die Na-Diffusionskoeffizienten zu ermitteln.

Zunächst werden die notwendigen physikalischen und technischen Grundlagen in den nächsten beiden Kapiteln vorgestellt.

2

Physikalische Grundlagen

Dieses Kapitel widmet sich den physikalischen Grundlagen, die für die Charakterisierung von CZTSe-Halbleiterschichten relevant sind. Zunächst wird die Schichtherstellung unter Berücksichtigung der Verwendung als Kesteritsolarzelle beschrieben, welche in Abschnitt 2.1 kurz skizziert wird. Im Anschluss wird die Kristallstruktur, das Phasengleichgewicht und das Auftreten von Defekten im Kesteritkristallgitter beschrieben. Dieses Kapitel setzt sich fort mit einer eingehenden Analyse der Phasenseparation während des Schichtwachstums sowie der Diffusion auf makroskopischer und mikroskopischer Ebene. Diese systematische Aufarbeitung der physikalischen Grundlagen legt den Grundstein für die experimentellen Analysen und ermöglicht ein umfassendes Verständnis der untersuchten Materialien.

Die Herstellung von Halbleiterschichten kann mittels physikalischer und chemischer Methoden im Vakuum oder unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden.¹ Die vorliegende Arbeit behandelt Halbleiterschichten zur Anwendung in der Photovoltaik, deren Funktion sich aus den spezifischen Materialeigenschaften ergeben. Um diese gezielt einzustellen, ist es wichtig, den Herstellungsprozess genau zu kontrollieren. Für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Schichten ist im Speziellen die Kontrolle der Stöchiometrie entscheidend, da Defekte in der Kristallstruktur oder die Existenz von Sekundärphasen die Eigenschaften der Schicht bestimmen. Als Beispiele seien hier die intrinsische p-Dotierung aufgrund von Kupferleerstellen [14] und die Cu_2Se -Phase erwähnt, welche im Vergleich zur $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase eine hohe Leitfähigkeit aufweisen und somit zu Kurzschlüssen in der Schicht führen können [65].

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Kristallisationsprozess mittels der Koverdampfung der reinen Elemente mithilfe strukturaufklärender Methoden untersucht, um Erkenntnisse über das Schichtwachstum unter verschiedenen Bedingungen zu liefern. Experimente mittels der Vakuum-Koverdampfung bieten Raum für Untersuchungen der Phasenentstehung unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen, welche aufgrund des Wechselspiels zwischen auftreffenden Atomen, dem Kristallisationsprozess und den entgegengesetzten Prozessen, wie der Phasenseparation und der Desorption, herrschen. Der Unterschied zwischen Vakuum- und Nichtvakuumprozessen ist unter anderem der schnellere Materialverlust aufgrund von flüchtigen Phasen unter Vakuum. Oft werden diesbezüglich die Dampfdrücke der einzelnen Phasen verglichen, um Aussagen über deren Evaporationsraten zu treffen. Dieser Zusammenhang ist zwar empirisch bekannt, jedoch nicht trivial.² Die Technik zur Herstellung von „Aufdampfschichten“ aus reinen Elementen, wurde 1958 durch GÜNTHER eingeführt, welcher die Herstellung von III-V-Halbleitern beschrieb [40, 112]. Die Vorteile dieser Methode liegen in der Handhabung zur direkten Einstellung der Stöchiometrie sowie der Möglichkeit, sequentielle Prozesse mit raschen

¹ Eine historische Einordnung zur Entwicklung der Dünnschichttechnologie liefert GREENE [39].

² Details dazu finden sich im Buch von MAISSEL UND GLANG [69]; In der Abhandlung von GERASIMOV UND YURIN [28] gibt es eine umfassende Beschreibung auf mikroskopischer Ebene.

Änderungen des Materialangebotes zu verwirklichen.

Die in dieser Arbeit hergestellten $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten sollen der Anwendung als Absorberschicht in Solarzellen dienen. Dies geht bereits aus der Motivation der vorliegenden Arbeit in der Einleitung hervor. Auch wenn der Fokus dieser Arbeit weniger auf der Untersuchung von Kesteritsolarzellen liegt, sondern mehr der materialwissenschaftlichen Untersuchung der einzelnen Kesteritschicht, stellt die photovoltaische Anwendung einen übergeordneten Forschungsgegenstand dar. Aus diesem Grund wird nachfolgend der Aufbau einer vollständigen Kesteritsolarzelle vorgestellt.

2.1 Kesteritsolarzelle

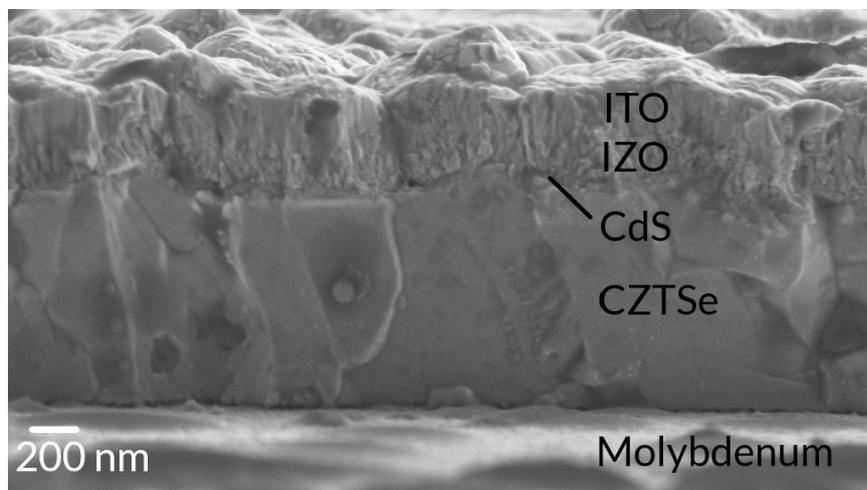


Abbildung 2.1: Aufbau einer CZTSe Solarzelle im REM-Querschnitt; IZO - Intrinsisches Zinkoxid, ITO - Indiumzinnoxid; nicht dargestellt sind das Kontaktgitter aus 30 nm Nickel, 1,7 μm Aluminium und nochmals 30 nm Nickel, sowie das Glassubstrat aus SLG

In Abbildung 2.1 ist ein REM-Querschnitt einer im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Kesteritsolarzelle dargestellt. Diese zeigt den Schichtaufbau oberhalb des Glassubstrates (SLG 2-3 mm dick). Auf diesem befindet sich entweder eine Siliziumnitritschicht (einige Nanometer dick), welches als Diffusionsbarriere für Natrium aus dem SLG dient oder direkt das Molybdän, welches circa 500 nm dick ist und der Rückkontakt der Solarzelle ist. Darauf befindet sich die p-dotierte $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Absorberschicht, welche durch den Koverdampfungsprozess abgeschieden wird und eine ungefähre Ausdehnung von 1 bis 2 μm besitzt. Zwischen der transparenten Fensterschicht, welches aus TCO (Transparent Conducting Oxid - transparentes leitfähiges Oxid) und dem CZTSe besteht, befindet sich n-dotiertes Cadmiumsulfid (circa 50 nm). Dieses dient als Pufferschicht zur Bandanpassung und wird mittels nasschemischer Verfahren abgeschieden. Das TCO ist n-dotiert, besteht aus einer Schicht intrinsischem Zinkoxid (IZO), welches zur Verhinderung von Kurzschlüssen dient und dem Indiumzinnoxid (ITO). Diese Schicht stellt

den Frontkontakt der Solarzelle dar und wird mittels Vakuumputterverfahrens aufgebracht. Zur besseren elektrischen Kontaktierung dient ein Kontaktgitter aus 30 nm Nickel, 1,7 μm Aluminium und weiteren 30 nm Nickel, was mittels Elektronenstrahlverdampfung aufgedampft wird. Im nächsten Abschnitt werden die Kristallstruktur der Kesteritschicht genauer beschrieben.

2.2 Kristallstruktur, Phasengleichgewicht und Defekte

2.2.1 Kristallstruktur

In dieser Arbeit werden sowohl $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ als auch $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ und deren Legierungen thematisiert. Bei Raumtemperatur kristallisieren beide Halbleiter in der Kesteritstruktur (Raumgruppe I-4). Die Kesteritstruktur kann auf Basis der II-VI-Zinkblende-

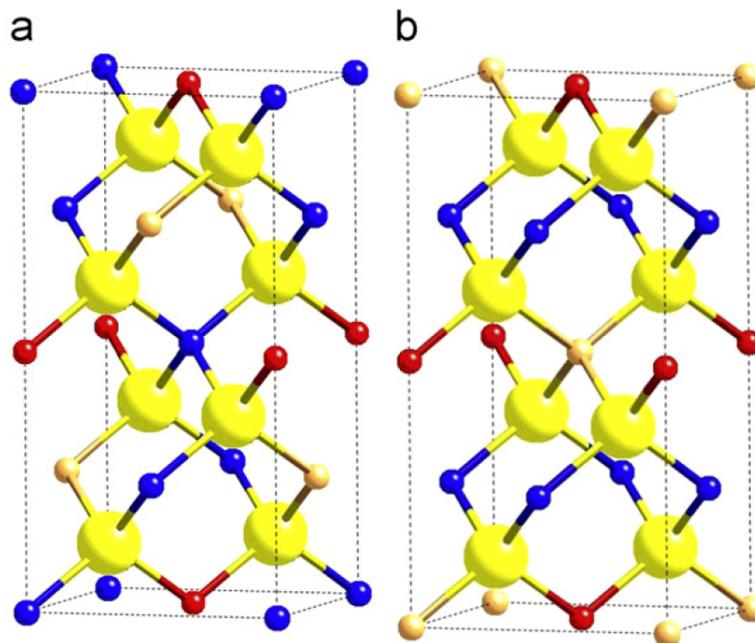


Abbildung 2.2: a) Kesteritstruktur b) Stannitstruktur; Cu - blau, Zn - orange, Sn - rot, Se - gelb aus [105]

struktur³ hergeleitet werden, indem die Einheitszelle entlang der c -Achse verdoppelt wird und paarweise die Kationen substituiert werden. Mit dem Ersetzen des Gruppe-II-Elementes durch jeweils ein Gruppe-I-Element und ein Gruppe-III-Element, entsteht zunächst eine I-III-VI Verbindung. Diese kann sowohl die Chalkopyritstruktur (Raumgruppe I_{42d} (Nr. 122)) beinhalten, in welcher beispielsweise das eng verwandte Material $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ kristallisiert, als auch in der CuAu -ähnlichen Struktur (P_4/mmm (Nr. 123)). Wird nun bei der Chalkopyritstruktur das Gruppe-III-Element durch jeweils ein Gruppe-II-Element und ein Gruppe-IV-Element ersetzt, ergibt sich die I-II-IV-VI Kesteritstruk-

³ kubisch-flächenzentriertes Gitter mit Basis $(0,0,0)$, $(1/4,1/4,1/4)$

tur (I-4 (Nr. 82)), die in Abbildung 2.2 a gezeigt ist. Gleichermaßen entsteht durch dieselbe Substitution auf Basis der CuAu-ähnlichen Struktur die Stannit Struktur (I-4m (Nr. 121)) (vgl. Abbildung A.13 im Anhang A).⁴ Aufgrund der nahezu identischen Ionenradien von Kupfer und Zink gibt es eine hohe Wahrscheinlichkeit des Kationenaustausches, welches zu einer zufälligen Verteilung der Cu- und Zn-Kationen und zu einer zusätzlichen Symmetrie führt. Dies wird als *disordered kesterite*, also als ungeordnete Kesteritstruktur bezeichnet. Eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus der (*disordered*) Kesterit- und Stannitstruktur liefern FRITSCH ET AL. [25]. Die energetisch günstigste Kristallstruktur, sowohl für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ als auch für $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$, ist die Kesteritstruktur [78]. Gleichwohl entstehen in der Praxis bei der Herstellung von Kesteritschichten mit hoher Wahrscheinlichkeit Kationendefekte im Kristallgitter. Vorwiegend sind dies Cu_{Zn} - und Zn_{Cu} -Antisite Defekte [105]. Neben den Eigenschaften der Kristallstruktur ist es essentiell das Phasenverhalten der Reaktanden zu charakterisieren. Die Grundlagen dafür werden im folgenden Abschnitt erläutert.

2.2.2 Phasengleichgewicht

Die Nichtexistenz von Sekundärphasen in einer kristallinen Schicht wird als einphasig beschrieben. Im Folgenden werden dafür die theoretischen Prämissen bzw. Rahmenbedingungen auf Basis des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ vorgestellt. Zur Übersicht der Resultate dienen die Abbildungen 2.3 und 2.4, welche den einphasigen Bereich in Abhängigkeit des chemischen Potentials μ zeigen. Um die alleinige Stabilität der CZTSe-Phase zu gewährleisten, d.h. ohne die Bildung von Sekundärphasen, müssen die nachstehenden Bedingungen erfüllt sein, wobei H_f die Formationsenthalpie der jeweiligen Phase beschreibt (aus [13]):

$$\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Se}} < \Delta H_f(\text{CuSe}) = -0,3 \text{ eV} \quad (2.1)$$

$$2\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Se}} < \Delta H_f(\text{Cu}_2\text{Se}) = -0,24 \text{ eV} \quad (2.2)$$

$$\mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{Se}} < \Delta H_f(\text{ZnSe}) = -1,45 \text{ eV} \quad (2.3)$$

$$\mu_{\text{Sn}} + \mu_{\text{Se}} < \Delta H_f(\text{SnSe}) = -0,90 \text{ eV} \quad (2.4)$$

$$\mu_{\text{Sn}} + 2\mu_{\text{Se}} < \Delta H_f(\text{SnSe}_2) = -1,04 \text{ eV} \quad (2.5)$$

$$2\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Sn}} + 3\mu_{\text{Se}} < \Delta H_f(\text{Cu}_2\text{SnSe}_3) = -1,80 \text{ eV} \quad (2.6)$$

⁴ Der Unterschied besteht in der Anordnung der Kationen, welche bei der CuAu-ähnlichen Struktur einer festen Stapelfolge entsprechen, sodass identische Kationen stets in einer Ebene senkrecht zur c-Achse angeordnet sind; bei der Chalkopyriststruktur ist dies nicht der Fall.

Darüberhinaus müssen die chemische Potentiale der Elemente im Gleichgewicht mit der Bildungsenthalpie des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ stehen:

$$2\mu_{\text{Cu}} + \mu_{\text{Zn}} + \mu_{\text{Sn}} + 4\mu_{\text{Se}} = \Delta H_f(\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) = -3,31 \text{ eV} \quad (2.7)$$

Wie weiter in [13] beschrieben, ergeben sich diese Randbedingungen durch die Be-

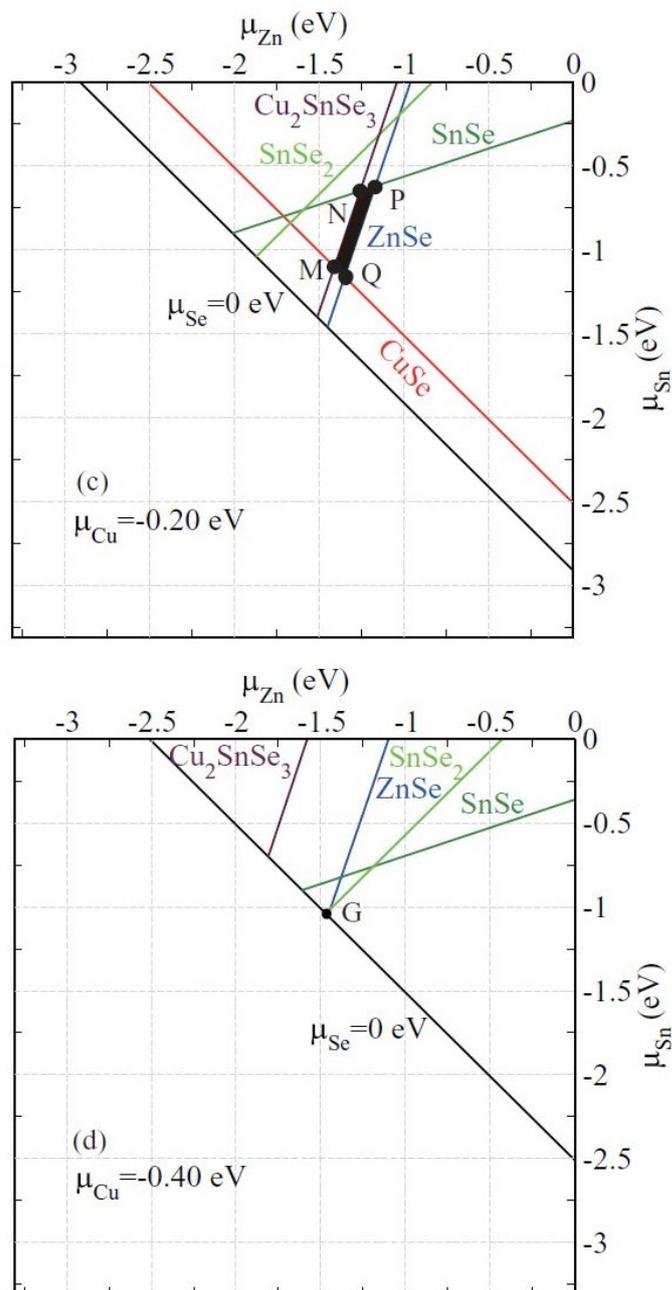


Abbildung 2.3: Darstellung der stabilen Regionen (oben: Fläche aufgespannt durch die Punkte N,M,P und Q; unten: Punkt G) in Abhängigkeit des chemischen Potentiales bei $\mu_{\text{Cu}} = -0.2 \text{ eV}$ und $\mu_{\text{Cu}} = -0.4 \text{ eV}$ [13]

trachtung der bei der Herstellung möglichen stabilen Sekundärphasen. Das summierte

chemische Potential der reinen Elemente muss kleiner sein als die Formationsenthalpie der möglichen stabilen Sekundärphasen (vgl. Ungleichungen 2.1 - 2.6). Gleichmaßen müssen die reinen Elemente die Bildung der Kesteritstruktur favorisieren, d.h. eine chemische Reaktion oder die Kristallbildung muss energetisch günstiger als ein inertes Verhalten sein. Daraus ergibt sich für jegliche chemische Potentiale der reinen Elemente (vgl. [13]):

$$\mu_{Cu;Zn;Sn;Se} < 0 \quad (2.8)$$

Sobald all die genannten Bedingungen (2.1-2.5, 2.7 und 2.8) erfüllt sind, sind die theoretischen Voraussetzungen zur Bildung des einphasigen $Cu_2ZnSnSe_4$ erfüllt. Dieser Bereich im Raum der chemischen Potentiale spannt auf Grundlage der Gleichung 2.7 ein dreidimensionales Polyeder auf, welches die stabile Region des $Cu_2ZnSnSe_4$ in Abhängigkeit der chemischen Potentialen von Kupfer, Zink, Zinn und Selen abbildet. Zwei zweidimensional Schnitte durch das Polyeder für $\mu_{Cu} = -0,2$ eV und $\mu_{Cu} = -0,4$ eV sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Diese Ergebnisse zeigen die starke Abhängigkeit des einphasigen Kristallwachstums (eingegrenzt durch die Punkte N,M,P,Q und G) vom chemischen Potential des Kupfers, welches einen Bereich von $-0,4 < \mu_{Cu} < 0$ vorgibt. Wie in den oben genannten Gleichungen dargestellt begrenzen Cu_2SnSe_3 und $ZnSe$ den einphasigen Bereiches des $Cu_2ZnSnSe_4$. Für die Herstellung von $Cu_2ZnSnSe_4$ -Schichten zur Anwendung in Solarzellen, ist eine Abweichung von der Stöchiometrie nötig, wobei $\frac{Cu}{Zn+Sn}$ (CZT) < 1 und $\frac{Zn}{Sn}$ (ZT) > 1 gelten muss [74]. Das führt während der Herstellung der Schichten häufig zu makroskopischen und mikroskopischen Phasenseparationen, da der einphasige Bereich des $Cu_2ZnSnSe_4$ (vgl. Abbildung 2.3) während des Herstellungsprozesses bereits durch geringe Abweichungen im Angebot der Elemente verlassen wird. Unter anderem entstehen dadurch in nicht-stöchiometrischen Kesteritschichten lokale Zusammensetzungsänderungen, welche stark von der integralen Zusammensetzung der eigentlichen Schicht abweichen. Dies zeigen u.a. SCHNOHR ET AL. mittels HRXRF [104].

2.2.3 Defekte im Kristallgitter

Neben den Sekundärphasen sind Kristallgitterdefekte ein kritischer Parameter bei der Herstellung von Kesteritsolarzellen. Eine quantitative Analyse der Defektentstehung in $Cu_2ZnSnSe_4$ liefern CHEN ET AL. [13]. Unter Anwendung der Dichtefunktionaltheorie kann die Bildungsenthalpie eines Defektes α in einem kristallinen Material wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta H(\alpha) = E(\alpha) - E(host) + \sum_i n_i(E_i + \mu_i) \quad (2.9)$$

Hierbei sind $E(host)$ und $E(\alpha)$ die Gesamtenergien einer Superzelle⁵ der Kristallstruktur ohne und mit Defekt α . E_i ist die jeweilige totale Energie des defektbildenden Elementes i in der reinen defektfreien Phase. n_i beschreibt die Anzahl der aus der Superzelle entfernten Atome zum externen Reservoir des Elementes i mit dem jeweiligen chemischen Potential μ_i ⁶. Diese Beschreibung bildet die Defektentstehung im $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in Abhängigkeit von den Umgebungsparametern während des Kristallwachstums in Form des chemischen Potentials ab. Zusätzlich beeinflusst die Fermienergie die Bildung ionisierter Defekte maßgeblich, was durch folgenden erweiterten Formalismus beschrieben werden kann:

$$\Delta H(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(host) + \sum_i n_i(E_i + \mu_i) + q[(\varepsilon_{VBM}(host) + E_F)] \quad (2.10)$$

In dieser Gleichung sind nun der Ladungszustand q des Defektes sowie die Fermienergie E_F relativ zum Valenzbandmaximum (VBM) des Kristallgitters $\varepsilon_{VBM}(host)$ berücksichtigt.⁷.

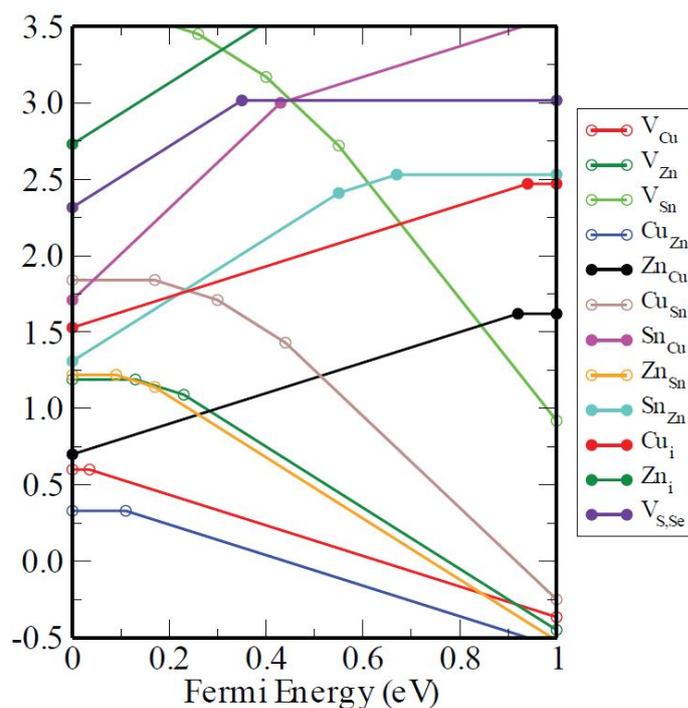


Abbildung 2.4: Defektformationsenergie in Abhängigkeit von der Fermienergie am Punkt P aus der Abbildung 2.4; offene Punkte sind akzeptorartige Defektzustände, geschlossene sind donatorartige Defektzustände [13]

Vor dem Hintergrund der häufigen Entstehung von Sekundärphasen bei der Entstehung

⁵ hier bestehend aus 128 Atomen [13]

⁶ z.B. für $\alpha = \text{Cu}_{\text{Zn}}$: $n_{\text{Cu}} = -1$ und $n_{\text{Zn}} = 1$; $\mu_i = 0$ bedeutet, dass sich das Element i soweit angereichert hat, dass die reine Phase entstehen kann

⁷ Details zu den Berechnungen finden sich in den Veröffentlichungen [13] und [14]

von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten ist die Wahrscheinlichkeit von Fermi-niveauabweichungen und Gitterfehler zu erwarten. Änderungen im Fermi-niveau haben ausgehend von den Daten der Abbildung 2.4 wiederum Einfluss auf die Formationsenergie der Defekte. Daraus ergibt sich mit Abbildung 2.3 die beschriebene hohe Wahrscheinlichkeit der Cu_{Zn} Antisitedefekte, welche eine niedrigere Bildungsenergie aufweisen als die für die nötige p-Dotierung notwendigen Kupfervakanz V_{Cu} (vgl. Abbildung 2.4). Die restlichen dargestellten Defekttypen spielen meist eine untergeordnete Rolle und dienen hier nur zur Übersicht.

2.3 Legierung und Phasenseparation während des Schichtwachstums

Während der Herstellung von CZTSe-Schichten kann es aus den erläuterten Gründen zur Phasenseparation und Defektbildung kommen. In dieser Arbeit wird die Herstellung einer $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Legierung mittels Röntgendiffraktometrie untersucht, wobei mithilfe der potentiellen tetragonalen Aufspaltung der Gitterkonstanten der Kesteritkristalle das Silber-zu-Kupfer-Verhältnis bestimmt wird. Dies wird im Abschnitt 2.3.1 kurz umrissen. Des Weiteren werden im Abschnitt 2.3.2 die theoretischen Grundlagen des Prozesses der Phasenseparation vorgestellt, welche im Rahmen der Silber- als auch NaF-Experimente in dieser Arbeit beobachtet wird.

2.3.1 Tetragonale Aufspaltung

Die Bildung einer $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Legierung hat einen signifikanten Einfluss auf die Gitterparameter der Kesteritstruktur. Die Gitterkonstanten des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ betragen $a = b = 5,697 \text{ \AA}$ und $c = 11,632 \text{ \AA}$. Das Verhältnis der Gitterkonstanten c zu a beträgt demnach $\frac{c}{a} = 1,99$ [89]. Dies hat zur Folge, dass die zugehörigen Beugungsebenen, welche durch den 220- und den 204-Röntgenreflex beschrieben werden, nahezu den gleichen Wert für den Beugungswinkel im Falle der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase aufweisen. Die Gitterparameter des $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ betragen $a = b = 6,032 \text{ \AA}$ und $c = 11,302 \text{ \AA}$, sodass $\frac{c}{a} = 1,872$ gilt [35]. Ändert sich eben dieses Verhältnis der tetragonalen Aufspaltung, wie beispielsweise bei der $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Kesteritphase zu kleineren Werten, nimmt die Differenz der Beugungswinkel zwischen dem 220- und dem 204-Röntgenreflex zu. Dies bietet unter anderem eine Möglichkeit zur Beobachtung der Stöchiometrie und liefert indirekt Informationen zum Phasenverhalten der $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Legierungen, welche mithilfe der in-situ Röntgenbeugung beschrieben werden (wird in Abschnitt 3.2.2 eingeführt), ohne die Absolutwerte der Positionen der Röntgenbeugungsreflexe zu verwenden.

2.3.2 Phasenseparation

Phasenseparation während des Schichtwachstums kann an der Probenoberfläche sowie im Bulkmaterial stattfinden. Aufgrund der im Allgemeinen niedrigeren Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion im Vergleich zur Bulkdifusion und einer relativ niedrigen Prozesstemperatur (500°C) verglichen zum Schmelzpunkt von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (805°C [70]), findet die Phasenseparation vor allem an der wachsenden Oberfläche der Schicht statt. Dies hat zur Folge, dass die Struktur keine weitere signifikante Veränderung erfährt, sobald die Oberfläche weiter fortgeschritten ist, und die Schicht somit ein Abbild der Mikrostruktur entlang der fortschreitenden Oberfläche ist. [4]

Die Phasenbildung in heterogenen Materialsystemen lässt sich durch den Gibbs-Formalismus beschreiben. Die Gibbs'sche Gesamtenergie G einer spezifischen Phase i setzt sich aus drei Hauptbeiträgen G_i^0 , G_i^{id} und G_i^{ex} zusammen. Die Gibbs'sche Energie ohne Mischung G_i^0 repräsentiert die Energie der reinen Phase, ohne dass eine Mischung mit anderen Komponenten vorliegt. Der Term G_i^{id} berücksichtigt die Mischungsentropie $\Delta S_{Misch}(x)$, die angibt, wie gut die beteiligten Komponenten miteinander mischbar sind. Der Beitrag G_i^{ex} berücksichtigt die Energieveränderung aufgrund der Bildungsenthalpie $\Delta H_{Misch}(x)$. Dieser gibt an, wie viel Energie bei der Bildung der Mischung freigesetzt oder absorbiert wird. Es resultiert demnach folgender Zusammenhang, wobei x für die etwaigen Ordnungsparameter wie die Temperatur, den Druck und die Konzentration stehen kann:

$$G_i(x) = G_i^0(x) - T\Delta S_{Misch}(x) + \Delta H_{Misch}(x). \quad (2.11)$$

Die Richtung der Phasenbildung wird durch die Minimierung der Gibbs'schen Gesamtenergie G bestimmt. Die Phase mit der niedrigsten Gesamtenergie ist energetisch stabil und wird bevorzugt. Im Falle der Phasenseparation tendieren die Konzentrationen dazu, lokal zu variieren, um die Gesamtenergie zu minimieren. Für die Mischkristallbildung hingegen streben die Konzentrationen danach, homogen zu sein, um die Gibbs'sche Gesamtenergie zu minimieren. [33, 45, 110]

Die dynamische Entwicklung der Phasenseparation eines Materialsystems kann wiederum durch die Cahn-Hilliard-Gleichung beschrieben werden [46]. Diese leitet sich aus dem Landau-Funktional eines skalaren Ordnungsparameterfeldes $\varphi(\mathbf{r}, t)$ ab, wobei \mathbf{r} der Raumvektor ist und t die Zeitkomponente.

$$F[\varphi] = \int d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} |\nabla \varphi|^2 + V(\varphi) \right]. \quad (2.12)$$

Hierbei steht $|\nabla \varphi|^2$ als Gradiententerm, der die räumlichen Variationen der Konzentration φ enthält. Dieser berücksichtigt die Phasenseparation und die Bildung von Phasengrenzflächen. Das Modellpotential $V(\varphi)$ für die Phasenseparation hat die Struktur eines Doppelpotentials, ist jedoch abhängig von der untersuchten Problemstellung. Ein

Beispiel ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die beiden Minima ($V(\pm 1) = 0$) stellen zwei

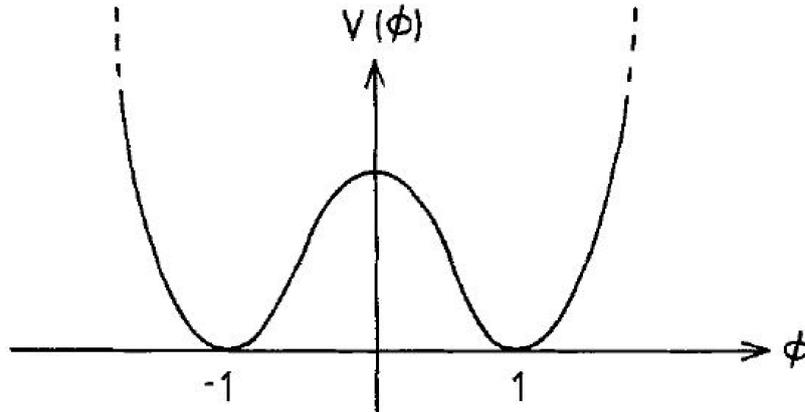


Abbildung 2.5: Doppelpotential [10]

Grenzzustände dar. Am Beispiel der Phasenseparation von zwei Phasen, würde -1 und $+1$ für jeweils eine getrennte Phase stehen. Der quadrierte Gradiententerm beschreibt die zu erbringende Energie der Phasenseparation, unter Berücksichtigung einer Grenzfläche zwischen den Phasen. Der definierte Ordnungsparameter bleibt im Falle der zu beschreibenden Phasenseparation erhalten. Des Weiteren muss ein begrenzter Wechselwirkungsbereich zum Austausch von Atomen oder Teilchen zwischen den Phasen berücksichtigt werden, was durch einen diffusiven Transportmechanismus des Ordnungsparameters begründet ist und wie folgt beschrieben werden kann:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla^2 \frac{\partial F}{\partial \varphi} \quad (2.13)$$

$$= -\nabla^2 [\nabla^2 \varphi - V'(\varphi)]. \quad (2.14)$$

Diese Gleichung kann in die Kontinuitätsgleichung übersetzt werden:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}. \quad (2.15)$$

wobei der Strom durch $\mathbf{j} = \lambda \nabla (\partial F / \partial \varphi)$ beschrieben wird. Es resultiert die Cahn-Hilliard-Gleichung [46]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\nabla^2 \left(\frac{\partial F}{\partial \varphi} - \nabla^2 \varphi \right). \quad (2.16)$$

Der Transportkoeffizient λ wird in der zeitlichen Entwicklung von φ berücksichtigt und kommt nicht mehr als separater Koeffizient vor. Die Cahn-Hilliard Gleichung oder auch zeitabhängige Landau-Ginzburg Gleichung [10] bietet eine Möglichkeit zur Beschrei-

bung der Dynamik der Phasenseparation, was die Grundlage des Abschnitts 5.4 bildet.

2.4 Diffusion

In dieser Arbeit wird insbesondere das Diffusionsverhalten von Natrium in das $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ untersucht, wobei eine NaF-Saatschicht als Quelle für das elementare Natrium dient. Die Diffusion in Festkörpern folgt auf makroskopischer Ebene den Gesetzen der statistischen Thermodynamik und bezieht sich hier auf den Transport von Atomen oder Ionen. Dieser Transport ist ein irreversibler Prozess, der mit einer Zunahme der Entropie des Systems einhergeht. Der Vorgang der Diffusion bezogen auf ein einzelnes Teilchen, sowohl in Bezug auf den Zeitpunkt als auch die Richtung, ist im Allgemeinen zufällig. Erst eine Vielzahl von Teilchen ergeben einen makroskopischen Teilchenfluss.

2.4.1 Makroskopische Beschreibung

Die grundlegende Beschreibung der Diffusion (hier nach [119]) basiert auf dem ersten Fickschen Gesetz, welches den Diffusionsstrom der Spezies je Fläche proportional zum Konzentrationsgradienten beschreibt:

$$\mathbf{J} = -D\nabla c. \quad (2.17)$$

Hierbei ist c die von der Zeit und vom Ort abhängige Konzentration der zu diffundierenden Spezies. D ist die Diffusionskonstante, welche den Proportionalitätsfaktor beschreibt. Die Diffusion als statistischer Prozess ist abhängig von der thermischen Energie des Systems Q , sodass die Diffusionskonstante einer Arrheniusgleichung genügt:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right). \quad (2.18)$$

D_0 ist der Vorfaktor und stellt die Diffusionskonstante bei 0 K dar. k ist die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Die Untersuchung von Diffusionsvorgängen in Halbleitern erfolgt meist mittels orts- und zeitaufgelöster Elementkonzentrationsmessungen einzelner oder mehrerer Spezies der zu untersuchenden Probe. Im Folgenden werden zwei relevante Grenzfälle betrachtet, bei der zwei Materialien als Schichtsystem unter Existenz einer Grenzfläche angeordnet sind. Eine Spezies soll dabei von dem einen Material in das Andere eindiffundieren, wobei letzteres eine unendliche Ausdehnung aufweist.⁸ Die sogenannte *Thick Film Solution* in 2.19 beschreibt dabei zu diffundierende Spezies mit einer nicht vernachlässigbaren Ausdehnung:

$$c(x, t) = c_0 + C_{v0} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{x - x_c}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (2.19)$$

⁸ Der Einfachheit halber werden die 1-D Lösungen vorgestellt

Das resultierende Tiefenprofil folgt einer Fehlerfunktion.⁹ Die Konzentration wird mittels c beschrieben (c_0 ist der Gleichgewichtswert an der Grenzfläche und c_{V0} ein Skalierungsfaktor) und der Abstand in Diffusionsrichtung mit x , wobei x_c die Position der Grenze zwischen den beiden Schichten definiert. Die mittlere Diffusionslänge ist durch $L = \sqrt{Dt}$ definiert, wobei t die Zeit des Diffusionsvorgangs ist. Eine weitere Lösung, wo-

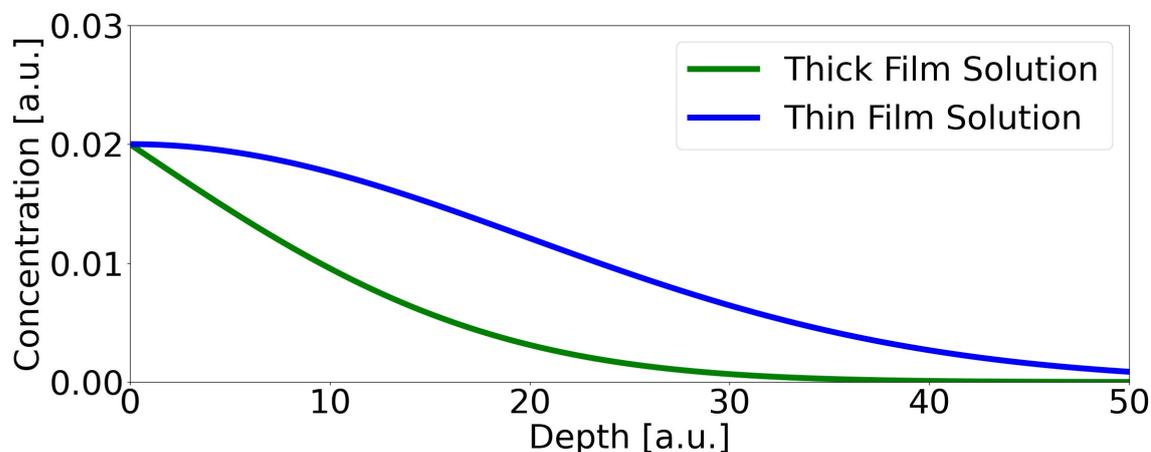


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung von Diffusionsprofilen anhand der *Thin Film Solution* und *Thick Film Solution*; dargestellt ist ausschließlich der Bereich des Substrates in welches die Diffusion (von links nach rechts) erfolgt, d.h. die Position 0 entspricht $x = x_c$ und entspricht der Grenzfläche

bei nun die zu diffundierende Spezies eine vernachlässigbar dünne Schicht auf dem anderen Material darstellt, ergibt das Diffusionsprofil eine Normalfunktion, welche durch die *Thin Film Solution* beschrieben wird:

$$c(x, t) = \frac{c_{V0}}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp \frac{-x^2}{4Dt}. \quad (2.20)$$

Hierbei ist c_{V0} die Menge der diffundierenden Spezies, welche auf die Probe oder das Substrat aufgebracht worden ist, x beschreibt den Abstand von der Oberfläche, t die Diffusionszeit und D den Diffusionskoeffizienten. [119]

2.4.2 Mikroskopische Beschreibung

Auf mikroskopischer Ebene betrachtet ist die Diffusion ein Transportphänomen, bei dem Teilchen aufgrund von ungerichteter thermischer Bewegung (Brownsche Bewegung [11]) von einem Bereich mit höherer Konzentration zu einem Bereich mit niedrigerer Konzentration wandern. In Festkörpern bewegen sich die Teilchen innerhalb der vorgegebenen (Kristall-)Struktur entlang der möglichen Diffusionspfade, welche im Folgenden am Beispiel von Natrium in der Kesteritstruktur umrissen werden.

Auf Grundlage von APT-Messungen von SCHWARZ ET AL. [106] konnte gezeigt werden, dass Natrium, welches aus dem Glassubstrat (SLG) in die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht

⁹ in diesem Fall ist es die komplementäre Fehlerfunktion, da die Diffusionsrichtung in positive x -Richtung definiert ist

diffundiert, sich dort vor allem in den Korngrenzen der multikristallinen Schicht anreichert. Im Gegensatz dazu befindet sich kaum Natrium in den Körnern selbst. Dies lässt auf einen bevorzugten Diffusionspfad des Natriums entlang der Korngrenzen schließen, was beispielsweise auch den Passivierungseffekt von freien Bindungen innerhalb dieser erklärt (vgl. [64]). Die Betrachtung der Diffusion innerhalb des multikristallinen Materials basiert auf der Grundlage der Formationsenergie von eindimensionalen Defekten innerhalb des Kristallgitters und der zugehörigen Migrationsenergie durch die Positionswechsel innerhalb der Struktur. Gleichermaßen bestimmen zweidimensionale Defekte wie Korngrenzen ebenfalls das Diffusionsverhalten. Ab-initio Berechnungen von MAEDA ET AL. [67] und ZENG ET AL. [42] zeigen die energetisch günstigen Diffusionspfade des Natriums in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ auf Grundlage der Berechnung von Migrationsenergien¹⁰, welche in Tabelle 2.1 dargestellt sind. Werden zusätzlich die Bildungsenthalpien

Diffusionspfad	Migrationsenergie	Ausgangszustand [42]	Endzustand [42]
$Na_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$	0,38 eV [67]; 0,35 [42]	-0,71 eV	-0,78 eV
$Na_{Zn} \rightarrow V_{Cu}$	0,21 eV [67]; 0,34 [42]	0,53 eV	0,63 eV
$Na_{Sn} \rightarrow V_{Cu}$	0,41 eV [67]	-	-
$Na_i \rightarrow Na_i$	0,4 eV [42]	0,08 eV	-1,09 eV
$Na_i \rightarrow V_{Cu}$	0,0 eV [42]	-0,04 eV	-0,04 eV

Tabelle 2.1: Migrationsenergien nach MAEDA ET AL. [67] und ZENG ET AL. [42]

von Substitutionsdefekten im $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ berücksichtigt (MAEDA ET AL. in Tabelle 2.2 und für verschiedene chemische Potentiale in Abbildung 2.7 von ZANG ET AL.), dann lassen sich Implikationen für das Diffusionsverhalten formulieren. Aus Tabelle 2.1 wird

Defekt	Formationsenthalpie
Na_{Cu}	0,55 eV
Na_{Zn}	0,57 eV
Na_{Sn}	2,28 eV
Na_i (Tetraeder Position)	2,07 eV
Na_i (Oktaeder Position)	1,92 eV

Tabelle 2.2: Substitutionsenergien nach MAEDA ET AL.

deutlich, dass die energetisch günstigste Diffusion entlang $Na_i \rightarrow V_{Cu}$ verläuft. Das bedeutet, dass ein Na-Zwischengitteratom automatisch eine Kupfervakananz besetzt. Es entsteht damit ein $V_{Cu} - Na_{Cu}$ -Defektkomplex. Jedoch ist die Defektformationsenthalpie der Zwischengitteratome Na_i im Vergleich zu den Substitutionsdefekten Na_{Zn} und Na_{Cu} höher (vgl. Abb. 2.7 und Tabelle 2.2). Gleichwohl ist der Migrationspfad $Na_{Zn} \rightarrow V_{Cu}$ energetisch ungünstiger, da eine höhere Ausgangsenergie (vgl. Abbildung 2.1) erforderlich ist. Die Diffusion ist demnach auch von der Anwesenheit und der Anzahl der Defekte

¹⁰ entspricht der Aktivierungsenergie eines dezidierten Diffusionspfades in der Kristallstruktur, welche beispielsweise durch die Erzeugung von Substitutionsdefekten und Vakanzen berechnet werden

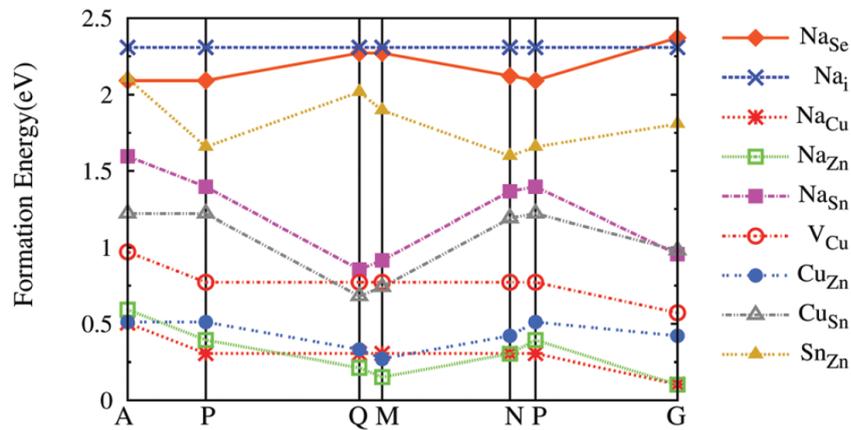


Abbildung 2.7: Defektformationsenergie innerhalb für verschiedene chemische Potentiale der Elemente Cu, Zn und Sn abgebildet als Punkte (A,P,Q,M,N,,G)

im $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ abhängig. In der photovoltaischen Anwendung von CZTSe-Schichten ist stets mit einer Stöchiometrie zu rechnen, die arm an Kupfer und reich an Zink ist. Die damit verbundene signifikante Anzahl von Kupfer-bedingten Defekten begünstigt den Diffusionspfad $\text{Na}_{\text{Cu}} \rightarrow \text{V}_{\text{Cu}}$. Dieser Pfad wird ebenfalls in der Erstprinzipienstudie von MAEDA ET AL. [67] als der wahrscheinlichste Pfad postuliert. Als Ergebnis des Einbaus von Natrium in das $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, erfolgt nachweislich die Passivierung von Defekten durch Natrium, wie von KIM ET AL. gezeigt. Neben der Akkumulation von Natrium in den Korngrenzen wird eine Anreicherung an der Grenzschicht zwischen dem Molybdänrückkontakt und der CZTSe-Schicht beobachtet [57]. Dies wird im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls bestätigt.

3

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen der vorliegenden Arbeit erläutert. Insbesondere der Aufbau des Beschichtungssystems, die in-situ Prozesskontrolle und die Probenanalytik werden vorgestellt.

3.1 Aufbau des Beschichtungssystems

Die Resultate dieser Arbeit basieren auf den Kesteritschichten, die zwischen 2017 und 2021 mittels thermischer Koverdampfung in einer Vakuumkammer¹ hergestellt wurden. Eine schematische Darstellung des Aufbaus befindet sich in Abbildung 3.1 und eine Fotografie der Vakuumkammer im Anhang A in der Abbildung A.3. Es sind thermische Verdampferquellen² am Boden der Kammer mittels Flanschen angebracht. Der Substrathalter, auf welchem die Proben positioniert sind, ist an einem beweglichen Flansch (siehe Linear Translator in Abbildung 3.1) an der Oberseite der Kammer installiert und mit einem Graphitheizelement zur Temperaturregulierung des Substrates ausgerüstet. Die gesamte Verdampferkammer sowie die CREATEC Quellen sind wassergekühlt. Neben den Verdampferquellen sind ein Quarzoszillator der Firma INFICON sowie ein Laserlichtstreuungssystem bestehend aus zwei Lasern mit den Wellenlängen 650 nm und 1550 nm und den entsprechenden Detektoren verbaut (siehe Abbildungen 3.1 und 3.2). Die Besonderheit der Anlage besteht in den Aussparungen an den Seitenwänden des Gehäuses (vgl. Abbildung 3.2), welche mittels Polyimidfolie³ abgedichtet werden und als Öffnung für die in-situ Röntgenbeugungsanlage (siehe Abschnitt 3.2.2) dienen.

3.2 In-situ Kontrolle des Beschichtungsprozesses

Um den typischen CZTSe-Beschichtungsprozess durchzuführen, müssen sowohl die Substrattemperatur als auch die Materialflüsse einem spezifischen zeitlichen Verlauf genügen. Im Detail wird der Prozess in Abschnitt 4.1 erklärt. Generell muss der Beschichtungsprozess insofern gesteuert werden, als dass die Stöchiometrie von einer kupferreichen Phase in eine kupferarme Phase übergeht. Das Beschichtungssystem besitzt dafür vier Methoden zur in-situ Prozesskontrolle:

1. Temperaturregelung der Verdampferquellen (Abschnitt 3.2.1)
2. In-situ Röntgenbeugung (Abschnitt 3.2.2)
3. Laserlichtstreuung (Abschnitt 3.2.3)
4. Temperaturregelung des Substrateizers (Abschnitt 3.2.4)

¹ Betriebsbasisdruck: $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, Prozessdruck: $2 \cdot 10^{-5}$ mbar

² Radak[®] der Firma LUXEL und Dual Filament Cell der Firma CREATEC

³ Kaptonfolie der Firma DuPont

3.2.1 Temperaturregelung der Verdampferquellen

In der Verdampferkammer sind Effusionszellen installiert, wobei jede dieser Quellen mit Filamenten ausgestattet ist, die um den Keramiktiegel angebracht sind und diese aufheizen. Die Keramiktiegel enthalten Liner, welche die zu verdampfenden Materialien enthalten. Die Temperaturregelung der Quellen erfolgt mithilfe von Eurothermreglern, die Gleichspannungsnetzteile (PID Regelung) steuern. Die eingebrachte Leistung in die Filamente steuert dabei die Temperatur der Keramiktiegel. Diese Regelung ist entscheidend, um eine stabile Temperaturkontrolle aufrechtzuerhalten und somit die genaue Flussraten der Materialien aus den Linern zu ermöglichen. Zur Erfassung der Temperaturen sind Thermoelemente direkt in der Nähe der Keramiktiegel positioniert. Dieser präzise Regelungs- und Messprozess in der Verdampferkammer bildet die Grundlage für die Qualität und Reproduzierbarkeit der Kesteritschichten, die im Rahmen dieser Dissertation eingehend untersucht werden.

3.2.2 In-situ Röntgendiffraktometrie

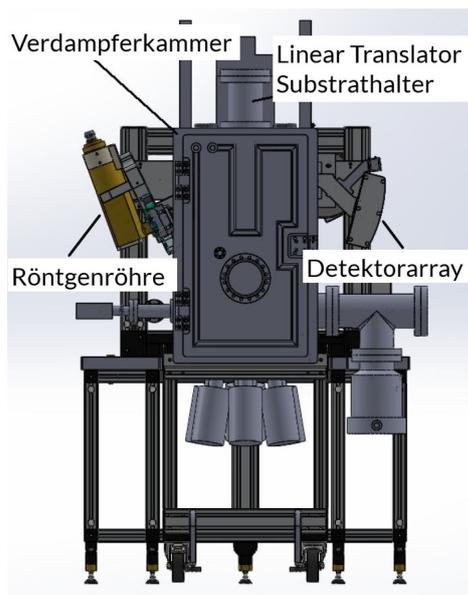


Abbildung 3.1: Schema des Kammer- und XRD-Aufbaus aus dem Handbuch der Firma EFG Berlin

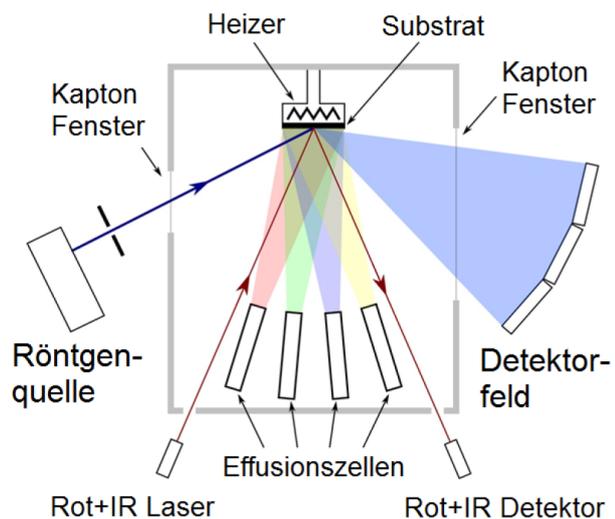


Abbildung 3.2: Schema der in-situ Röntgenbeugungsanordnung aus [43]

Zur Strukturanalyse der Probe während des Herstellungsprozesses wird ein Röntgendiffraktometriesystem verwendet, welches in der Bragg-Brentano-Geometrie angeordnet ist. Sowohl die Röntgenquelle⁴ als auch das Detektorarray sind beweglich. Die Probe bleibt hingegen starr positioniert. Der Einfallswinkel zwischen einfallender Röntgenstrahlung und Probenebene ist zwischen 0 und 29° variabel einstellbar. Der Röntgen-

⁴ 2,2 kW Kupferanode, 55 kV, 40 mA; Wellenlänge $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$; Berylliumfenster; 0,05 mm Nickelfolie zur Reduktion der Cu- K_β -Strahlung

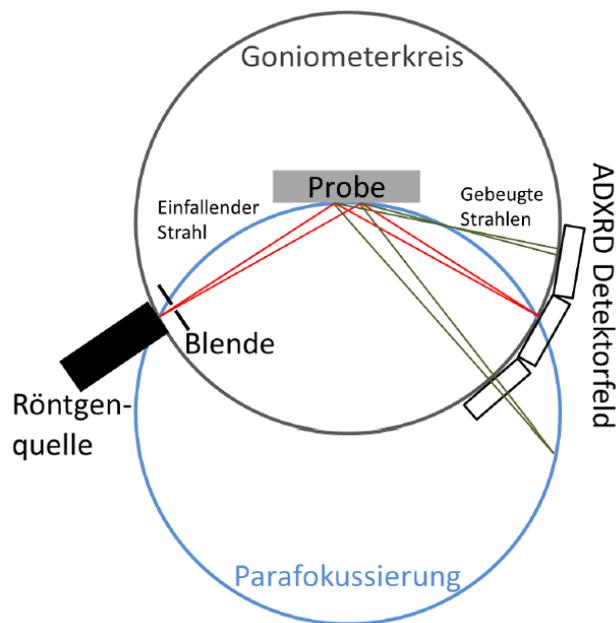


Abbildung 3.3: Fokussierung der Röntgenstrahlung in der Bragg-Brentano-Geometrie aus[43]

strahlungsausstritt ist mittels vier Edelstahlblenden⁵ sowohl in rechteckiger Form als auch Position frei einstellbar und dient zur Fokussierung der Röntgenstrahlung auf die Probe. Der einachsige bewegliche Substrathalter kalibriert die Höhe der Proben-Nullposition in der Mitte der Goniometeranordnung vor jedem Prozess. Das Detektorfeld deckt einen Gesamtwinkelbereich von $28,0477^\circ$ ab, wobei zwischen den Detektormodulen ein Totbereich von $0,3128^\circ$ besteht. Wie in der Abbildung 3.3 dargestellt ist, gibt es nur einen Punkt auf dem Detektorarray, welcher sich auf dem Fokuskreis der Röntgenquelle befindet, was die Besonderheit der Bragg-Brentano-Geometrie ist. Dies resultiert in einer winkelabhängigen Halbwertsbreite der detektierten Röntgenreflexe. Diese wurde bereits in der Dissertation von Herrn Hartnauer [43] auf maximal $0,03^\circ$ bestimmt. Diese Abweichung in der Halbwertsbreite sind nur für die in-situ Messungen relevant, während für die durchgeführten θ - θ -Scans, bei denen sich die Röntgenquelle und das Detektorarray über den gesamten Winkelbereich gekoppelt bewegen, ausschließlich die im Fokus befindliche Mitte des Detektors zur Datenaufnahme dient. Die Datenauswertung der Röntgenscans erfolgt mit der Software PDXL2 der Firma RIGAKU, die eine teilautomatisierte Auswertung von Röntgendiffraktogrammzeitreihen ermöglicht. Die Anpassungsparameter⁶ werden fixiert und auf alle Diffraktogramme des jeweiligen Prozesses angewendet, um eine Vergleichbarkeit der Auswertung der Röntgenreflexe zu gewährleisten.

In Abbildung 3.4 (siehe auch Abschnitt 4.1) ist beispielhaft ein θ - θ -Scan einer präpa-

⁵ einachsige, mittels Schrittmotoren

⁶ Anpassung via Split-Pseudo-Voigt-Profil mit Asymmetriefaktor 1,3, bestimmt am Molybdän-111-Reflex

rierten CZTSe-Schicht dargestellt, welcher mittels der beschriebene Röntgendiffraktometrie aufgenommen wurde. Im Vergleich dazu ist in Abbildung 3.5 der zeitliche Verlauf der 112- und 220/204-Reflexpositionen während eines $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Präparationsprozesses⁷ dargestellt, wobei die Scannummern den fortschreitenden Zeitpunkten des Prozesses entspricht. Es ist deutlich eine systematische Abweichung der 2θ -Werte von

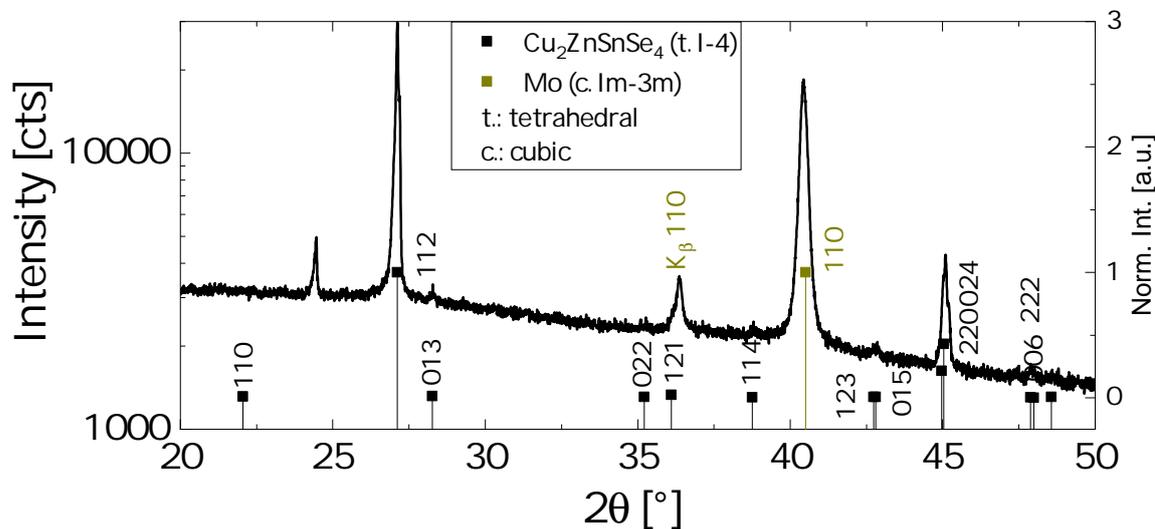


Abbildung 3.4: θ - θ Scan des Standardprozesses bei Raumtemperatur und die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Literaturwerte einer Pulverdiffraktometrie messung [89] welche auf die Intensität des 112 Reflexes normiert sind; Probe: CZTSe-190919

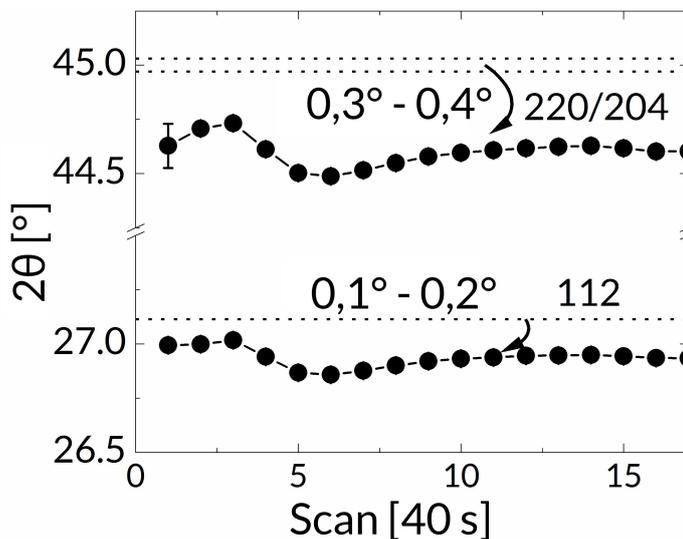


Abbildung 3.5: zeitlicher Verlauf der 111- und 220/204-Röntgenreflex der CZTSe-Schicht in Einheiten der einzelnen in-situ Scans; Zu erkennen sind die Abweichungen der 111- und 220/204- 2θ -Positionen von den Literaturwerten bei Raumtemperatur (gestrichelt Linien) aufgrund des thermischen Eintrags während des Prozesses Aufbaus.

den zu erwartenden Literaturwerten [89] zu erkennen. Die thermische Ausdehnung der

⁷ beschrieben in Abschnitt 4.1

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - oder Molybdänschicht würde bei einer Temperatur von 500°C zu einer Abweichung des 2θ -Winkels von circa $0,015^\circ$ im Vergleich zum 2θ -Wert bei Raumtemperatur führen. Das Goniometer besitzt eine Schrittweite von $0,1$ mm, was sich in eine Standardabweichung von $\pm 0,02^\circ$ übersetzt. Die beobachteten Abweichungen der Absolutwerte liegen für den $220/204$ -Reflex bei circa $0,44^\circ$ und für den 112 -Reflex bei circa $0,16^\circ$, was nicht durch die eben beschriebenen systematischen Abweichungen zu erklären ist. Diese sind demnach nur durch thermische Verformungen des Systems erklärbar. Des Weiteren verändern sich die gemessenen 2θ -Werte während der Herstellung der Schicht zwischen dem dritten und sechsten Scan. Zu diesem Zeitpunkt findet eine Substrattemperaturerhöhung von 450°C auf 500°C statt (vgl. Abschnitt 4.1). Der thermische Eintrag auf das Probenhaltersystem, verbunden mit thermisch induzierten mechanischen Spannungen im Material, ist somit die plausibelste Erklärung für die Abweichungen der 2θ -Positionen. Dieses Verhalten ist reproduzierbar und korreliert stets mit Substrattemperaturänderungen. Im Kapitel 4.3 wird dies genauer herausgearbeitet.

3.2.3 Laserlichtstreuung und Heizertemperaturmessung

Die Laserlichtstreuung und die Messung der Heizertemperatur sind zusätzliche in-situ Analyseverfahren des Beschichtungsprozesses. Die Laserlichtstreuungsmethode mit den Wellenlängen 1550 nm (infrarot) und 650 nm (rot) ist als eine in-situ Dünnschichtanalytik etabliert und in der Veröffentlichung von SAKURAI ET AL. [100] am Beispiel der CIGS-Schichtherstellung erklärt. Gleichermäßen ist diese für die Prozessanalytik der CZTSe-Schichten anwendbar. Während das niederenergetische infrarote Laserlicht kaum in der Kesteritschicht absorbiert wird⁸, wird das höherenergetische rote Licht in der Schicht absorbiert bzw. an der Oberfläche reflektiert. Aus diesem Grund dient das infrarote Signal der Schichtdickenbestimmung und das rote Signal bietet Informationen über die Oberfläche, da ausschließlich an der Schichtoberfläche gestreutes Licht zur Detektion verfügbar ist. Während sich für das Infrarotsignal charakteristische Interferenzwellen während des Schichtwachstums ergeben (siehe Abbildung 3.6), mit denen die Schichtdicke während des Prozesses bestimmt wird, zeigt das rote Laserlichtsignal ein Maß der Oberflächenrauigkeit an. Je rauer die Oberfläche ist, desto mehr rotes Licht wird diffus gestreut, was eine höhere Streulichtintensität zur Folge hat. Die Berechnung der Schichtdickenänderung für das infrarote Laserlicht wird in [43] durchgeführt und beträgt 274 nm je vollständiger Interferenzphase für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

In Abbildung 3.6 sind exemplarisch die Daten der in-situ Laserlichtstreuung sowie der Temperaturverlauf des Substratheizers für einen Standardprozess zur Herstellung einer $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht dargestellt. Der Prozess beginnt zum Zeitpunkt 0 min und endet circa nach $12,5$ min. Nach ungefähr 2 min wird die Substrattemperatur von 450°C

⁸ $E_{\text{infrarot}} = 0,8 \text{ eV} < E_{\text{gap}}(\text{CZTSe}) \approx 0,95\text{-}1,05 \text{ eV}$ [95]

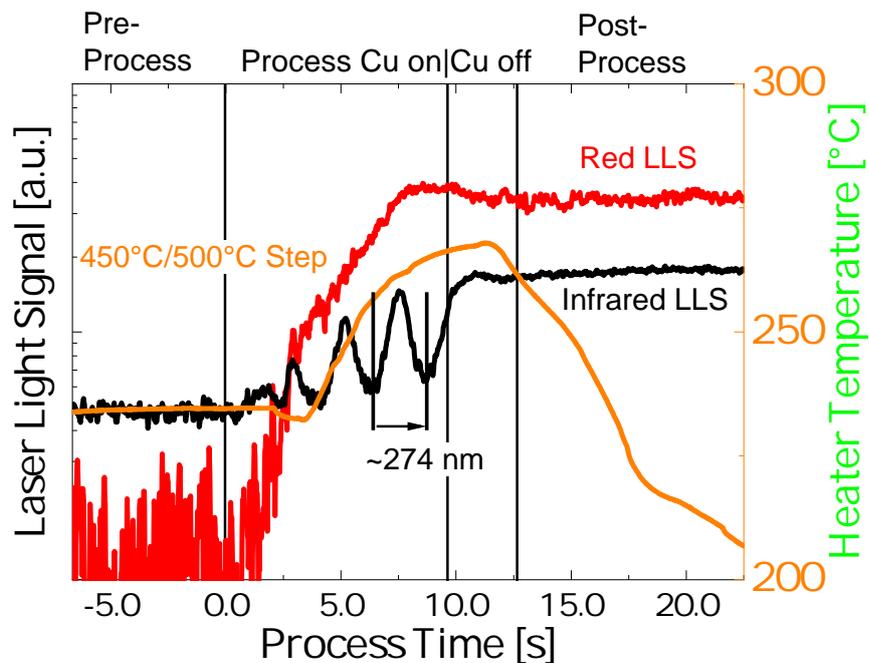


Abbildung 3.6: Exemplarische Darstellung der Daten der Laserlichtstreuung und des Heizertemperaturverlaufes während des Herstellungsprozesses einer $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht

auf 500°C erhöht und nach 9,75 min wird der Kupferfluss gestoppt. Eine detaillierte Beschreibung dieses Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozesses befindet sich in Abschnitt 4.1. In den Daten der Infrarotlaserlichtstreuung ist das Wachstum der Schicht zu beobachten. Hier wächst die Schicht um etwa 100 nm pro Minute. Sobald die Kupferzufuhr gestoppt wird, stagniert kurz darauf ebenfalls das Schichtwachstum, was in einem zeitlich konstanten Laserlichtsignal resultiert. Das rote Laserlichtsignal ist vor Beginn des Prozesses am geringsten, da hier das Molybdänsubstrat gemessen wird, welches eine extrem geringe Oberflächenrauigkeit aufweist. Sobald das Kristallwachstum der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht beginnt, nimmt ebenfalls die Oberflächenrauigkeit zu und das Signal wird größer. Der Wert erreicht kurz vor Stoppen des Kupferflusses ein Maximum, was meist mit der Existenz der Kupferselenidphase zusammenhängt, welche aufgrund des Wachstums kleinerer Kristallite eine erhöhte Oberflächenrauigkeit bedingt. Nach Beendigung des Prozesses stagniert auch das rote Laserlichtsignal.

3.2.4 Temperaturregelung des Substrateizers

Der Temperaturverlauf des Substrateizers, welcher aufgrund eines thermisch isolierten Kontakts nur die nominelle Temperatur widerspiegelt, gibt Informationen über die Emissivität der Probe. Je höher die thermische Abstrahlung der Probe ist, desto höher muss die Heizertemperatur sein, um das Substrat auf konstanter Temperatur zu halten. Nach dem Temperaturschritt von 450°C auf 500°C nimmt die Heizertemperatur suk-

zessive zu und erreicht in der zweiten Stufe des Prozesses (Cu off) ein Maximum. In diesem Bereich findet der Übergang der Schichtstöchiometrie von kupferreich zu kupferarm statt (vgl. [43, 44]). Die Reduktion der Temperatur kann aufgrund der reduzierten Emissivität der Probe erklärt werden, wodurch weniger thermische Energie abgestrahlt wird. Das Signal erscheint zeitlich verschoben, da das System thermisch träge ist und die Messung der Substrattemperatur mittels eines Thermoelements erfolgt, welches mithilfe einer Keramik elektrisch und auch thermisch vom Graphitheizelement entkoppelt ist. Die Kombination aus Laserlichtstreuung und Heizertemperaturverlauf (siehe Abbildung 3.6) wird somit auch indirekt zur Kontrolle der Schichtstöchiometrie verwendet. Dabei stellen die Daten von HARTNAUER ET AL. [44] die Grundlage zur belastbaren Prozesskontrolle mittels der beschriebenen in-situ Analytik dar. Im nächsten Abschnitt wird die Charakterisierungsmethodik der hergestellten Kesteritschichten vorgestellt.

3.3 Mikrostrukturanalyse des Schichtquerschnitts

Die Charakterisierung der CZTSe-Schichten auf mikroskopischer Skala ist ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit und wurde mittels elektronenmikroskopischer Untersuchungen durchgeführt. Insbesondere die Querschnittsanalyse ist ein Hauptbestandteil dieser Arbeit, da dieser den zeitlichen Verlauf der Prozesse widerspiegelt. Dies wird im besonderen im zweiten Teil dieser Arbeit relevant, welcher die graduelle Inkorporation von Natriumfluorid in das CZTSe untersucht (siehe Abschnitt 5).

Als Standardcharakterisierungsmethode der Schichten dienen zwei Elektronenmikroskope. Das ist zum einen ein ZEISS Supra 40VP, für die Bestimmung der integralen Elementzusammensetzungen und die grobe mikrostrukturelle Analyse mittels Sekundärelektronendetektoren und ein ZEISS Gemini 500⁹ für spezielle Messungen, unter anderem an Schichtquerschnitten, welche entweder durch das FIB-System (Abschnitt 3.3.1) oder mittels eines Keilschliffs (Abschnitt 3.4) hergestellt wurden. Das zweite System beinhaltet zusätzlich ein FIB-System und einen EDX Detektor von OXFORD INSTRUMENTS mit einer Software, welche im Speziellen für niedrigere Beschleunigungsspannungen optimiert ist, was eine bessere räumliche Auflösung der EDX-Messungen ermöglicht. In beiden Systemen stehen EDX-Detektoren zur Verfügung, welche zur Bestimmung der Schichtstöchiometrie verwendet werden. Eine Übersicht des Schichtquerschnitts kann mittels elektronenmikroskopischer Messungen an einer Bruchkante erzeugt werden, welche durch mechanisches Brechen des Substrates erfolgt (vgl. Abbildung 3.7). Der Nachteil hierbei ist, dass die Körner vornehmlich an den Korngrenzen abbrechen und keine echten Querschnitte der Körner erkennbar sind. Des Weiteren ist diese Methode sehr invasiv unter eventueller Kontamination der Schicht. Eine Metho-

⁹ durchgeführt am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften durch F. Syrowatka

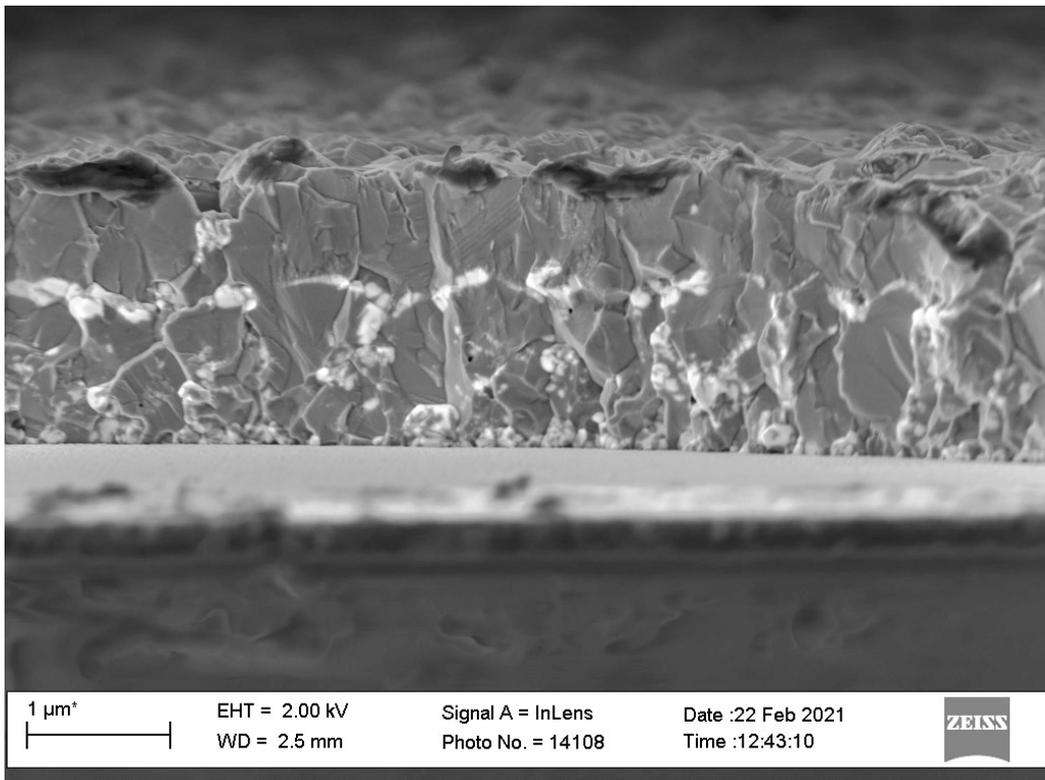


Abbildung 3.7: REM Bild einer Bruchkante einer CZTSe-Schicht auf einem SLG-Substrat mit Molybdänschicht; Probe: $CZTSe(NaF)-210127$

de, die dies vermeidet, ist die Präparation eines FIB Schnittes und wird im nächsten Abschnitt erklärt.

3.3.1 FIB-Bearbeitung

Mittels eines FIB wird ein Schnitt durch die $Cu_2ZnSnSe_4$ -Schicht durchgeführt. Dies geschieht mittels Galliumionen, welche mit einer Beschleunigungsspannung von 30 kV auf die Probe treffen und das Material abtragen. Da die $Cu_2ZnSnSe_4$ -Schicht eine raue Oberfläche aufweist, wird vor dem Schnitt eine circa 0,5 µm dicke Schicht Platin abgeschieden, was zu einem besseren Schichtabtrag führt, da die Leitfähigkeit an der Probenoberfläche erhöht wird. Gleichzeitig wird die CZTSe-Oberfläche dadurch konserviert und weniger beschädigt. Anschließend wird der Schnitt mittels niederenergetischer Galliumionen, welche mit 5 kV beschleunigt werden, poliert. Die Querschnittsrauigkeit der FIB-bearbeiteten Schichten ist ausreichend gering, um die Kristallitstruktur mittels EBSD oder anderer bildgebender Verfahren der Elektronenmikroskopie zu charakterisieren. Im Folgenden wird die Präparation der $Cu_2ZnSnSe_4$ -Schicht dafür beschrieben. Zunächst wird durch den FIB ein Schnitt unter circa 40° zur Oberfläche erzeugt (siehe Abschnitt 3.3.1). Dieser Materialabtrag dient dazu, den Querschnitt freizulegen, welcher auf der gegenüberliegenden Seite unter 20° zum Lot mittels des FIB erzeugt wird. In Abbildung 3.9 ist der entstandene Querschnitt schematisch dargestellt.

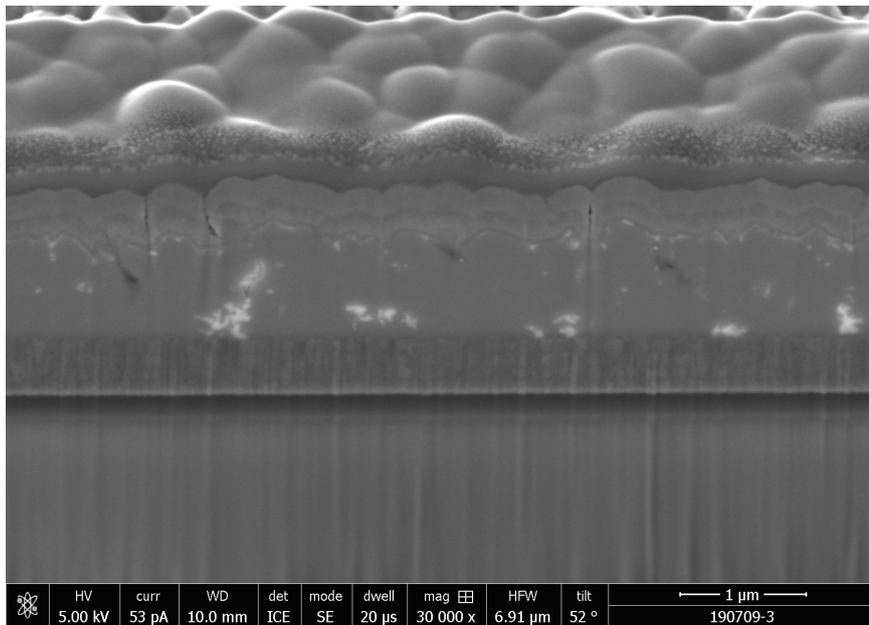


Abbildung 3.8: präparierter FIB-Querschnitt einer CZTSe-Solarzelle, die hellen Bereiche sind Sekundärphasen wie ZnSe oder Cu₂Se, die oberste Schicht besteht aus Platin und wurde für die Bearbeitung aufgebracht; Probe: CZTSe-190709

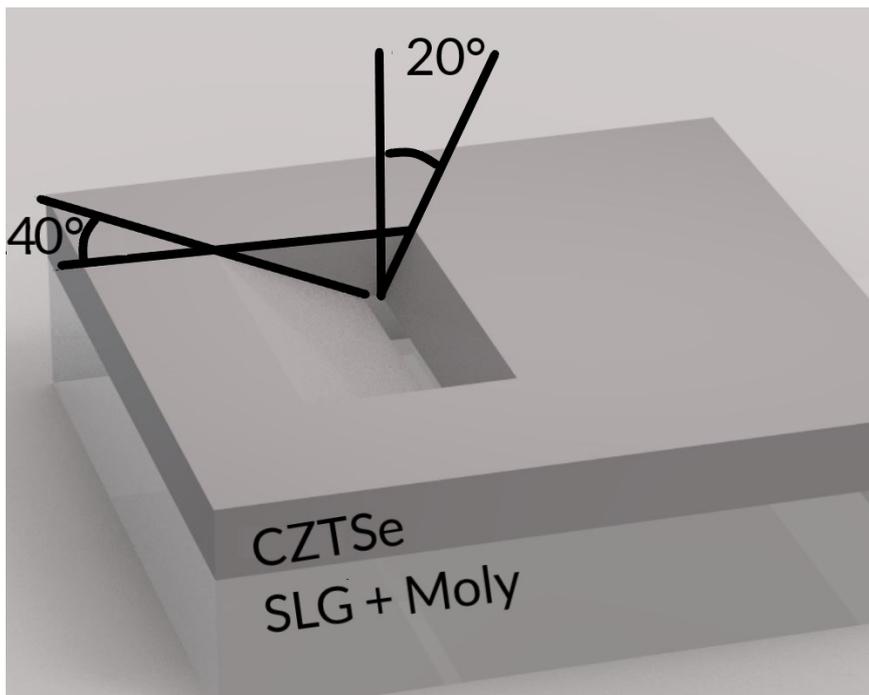


Abbildung 3.9: Schema des mittels FIB Bearbeitung freigelegten Schichtquerschnitts zur Anwendung einer EBSD-Messung

3.3.2 EBSD-Messungen

Die Probe wird für die EBSD-Messung so im Elektronenmikroskop positioniert, dass der zu untersuchende Querschnitt unter circa 70° zur Horizontalen geneigt ist. In Abbildung 3.10 ist die Probe im eingebautem Zustand abgebildet. Für die EBSD Messung

wird eine Beschleunigungsspannung der Elektronen von etwa 30 kV eingestellt. Dieser Elektronenstrahl rastert dann den eingestellten Querschnitt ab. Die gebeugten Elektronen werden anschließend mittels eines CCD-Detektors detektiert, auf welchem sie die charakteristischen Kikuchi-Muster erzeugen. Die Messzeit für eine Messung am präparierten Querschnitt muss ausreichend lang gewählt werden, um genug gebeugte Elektronen zu detektieren. Diese beträgt für die nachfolgend dargestellten Daten in etwa eine Stunde. Da dies ein relativ langer Zeitraum für eine elektronenmikroskopische Aufnahme ist, können Aufladungseffekte zum Verschieben des Aufnahmebereiches führen. Um die vertikale Verzerrung des Aufnahmebereiches so gering wie möglich zu halten, wird der Strahl vertikal über den Querschnitt geführt. Dies resultiert in einer leichten Verschiebung des Bildausschnitts nach oben (von links nach rechts gesehen) in Richtung Oberfläche.

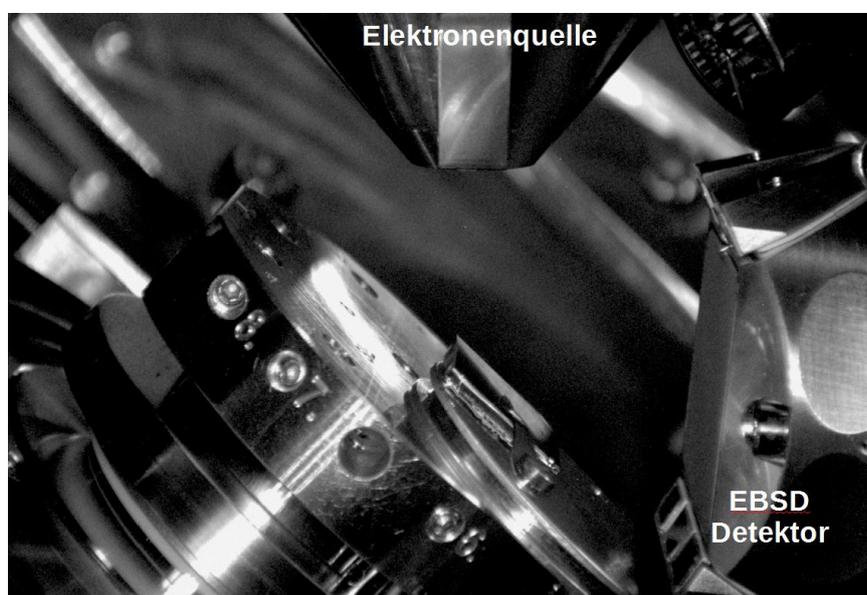


Abbildung 3.10: Übersichtsbild der Messgeometrie. Rechts von der geneigten Probe befindet sich der EBSD-Detektor und darüber die Elektronenquelle des Elektronenmikroskops

In den Abbildungen 3.11a und 3.11b ist der Querschnitt der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht sowohl im Bandkontrast (a) als auch in der Euler-Farben-Darstellung (b) zu erkennen. Hierbei lässt sich sowohl im Bandkontrast als auch in der Euler-Farben-Darstellung deutlich die Kornstruktur erkennen. Die Euler-Farben-Darstellung in EBSD-Messungen verwendet eine Farbkodierung, um die Kristallorientierung durch die Darstellung der Euler-Winkel zu visualisieren, während die Darstellung des Bandkontrastes den Kontrast zwischen verschiedenen kristallographischen Orientierungen hervorhebt. Eine detaillierte Beschreibung von EBSD-Messungen liefern WILKINSON ET AL. [127]. Die hier gezeigte Darstellung berücksichtigt die Verkippung der Probe und projiziert den Querschnitt auf dessen ursprüngliche Größe.

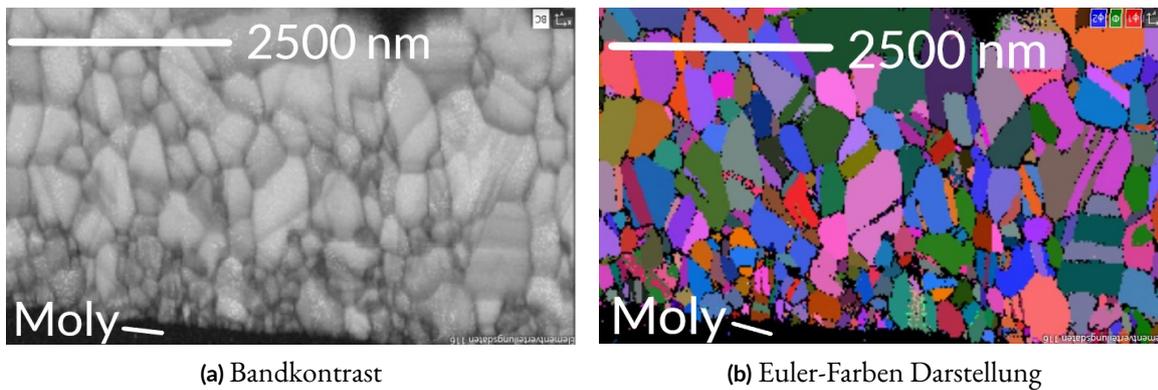


Abbildung 3.11: EBSD-Aufnahme des Querschnitts einer CZTSe-Probe im Bandkontrast (a) und in der Euler-Farben-Darstellung (b). Die Verkippung der Probe wurde korrigiert und der Querschnitt wurde auf die ursprüngliche Größe projiziert. Probe: CZTSe-210628

3.4 Keilschliff

Eine weitere Methodik zur Querschnittspräparation ist die Anfertigung eines Keilschliffs mithilfe eines Dimpelschleifrades. Die zu präparierende Probe wird gemäß der Darstellung in Abbildung 3.12 bearbeitet. Das Dimpelschleifrad besitzt eine Filzoberfläche, die mit einer Schleifpaste benetzt wird. Diese Paste enthält Aluminiumoxidpartikel von 150 nm Durchmesser und dient zum Materialabtrag. Die Prozedur dauert circa eine Minute. Dabei wird das rotierende Schleifrad mit geringem Druck auf die CZTSe-Probe aufgelegt, während die Probe gleichzeitig langsam horizontal rotiert. Es entsteht eine Dimpelmulde, die bei einer circa 2 μm dicken $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht eine Keillänge von 200-400 μm erzeugt. Ein eingefärbtes Übersichtsbild der sichtbaren Schichten in konzentrischen Kreissegmenten befindet sich ebenfalls in Abbildung 3.12. Die tiefenabhängige Untersuchung der Schicht erfolgt nun durch eine laterale Bildgebung mittels eines REM entlang des Keilschliffs. Diese Methodik wird insbesondere im zweiten Teil der Arbeit verwendet, bei dem die graduelle Inkorporation von Natriumfluorid in die CZTSe-Schicht untersucht wird.

3.5 Tiefenabhängige Elementkonzentrationsbestimmung

Zur Bestimmung von quantitativen tiefenabhängigen Konzentrationsprofilen der Elemente werden in dieser Arbeit zwei Messmethoden verwendet. Das sind die Glimmentladungsspektroskopie (GDOES, Abschnitt 3.5.1) und die Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS, Abschnitt 3.5.2).

3.5.1 Glimmentladungsspektroskopie

Die Glimmentladungsspektroskopie dient als Analysemethode, die mittels der optischen Emissionsspektroskopie Informationen über die Zusammensetzung und Konzentration

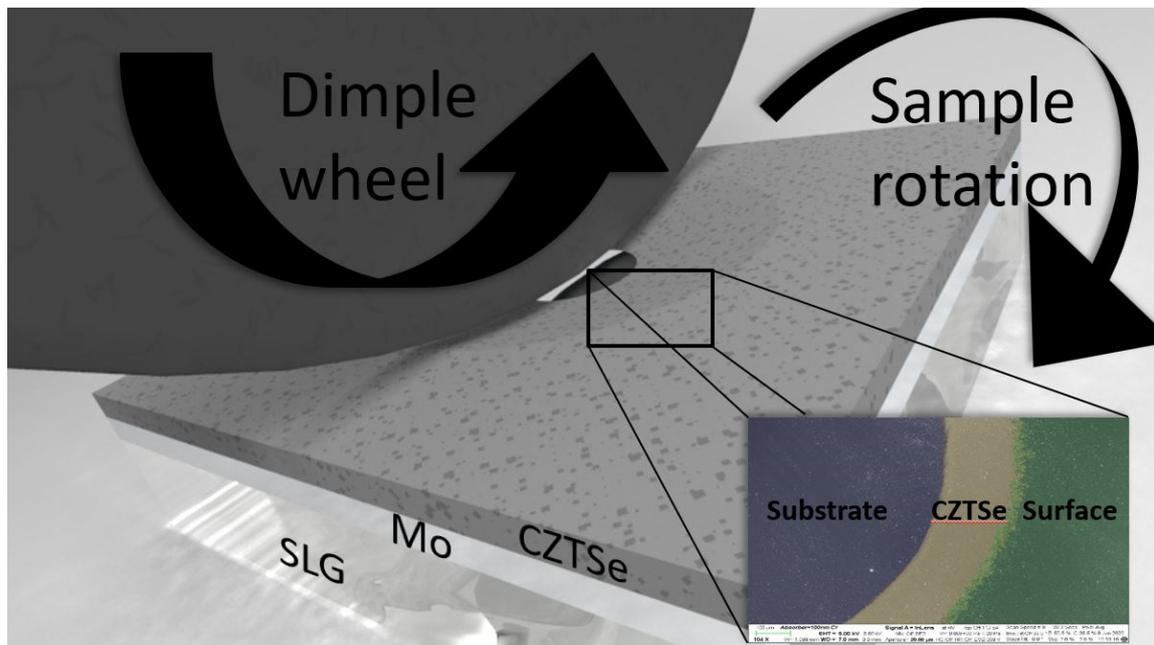


Abbildung 3.12: Schema der Querschnittspräparation mittels Dimpelschleifrades. Die Probe rotiert dabei senkrecht zur Rotationsachse des Schleifrades, sodass ein rotationssymmetrischer Keilschliff entsteht.

von Elementen ermittelt. Die tiefenabhängige Bestimmung der Elementkonzentration wird durch das Sputtern der zu untersuchenden Schicht ermöglicht. In dieser Arbeit wurde das GDS-System GDA 750 HR der Firma SPECTRUMA verwendet. Die Aufnahme eines tiefenabhängigen Elementprofils mithilfe der GDS beginnt mit der Erzeugung eines Niederdruckplasmas (0,1-15 hPa) in einer Glimmentladungsröhre durch Anlegen einer elektrischen Spannung. In diesem Plasma werden die Atome und Moleküle der Probe angeregt, die durch spontane Emission in energetisch niedrigere Zustände übergehen und dabei charakteristische elektromagnetische Strahlung im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich emittieren. Jedes Element besitzt dabei spezifische Emissionslinien, die durch die diskreten Elektronenübergänge in den Atomen verursacht werden. Die emittierte Strahlung aus der Glimmentladung wird durch ein optisches Gitterspektrometer analysiert, welches die Strahlung in ihre einzelnen Wellenlängen zerlegt. Es entsteht ein Spektrum, welches die Intensität der emittierten Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge abbildet. Detektoren, in diesem Fall CCD und Photomultiplier, messen die Intensität bei verschiedenen Wellenlängen. Dazu werden die Detektoren hinter einem holografischen Gitter in einem Rowland-Kreis positioniert. Die Detektorposition bestimmt dabei die gemessene Wellenlänge (siehe Abbildung 3.13). Diese charakteristischen Emissionslinien werden gemessen, um die Elemente in der Probe zu quantifizieren. Neben der qualitativen Elementidentifikation ermöglicht die GDS auch die quantitative Analyse. Hierbei werden Kalibrierstandards mit bekannten Elementkonzentrationen verwendet, um eine Kalibrationsmessung zu erstellen, durch welche die Intensitäten der charakteristischen Emissionslinien eindeutig den Konzentratio-

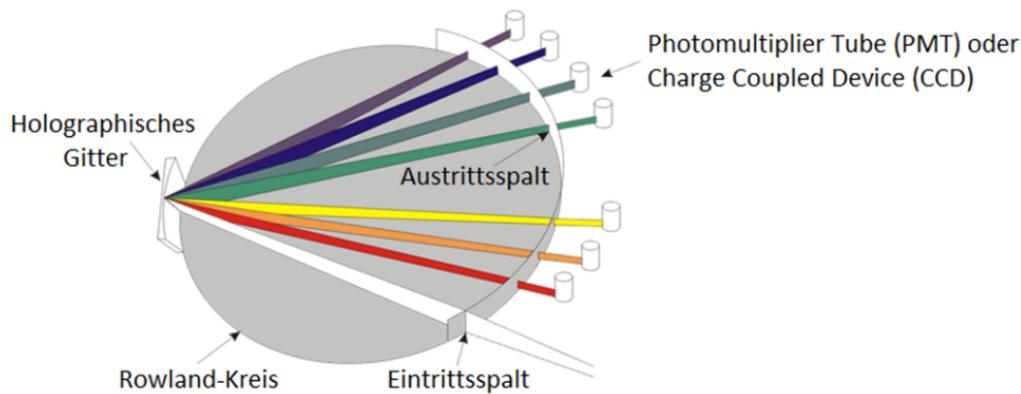


Abbildung 3.13: Darstellung der Detektorgeometrie in der Pasche-Runge-Aufstellung aus dem SPECTRU-MA Handbuch

nen der Elemente zugeordnet werden. Durch den Vergleich der gemessenen Intensitäten der Emissionslinien mit dieser Kurve können die Konzentrationen der Elemente auf der Probe bestimmt werden. Die Kalibrierungsmessungen wurden in der Masterarbeit von J. Horstmann¹⁰ sowie in der Bachelorarbeit von D. Tesch¹¹ durchgeführt.

3.5.2 Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie

Die Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) ist eine Analysemethode, bei der kurze Primärionenpulse mit hoher Energie auf die Oberfläche einer Probe gerichtet werden. Durch Wechselwirkungen zwischen den Ionen und den Probenatomen werden zuletzt genannte abgetragen und teilweise ionisiert, weshalb sie als Sekundärionen bezeichnet werden. Die abgesputterten Atome haben geringe Energien im Bereich von wenigen Elektronenvolt. Sekundärionen werden durch ein elektrisches Feld extrahiert, beschleunigt und aufgrund ihrer Masse-Ladung-Verhältnisse auf ihrem Flug zum Detektor separiert und anschließend analysiert. Die Konzentrationen der Elemente in der Probe werden mithilfe der gemessenen Sekundärionenintensitäten bestimmt.¹² Die Ionisierungswahrscheinlichkeit hängt von verschiedenen Faktoren ab, darunter vom zu ionisierenden Element, von der umgebenden Matrix und dem verwendeten Sputterion. Dieser Effekt kann jedoch durch die Wahl des Sputterions oder die Detektion spezieller Sekundärionencluster verringert werden. Reaktive Sputterionen wie O₂ oder Cs werden verwendet, um hohe Sekundärionenausbeuten für bestimmte Elemente zu erzielen. Aus diesem Grund hängt die Wahl der Primärionen immer von der zu untersuchenden Io-

¹⁰ *Charakterisierung von Dünnschichtsolarzellen mit der optischen Glimmentladungsspektroskopie* vom 11. Juni 2021, eingereicht an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

¹¹ *Entwicklung und Evaluation eines Verfahrens zur Bestimmung von Natriumkonzentrationen an Cu₂ZnSnSe₄-Dünnschichtsolarzellen mittels Glimmentladungsspektroskopie* vom 11.10.2021, eingereicht an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

¹² Dabei berücksichtigt die Gleichung zur Quantifizierung den Primärionenstrom, den Sputter-Yield (die Anzahl der abgesputterten Atome pro auftreffenden Primärion), die Transmission in der Messapparatur, die Ionisierungswahrscheinlichkeit des Elements und Matrixeffekte.

nenspezies ab (vgl. [53]). Die Quantifizierung der TOF-SIMS-Daten erfolgt durch den Vergleich der Sekundärionenströme von Elementen mit einem Referenzelement in der Matrix. Ein relativer Sensitivitätsfaktor (RSF) wird berechnet, um die Konzentration des zu analysierenden Elements zu bestimmen. Die RSFs variieren abhängig vom analysierten Element, den Matrixelementen und dem Sputterion. Sie können experimentell oder rechnerisch bestimmt werden (vgl. [53]). Zur Generierung von Sekundärionen wird im Falle der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ein gepulster Primärionenstrahl aus Bismut mit einer Energie von 25 keV auf die Probenoberfläche gerichtet. Ein besonderes Augenmerk lag auf der Untersuchung von negativ geladenen Sekundärionen, da im Speziellen Flurtiefenprofile gemessen wurden. Ein zweiter Ionenstrahl aus Cs^+ -Ionen mit negativer Polarität, wurde bei einer Spannung von 2 kV verwendet. Die Sputterfläche umfasst dabei $300 \times 300 \mu\text{m}^2$. Die eigentliche Analyse fand im Zentrum der Sputterfläche statt, wo ein Messfenster mit einer Fläche von $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ definiert ist. Um unerwünschte Aufladungseffekte zu minimieren, wird eine Ladungskompensation mittels einer Flutkanone (flood gun) durchgeführt. Zur Kalibrierung der Messung dienten CZTSe-Proben, in welche Fluorionen implantiert wurden.¹³ Ein Auszug aus dem Bericht zur Kalibration der TOF-SIMS Messung für Fluorionen befindet sich im Anhang A in Abbildung A.5.

Nachfolgend werden die Experimente und deren Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt.

¹³ durchgeführt an der Friedrich-Schiller-Universität Jena in der Fachgruppe Physics of Nanoscale Solids von Prof. C. Ronning

4

Untersuchung des Schichtwachstums unter teilsimultaner und simultaner Zugabe von Kupfer und Silber

Das folgende Kapitel gliedert sich in vier Teile. Abschnitt 4.1 beschreibt den Referenzprozess zur Herstellung der CZTSe-Schichten, welcher folgend als Standardkoverdampfungsprozess bezeichnet wird. Die Abschnitte 4.2 und 4.3 erläutern die Effekte einer teilsimultanen Zugabe von Kupfer und Silber, resultierend in einem Dreistufenprozess. Abschnitt 4.4 schließt dieses Kapitel mit der Vorstellung der simultanen Zugabe von Kupfer und Silber ab.

Ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit ist die Herstellung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten. Hierfür werden die reinen Elemente¹ im Hochvakuum koverdampft. Der Aufbau der Hochvakuumkammer wird im Abschnitt 3.1 gezeigt. Es werden Glassubstrate (Größe: 2,5 cm x 2,5 cm) aus SLG mit einer circa 500 nm dicken Molybdänschicht² verwendet, auf denen die CZTSe-Schichten abgeschieden werden. Um eine Schichtdicke von 1 bis 2 μm zu erhalten, beträgt die Dauer des Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozesses je nach Flussrate der Elemente 10 bis 20 min. Dieser Standardprozess wird bereits in der Dissertation von Dr. Hartnauer [43] behandelt. Es wird gezeigt, wie Solarzellen mit $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Absorberschichten einen Wirkungsgrad von circa sechs Prozent erreichen und die zusätzlich mit Indium und Schwefel legierten Absorberschichten eine Effizienz von bis zu sieben Prozent erzielen. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit kann der Wirkungsgrad für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Schichten reproduziert werden.³

Auf Grundlage des Standardprozesses, welcher nachweislich Absorberschichten für Kesteritsolarzellen hervorbringt, wird die Zugabe von Silber bei einer Substrattemperatur von 500°C untersucht. Die Herstellung von $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Mischkristallschichten mit einer Stöchiometrie von $0 < x < 2$ ist zwar bereits umfassend untersucht und kann in der entsprechenden Literatur nachvollzogen werden [29, 27, 102, 34, 87, 58, 48], jedoch wird gezeigt, dass für die Herstellung von einphasigen silberhaltigen Mischkristallschichten mittels PVD-Verfahren, eine Substrattemperatur unterhalb von 500°C nötig ist. Nach GERSHON ET AL. [30] liegt dabei die optimale Substrattemperatur einer $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht circa 100 K niedriger als vergleichbare Prozesse zur Herstellung von CZTSe-Schichten. Dies wird mitunter auf eine verminderte Zersetzungstemperatur der Kesteritphase zurückgeführt, welche mit dem Silberanteil der Kesteritlegierung korreliert [29]. Daraus resultierend muss die Substrattemperatur während des Schichtwachstums proportional zur Zugabe von Silber verringert werden, um die Herstellung einer einphasigen Kupfer-Silber-Kesteritlegierung zu garantieren. Diese Ergebnisse implizieren ein verändertes Phasenverhalten während des Wachstumsprozesses der Kesteritschicht unter Zugabe von Silber.

Mittels eines konzipierten dreistufigen Koverdampfungsprozesses, basierend auf dem Standardprozess, wird in den Abschnitten 4.2 und 4.3 unter partieller Zugabe von Silber

¹ Cu, Se: 99,999% (5N); Sn, Zn: 99,9999% (6N)

² zur Verfügung gestellt durch NICE Solar, teilweise mit SiN Diffusionsbarriere

³ Exemplarisch ist dafür im Anhang in Abbildung A.1 die Kennlinie der Solarzelle mit dem höchsten Wirkungsgrad im Rahmen dieser Arbeit dargestellt.

und Kupfer bei 500°C Substrattemperatur, die Herstellung eines Silber-Kupfer-Mischkristalles forciert. Basierend auf den in [29] beschriebenen niedrigeren Zersetzungstemperatur der $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Legierung ist eine Instabilität der Phase zu erwarten. Dies würde zu einem Phasenverhalten führen, in dem sekundäre Phasen entstehen. Mittels der in-situ Röntgenbeugung (vgl. Abschnitt 3.2.2) wird deshalb die Phasenevolution beobachtet und ausgewertet. Die Zugabe von Silber und Kupfer zu unterschiedlichen Zeitpunkten ermöglicht ein sequentielles Prozessdesign, welches Stöchiometrieänderungen während des Schichtwachstums erlaubt. Zunächst wird der Referenzprozess zur Herstellung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten erläutert.

4.1 Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozess zur Herstellung von CZTSe-Schichten

Die Notation Zwei-Stufen-Prozess, für die Herstellung der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten bezieht sich auf die sequentielle Zugabe des Kupfers. Dabei umfasst dieser Prozess zwei Phasen des Schichtwachstums: eine Phase mit Kupferzugabe und eine Phase ohne Kupferzugabe basierend auf der Anforderung einer kupferarmen Stöchiometrie in der endgültigen CZTSe-Schicht, um sie als Absorberschicht in Solarzellen zu verwenden (siehe Kapitel 2.1). Folgend wird der Herstellungsprozess im Detail erläutert.

Beginnend mit einer initialen Wachstumsphase bei 450°C, welche etwa 100 Sekunden andauert, wird anschließend die Substrattemperatur sprunghaft auf 500°C erhöht. In dieser ersten Stufe des Prozesses werden alle Elemente (Cu, Zn, Sn, Se) gleichzeitig angeboten (vgl. Abbildung 4.1). Die niedrigere Substrattemperatur zu Beginn hemmt die Entwicklung der ZnSe-Sekundärphase, welche bei den angestrebten zinkreichen Wachstumsbedingungen unvermeidbar ist. Eine detaillierte Erläuterung findet sich im Kapitel 4.2. der Dissertation von Dr. Hartnauer [43]. Die Materialflüsse der Zink-, Zinn- und Selen-Evaporationsquellen bleiben über den Verlauf des gesamten Prozesses konstant. Gewährleistet wird dies durch die konstanten Tigelttemperaturen, welche exemplarisch in der Abbildung 4.1 dargestellt sind. Die darin ebenfalls erkennbaren Veränderungen der Kupfertemperatur, bei circa 350 s der Prozesszeit, sind auf eine manuelle Temperaturregelung der Kupferquelle zurückzuführen. Diese dient der Vermeidung eines übermäßigen Kupferselenidwachstums, da ein zu hoher Anteil die Eigenschaften der Solarzelle dramatisch verschlechtert, beispielsweise durch die Entstehung von Kurzschlüssen innerhalb der Solarzelle [134]. Die Beobachtung des Phasenwachstums findet dabei mittels der im Abschnitt 3.2.2 erklärten in-situ Röntgendiffraktometrie statt. Durch die Möglichkeit der Beobachtung des Phasenwachstums simultan zum Beschichtungsprozess, ist es möglich den Materialfluss so anzupassen, dass die Entstehung von Sekundärphasen forciert oder unterdrückt wird. Die erste Stufe des Standardprozesses unter kupferreichen Bedingungen fördert das Kornwachstum und die Entstehung größerer Kris-

tallite, was zu einer geringeren Dichte an Korngrenzen und somit potentiell weniger Defekten in der Schicht führt [92].

In der Zweiten Stufe des Prozesses wird die Blende der Kupferquelle geschlossen. Das gebildete Kupferselenid wird folglich unter ständigem Angebot von Zink, Zinn und Selen für das Wachstum der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Schicht verbraucht. Dieser Übergang vom Kupferüberschuss zu einem Kupferdefizit ist erwünscht, um die p-Dotierung der CZTSe-Schicht zu erhöhen (vgl. [14]) und um nachteilige Kupferselenidphasen zu unterdrücken. Eine Möglichkeit zur Kontrolle des Kupferdefizits ist der Temperaturverlauf des Substratheizers, welcher in Abbildung 4.1 in orange dargestellt ist. Diese Temperaturmessung bildet indirekt die Emissivität der Schicht zu einem bestimmten Zeitpunkt des Wachstums ab. Steigt die Emissivität während des Prozesses wird die Temperatur des Heizers erhöht, da die Substrattemperatur auf einen konstanten Wert geregelt wird. Dazu werden zwei Thermolemente genutzt, wovon eines auf der Rückseite des Substrates und ein weiteres direkt auf dem Graphitheizelement platziert ist (vgl. Abschnitt 3.2.3). Der Substrattemperatursprung von 450°C auf 500°C (siehe Abbildung 4.1 bei 100 s), führt zu einem Anstieg der gemessenen Heizertemperatur von 360°C auf 428°C . Die gemessene Temperatur am Heizelement ist hierbei geringer als die zugehörige Substrattemperatur. Dies ist durch den Aufbau der Temperaturmessung begründet. Zwischen dem Thermolement und dem Heizelement befindet sich eine Keramik, welche als elektrischer Isolator fungiert und zu dem beobachteten thermisch trägen Verhalten führt, sowie der zu niedrig gemessenen Temperatur am Heizer. Folglich zeigen sich zwei überlagernde Effekte in der Heizertemperatur: Zum einen steigt die gemessene Temperatur aufgrund der Temperaturerhöhung des Substrates von 450°C auf 500°C und zum anderen verändert sich die Emissivität der Schicht in Abhängigkeit des Vorhandenseins von Cu_2Se . Genau wie bei der Herstellung von CIGSe-Schichten [93], zeigt sich hier ebenfalls eine erhöhte Emissivität der Schicht bei Vorhandensein der Cu_2Se -Sekundärphase. Dieses Verhalten lässt sich bei der Präparation von CZTSe-Schichten reproduzieren [43]. Folglich nimmt die Heizleistung bei konstanter Substrattemperatur von 500°C ab, sobald die Cu_2Se -Phase aufgebraucht wird und die Emissivität wieder sinkt. Sobald kein Cu_2Se mehr in der in-situ Röntgenbeugungsspektren detektiert wird und die Heizertemperatur nach

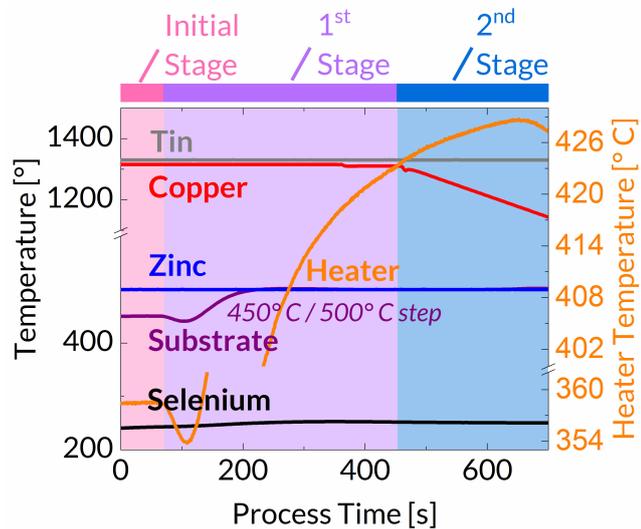


Abbildung 4.1: Schema des Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozesses, Temperaturverläufe der Evaporationsquellen und Substrattemperatur; Probe: CZTSe-190919

werden zwei Thermolemente genutzt, wovon eines auf der Rückseite des Substrates und ein weiteres direkt auf dem Graphitheizelement platziert ist (vgl. Abschnitt 3.2.3). Der Substrattemperatursprung von 450°C auf 500°C (siehe Abbildung 4.1 bei 100 s), führt zu einem Anstieg der gemessenen Heizertemperatur von 360°C auf 428°C . Die gemessene Temperatur am Heizelement ist hierbei geringer als die zugehörige Substrattemperatur. Dies ist durch den Aufbau der Temperaturmessung begründet. Zwischen dem Thermolement und dem Heizelement befindet sich eine Keramik, welche als elektrischer Isolator fungiert und zu dem beobachteten thermisch trägen Verhalten führt, sowie der zu niedrig gemessenen Temperatur am Heizer. Folglich zeigen sich zwei überlagernde Effekte in der Heizertemperatur: Zum einen steigt die gemessene Temperatur aufgrund der Temperaturerhöhung des Substrates von 450°C auf 500°C und zum anderen verändert sich die Emissivität der Schicht in Abhängigkeit des Vorhandenseins von Cu_2Se . Genau wie bei der Herstellung von CIGSe-Schichten [93], zeigt sich hier ebenfalls eine erhöhte Emissivität der Schicht bei Vorhandensein der Cu_2Se -Sekundärphase. Dieses Verhalten lässt sich bei der Präparation von CZTSe-Schichten reproduzieren [43]. Folglich nimmt die Heizleistung bei konstanter Substrattemperatur von 500°C ab, sobald die Cu_2Se -Phase aufgebraucht wird und die Emissivität wieder sinkt. Sobald kein Cu_2Se mehr in der in-situ Röntgenbeugungsspektren detektiert wird und die Heizertemperatur nach

Erreichen des Maximalwertes wieder sinkt, wird der Prozess gestoppt, indem die Blenden der Verdampferquellen von Zink, Kupfer und Zinn gleichzeitig schließen. Anschließend wird die Substrattemperatur sukzessive reduziert und die Abkühlphase (siehe Abbildung 4.1) beginnt. Die Evaporationsquelle des Selen besitzt keine Blende, sodass während des Abkühlvorgangs weiterhin Selen verdampft wird. Um eine Anreicherung von Selen auf der Oberfläche der Schicht zu verhindern, ist die Substrattemperatur stets höher als jene der Selenquelle, wodurch überschüssiges Selen wieder vom Substrat verdampft. Die Beobachtung der Heizertemperatur ist neben der Röntgendiffraktometrie und der Laserlichtstreuung, Bestandteil der in-situ Prozesskontrollen (vgl. Kapitel 3.2). Im Folgenden werden die Röntgenbeugungsdaten des Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozess erläutert.

Interpretation der Röntgenbeugungsdaten

Die in-situ Röntgendiffraktometrie dient der Beobachtung der Evolution der kristallinen Phasen während des Schichtwachstums. Die während des Prozesses aufgenommenen 2θ -Röntgenbeugungsscans, erzeugen aneinandergereiht und farblich übersetzt eine Übersicht der Phasenentwicklung, dargestellt in Abbildung 4.2. In dieser Darstellung ist der Verlauf der Röntgendiffraktometriedaten des im vorigen Abschnitt vorgestellten Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozesses veranschaulicht. Die in Farbwerte übersetzte Intensität der Röntgenreflexe ist dabei für den Zeitraum der Schichtabscheidung[†] aufgetragen. Die eingezeichnete vertikal verlaufende weiße Linie kennzeichnet den Übergang in die zweite Stufe des Prozesses. In der Tabelle 4.3 befindet sich die Zuordnung der beobachteten Röntgenreflexe zu den 2θ -Positionen und den hkl-Parametern.

Der Röntgenreflex mit der größten Intensität ist der 111-Molybdänreflex, bei $2\theta = 40,4^\circ$. Das zugehörige K_β -Signal erscheint bei $36,25^\circ$. Die 112- und 220/204- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Röntgenreflexe weisen die höchste Intensität der Kesteritphase auf. Die geringe tetragonale Aufspaltung des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Kristallgitters (vgl. 2.3.1) führt zu der Überlagerung der 220- und 204-Röntgenreflexe in den in-situ Röntgendiffraktogrammen. Anhand der Literaturwerte der Kesteritstruktur des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (Raumgruppe I-42), beträgt der 2θ Wert der 220-Ebene $44,983^\circ$ und der 204-Ebene $45,073^\circ$ [89]. Des Weiteren sind neben dem Molybdänsubstrat und der CZTSe-Schicht zwei Sekundärphasen in Abbildung 4.2 zu erkennen. Zum einen ist dies, die bereits im vorigen Abschnitt spezifizierte Cu_2Se -Phase, welche in der kupferreichen ersten Stufe des Prozesses entsteht und zum anderen ist es Mo_6SnSe_8 .

Mo_6SnSe_8 -Phase

Die Mo_6SnSe_8 -Sekundärphase tritt unerwartet auf und entsteht bereits vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess. Im Anhang A in den Abbildungen A.2 und A.4 wird die

[†] 17 Scans mit jeweils 40 s Integrationszeit

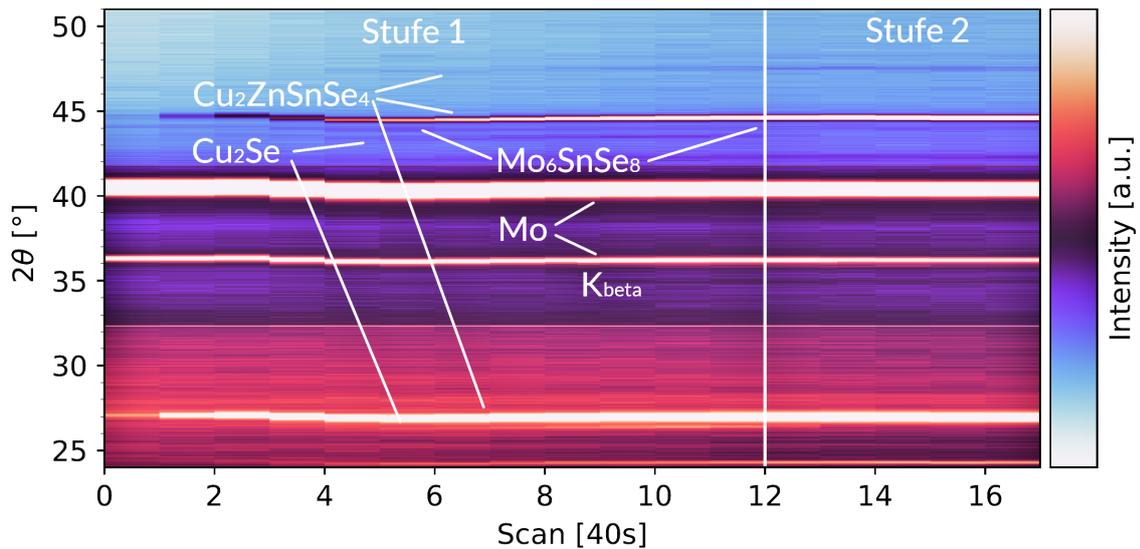


Abbildung 4.2: Zeitlicher Verlauf der Röntgenreflexe eines Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozess in Farbwerten kodiert

2θ	Phase	hkl
24,25°	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	112 k- β
26,30°	Cu_2Se	111 [19]
26,90°	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	112 [89]
34,90°	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	022 [89]
35,75°	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	121 [89]
36,25°	Mo	111 k- β
40,40°	Mo	111 [115]
40,25°	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	123 [89]
43,50°	Cu_2Se 220	[19]
44,10°	Mo_6SnSe_8	22-3 [16]
44,60°	$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	220/204 [89]

Abbildung 4.3: Auflistung der beobachteten Röntgenreflexe unter Angabe der gemessenen 2θ -Positionen

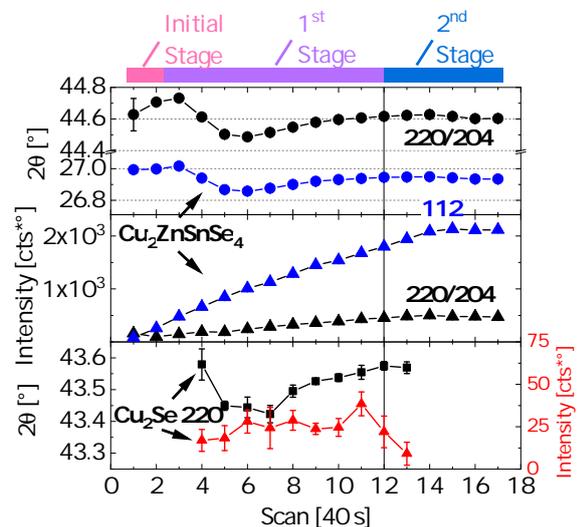


Abbildung 4.4: quantitative Röntgenbeugungsdaten
Oben: 2-theta Positionen der 112- und 220/204- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Reflexe
Mitte: Intensität der 112- und 220/204- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Reflexe
Unten: 2-theta Positionen und Intensität des 220- Cu_2Se -Reflexes

Existenz der Mo_6SnSe_8 -Phase nochmals bei einem weiteren Standardprozess nachgewiesen. Eine plausible Erklärung ist die durch vorherige Beschichtungen hervorgerufene Kontamination des Substrathalters. Während des Aufheizvorganges könnte Zinnselenid desorbieren, welches wiederum mit dem Molybdänsubstrat reagiert und die dünne Mo_6SnSe_8 -Schicht bildet. Mo_6SnSe_8 existiert im Temperaturbereich um 500°C einphasig [118] und ist hier bereits vor dem eigentlichen Prozessbeginn bei 450°C Substrattemperatur vorhanden. Sie verschwindet jedoch spätestens während des Abkühlvorganges wieder, sobald die Substrattemperatur 450°C unterschreitet (vgl. Abbildungen 4.8 und A.4). Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen aus [118] überein, was die

Zuordnung des Röntgenreflexes zur Mo_6SnSe_8 -Phase (rhomboedrische Struktur [16]) unterstützt. In der Abbildung A.2 im Anhang A ist der relevante 2θ -Bereich eines Röntgenbeugungsscan während eines Standardkoverdampfungsprozesses dargestellt. Die Position des beobachteten Reflexes bei circa $43,9^\circ$ stimmt unter Berücksichtigung der thermischen Verschiebung der Röntgenreflexe sehr gut mit dem intensivitätsstärksten Röntgenreflex des Mo_6SnSe_8 in der Raumgruppe R-3 überein. Der zweitstärkste Reflex im gemessenen Winkelbereich liegt bei $39,964^\circ$ und wird somit vom Mo-111-Reflex überlagert, welcher eine wesentlich höhere Intensität aufweist. [16, 115] Deshalb und aufgrund fehlender potentieller Phasen, welche einen Röntgenreflex an dieser Stelle aufweisen, kann davon ausgegangen werden, dass tatsächlich Mo_6SnSe_8 bereits während der Aufheizphase des Prozesses entsteht. Diese Beobachtung ist bis dato in noch keinem weiteren PVD-Prozess beobachtet worden.⁵

Eine weitere Erklärung der Existenz der Mo_6SnSe_8 -Phase ist der potentielle Austritt von Zinn und Selen während des Aufheizvorganges der Verdampferquellen, da die Selenquelle keine Blende besitzt und die vorhandene Blende der Zinnquelle nicht vollständig abdichtet. In jedem Fall sind diese Beobachtungen reproduzierbar und ebenfalls in Kapitel 4.3 und 4.2 gezeigt.

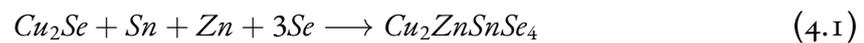
Quantitative Analyse der Röntgenreflexe

Die einzelnen Scans werden für eine quantitative Analyse, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben ausgewertet. Die 2θ - und Intensitätswerte der angepassten 111- und 220/204- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Röntgenreflexe⁶ des Standardprozesses sind in der Abbildung 4.4 dargestellt. Der Intensitätsverlauf des 220-Röntgenreflexes der Cu_2Se -Phase ist zusätzlich unten in Abbildung 4.4 aufgetragen. Anhand dieser Daten lässt sich die Charakteristik des Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozesses nachweisen: In der ersten Stufe des Prozesses zeigt sich ein linearer Anstieg der Röntgenreflexintensitäten für die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase. Dabei bildet sich eine Vorzugsorientierung der Kristallite in 112-Richtung aus, was häufig bei $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten in dieser Arbeit beobachtet werden kann. Die Verschiebung der 2θ -Positionen während des Prozesses resultiert aus der thermischen Ausdehnungen des Probenträgersystems und ist nicht auf strukturelle Veränderung zurückzuführen, da diese Verschiebung über den gesamten Winkelbereich des Diffraktogramms auftritt und somit das Verhalten gleichermaßen für alle Röntgenreflexe beobachtet wird. Die Cu_2Se -Phase, dargestellt im unteren Graphen der Abbildung 4.4, ist ab dem Scan 4 detektierbar und weist einen Zuwachs der Intensität des Röntgenreflexes bis zum Schließen der Kupferblende (Scan 12) auf. Der anschließende Übergang in die zweite Stufe des

⁵ In der Literatur wird gezeigt das Mo_6SnSe_8 bei 500°C synthetisiert werden kann, indem Zinn und Molybdänselenid bei 500°C reagieren (vgl. [118]).

⁶ Der 220/204-Röntgenreflex wird als einzelner Reflex ausgewertet, da diese zu dicht beieinander liegen.

Prozesses ist durch eine vertikale schwarze Linie gekennzeichnet. Die Intensität des Kupferselenids nimmt innerhalb der zweiten Stufe rapide ab, sodass ab dem Scan 14 kein Kupferselenid mehr detektierbar ist. In dieser zweiten Stufe des Prozesses steht de facto kein elementares Kupfer zur Verfügung, gleichwohl entsteht weiterhin $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, was in der Zunahme der Intensitäten der 112- und 220/204-Reflexe nachweisbar ist. Der Grund dafür ist die Bildung der Kesteritphase aus dem vorhandenen Cu_2Se nach folgender Reaktionsgleichung:



Deshalb zeigt die Entwicklung der Intensitäten der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Röntgenreflexe bis zum Scan 14 einen sukzessiven Anstieg, solange Cu_2Se zur Verfügung steht. Anschließend stoppt das Kesteritwachstum, was durch die Stagnation der Röntgenreflexintensitäten ersichtlich wird (vgl. mittlere Abbildung 4.4). Da in dieser Phase weiterhin Zink, Zinn und Selen angeboten werden, ändert sich die Stöchiometrie der Schicht von kupferreich ($\text{CZT} > 1$) zu kupferarm ($\text{CZT} < 1$). Dies geschieht durch die Veränderung der Kationenverteilung unter Entstehung von intrinsischen Punktdefekten, ohne Änderung der Struktur [96]. Eine mögliche Bildung von Zinnselenid ist indessen durch die hohe Abdampftrate zu vernachlässigen (siehe Abschnitt 4.2.1). Im Gegensatz dazu ist die Bildung der Zinkselenidphase möglich und nahezu unumgänglich. Wird in der zweiten Stufe des Prozesses, nach dem Aufbrauchen der Cu_2Se -Phase, weiterhin kontinuierlich Sn, Zn und Se angeboten, bildet sich eine zusätzliche ZnSe-Schicht auf der Kesteritschicht. Aus diesem Grund ist es notwendig, den Zeitpunkt für das Ende des Prozesses mittels des bereits im vorigen Abschnitt beschriebenen Heizertemperaturverlaufes, durch Daten abzuschätzen, um die Stöchiometrie der finalen Schicht zu regulieren. Im Anschluss an den Herstellungsprozess wird bei Raumtemperatur ein θ - θ Scan durchgeführt. Dieser erzeugt ein finales Röntgendiffraktogramm der Schicht unter normierten Bedingungen, welches eine Vergleichbarkeit der verschiedenen Experimente untereinander gewährleistet. Anhand des in Abbildung 4.5 exemplarisch dargestellten θ - θ -Scans wird unter anderem die 112-Vorzugsorientierung der Kesteritschicht deutlich. Bei der vorliegenden Probe ergibt sich ein Intensitätsverhältnis der 112- zu 220/204-Röntgenbeugungsreflexe von etwa 10:1. Im Vergleich dazu liegt das Intensitätsverhältnis einer Pulverprobe bei circa 1,5 [89]. Dieses präferentielle Wachstum in 112-Richtung wird im Laufe dieser Arbeit für die nicht-legierten $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten beobachtet.

Der vorgestellte Zwei-Stufen-Koverdampfungsprozess für die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten bildet die Grundlage der Probenpräparation dieser Arbeit. Nachfolgend wird das in der Einleitung dieses Kapitels motivierte Phasenverhalten unter der Zugabe von Silber untersucht.

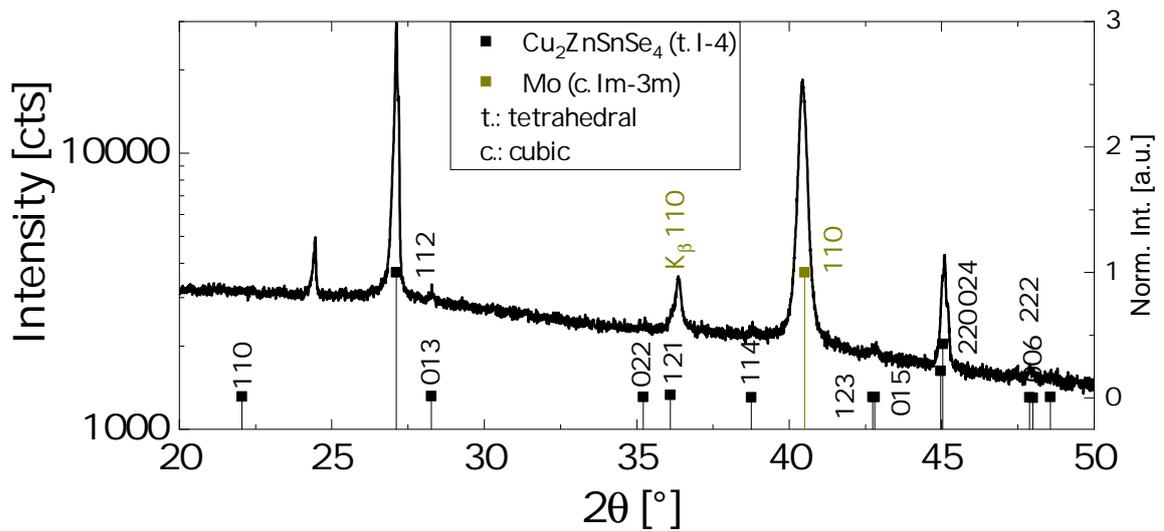


Abbildung 4.5: θ - θ Scan des Standardprozesses bei Raumtemperatur und die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Literaturwerte einer Pulverdiffraktometriemessung [89] welche auf die Intensität des 112-Reflexes normiert sind; Probe: CZTSe-190919

4.2 Übergang von Silber zu Kupfer (Experiment 1)

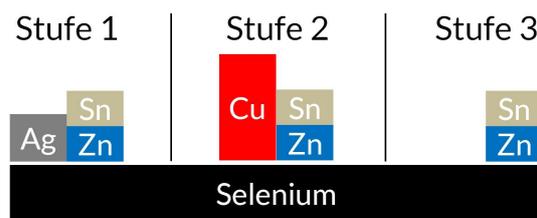


Abbildung 4.6: Schema des Experiments 1: Die Größenverhältnisse der Flächen gleichen den Elementflüssen während der einzelnen Stufen. Die Evaporationsraten betragen: $[\text{Ag}] = 4 \text{ \AA/s}$, $[\text{Cu}] = 9 \text{ \AA/s}$, $[\text{Zn}] = 3 \text{ \AA/s}$, $[\text{Sn}] = 3 \text{ \AA/s}$, $[\text{Se}] = 45 \text{ \AA/s}$

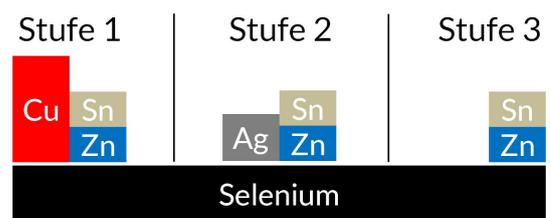


Abbildung 4.7: Schema des Experiments 2: Die Größenverhältnisse der Flächen gleichen den Elementflüssen während der einzelnen Stufen. Die Evaporationsraten betragen: $[\text{Ag}] = 4 \text{ \AA/s}$, $[\text{Cu}] = 9 \text{ \AA/s}$, $[\text{Zn}] = 3 \text{ \AA/s}$, $[\text{Sn}] = 3 \text{ \AA/s}$, $[\text{Se}] = 45 \text{ \AA/s}$

Im Experiment 1 wird zunächst Silber mit Zinn, Zink und Selen koverdampft. Zinn und Zink wird dabei im Überschuss angeboten, es gilt: $\frac{[\text{Ag}]}{[\text{Zn}] + [\text{Sn}]} < 1$. In der zweiten Stufe wird das Silberangebot gestoppt, wobei nun Kupfer im Überschuss angeboten wird, sodass $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Zn}] + [\text{Sn}]} > 1$ gilt. Im Experiment 2 ist die Reihenfolge der Stufen umgekehrt. Die dritte Stufe der beiden Prozesse ist identisch. Es wird jeweils das Kupfer- oder Silberangebot gestoppt und bis zum Ende des Prozesses ausschließlich Zink, Zinn und Selen koverdampft. Dies entspricht der zweiten Stufe des im Kapitel 4.1 beschriebenen Standardprozesses. In den Abbildungen 4.6 und 4.7 sind die Stufen der Prozesse unter Darstellung der Evaporationsraten der beiden komplementären Experimente schematisiert. Anhand der in-situ Röntgendiffraktometriedaten, wird der Verlauf des Prozesses und die Phasenevolution erläutert. Eine farbkodierte Darstellung der Intensitäten und 2θ -Werte der Röntgenbeugungsreflexe befindet sich in Abbildung 4.8. Die gezeigten Da-

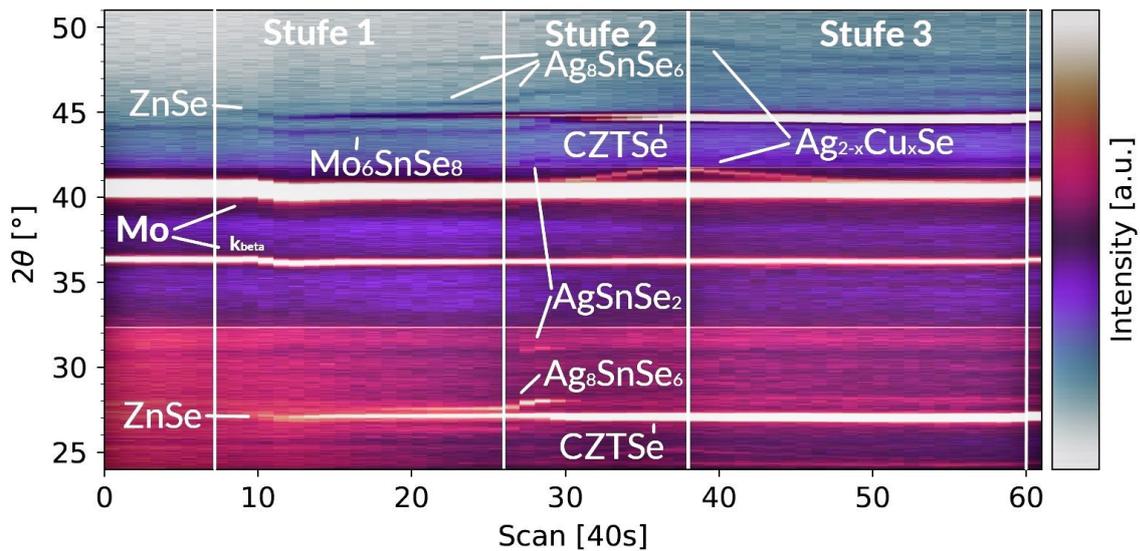


Abbildung 4.8: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Röntgenbeugungsreflexe des Experiments 1 in 40 Sekunden Schritten als Farbwerte kodiert; die weißen Linien zeigen die Übergänge der Prozessstufen 1-3 (von links nach rechts); der Prozess beginnt bei Scan 8; **A-D:** Kennzeichnung der in Abbildung 4.10 dargestellten einzelnen Röntgendiffraktogramme; Probe: *CZTSe-191114*

ten bilden den Zeitraum von kurz vor Prozessbeginn bis zum Schließen der Blenden der Verdampferquellen ab. In der ersten Stufe des Prozesses führt das simultane Angebot von Silber, Zink, Zinn und Selen zur Entstehung von ZnSe und Ag_8SnSe_6 . Es gibt in der ersten Stufe des Prozesses keine Indizien für die Phasenbildung der Kesteritstruktur. In der zweiten Stufe, sobald Kupfer anstatt des Silbers angeboten wird, entsteht hingegen rasch die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Kesteritphase. Neben dieser kann ebenfalls $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ und kurzzeitig AgSnSe_2 als intermediäre Phase beobachtet werden. Die silberhaltigen Phasen durchlaufen während dieses Prozesses mehrere Phasenübergänge, welche im Abschnitt 4.2.1 genauer beschrieben werden.

Im Folgenden wird anhand der quantifizierten Daten der Röntgendiffraktogramme ein Überblick über das Schichtwachstum gegeben. In Abbildung 4.9 sind exemplarische Verläufe ausgewählter Röntgenbeugungsreflexe der beobachteten Phasen während des Schichtwachstums dargestellt. In Abbildung 4.9 (1) wird die Entwicklung der 2θ -Positionen der ZnSe- und der Kesteritphase gezeigt. Die zu beobachtende Verschiebung der Reflexpositionen ist auf die bereits im Kapitel 4.1 beschriebenen thermischen Ausdehnung des Systems zurückzuführen. Die in Abbildung 4.9 (1) dargestellten 2θ -Positionen der ZnSe-Phase korreliert daher ebenfalls mit dem in orange dargestellten Heizerverlauf. Ohne diesen Effekt wäre keine derartige Veränderung der Röntgenreflexposition der ZnSe-Phase zu erwarten. Das ZnSe-Wachstum lässt sich in der Abbildung 4.9 (2) nachvollziehen, welche ein nahezu lineares Wachstum der Röntgenreflexintensität innerhalb der ersten Stufe des Prozesses zeigt. Die zweite Stufe beginnt sobald Kupfer statt des Silbers angeboten wird. Dieser Übergang führt instantan zur Verschiebung der

Reflexe der Ag_8SnSe_6 -Phase, hier exemplarisch dargestellt durch den 440-Reflex, zu größeren Winkeln (vgl. Abbildung 4.9 (5)). Kurz darauf wird die Entstehung der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase beobachtet, welche schnell an Intensität gewinnt. Gleichzeitig entsteht die Sekundärphase

$\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ und für den Zeitraum

von zwei Scans existiert als intermediäre Phase AgSnSe_2 (vgl. Abbildung 4.9 (3)-(5)). Das stetige Angebot von Kupfer in der zweiten Stufe, führt zur Verschiebung des 220-Reflexes der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase, dargestellt in Abbildung 4.9 (3), um circa $0,7^\circ$ zu größeren Winkeln. Dies ist auf die Änderung der Stöchiometrie der Mischkristallphase zurückzuführen, was im nächsten Abschnitt zur Entstehung und Entwicklung der Sekundärphasen näher erläutert wird. In der dritten Stufe nimmt die Intensität der Kesteritphase trotz des Stopps der Kupferzufuhr weiter zu, was dem beobachteten Verhalten des Standardprozesses aus Kapitel 4.1 entspricht. Der Grund dafür ist der Einbau des Kupfers aus der

$\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase. Diese verliert in der dritten Stufe des Prozesses an Intensität. Der anfängliche Anstieg der Intensität der ZnSe-Phase stoppt innerhalb der zweiten Stufe. Dies resultiert aus dem Einbau des angebotenen Zinks in die Kesteritstruktur, anstatt der Bildung des Zinkselenid, sobald die Kesteritphase entsteht.

Diese verliert in der dritten Stufe des Prozesses an Intensität. Der anfängliche Anstieg der Intensität der ZnSe-Phase stoppt innerhalb der zweiten Stufe. Dies resultiert aus dem Einbau des angebotenen Zinks in die Kesteritstruktur, anstatt der Bildung des Zinkselenid, sobald die Kesteritphase entsteht.

Diese verliert in der dritten Stufe des Prozesses an Intensität. Der anfängliche Anstieg der Intensität der ZnSe-Phase stoppt innerhalb der zweiten Stufe. Dies resultiert aus dem Einbau des angebotenen Zinks in die Kesteritstruktur, anstatt der Bildung des Zinkselenid, sobald die Kesteritphase entsteht.

Diese verliert in der dritten Stufe des Prozesses an Intensität. Der anfängliche Anstieg der Intensität der ZnSe-Phase stoppt innerhalb der zweiten Stufe. Dies resultiert aus dem Einbau des angebotenen Zinks in die Kesteritstruktur, anstatt der Bildung des Zinkselenid, sobald die Kesteritphase entsteht.

Diese verliert in der dritten Stufe des Prozesses an Intensität. Der anfängliche Anstieg der Intensität der ZnSe-Phase stoppt innerhalb der zweiten Stufe. Dies resultiert aus dem Einbau des angebotenen Zinks in die Kesteritstruktur, anstatt der Bildung des Zinkselenid, sobald die Kesteritphase entsteht.

Diese verliert in der dritten Stufe des Prozesses an Intensität. Der anfängliche Anstieg der Intensität der ZnSe-Phase stoppt innerhalb der zweiten Stufe. Dies resultiert aus dem Einbau des angebotenen Zinks in die Kesteritstruktur, anstatt der Bildung des Zinkselenid, sobald die Kesteritphase entsteht.

Diese verliert in der dritten Stufe des Prozesses an Intensität. Der anfängliche Anstieg der Intensität der ZnSe-Phase stoppt innerhalb der zweiten Stufe. Dies resultiert aus dem Einbau des angebotenen Zinks in die Kesteritstruktur, anstatt der Bildung des Zinkselenid, sobald die Kesteritphase entsteht.

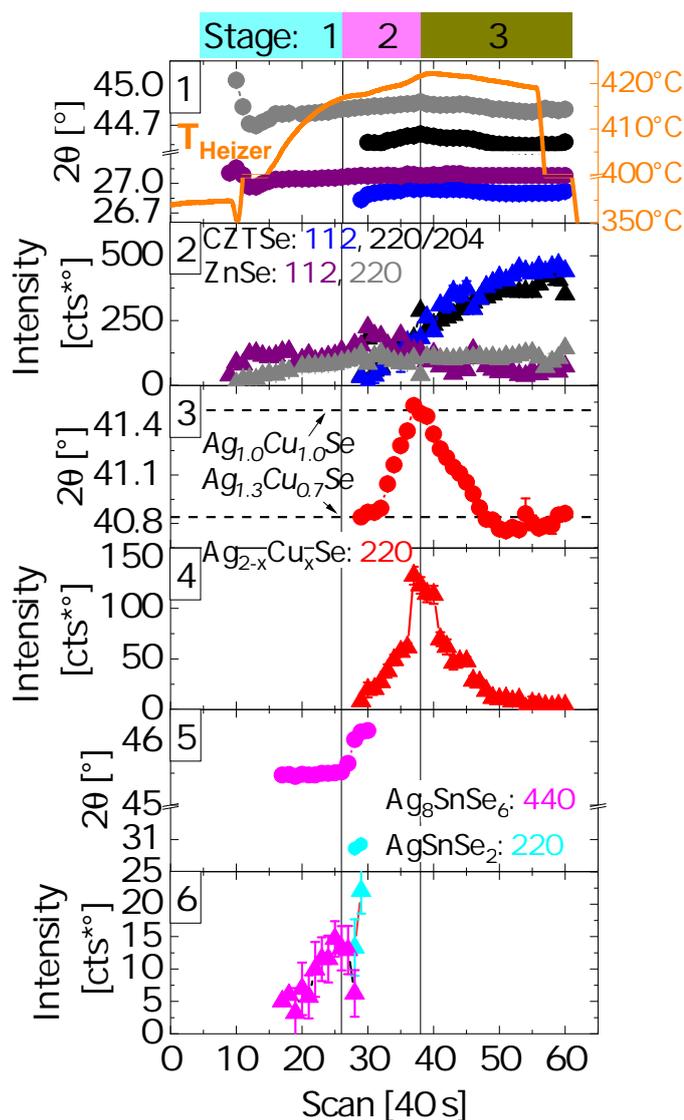


Abbildung 4.9: quantifizierte in-situ Röntgenbeugungsdaten des Experiments 1; (1) Heizertemperaturverlauf und θ -Werte für CZTSe und ZnSe mit zugehörigen Intensitäten in (2); (3) 2θ -Werte für $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ (gestrichelte Linien zeigen Literaturwerte) mit zugehörigen Intensitäten in (4); (5) 2θ -Werte für Ag_8SnSe_6 und AgSnSe_2 mit zugehörigen Intensitäten in (6); Probe: CZTSe-191114

4.2.1 Intermediär- und Sekundärphasen

Stufe 1

Aus den Röntgenbeugungsdaten (Abbildung 4.9 (2) und (6)) geht hervor, dass nach Beginn des Prozesses (Scan 8) ZnSe und Ag_8SnSe_6 als Sekundärphasen beobachtet werden. In Abbildung 4.10 A sind die Scans 10-13 aufsummiert⁷ dargestellt und zeigen sowohl die ZnSe- als auch die Ag_8SnSe_6 -Phase, beide in der Raumgruppe F-43m. Damit bildet sich Ag_8SnSe_6 in der kubischen Hochtemperaturphase [107]. Wie in Abbildung 4.6 schematisiert ist, beträgt das Verhältnis der Evaporationsraten [Å/s] von Silber zu Zinn circa 4:3 und umgerechnet in Teilchenraten [s^{-1}] 1:1. Dieses Verhältnis würde nach dem ternären Ag-Sn-Se Phasendiagramm von ZOBAC ET AL. [137], dargestellt in A.9 im Anhang A, zur Existenz von SnSe und flüssigem Zinn führen. Nach *Hartnauer* [43] beträgt die Desorptionsrate von Zinn in Form von Zinnselenid während eines Standardkoverdampfungsprozesses bei 500°C bis zu 3,7 Teilchen pro Sekunde. Im Vergleich dazu beträgt die Evaporationsrate des Zinns im hier gezeigten Prozess circa 4 Å/s, was 3,55 Teilchen je Sekunde entspricht. Die potentielle Desorptionsrate des Zinnselenids ist demnach größer als die Evaporationsrate, was die vollständige Desorption des SnSe plausibilisiert. Damit einhergehend wird keine SnSe_x -Phase in den Röntgendiffraktometriedaten beobachtet. Das Wachstum der Ag_8SnSe_6 -Phase bedingt demnach eine Anreicherung des Silbers auf dem Substrat. Dieser Effekt wurde bereits bei Experimenten zum Wachstum von Ag_2Se in [120] und [81] berichtet. Im Allgemeinen ist ein Anreichern der Metalle im Vergleich zu den Selenverbindungen wahrscheinlicher, da der Dampfdruck von Metallen und insbesondere des Silbers um 14 Größenordnungen geringer ist als der Dampfdruck von SnSe.⁸ Aus diesem Grund ist für reine Metalle keine signifikante Desorptionsrate zu erwarten, im Gegensatz zu den Selenverbindungen. Die Inexistenz einer metallischen Silberphase oder Silberselenidverbindung in den Röntgenbeugungsdaten, kann mithilfe des Ag-Sn Phasendiagramms nach KARAKAYA ET AL. [52] begründet werden, welches im Anhang A in Abbildung A.11 dargestellt ist. Hier existiert im Bereich des Selenüberschusses ($\text{Ag:Se} < 1:10$) eine flüssige Mischphase aus Selen und Silber (L_3). Da Selen während des Prozesses mit einer Evaporationsrate von circa 45 Å/s angeboten wird und Silber mit 3 Å/s, ist das notwendige Stoffmengenverhältnis zur Existenz der L_3 -Phase gegeben. Das Silber-zu-Zinn-Verhältnis des Ag_8SnSe_6 , welches als initiale Phase neben dem ZnSe beobachtet wird, beträgt 8:1. Diese Stöchiometrie stimmt nicht mit den Evaporationsraten der Elemente überein, welche in etwa im Verhältnis 1:1 angeboten werden. Dies lässt sich nur durch die eben beschriebene Anreicherung des Silbers erklären, was wiederum eine Verschiebung der Stöchiometrie

⁷ Um das Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu verbessern wurde die Summe aus den Scans 10,12 und 13 gebildet.

⁸ $p_{\text{vapor}}^{\text{SnSe}} = 64,402 \text{ kPa}$ [47]; $p_{\text{vapor}}^{\text{Se5}} = 5,74 \text{ kPa}$; $p_{\text{vapor}}^{\text{Ag}} = 2,9 \cdot 10^{-11} \text{ kPa}$ [1] bei $T = 773 \text{ K}$

innerhalb des Ag-Sn-Se Phasendiagramms (siehe A.9) in Richtung des Silbers zur Folge hat. Dies induziert die beobachtete Entstehung der Ag_8SnSe_6 -Phase. Da der Koverdampfungsprozess jedoch nicht unter Gleichgewichtsbedingungen stattfindet, sondern im Hochvakuum als Dünnschichtexperiment, führen Effekte wie Desorption zu einem potentiell anderen Verhalten in der Phasentstehung als die Gleichgewichtsexperimente zur Bestimmung der gezeigten Phasendiagramme.

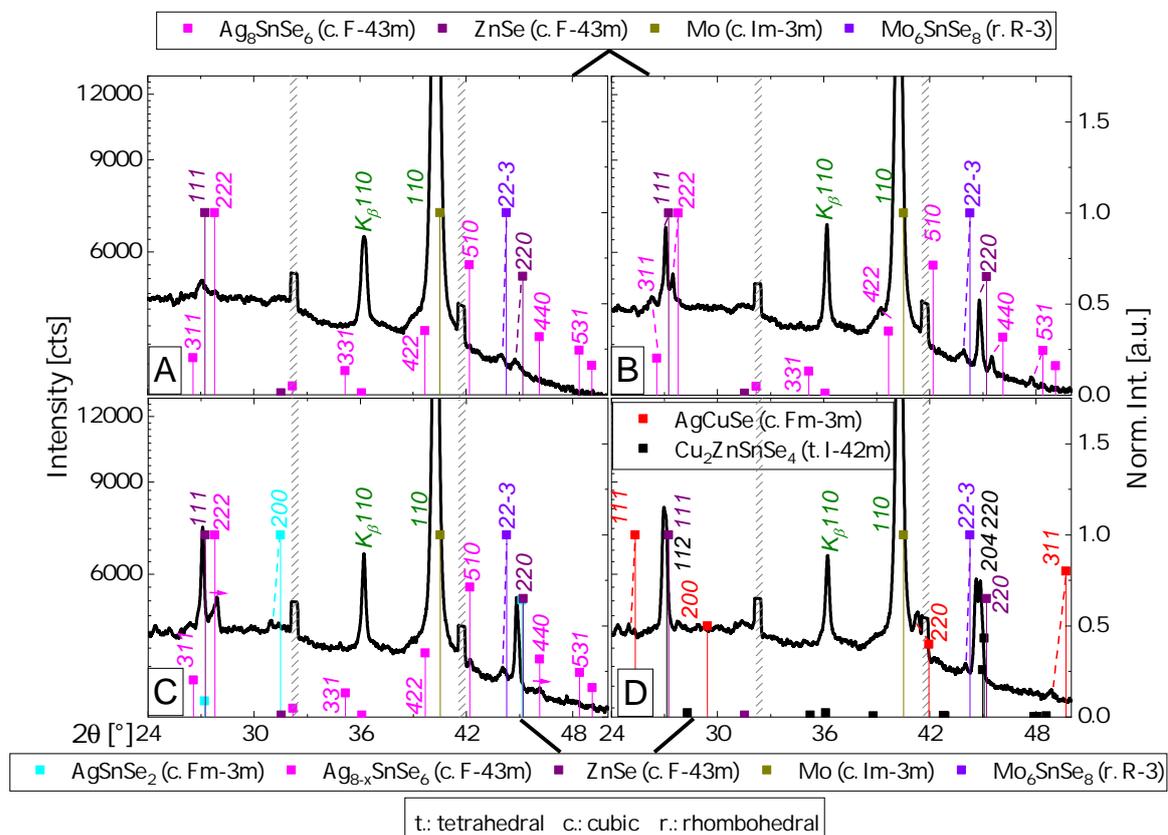


Abbildung 4.10: Summe (Binning) der Röntgendiffraktogramme 10 - 12 **A**, 21 - 23 **B**, 27 - 29 **C**, 34 - 36 **D** in logarithmischer Darstellung der Intensität (linke y-Achse) sowie Literaturwerte unter Angabe der hkl Indizes, normiert auf die maximale Intensität der Röntgenreflexreflexe (rechte y-Achse) [115, 73, 36, 49, 56, 129, 16]; die schraffierten Bereiche kennzeichnen den Totbereich der Detektoranordnung; Probe: CZTSe-191114

Stufe 2

Die zweite Stufe des Prozesses wird durch den Wechsel vom Silber- zum Kupferangebot eingeleitet (Scan 26). Es ist instantan eine Verschiebung der Ag_8SnSe_6 -Röntgenbeugungsreflexe zu größeren Winkeln zu beobachten (siehe Abbildung 4.10 B und C). Dies ist durch den Verlust an Silber zu erklären, wodurch eine $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$ -Phase entsteht, welche eine kleinere Gitterkonstante aufweist je weniger Silber (größeres x) enthalten ist. Auffällig ist der Intensitätsverlust des 440-Reflexes, welcher mit der strukturellen Veränderung aufgrund des postulierten Silberverlustes einhergeht. Des Weiteren wird AgSnSe_2 für die Scans 28 und 29 als intermediäre Phase beobachtet (vgl. Abbil-

dung 4.9 (5) und (6)). In der Abbildung 4.10 C kann die Koexistenz der Phasen nachvollzogen werden. Diese Beobachtung entspricht der Destabilisierung der silberreichen Silber-Zinnselenidphasen, resultierend in einer Abnahme des Silberanteils. Das Silber aus Ag_8SnSe_6 und AgSnSe_2 bildet mit dem angebotenen Kupfer die Silber-Kupferselenidphase⁹. Überschüssiges Zinnselenid desorbiert bis keine Silber-Zinnselenidphase mehr detektiert werden kann (Scan 31). In der Abbildung 4.9 (4) wird $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ ab Scan 28 beobachtet, also gleichzeitig zu den Übergängen der Silberzinnselenidphasen. Gleichzeitig ist anzumerken, dass die Nähe zum stark ausgeprägten Molybdänreflex eine frühere Beobachtung in den Röntgendiffraktogrammen erschwert (vgl. Abbildung 4.10 D). Zunächst wird $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ mit einer Stöchiometrie von $x = 0,7$ beobachtet, welches den 220 -Reflex, bei circa $2\theta = 40,8^\circ$ aufweist (vgl. Abbildung 4.9 (3)). Im weiteren Verlauf wird eine Stöchiometrieänderung beobachtet, welche sich von $x = 0,7$ bis $x = 1$ erstreckt (vgl. Abbildung 4.10 C). Der Kupferanteil nimmt dabei in der zweiten Stufe sukzessive zu, was einem Einbau von Kupfer in die pseudoternäre $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase entspricht. Die Existenz dieser Mischkristallphase ist bereits von YAKSHIBAEV ET AL. [130] beschrieben. Die zugehörigen Röntgenbeugungsreflexe sind im Röntgendiffraktogramm in der Abbildung 4.10 D dargestellt.

Stufe 3

Die letzte Stufe des Koverdampfungsprozesses beginnt, sobald die Blende der Kupferquelle geschlossen wird und ausschließlich Zinn, Zink und Selen auf dem Substrat auftreten. Instantan beginnt sich der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Reflex zu kleinen 2θ -Werten, unter gleichzeitiger Abnahme der Intensität, kontinuierlich zu verschieben (vgl. Abbildung 4.9 (3) und (4)). Dies impliziert die Abnahme der Konzentration des Kupfers innerhalb des Silber-Kupferselenids, was zur Stöchiometrieänderung von $x = 1$ zu $x = 0,7$ führt. Dieses Verhalten lässt sich durch die Migration der Kupferatome aus der Silber-Kupferselenidphase erklären, welche mit den weiterhin zur Verfügung stehenden Zink-, Zinn- und Selenatomen die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase bilden. Nachvollziehbar ist dies anhand der Intensitätsevolution der beiden Phasen, dargestellt in den Abbildung 4.9 (2) und (4). Dort zeigt sich ab dem Beginn der dritten Stufe des Prozesse die Reduktion der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase, bei gleichzeitigem kontinuierlichen Wachstum der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase. Diese kontinuierliche Entwicklung stoppt sobald die Stöchiometrie des $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,7}\text{Se}$ entstanden ist. Eine Erklärung dafür ist der strukturelle Unterschiede der pseudoternären $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Mischkristallphasen, welche nach YAKSHIBAEV ET AL. [130] im Bereich von $x = 2$ bis $x = 0,7$ in der kfz-Struktur bestehen und im Bereich $x = 0$ bis $x = 0,5$ in der krz-Struktur. Dies bedeutet, ausgehend von der Ag_2Se -Phase, lässt sich kontinuierlich Kupfer bis zu einer Stöchiometrie von $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}$ inkorporieren und ausgehend von Cu_2Se bis zu ei-

⁹ Ein Phasendiagramm des Ag-Cu-Sn-Se Systems, wurde während der Literaturrecherche zu dieser Arbeit nicht gefunden.

ner Stöchiometrie von $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$. Im Bereich zwischen den Grenzfällen beschreiben YAKSHIBAEV ET AL. eine Mischungslücke. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen dieses Experiments.

Zum Ende der Stufe 3 dieses Prozesses bestehen somit $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$ und ZnSe als Sekundärphasen. Die Entwicklung des ZnSe zeigt nach dem anfänglichen Wachstum in Stufe 1 keine weitere signifikante Veränderung. Der Prozess endet mit dem Scan 62 durch das Schließen der Blenden der Zinn- und Zinkquelle und dem Beginn des Abkühlvorganges.

Abkühlvorgang

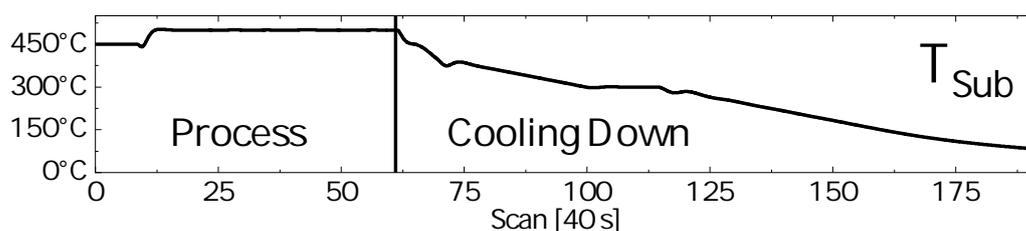


Abbildung 4.11: Substrattemperaturverlauf des Prozesses und der Abkühlphase; die Unstetigkeiten des Temperaturverlaufs resultieren aus der Temperaturregelung

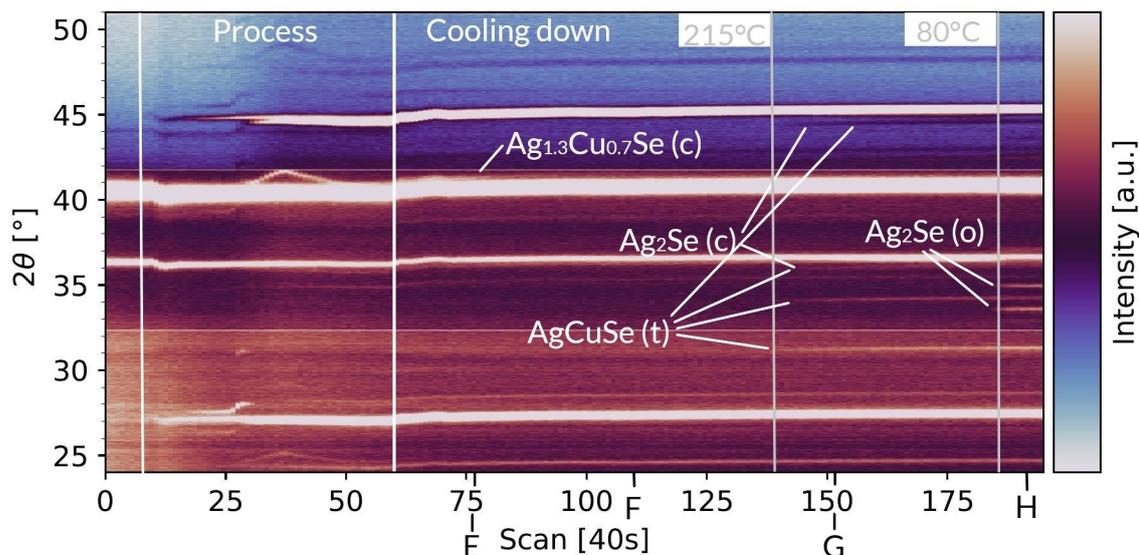
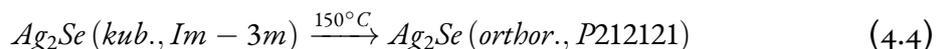
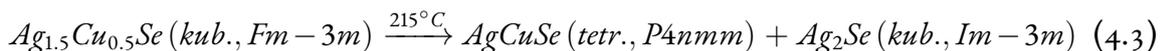
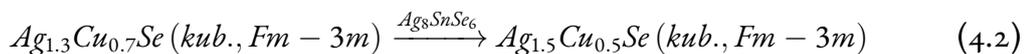


Abbildung 4.12: In-situ Röntgendaten vom Anfang des Prozesses bis zum abgekühlten Zustand; die weißen Linien markieren den Beginn und das Ende des Prozesses sowie den Beginn des Abkühlvorganges; die grauen Linien kennzeichnen die Phasenübergänge der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phasen; E-H: Kennzeichnung der in Abbildung 4.13 dargestellten einzelnen Röntgendiffraktogramme; Probe: CZTSe-191114

In Abbildung 4.12 ist die farbkodierte Darstellung des Prozesses inklusive der Abkühlphase dargestellt, wobei zwei Phasenübergänge markiert sind. In Abbildung 4.11 ist die Substrattemperaturmessung dargestellt, welche den jeweiligen Scans, die zugehörige Substrattemperatur zuordnet. Während der Abkühlphase wird weiterhin Selen angeboten, wobei sich der Selenfluss durch das Abkühlen der Verdampferquelle sukzessive verringert, bis nach dem Scan 110 kein Selenfluss mehr zu erwarten ist. Im ersten Teil des Ab-

kühlvorganges, nach dem Scan 83, ist das Verschwinden des $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$ -Reflexes zu beobachten, was in Abbildung 4.12 und in den Abbildungen 4.13 E und F nachvollzogen werden kann. Da an dieser Stelle kein Phasenübergang zu erwarten ist, ist davon auszugehen, dass die thermische Verschiebung des Molybdän-110-Reflexes relativ zum einzigen sichtbaren 220-Reflexes der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase zu einer Überlagerung führt und der 220- $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Reflex nicht mehr zu beobachten ist. Gleichzeitig finden sich wieder schwach ausgeprägte Reflexe, die der $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$ -Phase zugeordnet werden können (vgl. Abbildung 4.13 F). Das Abkühlen des Substrates unter weiterhin stattfindenden Selenfluss, führt demnach zu den beschriebenen Beobachtungen. Eine Erklärung für die Entstehung der $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$ -Phase könnte die Auskristallisation aus einer zuvor bestehenden flüssigen Phase sein, welche laut dem Ag-Sn-Se-Phasendiagramm (siehe Abbildung A.9) plausibel ist. Sobald die Temperatur von 215°C unterschritten wird, entstehen weitere Röntgenreflexe, welche AgCuSe in tetragonaler Struktur (vgl. Abbildung 4.13 G) zuordenbar sind. Ein weiterer Phasenübergang bei einer Temperatur von circa 80°C , zeigt die Entstehung von orthorhombischen Ag_2Se (vgl. Abbildung 4.13 H). Das Ag-Se-Phasendiagramm in Abbildung A.11 beschreibt jedoch die polymorphe Transformation des Ag_2Se bei einer Übergangstemperatur von 130°C . Die Abweichung der Phasenübergangstemperatur könnte aufgrund der Dünnschichteigenschaften erklärt werden. Niedrigere Übergangstemperaturen wurden bei Ag_2Se -Dünnschichtproben bereits in [108] gezeigt. Diese Beobachtung liefert die Evidenz, dass beim 215°C -Phasenübergang sowohl AgCuSe als auch Ag_2Se entstanden sind (vgl. [8]). Die Röntgenreflexe beider Phasen liegen auf nahezu identischen 2θ -Positionen (vgl. Abbildung 4.13 G), da das Ag_2Se bei dieser Temperatur noch in der kubischen Phase vorliegt. Den Literaturdaten von KIAZIMOV ET AL. [56] zufolge, findet bei 215°C ein Phasenübergang des $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ (kubisch) unter Entstehung von AgCuSe und Ag_2Se statt. Der 220- Röntgenreflex des $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$ befindet sich bei 41.8° und damit im Totbereich der verwendeten Detektoranordnung, sodass kein beobachtbarer Reflex dieser Phase vor dem Phasenübergang bei 215°C existiert. Die restlichen Röntgenreflexe weisen wesentlich niedrigere Struktur Faktoren auf und sind somit nicht detektierbar [59]. Anhand dieser Beobachtungen lassen sich während des Abkühlvorganges folgende Phasenentwicklung nachweisen:



Für den Phasenübergang aus Reaktion 4.2 wird zusätzliches Silber benötigt, welches hier sehr wahrscheinlich von der noch vorhandenen Ag_8SnSe_6 -Phase stammt, die in den Röntgendiffraktogrammen der Abbildungen 4.13 E und F noch sichtbar ist. Im nächs-

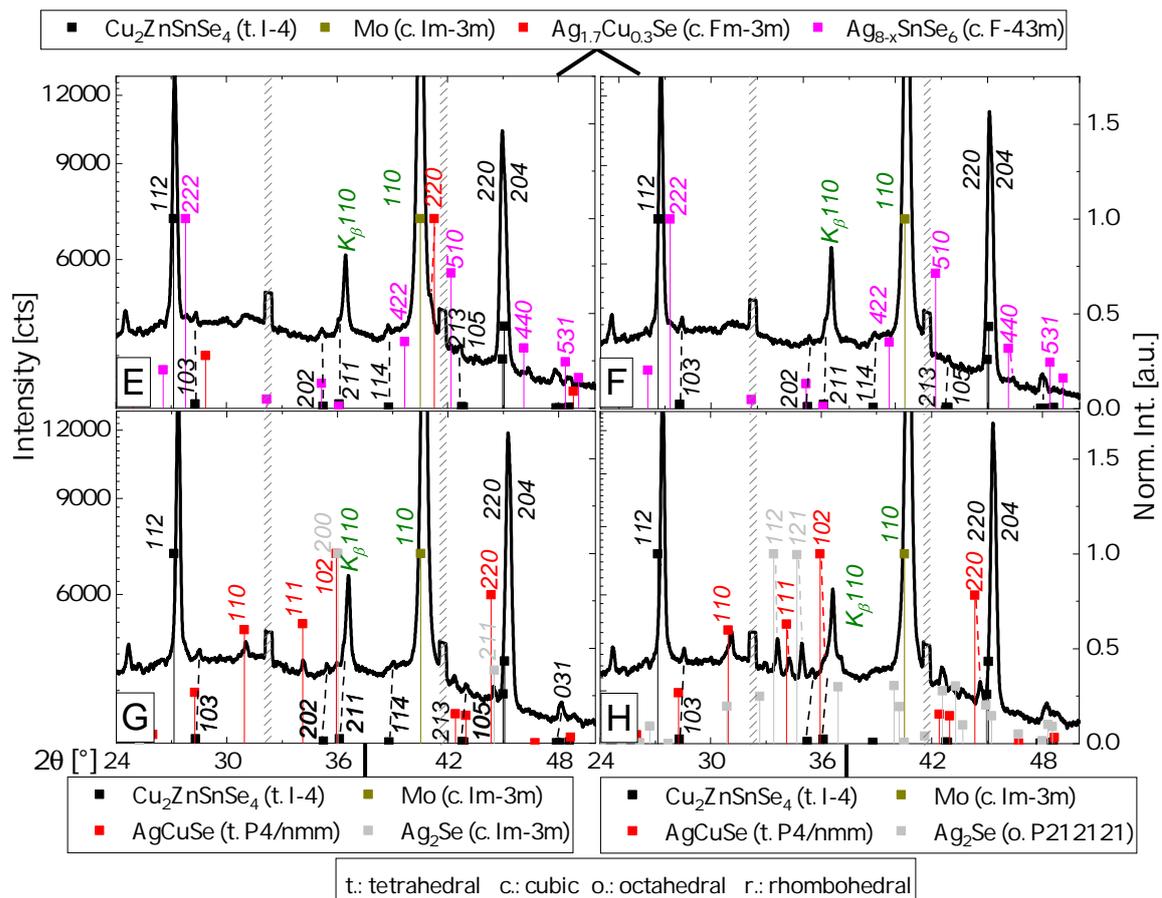


Abbildung 4.13: Summe (Binning) der Röntgendiffraktogramme 74 - 76 E, 104 - 106 F, 149 - 151 G und 193 - 195 H in logarithmischer Darstellung der Intensität (linke y-Achse), sowie Literaturwerte unter Angabe der hkl Indizes, normiert auf die maximale Intensität der Röntgenreflexe (rechte y-Achse) [115, 36, 56, 26, 129, 16, 133]; die schraffierten Bereiche kennzeichnen den Totbereich der Detektoranordnung; Probe: CZTSe-191114

ten Abschnitt werden die entstandenen Sekundärphasen des Prozesses mit der Entwicklung der Kesteritphase gegenübergestellt.

4.2.2 Kesteritphase

Wie bereits gezeigt entsteht die Kesteritphase in Form von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in der Stufe 2 des Prozesses sobald Kupfer während der Koverdampfung angeboten wird. In der ersten Stufe, solange Silber, Zink, Zinn und Selen koverdampft werden, bilden sich ausschließlich Ag_8SnSe_6 , ZnSe und SnSe , wobei letzteres wieder desorbiert. Die Entstehung einer potentiellen $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase wird bei der Substrattemperatur von 500°C nicht beobachtet. Dem Wechsel zum Kupferangebot in der zweiten Stufe des Prozesses, folgt das Kristallwachstum der Kesteritstruktur in Form von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und ein linearer Anstieg für die 112- und 220/204-Reflexintensitäten. In Abbildung 4.9 (2) wird der Intensitätsverlauf der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ - und ZnSe -Phase gezeigt. Der Übergang zwischen dem Wachstum der Zinkselenidphase und der Kesteritphase in der zweiten Prozessstufe, führt zur Stagnation der Intensitäten der 112- und 220-ZnSe-Reflexe. Auffällig ist, dass

das Intensitätsverhältnis zwischen dem 112- und 220/204-Reflex des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ circa 1:1 beträgt und sich nicht wie bei dem Standardprozess ohne Silberzugabe eine 112-Vorzugsrichtung ausbildet. Diese Änderung der Orientierung unter Zugabe von Silber lässt sich reproduzieren und wird später in Kapitel 4.2 und 4.4 ebenfalls gezeigt. Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt, wächst die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase in der dritten Stufe des Prozesses durch Aufbrauchen des Kupfers aus der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase weiter. Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt dabei gegen Ende des Prozesses ab, da sukzessive $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ verbraucht wird, bis die finale Stöchiometrie des $\text{Ag}_{1,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Se}$ erreicht wird (vgl. 4.2.1). Das identische Verhalten des $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ wird ebenfalls im Experiment 2 beobachtet. Das entstandene $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bildet am Ende des Prozesses die Hauptphase der Schicht und bleibt während des Abkühlvorganges unverändert bestehen. Für mehr Informationen über die final präparierte Probe, sind Ramanmessungen durchgeführt worden, welche im nächsten Abschnitt gezeigt werden.

Ramanmessungen

In Abbildung 4.14 sind drei Ramanspektren dargestellt, welche aus einer Rastermessung über einen Bereich von ca. $30 \times 30 \mu\text{m}$ exemplarisch ausgewählt sind. In diesen drei Spektren sind die A-Moden des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [55, 2] identifizierbar. Es finden sich keine In-

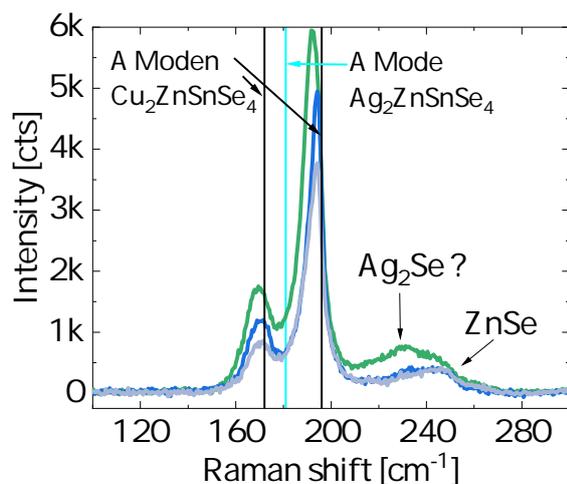


Abbildung 4.14: ausgewählte Ramanspektren des Experiments 1, Literaturwerte: [20, 15, 55, 55]

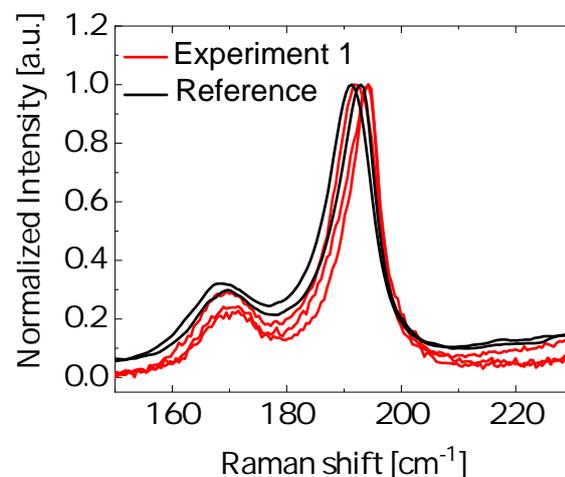


Abbildung 4.15: Vergleich der Ramanspektren mit zwei $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Referenzproben

denzen für die Existenz einer $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase, welche Ramanmoden bei 93 cm^{-1} und 181 cm^{-1} ausbildet [15]. Im Fall der Existenz einer $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Legierung wäre ebenfalls keine Verschiebung der A-Moden im Vergleich zu $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zu erwarten. MWAKYUSA ET AL. zeigen, dass eine Inkorporation von Silber in die Kesteritstruktur bis zu einem $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$ Verhältnis von 0,15 zu keiner messbaren Verschiebung der Ramanmoden führt [76]. Andere Experimente können dies bis zu einem Verhältnis von bis zu 0,5 bestätigen [41, 86]. Der Grund dafür ist, dass die A-Moden hauptsächlich auf

die Schwingungen der Selenbindungen zurückzuführen sind, welche in erster Näherung wenig Veränderung durch die Legierung mit Silber erfahren [88, 2]. Die Inexistenz der silberhaltigen Kesteritphase ist bereits durch die Röntgendiffraktometriedaten bestätigt, welche keinerlei Verschiebungen und tetragonale Aufspaltung (vgl. Abschnitt 2.3.1) der 220- und 204-Reflexe zeigen (vgl. Abbildung 4.13). Die Ramanmessungen zeigen nichts Gegenteiliges. In einem der Spektren aus Abbildung 4.14 zeigt sich bei 230 cm^{-1} eine Erhöhung des Signals, was als Ramanmode der Ag_2Se -Phase interpretiert werden könnte [83]. Da für die $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase bis dato keine Ramandaten in der Literatur bekannt sind und in diesen Messungen ebenfalls keine zusätzlichen Moden aufgetreten sind, kann keine eindeutige Zuordnung dieser Phase stattfinden. In Abbildung 4.15 ist darüber hinaus ein Vergleich zwischen den A-Moden dieses Experimentes und zweier $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Referenzproben ohne Silberzugabe dargestellt. Um einen möglichen Einfluss des Silbers qualitativ zu bewerten, sind die Ramanspektren auf die maximale Intensität normiert. Die in rot dargestellten Spektren gehören zu dem vorgestellten Experiment 1 und zeigen eine leichte Verschiebung zu größeren Werten im Vergleich zur Referenzprobe. Dies könnte auf Spannungen des Kristallgitters der Kesteritphase zurückzuführen sein [21], welche durch die Koexistenz der verschiedenen Phasen in der Schicht auftreten könnten. Das sonstige Erscheinungsbild der Ramanmessungen zeigt keine signifikanten Unterschiede zwischen den Referenzproben und diesem Experiment, was aufgrund der Existenz der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase in diesem Experiment zu erwarten ist. Im nächsten Abschnitt wird die resultierende Schicht zusätzlich mittels elektronenmikroskopischer Messungen untersucht, um die Beobachtungen zu verifizieren.

REM-Messungen

Die Koexistenz der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -, Ag_2Se - und der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phasen kann mittels der Kombination aus Elektronenmikroskopie und EDX-Messung zusätzlich veranschaulicht werden, was im Folgenden gezeigt wird. In Abbildung 4.16 ist die Probe mittels des Sekundärelektronenkontrastes des In Lens Detektors dargestellt und mit den zugehörigen EDX-Signalen für Silber, Kupfer und Zink abgebildet. In dieser Darstellung sind die Domänen der zuvor beobachteten und benannten Phasen zu erkennen. Exemplarisch sind Bereiche des ZnSe (a), des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (b), des $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ (c) und des Ag_2Se (d) markiert. Die Domänen, welche sowohl Kupfer als auch Silber aufweisen, in denen jedoch kein Zinksignal zu erkennen ist, können der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase zugeordnet werden. Die Ag_2Se -Phase befindet sich in den Bereichen, wo weder Kupfer noch Zink detektiert wird, jedoch aber Silber. Das $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ befindet sich in den kupfer- und zinkhaltigen Bereichen ohne Silbersignal. Eine Abgrenzung der Phasen ist ebenfalls auf dem SE-Bild zu erkennen. Die Bildausschnitte der SE und den EDX-Daten stimmen hier nicht vollständig überein, weshalb die eingezeichneten Domänen a-d nicht deckungsgleich im SE-Bild widergespiegelt sind. Der Kontrast entsteht wahrscheinlich aufgrund der silber-

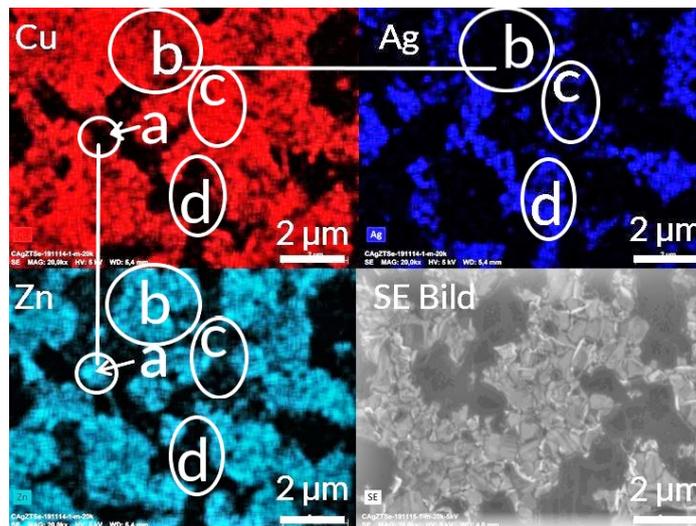


Abbildung 4.16: SE-Bild und EDX-Signale für Cu, Ag und Zn; a: ZnSe, b: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, c: $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$, d: Ag_2Se

und nicht-silberhaltigen Domänen durch Aufladungseffekte. Die Elektronenaustrittsarbeiten für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ sind nahezu identisch: ($W_A(\text{ZnSe}) = 4,84 \text{ eV}$ [114], $W_A(\text{CZTSe}) = 4,1 - 4,5 \text{ eV}$ [91], $W_A(\text{AgSnSe}_2) = 5,83 \text{ eV}$, $W_A(\text{Ag}_2\text{Se}) = 2,63 \text{ eV}$ und $W_A(\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}) = 4,25 \text{ eV}$ [66]), weshalb ein zu erwartender Kontrast aufgrund der verschiedenen Austrittsarbeiten im SE-Bild eher zu vernachlässigen wäre. Die über den gesamten Bildausschnitt gemittelte Zusammensetzung ist in der Tabelle A.1 im Anhang A angegeben.

Mithilfe der Daten aus den Ramanspektren und den EDX-Messungen können die in-situ Röntgenbeugungsdaten bestätigt werden. Im nachfolgenden Abschnitt wird zunächst ein kurzes Fazit zu den bisherigen Erkenntnissen gegeben, bevor im Kapitel 4.3 das komplementäre Experiment vorgestellt wird.

4.2.3 Fazit zu Experiment 1

Anhand der Untersuchung des sequentiellen Angebotes von Kupfer und Silber als isovalente Legierungselemente in der Kesteritstruktur, wird die Phasentstehung der Kesteritschicht sowie das Phasenverhalten der intermediären und sekundären Phasen aufgezeigt. Dabei lassen sich folgenden Implikationen konstatieren:

- Es gibt keine Hinweise auf die Entstehung von $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ oder der Mischkristallphase $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ während des gesamten Prozesses.
- Die Zugabe von Silber beeinflusst die Vorzugsorientierung der Kesteritkristallite, welche unter Silberzugabe ein ausgeglichenes Verhältnis der 112- zu 220/204-Kristallorientierung zeigen, im Gegensatz zu einer 112-Vorzugsrichtung ohne Silberzugabe¹⁰.

¹⁰ Reproduzierbar im Abschnitt 4.4

- Das Stöchiometrieverhalten der silberhaltigen Intermediär- und Sekundärphasen kann mithilfe der Ag-Sn-Se und Ag-Se Gleichgewichtsphasendiagramme verifiziert werden, dabei führt die Desorption der SnSe-Phase zur Entstehung der silberreichen Ag_8SnSe_6 -Phase.
- Das in der Literatur beschriebene Verhalten der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Mischkristallphase [130] kann mithilfe der in-situ Röntgenbeugung verifiziert werden und die Diskontinuität in der Mischkristallstruktur zwischen $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$ und $\text{Ag}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Se}$ ist direkt in den in-situ Röntgendiffraktometriedaten zu beobachten.
- Es wird gezeigt, dass Kupfer aus der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Mischkristallphase in gleicher Weise wie Cu_2Se im Standardprozess zum Wachstum der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase dient, sobald kein elementares Kupfer mehr zum Kesteritphasenwachstum zur Verfügung steht.
- Die $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase ist die dominierende Sekundärphase und es findet ein abrupter Übergang von der Ag_8SnSe_6 -Phase zur pseudoternären $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase statt, sobald Kupfer anstatt des Silbers während des Schichtwachstums angeboten wird.

Dieses Experiment zeigt insbesondere das Phasengleichgewicht der pseudoternären Chalkogenide, welche durch die hohe Desorptionsrate der Zinnselenidphase zur bevorzugten Existenz der kupferhaltigen Phase führt. Weiterhin wurde bereits in [131] gezeigt, dass sich Cu_2Se - und Ag_2Se -basierte Mischkristalle oberhalb einer Temperatur von 473 K in ihrer Kristallstruktur unterscheiden. Die Cu_2Se -basierten Mischkristalle existieren in einer kfz Kristallstruktur und bestehen in einem Stöchiometriebereich von Cu_2Se zu $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$. Die Ag_2Se -basierten Mischkristalle hingegen bestehen in einer krz Kristallstruktur und erstrecken sich über den Stöchiometrie Bereich zwischen Ag_2Se und $\text{Ag}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Se}$. Dies führt explizit zu den bereits erwähnten Unstetigkeiten in der Entwicklung der Mischkristallphasen. Im nächsten Experiment wird darauf aufbauend die Reihenfolge der Zugabe von Silber und Kupfer umgekehrt.

4.3 Übergang von Kupfer zu Silber (Experiment 2)

Beginnend mit kupferreichen Wachstumsbedingungen gleicht Experiment 2 in der ersten Stufe des Prozesses dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Standardprozess. In der zweiten Stufe wird dann jedoch Silber anstatt des Kupfers angeboten, wobei ein möglicher Silbereinbau in die bereits bestehende $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht bei einer Substrattemperatur von 500°C untersucht werden soll. Die dritte Stufe des Prozesses ist wieder identisch zum Experiment 1. Zunächst wird die Entwicklung der Kesteritphase beschrieben.

4.3.1 Kesteritphase

Im Gegensatz zum Experiment 1 wächst in diesem Experiment die Kesteritschicht als initiale Phase auf dem Molybdän. Das Wachstum der Kesteritphase wird anhand der 112- und 220/204-Reflexe aus der Röntgendiffraktometrie charakterisiert. Die Intensitäten und 2θ -Positionen sind in den Abbildungen 4.18 sowie 4.20 (1) und (2) dargestellt. Es zeigt sich konsistent zum Standardprozess aus Kapitel 4.1 die zu erwartende $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phasenbildung innerhalb der ersten Stufe des Prozesses. Durch die Zugabe des Silbers in der zweiten Stufe, wird eine Inkorporation der Silberatome in die Kesteritschicht forciert. Mittels der in-situ Röntgenbeugung würde dies durch eine Verschiebung der Röntgenreflexe der Kesteritphase zu kleineren Winkeln sichtbar werden. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 4.17 die Röntgendiffraktometriedaten aus der Literatur dargestellt. Aus diesen geht hervor, wie sich die 112-, 204- und 220-Reflexe bei zunehmendem Silberanteil eines $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Mischkristalles zu kleineren 2θ -Werten verschieben. Eine Beobachtung des Silbereinbaus in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ via in-situ Röntgen-

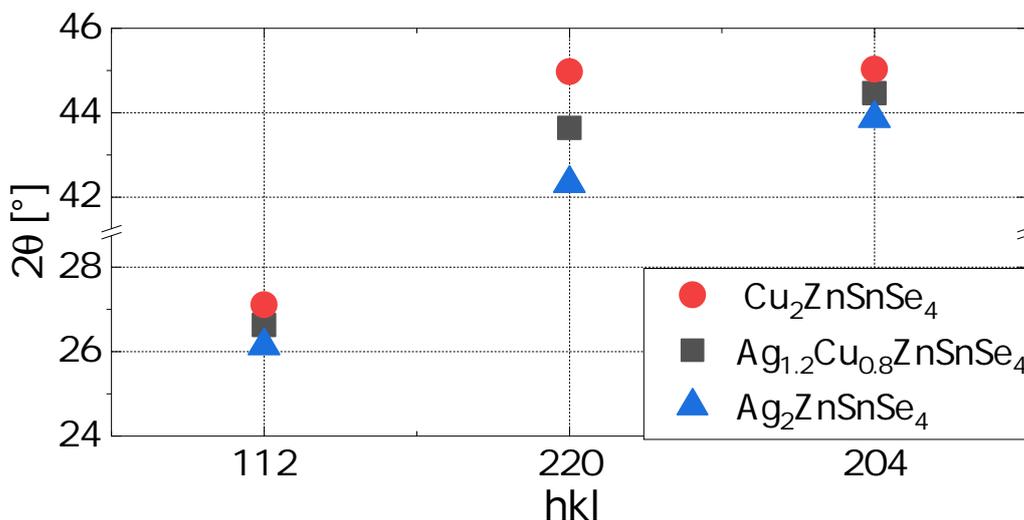


Abbildung 4.17: Vergleich der 2θ Positionen der 112-, 220- und 204-Röntgenreflexe anhand der Literaturwerte für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [89], $\text{Ag}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{ZnSnSe}_4$ [35] und $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ [35]

diffraktometriedaten würde demnach zu einer sukzessiven Verschiebung der beobachteten Kesteritreflexen führen. Diese ist für den 112-Reflex geringer als für den 220-Reflex. Letzterer weist die größte Verschiebung auf, was zu einer deutlichen Trennung der 220- und 204-Reflexe führen würde, was der tetragonalen Aufspaltung (siehe 2.3.1) der Kristallstruktur entspricht (vgl. Abbildung 4.17). Eine Herausforderung für die Beobachtung geringer Abweichungen der Röntgenreflexpositionen, also der 2θ -Werte, stellt die bereits im Abschnitt 4.1 erwähnte thermische Ausdehnung des Systems dar, welche zu einer systematischen Verschiebung der Röntgenreflexe in den in-situ Röntgendiffraktogrammen während des Prozesses führt. Ein Versuch der Korrektur ist die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Reflexe auf den 111-Molybdänreflex als Referenzwert zu normieren. Das prinzipielle

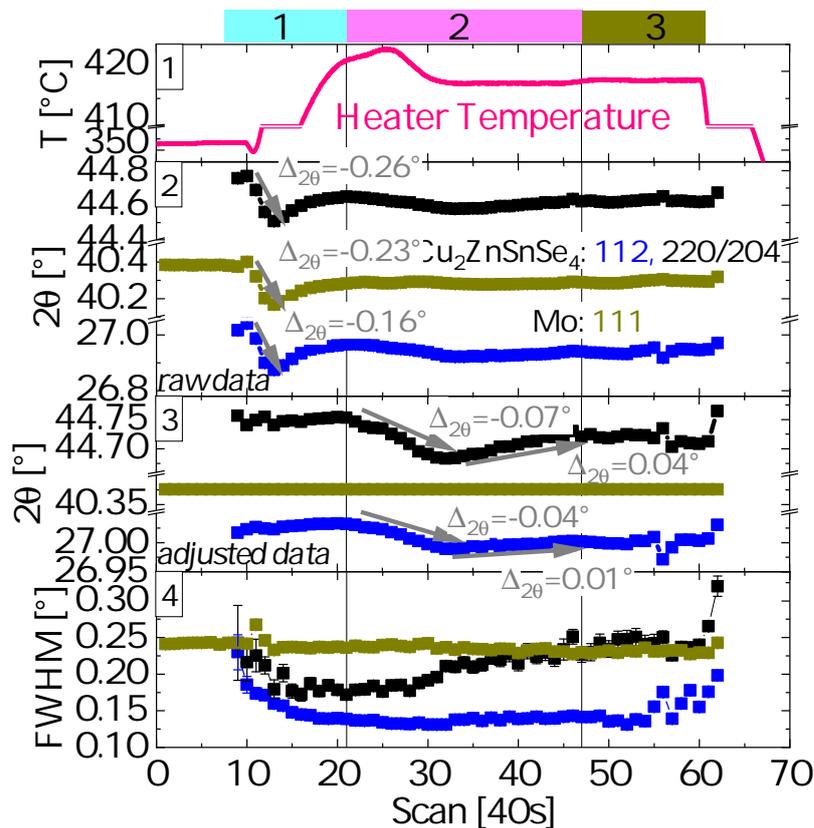


Abbildung 4.18: Vergleich der Entwicklung der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und Molybdänreflexe Röntgenreflexes bezogen auf die Heizertemperatur des Substrateizers, die vertikalen Linien kennzeichnen die Prozessstufen
1: Heizertemperaturverlauf; **2:** gemessener 2θ -Verlauf der 112- und 220/204-Reflexe der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase, und des 111-Reflexes des Molybdänsubstrates; **3:** temperaturbereinigte 2θ -Reflexe normiert auf den Molybdänreflex; **4:** Entwicklung der Halbwertsbreiten der zugehörigen 2θ -Reflexe; Probe: CZTSe-191115

Vorgehen wird in Abbildung 4.18 gezeigt. In Abbildung 4.18 (1) ist der Temperaturverlauf des Substrateizers während des Prozesses dargestellt. Dieser zeigt den Substrattemperatursprung von 450°C auf 500°C in der ersten Prozessstufe ab Scan 10. In der zweiten Stufe pegelt sich die Temperatur auf einen konstanten Wert um 416°C ein, nachdem ein lokales Maximum bei Scan 26 erreicht wurde. Insbesondere der Temperaturschritt von 450°C auf 500°C führt zu einer Verschiebung der Röntgenreflexe zu kleineren 2θ -Werten, welche als Pfeile in Abbildung 4.18 (2) angedeutet sind. Die Differenz des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -112-Reflexes beträgt dabei $\Delta_{2\theta} = -0,16^\circ$, für den 220/204-Reflex $\Delta_{2\theta} = 0,26^\circ$ und für den Molybdän-111-Reflex $\Delta_{2\theta} = 0,23^\circ$. Unter der Annahme, dass sich der Röntgenreflex des Molybdänsubstrates ausschließlich aufgrund des Temperatureffektes verschiebt, kann die temperaturbedingte Verschiebung der Kesteritreflexe extrapoliert werden. Dazu wird der relative Verlauf der Molybdän-111-Reflexpositionen bezogen auf den Mo-111- 2θ -Wert des Scans 9, von den Mo- und CZTSe- 2θ -Werten aus Abbildung 4.18 (2) subtrahiert. Als Resultat ergibt sich für den zeitlichen Verlauf des Molybdänreflexes ein konstanter 2θ -Wert über alle Scans, was der Abbildung 4.18 (3)

entnommen werden kann. Da eine Abhängigkeit des Betrages der beobachteten Röntgenreflexverschiebung von den 2θ -Positionen beobachtet wird (vgl. Abbildung 4.18 (1)), erfolgt die Berechnung eines Korrekturfaktors. Die Differenzberechnung für die 112- und 220/204-Reflexe der Kesteritphase wird auf Grundlage der beobachteten Werte der Röntgenreflexverschiebung ($\Delta_{2\theta}$) angepasst, die durch den Temperaturschritt von 450°C auf 500°C verursacht werden (vgl. Abbildung 4.18 (2)). Dazu wird der Quotient aus der Verschiebung des Molybdän-111-Reflexes ($\Delta_{2\theta}^{Moly}$) und der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Reflexe ($\Delta_{2\theta}^{CZTSe}$) beim Temperatursprung von 450°C auf 500°C gebildet. Es ergibt sich folgende Formel für die temperaturkorrigierten 2θ -Positionen der 112- und 220/204- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Reflexe:

$$2\theta(\text{Scan } i)_{\text{korrr}}^{CZTSe} = 2\theta(\text{Scan } i)^{CZTSe} - \frac{\Delta_{2\theta}^{CZTSe}}{\Delta_{2\theta}^{Moly}} \cdot \left(2\theta(\text{Scan } 9)_{\text{Moly}} - 2\theta(\text{Scan } i)_{\text{Moly}} \right). \quad (4.5)$$

Die resultierenden Daten sind in Abbildung 4.18 (3) dargestellt. Es ergibt sich eine Verschiebung des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -112-Reflexes um $-0,04^\circ$ und für den 220/204-Reflex um $-0,07^\circ$. Letzter weist in Abbildung 4.18 (4) jedoch einen deutlichen Anstieg der Halbwertsbreite von circa $0,18^\circ$ bis zu $0,25^\circ$ auf. Die Halbwertsbreite des 112-Reflexes bleibt in der zweiten Stufe des Prozesses nahezu konstant, sodass dieser für die stöchiometrischen Berechnungen besser geeignet ist¹¹. Mithilfe der zur Verfügung stehenden Literaturwerte des 112-Reflexes, für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [89], $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ ($x = 0,8$) und $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ [35] lässt sich mittels der Vegard'schen Regel [122] die nominelle Stöchiometrie der resultierenden $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Mischphase berechnen. Zur genauen Berechnung des Silber-zu-Kupfer-Verhältnisses wird eine lineare Regression durchgeführt (siehe Abbildung A.12 im Anhang A). Es ergibt sich anhand der Verschiebung des 112-Reflexes folgende Formel zur Berechnung des $\frac{Ag}{Ag+Cu}$ -Verhältnisses:

$$\frac{Ag}{Ag + Cu} = \frac{1,05096}{1^\circ} \cdot |\Delta_{2\theta}|. \quad (4.6)$$

Wird diese Korrelation zwischen der Verschiebung des 112-Kesteritreflexes und dem Silber-Kupferverhältnis einer potentiellen $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Mischkristallphase auf die gemessene Verschiebung des 112-Reflexes aus Abbildung 4.18 angewendet, ist zum Zeitpunkt des Scan 31 eine Mischkristallphase mit der Summenformel $\text{Cu}_{1,918}\text{Ag}_{0,082}\text{ZnSnSe}_4$ entstanden. Diese Abschätzung wurde anhand des 112-Reflexes angestellt, da eine unabhängige Quantifizierung der 220- und 204-Reflexe eine erhöhte Unsicherheit in der Bestimmung der 2θ -Positionen mit sich bringen würde. Der geringe Anteil des potentiell eingebauten Silbers führt hier nicht zu einer vollständigen Trennung der beiden Reflexe. In erster Linie würde dies zu einer Zunahme der Halbwertsbreite des gemeinsamen

¹¹ Eine Änderung der Halbwertsbreite des 220/204-Reflexes führt zu einer erschwerten konsistenten Anpassung zur Ermittlung der 2θ -Werte, sodass sich hier auf den 112-Reflex beschränkt wird

220/204-Reflexes führen, da dieser als einzelner Peak angepasst wurde. Eine solche Tendenz in der Halbwertsbreite lässt sich zwar nachweisen (vgl. Abbildung 4.18 (4)), jedoch geschieht dies erst verzögert ab Scan 30.

Nach der signifikanten Verschiebung der Kesteritreflexe zu kleineren Winkeln, gibt es ab Scan 31 eine Verschiebung zurück zu größeren Winkeln, welche in den temperaturbereinigten Daten (vgl. Abbildung 4.18 (3)) ersichtlich ist. Diese Tendenz führt zur Annahme, dass der Silberanteil der postulierten Mischkristallphase ab dem Scan 31 wieder sukzessive abnimmt, bis die 2θ -Positionen der Kesteritphase in der dritten Stufe des Prozesses im Mittel¹² konstant bleiben und die Stöchiometrie somit keine Änderung mehr erfährt. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass nach dem beobachteten Einbau des Silbers in die Kesteritstruktur ab Scan 31 Silber wieder aus der Kesteritphase entweicht. Ein genauere Erklärung dafür wird im Abschnitt 4.3.2 unter Verwendung der Beobachtungen des Sekundärphasenwachstums vorgestellt.

Um eine potentiell dauerhafte Inkorporation des Silbers in die Kesteritphase zu untersuchen, sind in Abbildung 4.19 Detaildarstellungen ($\theta - \theta$ Scan) der 112- und 220/204-Röntgenreflexe der Kesteritphase aus dem Experiment 1 und 2 sowie vom Referenzprozess gezeigt, welche direkt im Anschluss des Beschichtungsprozesses bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Für keines der beiden Experimente kann unter Zugabe von Silber eine sichtbare Verschiebung zu kleineren Winkeln beobachtet werden, weshalb eine stabile Mischkristallbildung bis nach Ende des vollständigen Beschichtungsprozesses auszuschließen ist.

Eine weitere Beobachtung der Kesteritwachstums unter zeitweiser Zugabe von Silber zeigt sich in den Intensitätsverläufen der 112- und 220/204-Röntgenbeugungsreflexe in der zweiten Stufe des Prozesses in Abbildung 4.20 (2). Dort ist eine Unstetigkeit der Reflexintensität des 112-Kesteritreflexes zu beobachten. Während die Intensität des 220/204-Reflexes während des gesamten Prozesses stetig steigt, zeigt der 112-Reflex ab dem Zeitpunkt des Scans 32 nach anfänglichem Wachstum einen Verlust an Intensität, um anschließend in der dritten Stufe wieder an Intensität zu gewinnen. Eine Erklärung ist die Beeinflussung der präferierten Orientierung der bereits bestehenden Kesteritphase durch die Zugabe von Silber. Die Verringerung der 112-Reflexintensität ist durch einen Verlust an Beugungsebenen zu erklären. Wie in der Literatur bereits in TiN- oder AlN-Dünnschichten gezeigt worden ist [82, 135], hängen die Vorzugsrichtungen während des Kristallwachstums von der Oberflächenenergie sowie der Verspannungsenergie innerhalb der multikristallinen Schicht ab. Letztere kann durch ein Sekundärphasenwachstum erhöht werden, aufgrund der Nichtübereinstimmung der Gitterkonstanten der verschiedenen existierenden Phasen. In dem hier beschriebenen Prozess entstehen verschiedene Sekundär- und Intermediärphasen, welche die Vorzugsorientierung der Kesteritphase beeinflussen könnten, was im Abschnitt 4.3.2 beschrieben ist. Zur genaueren Ein-

¹² Der letzte Scan in Abbildung 4.18 weicht aufgrund der beginnenden Abkühlphase ab

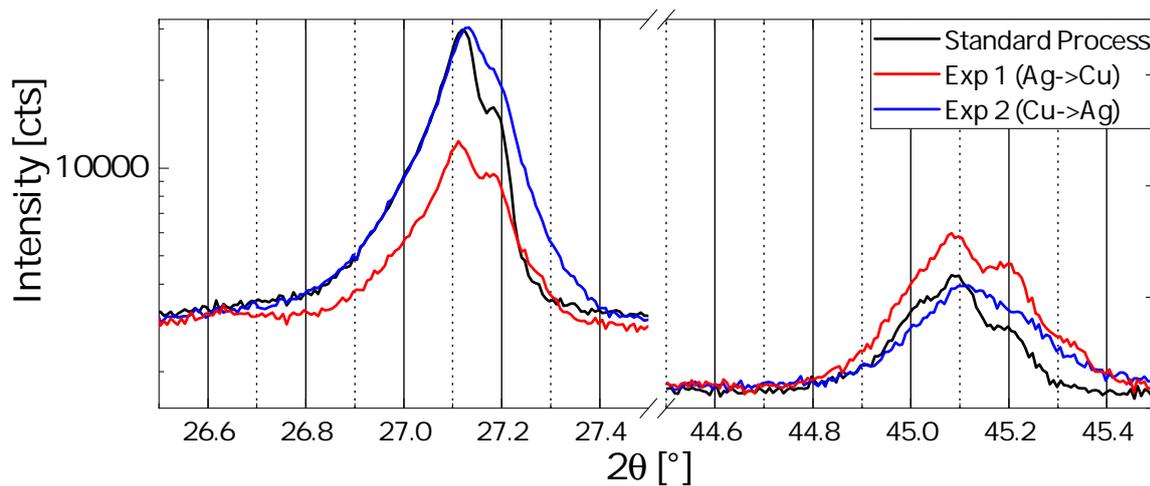


Abbildung 4.19: θ - θ Röntgendaten nach der Abkühlphase des Standardprozesses und der Experimente 1 und 2 bei Raumtemperatur; Proben: CZTSe-191115, CZTSe-191114, CZTSe-190927

ordnung der Resultate dient die Auswertung des Phasenverhaltens der entstehenden Sekundärphasen, welche wie im Experiment 1 die Wachstumsmechanismen aufzeigen. Dies wird im folgenden Abschnitt erläutert.

4.3.2 Intermediär- und Sekundärphasen

Aufgrund der sequentiellen Zugabe von Kupfer und Silber während des Koverdampfungsprozesses des Experiments 2, entstehen sowohl kupferbasierte, als auch silberbasierte Chalkogenide als Sekundärphasen neben der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Kesteritphase.

Stufe 1

In der ersten Stufe entsteht die Cu_2Se -Phase neben $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, aufgrund des stöchiometrischen Überschusses an Kupfer ($\text{CZT} > 1$). Die Röntgendiffraktometriedaten zeigen die gleichen Röntgenbeugungsreflexe wie im Standardprozess (vgl. Abschnitt 4.1). In Abbildung 4.20 (3-5) ist der zeitliche Verlauf der 2θ -Werte und der Intensitäten der 111- und 220-Reflexe der Cu_2Se -Sekundärphase dargestellt. In der ersten Stufe ist eine sukzessive Zunahme beider Röntgenreflexintensitäten zu beobachten. Es findet demnach wie im Standardprozess eine Anreicherung der Cu_2Se -Phase statt.

Stufe 2

Die zweite Stufe des Prozesses beginnt mit dem Übergang vom Kupfer- zum Silberangebot. Zunächst baut sich das angebotene Silber hauptsächlich in die vorhandene Cu_2Se -Phase ein und es entsteht die pseudoternäre $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase, was in den Röntgenbeugungsdaten der Abbildung 4.20 (3 & 4) gezeigt wird. Das ursprüngliche Cu_2Se

weist eine stetige Verschiebung der 111- und 220-Reflexe zu kleineren 2θ -Werten auf, wobei für den 220-Reflex (4.20 (4)) einige Datenpunkte aufgrund des Totbereiches des Detektors fehlen. Für den 111-Reflex (4.20 (3)) des Kupferselenids kann jedoch die kontinuierliche Verschiebung von $26,3^\circ$ zu $24,6^\circ$ beobachtet werden. Gleichzeitig sinken die Intensitäten der Cu_2Se -Reflexe zwischen Scan 21 und 38 (vgl. Abbildung 4.20). Diese Beobachtungen können durch den sukzessiven Einbau von Silber in die Kupfer-Silberselenidphase unter gleichzeitigem Verbrauch der Silber-Kupferselenidphase erklärt werden. Es zeigt sich, wie auch beim Standardprozess oder im Experiment 1, ein fortschreitendes Kesteritwachstum (vgl. Abbildung 4.20 (2)), was sehr wahrscheinlich durch den Verzehr der Cu_2Se , oder in diesem Fall, der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase getrieben ist. Würde vorrangig das angebotene Silber zum Kesteritwachstum beitragen, würde dies mit einer drastischen Verschiebung der Kesteritreflexe zu kleineren Winkeln einhergehen. Da dies im Abschnitt 4.3.1 und in der Abbildung 4.20 (1) nicht beobachtet wird, gleichzeitig jedoch die Intensitätszunahme der Kesteritreflexe (4.20 (2)) konstant bleibt, ist davon auszugehen, dass Kupfer zum Kesteritwachstum verbraucht wird und gleichzeitig eine Anreicherung von Silber stattfindet. Dieser Prozess wiederum bildet die Grundlage des Einbaus des Silbers in die Kesteritstruktur über die pseudoternäre silberhaltige Sekundärphase, was die Entstehung der im Abschnitt 4.2.2 postulierten $\text{Cu}_{1,918}\text{Ag}_{0,082}\text{ZnSnSe}_4$ -Phase erklären kann. Die kontinuierliche Verschiebung des Kupfer-Silberselenidreflexes endet, sobald die Stöchiometrie $\text{Ag}_{1,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Se}$ erreicht ist (Scan 31). Ab diesem Zeitpunkt ist die Entstehung der silberhaltigen Se-

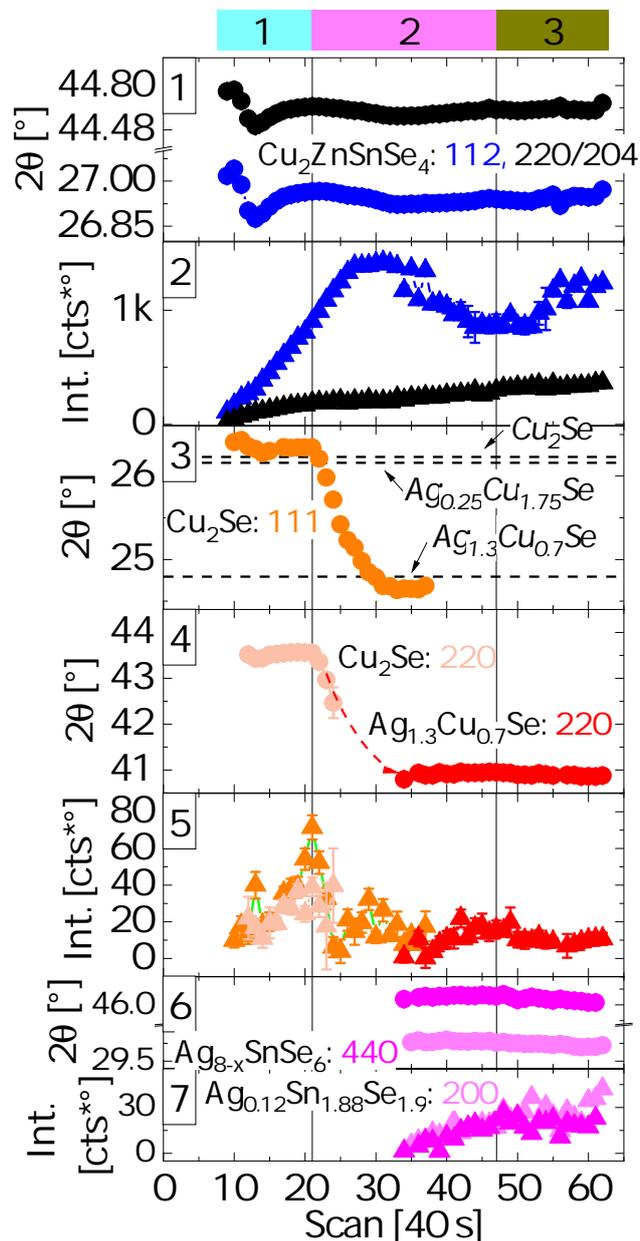


Abbildung 4.20: quantifizierte in-situ Röntgendaten des Experiments 1; 1: 2 Heizertemperaturverlauf und θ -Werte für CZTSe und ZnSe mit zugehörigen Intensitäten in 2; 3: 2θ -Werte für $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ (gestrichelte Linien zeigen Literaturwerte) mit zugehörigen Intensitäten in 4; 5: 2θ -Werte für Ag_8SnSe_6 und $\text{Ag}_{0,12}\text{Sn}_{1,88}\text{Se}_{1,9}$ mit zugehörigen Intensitäten in 6 und 7

kundärphasen $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$, AgSnSe_2 , $\text{Ag}_{0,12}\text{Sn}_{1,88}\text{Se}_{1,9}$ und $\text{Ag}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Se}$ zu beobachten (vgl. Abbildungen 4.20 (6 & 7) & 4.21). Dieser Zeitpunkt stellt gleichzeitig den Umkehrpunkt des Silbereinbaus in die Kesteritstruktur dar, wie er in Abschnitt 4.3.1 beschrieben ist. Aus den Röntgendaten geht hervor, dass ab diesem kritischen Punkt, bei dem sich die Stöchiometrie der $\text{Ag}_{1,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Se}$ -Phase trotz des sukzessiven Angebotes von Silber nicht mehr ändert, ebenfalls der geringe Anteil des eingebauten Silbers der Kesteritphase wieder verloren geht (vgl. Abschnitt 4.3.1). Diese beschriebene Korrelation zwischen der Entwicklung der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Sekundärphase und des postulierten Einbaus von Silber in die Kesteritstruktur, welcher sich zum Zeitpunkt des Erreichens der $\text{Ag}_{1,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Se}$ -Stöchiometrie umkehrt, untermauert die Entstehung eines $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Mischkristalls über den Verzehr der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase.¹³

Aufgrund der nicht-stöchiometrischen Wachstumsbedingungen und des komple-

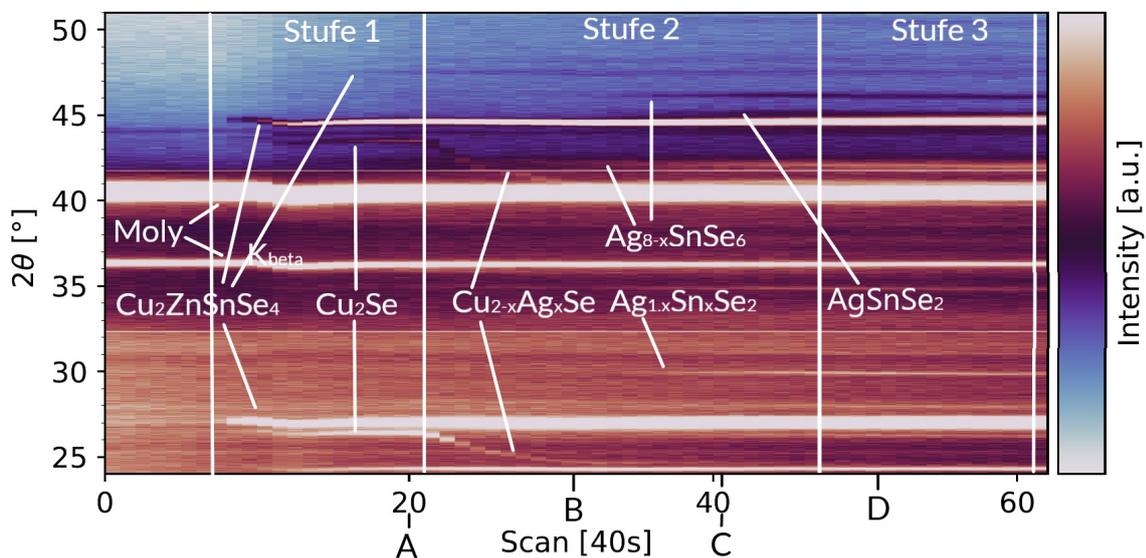


Abbildung 4.21: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Röntgenreflexe des Experiments 1 in 40 Sekunden Schritten als Farbwerte kodiert, durchgehende weiße Linien zeigen den Übergang der Prozessstufen 1-3 (von links nach rechts), der Prozess beginnt bei Scan 8; A-D: Kennzeichnung der in Abbildung 4.22 dargestellten einzelnen Röntgendiffraktogramme; Probe: *CZTSe-191115*

zen Phasenwachstums im Cu-Ag-Zn-Sn-Se-Phasenraum, weichen die Röntgenreflexsignaturen mitunter von den Literaturwerten¹⁴ ab. Zur Veranschaulichung sind einzelne Röntgendiffraktogramme in Abbildung 4.22 dargestellt. Die Zeitpunkte der Scans

¹³ Es gibt Hinweise auf die Entstehung von $\text{Ag}_{1,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Se}$. Die Hauptröntgenreflexe (220 und 211 [5]) befinden sich jedoch sehr nah an dem K_{β} -Signal des 111-Molybdänreflexes sowie zwischen dem 22-3 Mo_6SnSe_8 und 220/204 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Reflex, weshalb aufgrund der geringen Intensität der Reflexe keine quantitative Auswertung möglich ist. Die Existenz der Reflexe kann dennoch zum einen in den Falschfarbendarstellungen des Abkühlvorganges (Abbildung 4.25) und in der Detaildarstellung der summierten Scans 39-41 in Abbildung 4.23 nachgewiesen werden.

¹⁴ Dies sind meistens Pulverproben, sodass die Beugungsebenen der jeweiligen Kristallstruktur gleich verteilt sind. Die Röntgendiffraktogramme an Pulverproben spiegeln somit die Formfaktoren der Kristalle besser wieder als dünne Schichten, welche Vorzugsorientierungen und Texturen aufweisen können.

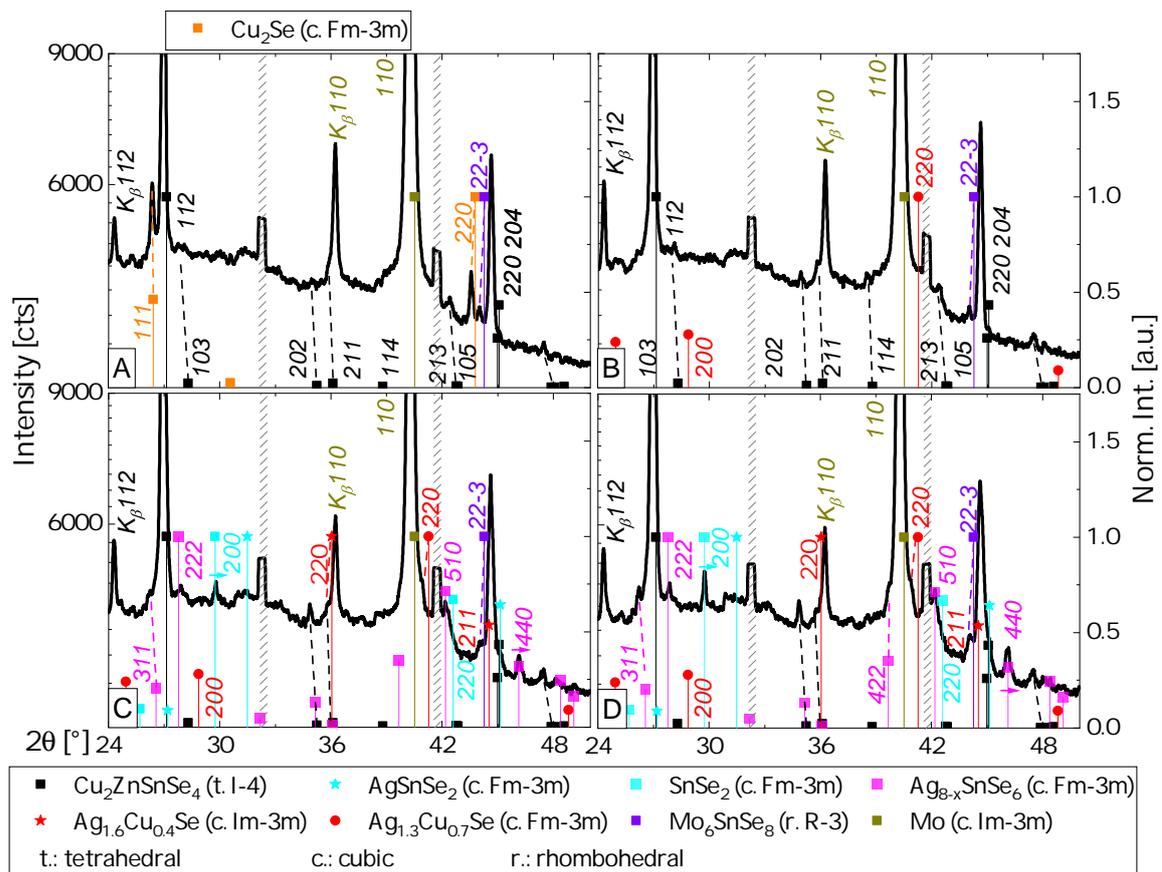


Abbildung 4.22: Summe (Binning) der Röntgendiffraktogramme 18 - 20 **A**, 27 - 29 **B**, 39 - 41 **C** und 50 - 52 **D** in logarithmischer Darstellung der Intensität (linke y-Achse), sowie Literaturwerte unter Angabe der hkl Indizes, normiert auf die maximale Intensität der Röntgenreflexe (rechte y-Achse) [115, 36, 56, 129, 16, 89, 80, 16, 49]; die schraffierten Bereiche kennzeichnen den Totbereich der Detektoranordnung; Probe: CZTSe-191115

sind in Abbildung 4.21 mit A-D gekennzeichnet. Die beobachtete $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$ -Phase weist eine 440-Vorzugsrichtung auf, wobei der 422-Reflex nicht beobachtet wird (vgl. Abbildung 4.22 C). Weiterhin ist eine Verschiebung der $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$ -Phase zu größeren Winkeln in den Röntgendiffraktogrammen 4.22 C & D zu beobachten¹⁵, was auf ein Silberdefizit hinweist. Der Verlauf des 440-Reflex ist in der Abbildung 4.20 (6) und (7) dargestellt. Es zeigt sich ein lineares Wachstum bis zur dritten Stufe des Prozesses, solange Silber zur Verfügung steht. Gleichzeitig zur Entstehung der $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$ -Phase wird ein Röntgenreflex bei $29,8^\circ$ beobachtet, was der $\text{Ag}_{0,12}\text{Sn}_{1,88}\text{Se}_{1,9}$ -Phase zugeordnet werden kann (vgl. Abbildung 4.2 und 4.22 C & D). Aus den Literaturdaten aus Abbildung A.7 im Anhang A geht hervor, dass sich dieser Reflex zwischen dem 200-Reflex des SnSe ($2\theta = 29,762^\circ$) [80] und AgSnSe_2 ($2\theta = 31,082^\circ$) [49] befindet. Beide Phasen weisen die gleiche Raumgruppe (Fm-3m) auf, weshalb eine Mischkristallphase aus den beiden Verbindungen, welche der Vegard'schen Regel [122] folgt, als Erklärung dient. Ebenfalls entsteht AgSnSe_2 , was sowohl in der Falschfarbendarstellung in Abbildung 4.25, in den Röntgendiffraktogrammen 4.22 C & D als auch im Röntgendiffraktogramm der Abbildung

¹⁵ mit Pfeil über den Peaks in den Röntgendiffraktogrammen gekennzeichnet

4.23 (Scan 39-41) gezeigt ist. Es ist evident, dass die Entstehung der Silbersele-
 nidpha-

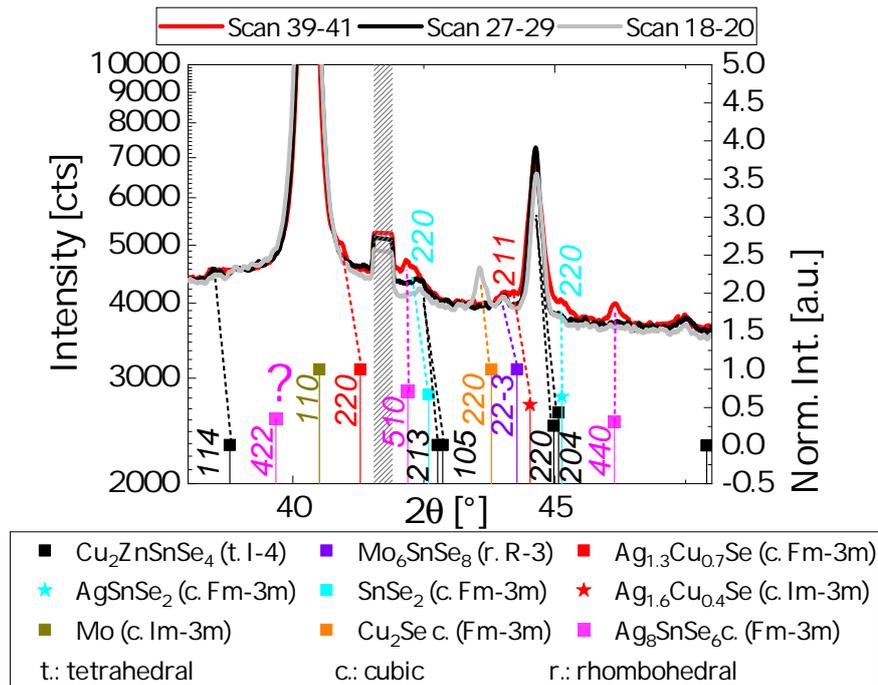
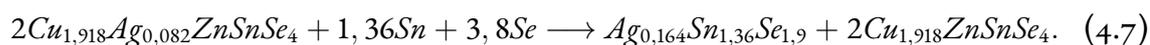


Abbildung 4.23: Detaildarstellung Röntgendiffraktogramme (Binning) 18 - 20, 27 - 29, 39 - 41 in logarithmischer Darstellung der Intensität (linke y-Achse), sowie Literaturwerte unter Angabe der hkl Indizes, normiert auf die maximale Intensität der Röntgenreflexe (rechte y-Achse) [115, 36, 56, 129, 16, 89, 80, 16, 49]; der schraffierten Bereiche kennzeichnet den Totbereich der Detektoranordnung; Probe: CZTSe-191115

sen ab dem Scan 31 mit dem Erreichen der $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$ -Stöchiometrie einhergeht, was dem kritischen Punkt der Phasenevolution dieses Prozesses entspricht. Das vorhandene $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$ trägt ab diesem Zeitpunkt nicht weiter zum Wachstum der Kesteritphase bei und bleibt somit bis zum Schluss des Prozesses erhalten (vgl. Abbildung 4.25). Die Intensität des $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$ stagniert ab diesem Zeitpunkt des Prozesses (vgl. Abbildung 4.20 (4)). Die Silbersele- nidphasen gewinnen aufgrund des sukzessiven Angebotes von Silber in der zweiten Stufe des Prozesses bis zum Erreichen der dritten Stufe stetig an Intensität. Letztlich führen die Beobachtungen der Sekundärphasen der zweiten Stufe des Prozesses zu folgender Interpretation: Zu Beginn der zweiten Prozessstufe werden die auftreffenden Silberatome in die Kupferselenidphase inkorporiert. Es bildet sich die pseudoternäre $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase, welche fortlaufend mit Zinn, Zink und Selen weiter zum Wachstum der Kesteritphase beiträgt. Durch die kontinuierliche Zufuhr von Silber reichert sich dieses weiter in der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase an, welche sukzessive die Stöchiometrie ändert bis die kritische Zusammensetzung von $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$ erreicht ist. Es resultiert die Entstehung von $\text{Ag}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{Se}$, $\text{Ag}_{0.12}\text{Sn}_{1.88}\text{Se}_{1.9}$, $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$ und AgSnSe_2 (vgl. Abbildung 4.23 Scan 39-41). Zum benannten kritischen Zeitpunkt besteht die Kesteritmischkristallphase in der Stöchiometrie $\text{Cu}_{1.918}\text{Ag}_{0.082}\text{ZnSnSe}_4$ (vgl. Abschnitt 4.3.1). Danach nimmt der Silberanteil der Kesteritphase wieder ab, was über die folgende Zersetzungsreaktion erklärt werden kann, wobei die Stöchiometrie anhand der Röntgenreflexposi-

tionen und der Vegard'schen Regel (vgl. Abschnitt 4.3.1) abgeschätzt wird:



Die Zersetzungsreaktion führt dabei zur Entstehung einer $Ag_{0,164}Sn_{1,36}Se_{1,9}$ -Phase. Die Stöchiometrie der hier postulierten Silberselenidphase stimmt mit der beobachteten $Ag_{0,12}Sn_{1,88}Se_{1,9}$ -Phase im Rahmen der Ungenauigkeiten der Stöchiometrieabschätzungen auf Grundlage der Röntgenbeugungsdaten überein, sodass diese Zersetzungsreaktion plausibel ist.

Die gleichzeitige Existenz von $Ag_{8-x}SnSe_6$ und $AgSnSe_2$ (vgl. Abbildung 4.22 C & D, sowie 4.23¹⁶) lässt sich durch das Ag-Sn-Se Phasendiagramm (vgl. Abbildung A.10 und A.9 im Anhang A) plausibilisieren. In beiden Phasendiagrammen, sowohl für 400°C als auch für 550°C, gibt es Stöchiometriebereiche, welche eine Koexistenz beider Phasen erlauben. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die Stöchiometrie im Bereich des Silber- und Selenüberschusses liegt, da Zinnselenide eine hohe Re-Evaporationsrate aufweisen und somit zinnreiche Bedingungen ausgeschlossen sind.

Stufe 3

In der dritten Stufe, in welcher weder Silber noch Kupfer angeboten wird, gibt es keine signifikanten Veränderungen der Phasenentwicklung, was anhand der konstanten Intensitäten der Röntgenreflexe in Abbildung 4.20 geschlussfolgert wird. Es ist zu erwarten, dass überschüssiges Zink und Selen von der Oberfläche desorbieren oder sich zu ZnSe verbinden. Am Ende des Prozesses koexistieren $Cu_2ZnSnSe_4$, $Ag_{1-x}Sn_xSe_2$, $Ag_{0,12}Sn_{1,88}Se_{1,9}$, $AgSnSe_2$, $Ag_{1,3}Cu_{0,7}Se$ und $Ag_{1,6}Cu_{0,4}Se$, was der Abbildung 4.25 entnommen werden kann.

Ramanmessungen

Für eine abschließende Untersuchung der präparierten Probe, sind unter anderem Ramanmessungen durchgeführt worden. In Abbildung 4.26 sind drei repräsentative Ramanpektren der Probe dargestellt, die neben den A-Moden des $Cu_2ZnSnSe_4$ noch weitere überlagernde Signale aufweisen. Eines der Spektren weist bei 180 cm^{-1} ein deutlich erhöhtes Signal auf, das in der Nähe der $AgSnSe_2$ und Ag_8SnSe_6 Moden liegt [84]. Dieses könnte ebenfalls der $Ag_{0,12}Sn_{1,88}Se_{1,9}$ -Phase zugeordnet werden, welche einer Legierung zwischen $SnSe_2$ und $Ag_{0,9}Sn_{1,1}Se_{1,9}$ entspricht. Die $SnSe_2$ -Mode befindet sich ebenfalls in der Nähe von 180 cm^{-1} . Des Weiteren existiert eine weitere Mode bei circa 205 cm^{-1} , welche in zwei der dargestellten Spektren vorhanden ist, aber keiner bekannten Phase zu-

¹⁶ In der Abbildung 4.23 sind Röntgenreflexe zu erkennen, welche sowohl in der Nähe der $Ag_{0,9}Sn_{1,1}Se_{1,9}$ - als auch $SnSe_2$ Reflexpositionen liegen. An dieser Stelle wird vermutet, dass die Reflexe in der Nähe der $SnSe_2$ -Werte liegen der $Ag_{1-x}Sn_xSe_2$ -Phase zugeordnet werden können.

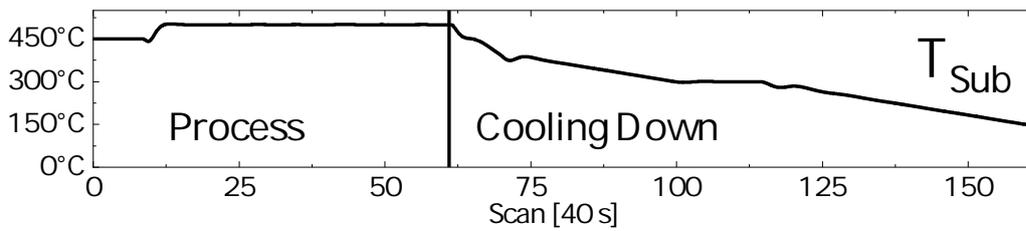


Abbildung 4.24: Substrattemperaturverlauf des Prozesses und der Abkühlphase; die Unstetigkeiten des Temperaturverlaufs resultieren aus der Temperaturregelung

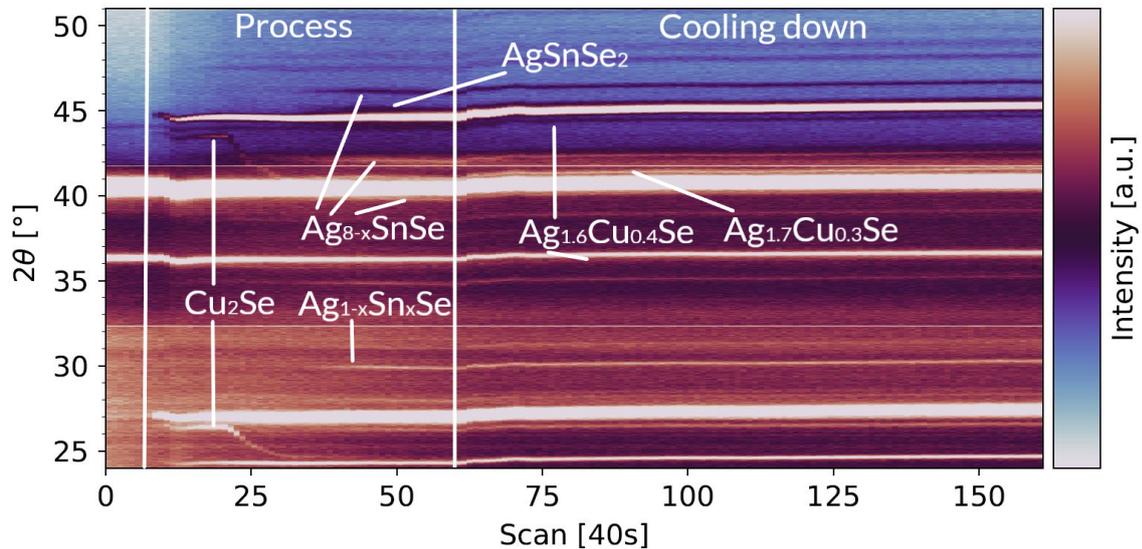


Abbildung 4.25: In-situ Röntgendaten vom Anfang des Prozesses bis zum abgekühlten Zustand, die weißen Linien markieren den Beginn und das Ende des Prozesses, sowie den Beginn des Abkühlvorganges; Probe: CZTSe-191115

geordnet werden kann. In Abbildung 4.27 sind zusätzlich die normierten Ramanspektren des Experimentes 2 und zwei Messungen von CZTSe-Referenzproben dargestellt, um einen qualitativen Vergleich der Kesterit-Moden anzustellen. Es zeigt sich darin eine Verschiebung der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Ramanmoden des Experimentes 2 zu größeren Werten. Genau wie im Experiment 1, ist zu vermuten, dass diese durch Spannungen in der Kesteritschicht resultiert. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten der vorhandenen Phasen (CZTSe : $a = b = 5,695 \text{ \AA}$ $c = 11,3475 \text{ \AA}$ [89], $\text{Ag}_{1.3}\text{Cu}_{0.7}\text{Se}$: $a = b = c = 6,180 \text{ \AA}$, $\text{Ag}_{0,9}\text{Sn}_{1,1}\text{Se}_{1,9}$: $a = b = c = 5,750 \text{ \AA}$ [49]) bei gleicher Raumgruppe (Fm-3m), sind Spannungen im Kristallgitter zu erwarten.

REM-Messungen

Wie den verschiedenen Ramanspektren aus Abbildung 4.26 zu entnehmen ist, gibt es laterale Unterschiede in den Phasenzusammensetzungen der Schicht. Genauere Informationen liefern die Daten des REM. Die Domänen der Kesterit- und Sekundärphasen können mittels der EDX-Messung und des SE-Bildes in Abbildung 4.28 untersucht

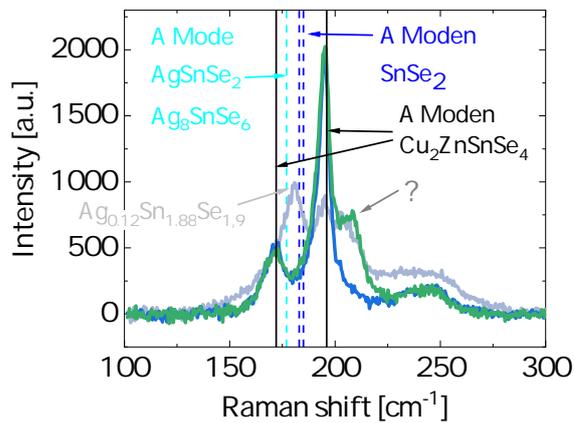


Abbildung 4.26: Ausgewählte Ramanspektren (532 nm) der Probe des Experiments 2 mit eingezeichneten Hauptmoden für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, Ag_8SnSe_6 , AgSnSe_2 und SnSe_2 [55, 75, 84]

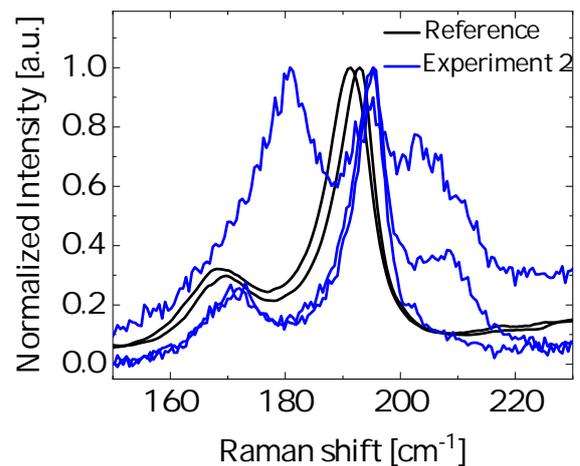


Abbildung 4.27: Vergleich der Ramanspektren mit zwei $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Referenzproben

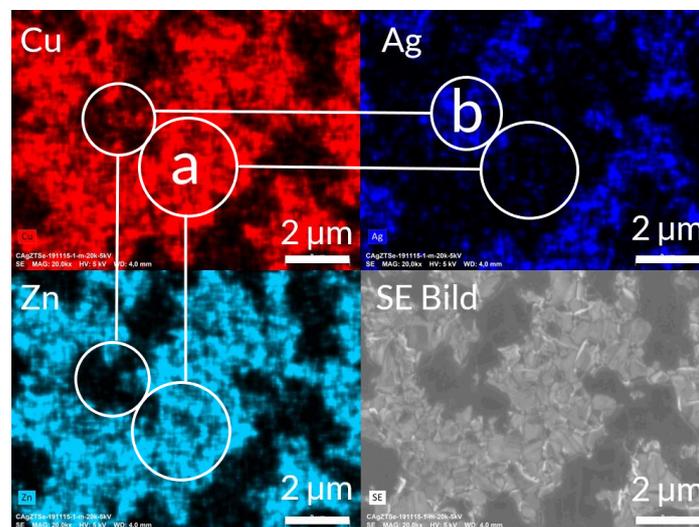


Abbildung 4.28: SE-Bild und EDX-Signale für Cu, Ag und Zn; a: $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, b: Ag-Sn-Se-Phasen

werden. Die EDX-Messungen zeigen eine deutliche räumliche Trennung der kupferhaltigen und silberhaltigen Phasen. $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ lässt sich nicht eindeutig anhand der farblich kodierten EDX-Daten nachweisen, da der Anteil vergleichsweise klein ist oder sich diese Phase gegebenenfalls in tieferen Schichten befindet. Die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase (a) befindet sich an den Positionen, wo sowohl Kupfer als auch Zink detektiert wird und kein Silber vorhanden ist. Im Bereich (b) sind die Silber-Zinnselenid Phasen vorhanden, welche weder Kupfer noch Zink aufweisen, jedoch ein hohes Silbersignal zeigen. Zinn kann bei diesen EDX-Messungen nicht detektiert werden, da die Beschleunigungsspannung bei diesen Messungen nicht zur Anregung der nötigen Elektronenübergänge ausreichte. Die EDX-Daten untermauern die Röntgendiffraktometrie- und Ramanmessungen, welche die Existenz der Ag-Sn-Se Sekundärphasen manifestiert. Aus der Abbildung 4.28 geht hervor, dass sich die silberhaltigen Sekundärphasen auf der Oberfläche

der Kesteritschicht befinden. Es ist zu vermuten, dass es während des Prozesses an der Oberfläche des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zu einer lokalen silberreichen Stöchiometrie kommt. Dies resultiert in einer räumlich begrenzten Verschiebung des chemischen Potentials in Richtung des Silbers, was zu den Bedingungen für den Einbau von Silber in die Kesteritphase geführt haben könnte. Die Entstehung der silberlegierten Kesteritschicht ließe sich somit durch einen starken stöchiometrischen Druck aufgrund der Anreicherung von Silber in der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase erklären, welche den Silbereinbau in die Kesteritstruktur propagiert. Sobald im kritischen Punkt des Prozesses die Silber-Zinnselenidphasen entstehen, geht das Silber in diese Phasen über, welche jedoch nicht weiter zum Kesteritwachstum beitragen können. Damit kehrt sich der Silbereinbauprozess wieder um. Ein $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Mischkristall wird in der final präparierten Schicht demnach weder mittels Röntgendiffraktometrie- noch durch Ramanmessungen nachgewiesen. Für die Ramanmessung gilt, wie schon zuvor in 4.2 beschrieben, dass sich im Falle einer $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ Mischphase mindestens bis zu $x = 1,7$ ($\frac{\text{Ag}}{\text{Ag}+\text{Cu}} = 0,15$) keine Änderung der Position der A-Moden ergibt [41, 86, 76], sodass an dieser Stelle nicht mit den Ramanergebnissen argumentiert werden kann. Zur Übersicht der Resultate dieses Experimentes, werden im nächsten Abschnitt die wichtigsten Ergebnisse noch einmal zusammengefasst, bevor auf die Silber-Kupfer-Koverdampfungsexperimente eingegangen wird.

4.3.3 Fazit zu Experiment 2

Durch das Angebot von Silber während des Koverdampfungsprozesses zum Zeitpunkt einer bereits ausgebildeten $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht, wurde der mögliche Einbau von Silber in die bestehende Kesteritstruktur bei einer Substrattemperatur von 500°C untersucht. Folgende Erkenntnisse können festgehalten werden:

- Sobald Silber anstatt Kupfer während des Prozesses hinzugegeben wird, ohne das sich weitere Parameter der Koverdampfung ändern, wird das Silber instantan in die Cu_2Se -Phase eingebaut, wodurch die pseudoternäre $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase entsteht.
- Die Zugabe von Silber in der zweiten Stufe des Koverdampfungsprozesses zeigt in den Röntgendiffraktometriedaten Hinweise auf die Existenz einer $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Legierung mit $x = 1,918$.
- Der Einbau des Silbers in die Kesteritstruktur resultiert dabei wahrscheinlich aus der Anreicherung von silberhaligen Sekundärphasen auf der Schichtoberfläche und wird über den Verzehr der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Sekundärphase katalysiert.
- Ein kritischer Punkt in der Sekundärphasenentstehung ist erreicht sobald die Stöchiometrie des $\text{Ag}_{1,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Se}$ vorliegt, was das Ende der kontinuierlichen Stöchiometrieänderung der pseudoternären $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase darstellt, wodurch die Silber-

Zinnselenidphasen $\text{Ag}_{0,12}\text{Sn}_{1,88}\text{Se}_{1,9}$, $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$ und AgSnSe_2 im weiteren Prozessverlauf entstehen.

- Die parallele Entstehung drei verschiedener Silber-Zinnselenidphasen kann durch zwei verschiedene Prozesse erklärt werden. $\text{Ag}_{0,12}\text{Sn}_{1,88}\text{Se}_{1,9}$ ist ein Produkt der thermischen Zersetzungsreaktion des $\text{Cu}_{1,94}\text{Ag}_{0,06}\text{ZnSnSe}_4$. Die $\text{Ag}_{8-x}\text{SnSe}_6$ - und AgSnSe_2 -Phase entstehen auf Grundlage der silber- und selenreichen Stöchiometrie, dem Ag-Sn-Se-Phasendiagramm entsprechend (vgl. Abbildungen A.9 & A.10).

Im letzten Abschnitt des Kapitels wird die Koverdampfung von Silber und Kupfer bei einer Substrattemperatur von 500°C untersucht und bildet damit die dritte Variante der Untersuchung eines Silber-Kupfer-Kesteritprozesses.

4.4 Silber-Kupfer-Koverdampfungsprozesse

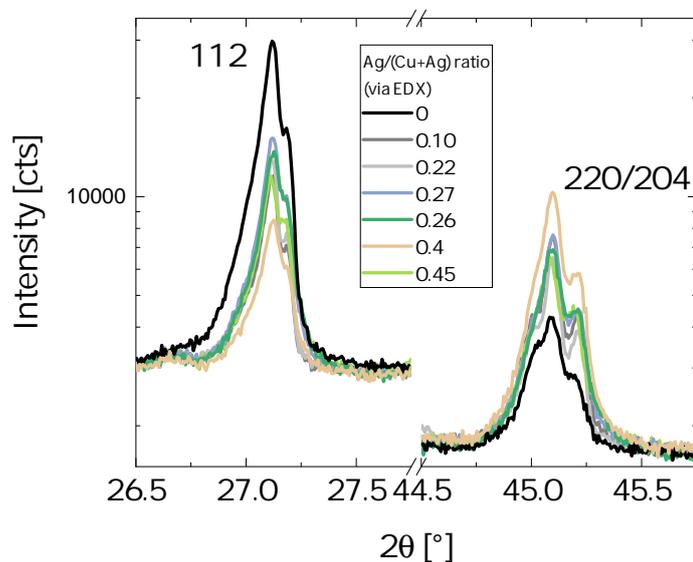


Abbildung 4.29: Vergleich der θ - θ -Scans der Silber- und Kupfer-Koverdampfungsprozesse in Abhängigkeit des Ag/(Ag+Cu) Verhältnisses (EDX)

In diesem Abschnitt wird eine Reihe von Koverdampfungsprozessen unter simultanem Angebot von Kupfer und Silber vorgestellt, welche anhand der θ - θ -Scans im direkten Anschluss an der Präparation in Abhängigkeit der integralen atomaren Zusammensetzung (EDX-Messungen) charakterisiert werden. In der Abbildung 4.29 sind die Ergebnisse der θ - θ -Messungen (112- & 220/204-Kesteritreflexe) in Abhängigkeit des Silber-zu-Kupfer-Verhältnisses dargestellt. Das angegebene Stoffmengenverhältnis $\frac{\text{Ag}}{\text{Ag}+\text{Cu}}$ ist durch eine EDX-Messung der Schicht über eine Fläche von circa $0,1 \text{ mm}^2$ bestimmt worden. In den Röntgenbeugungsdiffraktogrammen sind keine Verschiebungen der Kesteritreflexe zu erkennen, was auf keinen Einbau des Silbers in die Struktur hinweist, trotz des gemessenen signifikanten Anteils an Silber in den jeweiligen Schichten. Im Detail sind die 2θ -

Positionen der 112-Reflexe in Abhängigkeit des gemessenen Silber-zu-Kupferverhältnisses in Abbildung 4.30 dargestellt. Die 2θ -Werte liegen für alle Proben bei circa $27,11^\circ$, was eindeutig dem 112-Röntgenbeugungsreflex der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase zugeordnet werden kann. Die schwarzen Datenpunkte in dieser Abbildung

zeigen die zu erwartenden 2θ -Positionen des 112-Reflexes einer $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Mischkristallphase auf Basis der Vegard'schen Regel [122]. Dieses Ergebnis bestätigt die Erkenntnisse aus den sequentiellen Prozessen, dass die silberhaltige Kesteritphase bei den vorherrschenden Prozessbedingungen instabil ist und es folglich zum Wachstum von silberhaltigen Sekundärphasen kommt. Wie bereits in den sequentiellen Prozessen beobachtet, lässt sich ein Trend im Intensitätsverhältnis zwischen dem 112- und 220/204-Reflex nachweisen. Zur Darstellung dieses Effektes dient die Abbildung 4.31, welche das Intensitätsverhältnis der Hauptreflexe der Kesteritphase in Abhängigkeit des Silbergehalts der Schicht darstellt. Es ist nachweisbar, dass die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten ohne Zugabe von Silber ($\frac{\text{Ag}}{\text{Ag}+\text{Cu}} = 0$) eine 112-Vorzugsrichtung aufweisen, wohingegen die Schichten unter Zugabe von Silber ein ausgeglichenes Verhältnis von circa 2 zwischen den Intensitäten der 112- und 204/220-Reflexe besitzen, was der Röntgendiffraktometrie einer Pulverprobe gleicht [89]. Dieser Effekt, welcher zunächst während des Schichtwachstums im Experiment 2 beobachtet wurde, ist ebenfalls im Abschnitt 4.3 beschrieben. In

den in-situ Röntgenbeugungsdaten in Abbildung 4.18 ist eine Abnahme der Intensität des 112-Reflexes bei gleichzeitiger Zunahme der Intensität des 220/204-Reflexes zu beobachten, sobald Silber anstatt des Kupfers angeboten wird. Diese Beobachtungen eröffnen weitere Perspektiven für zukünftige Forschungsfragen zum Einfluss der silberhaltigen Sekundärphasen auf das Wachstum der Kesteritschicht. Zum Abschluss dieses

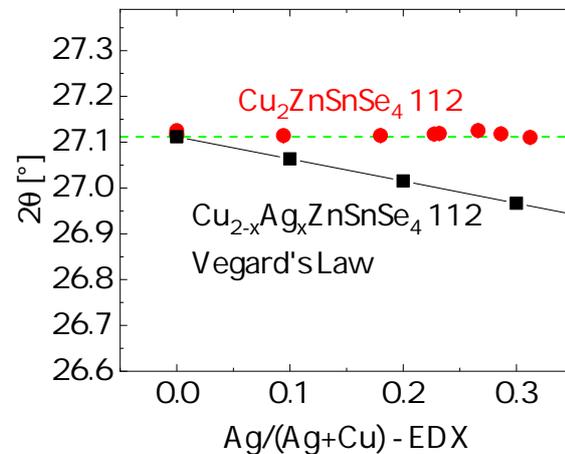


Abbildung 4.30: Vergleich der 2θ -Positionen des 112-Röntgenreflexes in Abhängigkeit des $\text{Ag}/(\text{Ag}+\text{Cu})$ Verhältnisses der Silber- und Kupfer-Koverdampfungsprozesse und den theoretischen 2θ -Positionen der $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ Mischkristalle nach der Vegard'schen Regel; die grün gestrichelte Linie zeigt den Literaturwert des 112-Reflexes der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase

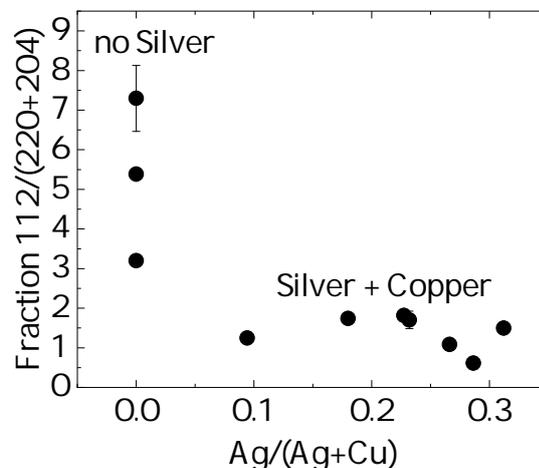


Abbildung 4.31: Darstellung des Intensitätsverhältnisses des 112-Reflexes zum 220/204-Reflex in Abhängigkeit des gemessenen $\text{Ag}/(\text{Cu}+\text{Ag})$ Verhältnisses

Kapitels werden deshalb nochmals die Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

4.5 Diskussion und Einordnung der Kupfer-Silber-Experimente

Im Rahmen der Silber-Kupfer-Verdampfungsprozesse für Kesteritschichten, lassen sich die Entstehung und Zersetzung silberhaltiger Phasen bei einer Substrattemperatur von 500°C beschreiben. Es wurde gezeigt, dass durch das Vorhandensein einer $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase, Silber temporär in die Kesteritstruktur eingebaut wird, wobei unter den vorherrschenden Prozessbedingungen eine instabile Verbindung entsteht. Sobald kein weiteres $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ zur Phasenbildung zur Verfügung steht, folgt die Zersetzung der silberhaltigen Kesteritphase. Dieser kritische Punkt wird bei einer Stöchiometrie von $\text{Ag}_{1,3}\text{Cu}_{0,7}\text{Se}$ erreicht. Aufgrund der thermodynamischen Instabilität, findet im Fall des Experiments 2 die Phasenseparation von $\text{Cu}_{1,918}\text{Ag}_{0,082}\text{ZnSnSe}_4$ in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und $\text{Ag}_{0,12}\text{Sn}_{1,88}\text{Se}_{1,9}$ statt. Darüber hinaus sind Phasenübergänge bei Temperaturen unter 250°C zu beobachten, welche durch die Existenz von Phasen des Ag-Sn-Se-Systems hervorgerufen werden, die während des Prozesses in einer nichtkristallinen Phase vorliegen und erst in der Abkühlphase auskristallisieren.

Diese Beobachtungen lassen sich insoweit verallgemeinern, dass im Cu-Zn-Sn-Se-System die quarternäre $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase bei 500°C entsteht, während im Ag-Zn-Sn-Se-System bei gleicher Temperatur vornehmlich die ternären oder pseudoternären Selenide entstehen. Eine vereinfachte Beschreibung mittels der Gibbs'schen Energie ergibt zwei energetische Abschätzungen zur Phasenentstehung. Die Reaktionsenthalpien zur Bildung der quarternären Kesteritphase aus den binären Chalkogeniden betragen [78]:

$$H_r(\text{Ag}_2\text{Se} + \text{SnSe}_2 + \text{ZnSe} \rightarrow \text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4) = -28,6 \text{ kJ/mol} \quad (4.8)$$

$$H_r(\text{Cu}_2\text{Se} + \text{SnSe}_2 + \text{ZnSe} \rightarrow \text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4) = -84,1 \text{ kJ/mol}. \quad (4.9)$$

Durch die Verbindung der Gleichungen 4.8 und 4.9 mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (4.10)$$

sowie der Beobachtung, dass kein $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ (AZTSe) bei einer Substrattemperatur 773,15 K entsteht, gleichwohl aber die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase (CZTSe), können folgende Ungleichungen postuliert werden:

$$\Delta G_{\text{CZTSe}} = -84,1 \text{ kJ/mol} - \Delta S_{\text{CZTSe}} \cdot 773,15 \text{ K} \stackrel{!}{<} 0 \quad (4.11)$$

$$\Delta G_{\text{AZTSe}} = -28,6 \text{ kJ/mol} - \Delta S_{\text{AZTSe}} \cdot 773,15 \text{ K} \stackrel{!}{>} 0. \quad (4.12)$$

Sowohl die Bildungsreaktionen des $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ als auch des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zeigen eine negative Differenz der Bildungsenthalpien, was einem energetischen günstigeren Zustand der Kesteritphase entspricht. Damit die Bildung der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase und die Inhibition der $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase auf Grundlage der Gibbs-Helmholtz-Gleichung bei 500°C korrekt abgebildet wird, muss die Differenz der Gibbs-Energien ΔG für erstere Phase negativ sein und für Letztere positiv, was in den Ungleichungen 4.11 und 4.12 abgebildet ist. Es ist offensichtlich, dass für die (Nicht-)Entstehung der Kesteritphasen der Entropieterm verantwortlich ist. Mithilfe der aufgestellten Ungleichungen für die Gibbs-Energien 4.11 und 4.12, kann die Entropieänderung für beide Prozesse wie folgt abgeschätzt werden:

$$\Delta S_{CZTSe} > -0,1088 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (4.13)$$

$$\Delta S_{AZTSe} < -0,0370 \frac{\text{kJ}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (4.14)$$

Diese Abschätzung liefert ebenfalls die Begründung der Entstehung von silberhaltigen Kesteritphase ($\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$) unter Reduktion der Substrattemperatur $<500^\circ\text{C}$, da der Einfluss des Entropieterms bei geringerer Temperatur abnimmt und die Entstehung der Kesteritphase energetisch günstiger wird. Die hier gezeigten Experimente liefern den phänomenologischen Nachweis der höheren Stabilität der ternären oder pseudoternären Silber-Zinnselenid- und Silber-Kupferselenid-Phasen, welche aufgrund des entropischen Einflusses auf die Gibbs'sche Gesamtenergiebilanz der Phasenentwicklung entstehen.

Des Weiteren ergibt sich aus den beschriebenen Experimenten, dass die Silberatome während des gesamten Prozesses vergleichsweise mobil sind, was die kontinuierlichen Phasenübergänge und Stöchiometrieänderungen der Silber-Zinnselenid- und Silber-Kupferselenidphase zeigen. Die Diffusion von Silber in Kesteritschichten ist beispielsweise in der Arbeit von MWAKYUSA ET AL. [76] beschrieben, welche mittels dünner Silber-Saatschichten die Diffusion des Silbers in die Kesteritschicht forcierten und eine schnelle Verteilung des Silbers zu beobachten ist. Diese Erkenntnis passt gut zu dem hier gezeigten Verhalten der Silberphasen, welche einen schnellen Silberaustausch vorweisen.

Der Einfluss auf die präferentielle Wachstumsrichtung der Kesteritschichten unter Zugabe von Silber, kann durch das Vorhandensein von silberhaltigen Sekundärphasen erklärt werden. Aufgrund von möglichen Gitterfehlpassungen zwischen der Kesteritphase und den Sekundärphasen führt dies womöglich zu einer erhöhten Verzerrungsenergie innerhalb der Kesteritstruktur. Dies wiederum kann zu der Veränderung der 112-Vorzugsorientierung in den Röntgendiffraktometriedaten der Kesteritkristallite führen

5

NaF als Na-Quelle in der CZTSe-Präparation

In diesem Kapitel wird der Einsatz von Natriumfluorid als Natriumquelle zur Inkorporation in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten untersucht. Die Grundidee hinter der Zugabe von Alkalimetallen, insbesondere von Natrium in Chalkogenidsolarzellen besteht darin, potenzielle Verlustmechanismen zu verringern, welche die Energiewandlungseffizienz beschränken. Schon 1996 zeigten Experimente von RUCK ET AL. eine erhöhte Effizienz der Solarzellen unter Verwendung von Glassubstraten die Natrium enthielten [97]. Diese Verbesserung wurde durch die Diffusion von Natrium aus dem Glas in die hergestellten CIGSe-Schichten erreicht. Diese Ergebnisse waren mitunter wegweisend für weitere systematische Untersuchungen zum Einfluss von Natrium in Dünnschichtsolarzellen, welche im folgenden Abschnitt für kesteritbasierte Solarzellen näher beschrieben werden.

2013 wurde von LI ET AL. der Effekt des Natriums auf die Effizienz von koverdampften $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Solarzellen gezeigt. Es wurden dabei Verbesserungen in der Leerlaufspannung und des Füllfaktors verzeichnet [62]. APT-Messungen zeigen, dass Natrium präferiert in den Korngrenzen der meist multikristallinen Kesteritschichten eingebaut wird [106]. Dies führt dazu, dass die dort lokalisierten nicht-strahlenden Rekombinationstzentren passiviert werden [31, 99]. Der Passivierungseffekt entsteht durch die Anbindung von Natrium an freien Bindungen¹ [64]. *Tampo et al.* messen dementsprechend längere Lebensdauern der Minoritätsladungsträger in den Solarzellen [116]. Dies wird mit der Reduktion von tiefen Defekten zwischen Leitungs- und Valenzband im Bulk erklärt, welche auf Korngrenzen zurückgeführt werden können [63, 79]. Neben dem Einfluss auf die Defekte, zeigt die Zugabe von Natrium ebenfalls Einfluss auf die Morphologie der CZTSe-Schichten. Zum Beispiel kann die Korngröße der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Kristallite durch Na-Zugabe signifikant beeinflusst werden, wobei diese von einigen hundert Nanometern bis zur Mikrometergröße anwachsen kann [117]. Dies ist ein Qualitätsfaktor für Solarzellen, da größere Körner zu einer geringeren Anzahl von Korngrenzen führen, was die Rekombination von Ladungsträgern reduziert und die Effizienz verbessert. Des Weiteren gibt es Hinweise darauf, dass Na-Atome bevorzugt als Substitutionsdefekte im Cu-Teilgitter eingebaut werden, wodurch stabile Na-bezogene Defekte entstehen [32]. Temperaturabhängige Kapazitätsmessungen zeigen die Entstehung zusätzlicher flacher Defekte, welche als Akzeptor fungieren [3]. Der Einfluss des Natriums auf die Solarzeleigenschaften ist demnach mannigfaltig und weiterhin Gegenstand der aktuellen Forschung.

Eine etablierte Methode zur kontrollierten Inkorporation von Na in das $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ist die Verwendung von Natriumfluorid. Dieses kann über Sekundärreaktionen elementares Natrium zur Dotierung der Halbleiterschichten zur Verfügung stellen [18]. Häufig wird NaF als Saatschicht (seed layer) bzw. Vorläuferschicht auf dem Substrat oder mittels einer thermischen Nachbehandlung (PDT) auf der fertigen Absorberschicht aufge-

¹ Dangling Bonds

bracht. Wenig untersucht ist jedoch die konstante Zugabe von NaF während eines Koverdampfungsprozesses und deshalb ist sie Gegenstand dieser Arbeit. Für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Absorberschichten ist in der Literatur kein Experiment bekannt, welches die kontinuierliche Koverdampfung von NaF während des Schichtwachstums systematisch beschreibt. Der Vorteil der Methode des Koverdampfens von NaF ist, dass während des Herstellungsprozesses stets eine gezielte Menge an Natrium in die Schicht eingebracht werden kann. Grundsätzlich eröffnet diese Methodik die Möglichkeit eines Na-Konzentrationsgradienten über die Tiefe der Kesteritschicht, was unter anderem in dieser Arbeit untersucht wird. Ein weiterer zentraler Punkt dieses Kapitels ist die Bestimmung der temperaturabhängigen Na-Diffusionskoeffizienten, welche bis dato in der Literatur nicht temperaturabhängig beschrieben worden sind. Des Weiteren besitzt die Reaktionskinetik eine tragende Rolle zur Beschreibung der Inkorporation des Natriums via NaF in die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht. In der Literatur fehlen bislang empirische Daten, die beispielsweise die Einbaueffizienz² des Natriums über den Umweg des Natriumfluorids belegen. Vereinfacht betrachtet muss zunächst die Ionenbindung zwischen dem Natrium und dem Fluor getrennt werden, damit elementares Natrium als Dotierelement für die Halbleiterschicht zur Verfügung steht. Dieser Vorgang wird in der Literatur mit einer stets ausreichend schnellen Reaktionskinetik beschrieben, sodass kein residuales NaF oder Fluor nach der NaF-Behandlung vorhanden ist. Diese Annahme ist in erster Näherung jedoch nicht ohne Einschränkungen gültig, da Parameter, wie die angebotene Menge an NaF, Temperatur und Wachstumsgeschwindigkeit der Kesteritschicht, die Reaktionskinetik bestimmen und somit jeder Prozess individuell betrachtet werden muss. Auf Basis dieser Einschränkung wird in dem nachfolgenden Kapitel die Natriuminkorporation via NaF-Koverdampfung mit Hilfe von GDOES und TOF-SIMS untersucht. Zuvor werden kurz einige wichtige Erkenntnisse zum NaF vorgestellt:

Untersuchungen an NaF-Vorläuferschichten bei $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten zeigen, dass eine auf Molybdän aufgedampfte Natriumfluoridschicht während einer Temperaturbehandlung bei 440°C keine Zersetzung aufweist, unabhängig davon, ob Selen angeboten wurde oder nicht. Hingegen wird bei einer Temperatur von 550°C ein signifikanter Verlust des Natriumfluorids durch Re-Evaporation nachgewiesen. Eine Reaktion des NaF mit Selen selbst, kann wiederum nicht beobachtet werden [37]. Zusätzliche Experimente an CIGSe-Schichten belegen das Vorhandensein von Na_2Se als Natriumverbindung. BRAUNGER ET AL. [9] konnten zeigen, dass Natrium aus dem SLG in Form von Na_2Se in den Korngrenzen vorliegt. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass Natriumselenide bei der Inkorporation des Natriums in die Kesteritschichten eine tragende Rolle in der Reaktionskinetik darstellen.

² Verhältnis von tatsächlich in die Schicht inkorporierten Na zu angebotenen NaF

5.1 Na-Inkorporation in CZTSe-Schichten

Eine erste Einordnung des Na-Einbaus in die CZTSe-Schichten via NaF wird mittels eines Vergleiches zwischen der Inkorporation des Natriums durch die Diffusion aus dem SLG-Substrat mit dem Einbau von Na durch eine NaF-Vorläuferschicht gegeben. Die Herstellung der verwendeten $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten entspricht dem Standard-Koverdampfungsprozess aus Kapitel 4.1. Der Natriumgehalt wird mittels der GDOES tiefenabhängig gemessen (vgl. 3.5.1). Wird SLG als Substrat verwendet, beträgt die mittlere Natriumkonzentration in der finalen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht circa 0,1 at% (vgl. Abbildung 5.1 blauer Graph), da Natrium aus dem Substrat in die Kesteritschicht diffundiert. Wird ein Substrat mit Natrium-Diffusionsbarriere verwendet, wird die Migration des Natriums in die Kesteritschicht verhindert, sodass das resultierende Na-Signal in dieser unterhalb der Detektionsgrenze von $1 \cdot 10^{-3}$ at%³ liegt. In den GDOES-Daten resultiert dies in einem konstanten Wert von 0 at% Natrium innerhalb der Kesteritschicht, dargestellt als schwarzer Graph in der Abbildung 5.1. Wird nun zusätzlich eine circa 22 nm dicke NaF-Vorläuferschicht auf ein Substrat mit Diffusionsbarriere aufgedampft, ist eine mittlere Natriumkonzentration von circa 0,05 at% zu verzeichnen (vgl. Abbildung 5.1 roter Graph).

Um an dieser Stelle eine Abschätzung der Na-Einbaueffizienz durch die 22 nm dicke NaF-Vorläuferschicht anzustellen, kann angenommen werden, dass bei vollständigem Einbau des Natriums aus dem NaF, jedes Na-Atom aus der NaF-Vorläuferschicht in der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht verbleiben müsste. NaF besitzt 8 Atome pro $99,46 \text{ \AA}^3$ Einheitszelle (davon 4 Na-Atome) [71] und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ besitzt 16 Atome pro $368,82 \text{ \AA}^3$ Einheitszelle [89]. Die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Schichtdicke beträgt circa 1250 nm (Probe: CZTSe(NaF)-190712) und die NaF-Schichtdicke 22 nm. Durch Division der Produkte aus Dichte und Schichtdicke des NaF durch CZTSe, ergibt sich eine nominelle Na-Konzentration von circa 1,7 at% über die gesamte CZTSe-Schicht, falls jedes Na-Atom aus der NaF-Schicht

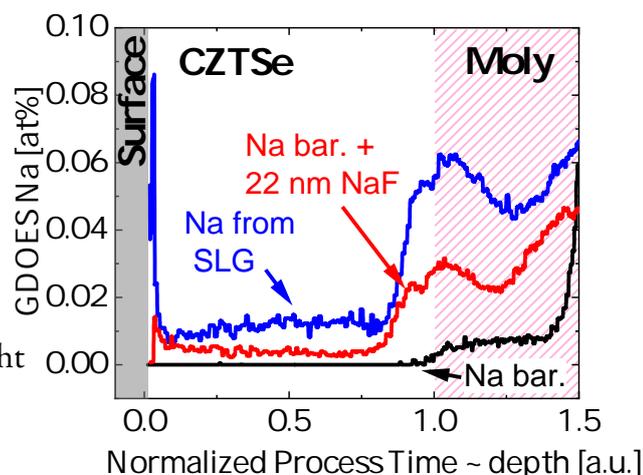


Abbildung 5.1: GDOES Messungen des Na-Gehaltes in drei $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten; rot: Na Diffusion aus dem SLG; blau: Na Inkorporation durch 21nm dicke NaF Vorläuferschicht bei vorhandener Na-Diffusionsbarriere zwischen SLG und Molybdän; schwarz: Na-Signal liegt unterhalb des Detektionslimits durch die Na-Diffusionsbarriere und kein zusätzliches NaF, der Anstieg des Na-Signals bei depth $\approx 1,5$ zeigt die Grenzfläche zum SLG

³ ermittelt innerhalb der Bachelorarbeit „Entwicklung und Evaluation eines Verfahrens zur Bestimmung von Natriumkonzentrationen an $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Dünnschichtsolarzellen mittels Glimmladungsspektroskopie“ von Davy Tesch vom 11.10.2021

im CZTSe verbliebe. Beobachtet wird jedoch eine Natriumkonzentration von 0,05 at%. Der Anteil des inkorporierten Natriums beträgt demnach nur etwa 3% des potenziell durch die zuvor aufgedampfte Natriumfluoridschicht verfügbaren Natriums. Dies bedeutet, dass 97% des Natriums aus der NaF-Schicht nicht zum Einbau in die CZTSe-Schicht beitragen.

Die Experimente zeigen, dass Natrium mittels einer NaF-Vorläuferschicht in ähnlicher Menge in der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht vorliegt, wie es durch die Diffusion des Natriums aus dem SLG-Substrat geschieht. Des Weiteren zeigen die GDOES-Tiefenprofile ein signifikantes Natriumsignal innerhalb der Molybdänschicht, welches periodische Akkumulationen aufweist (vgl. Abbildung 5.1) Dies lässt sich durch die Diffusion des Natriums in die Molybdänschicht erklären. Die Mehrschichtigkeit des Molybdäns (siehe Abbildung 5.2) bedingt dabei die periodische Erhöhung der Na-Konzentration. Der Grund dafür ist die Existenz von Grenzflächen, in welchen eine Anreicherung des Natriums erfolgt. Diese Beobachtung konnte in dieser Arbeit mehrfach reproduziert werden. Die präferierte Anreicherung von Natrium an Grenzflächen und Kongrenzen ist bereits mehrfach in der Literatur beschrieben: [106, 98, 3].

Der Anstieg des Natriumsignals, innerhalb der Molybdänschicht der Probe mit Na-Diffusionsbarriere, ist messtechnisch bedingt, was an der Überlagerung der gemessenen Anregungslinien liegt. Des Weiteren ist die verwendete Quantifizierung des Na-Signals innerhalb des Molybdäns im Allgemeinen nicht weiter gültig, da die Kalibrierung des GDOES-Systems nur für die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Matrix er-

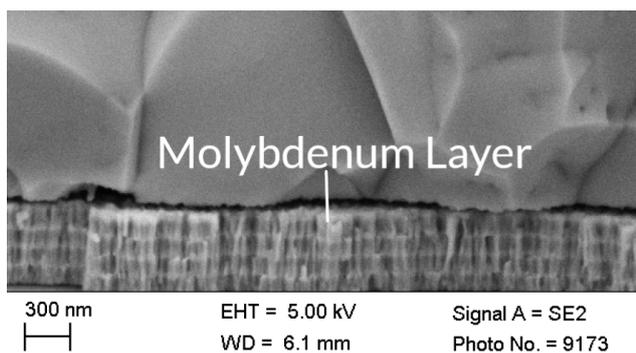


Abbildung 5.2: REM-Abbildung der Schichtstruktur des Molybdänsubstrates mittels SE Detektor

folgt. Zusätzlich lässt sich eine Akkumulation von Natrium an der Oberfläche der natriumhaltigen Proben beobachten, was häufig in ähnlichen Experimenten auftritt und auf die bevorzugte Diffusion von Natrium entlang der Korngrenzen zurückzuführen ist [60]. Dabei ist die Bindung des Natriums an der Oberfläche durch Sekundärreaktionen möglich, beispielsweise durch die Oxidation mit Sauerstoff [31, 113].

Die wichtigsten Erkenntnisse dieser Experimente sind zum einen, dass die Verwendung von NaF als Na-Quelle sich ähnlich wie die Diffusion des Natriums aus dem SLG verhält und somit, in erster Näherung eine signifikanter Einbau des Natriums aus dem NaF in CZTSe zu verzeichnen ist. Ein Großteil des Natriumfluorids wird dabei aber nicht direkt in die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht eingebaut. Die Anreicherung von Natrium an den Grenzflächen der CZTSe-Schicht und dem Molybdänsubstrat lässt sich über die dominante Na-Diffusion in den Korngrenzen erklären. Für eine detaillierte Beschreibung des

Reaktionsverhaltens von NaF während des CZTSe-Koverdampfungsprozesses und der Inkorporation des Natriums wird im folgenden Abschnitt ein Reaktionsmodell vorgestellt.

5.2 Reaktionsmechanismen des NaF während des Koverdampfungsprozesses

Das in diesem Abschnitt eingeführte empirische Modell der Na-Inkorporation mittels NaF soll als systematische Beschreibung der Reaktionsmechanismen des Natriumeinbaus via NaF für Kesteritschichten dienen. Anhand von Experimenten an Chalkopyritschichten zeigten COLOMBARA ET AL. bereits mögliche Routen der Alkalimetall-Dotierung, welche durch die Reaktion von Alkalihalogeniden mit Chalkogenen über die Gasphase ablaufen [18]. Diese Erkenntnisse bilden die theoretische Grundlage für die Erklärung des Einbaus von Natrium in die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten und den möglichen Verlustreaktionen unter der Omnipräsenz von Selenmolekülen. Die erste potentielle Reaktion von NaF mit Selen kann wie folgt beschrieben werden:

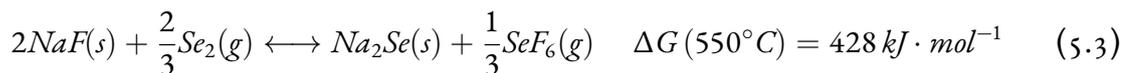


Im nächsten Schritt kann das Natriumselenid durch eine inkongruente Zersetzung elementares Na freisetzen:



COLOMBARA ET AL. konnten die Abfolge dieser Reaktionen bereits in Experimenten nachweisen, wobei der Fokus der Untersuchungen dabei auf der Natriuminkorporation über die Gasphase lag. Es ist demnach bekannt, dass elementares Natrium aufgrund der inkongruenten Zersetzung von Na_2Se in der Gasphase vorliegen kann. Bezogen auf die Experimente dieser Arbeit wird angenommen, dass eben dieses gasförmige Natrium auf Oberflächen adsorbiert wird und dementsprechend für den Einbau in die Kesteritschicht zur Verfügung steht, oder sogar direkt das Na_2Se in die Kesteritschicht inkorporiert wird. Im Gegensatz dazu zeigt NaF keine inkongruente Zersetzung, was ebenfalls bereits in verschiedenen Experimenten zur Evaporation von NaF nachgewiesen wurde [12, 22, 85]. Es steht somit kein elementares Natrium durch die reine Verdampfung von NaF zur Verfügung. Diese Erkenntnis bedingt somit einen Reaktionsmechanismus für das NaF, wie die Kombination aus Gleichung 5.1 und 5.2, falls ein Einbau von Natrium unter Abstinenz von Fluor in der CZTSe-Schicht beobachtet wird. Im Vergleich dazu postulieren LAEMMLE ET AL. [60] die Reaktion von NaF mit Selen unter der Entstehung

von SeF_6 . Die Reaktion lautet wie folgt:



Anhand der Unterschiede in den Gibbs-Energien der Reaktionen 5.1 und 5.3, sowie

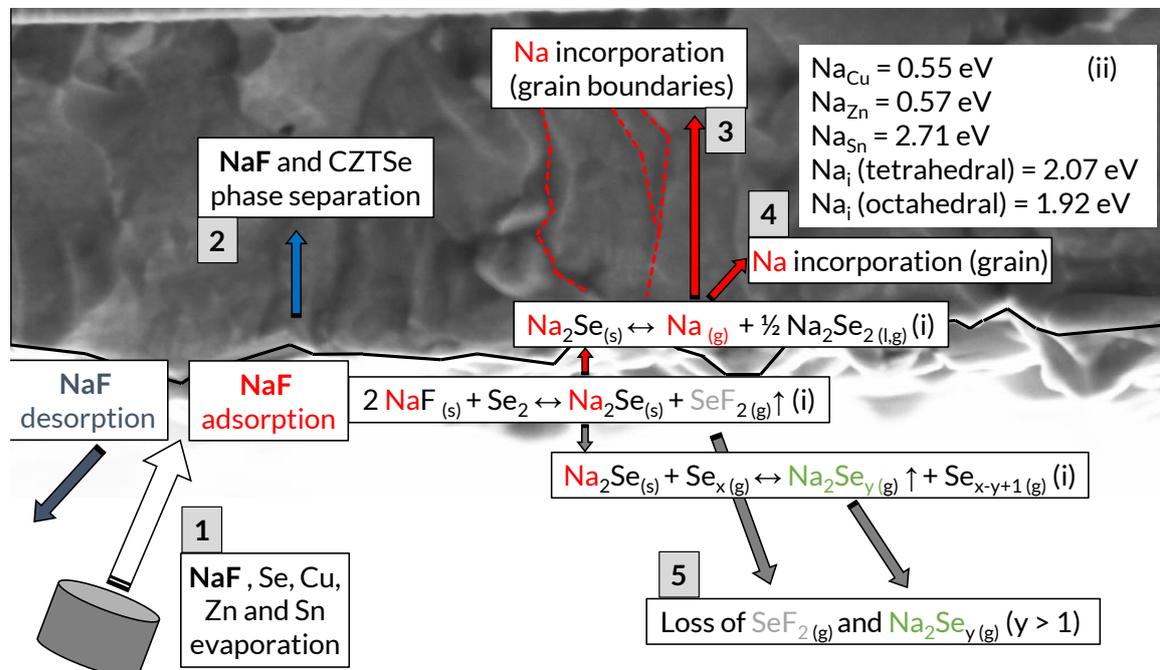


Abbildung 5.3: Schema der möglichen Reaktionsmechanismen von NaF: (1) NaF Verdampfung (2) Bildung von NaF Ausscheidungen (3) Na Einbau und Diffusion in Korngrenzen (4) Einbau und Diffusion in Körnern (5) Verlust von Fluor über SeF_2 und Verlust von Na via Na_2Se_y ; (i) [18], (ii) [68]

fehlender Evidenzen anhand von Experimenten für Gleichung 5.3, gehen COLOMBA-RA ET AL. davon aus, dass Gleichung 5.1 thermodynamisch günstiger ist und somit die wahrscheinlichere Reaktion darstellt. In der Literatur finden sich bis dato keine weiteren konkreten Modelle der Reaktionsmechanismen des Natriumeinbaus via NaF in Chalkopyrit- oder Kesteritdünnschichten.

Auf dieser Grundlage sind die möglichen Reaktionswege in der Abbildung 5.3 anhand eines Schemas dargestellt. Die Na_2Se -Phase stellt bei den vorgestellten Reaktionsmechanismen ein wichtiges Zwischenprodukt für den Einbau des Natriums dar. Sie ist im Temperaturbereich des Prozesses von 500°C stabil (vgl. Phasendiagramm in Abbildung A.8) und wird dabei in der Literatur als intermediäre Phase postuliert [124, 113].

Bei dem Koverdampfungsprozess dieser Arbeit wird während des Schichtwachstums NaF unter ständigem Angebot von Selen, Kupfer, Zink und Zinn koverdampft (vgl. Abbildung 5.3 (1)). Währenddessen kommt es zunächst zur Adsorption der Atome oder Moleküle, welche im Anschluss entweder von der Schicht desorbieren oder auf der Oberfläche adsorbieren. Die Desorptionsrate ist vom Haftungskoeffizienten des NaF auf der Oberfläche des CZTSe abhängig sowie von der temperaturabhängigen Re-Evaporations-

rate. Durch das stetige Angebot der übrigen Elemente entsteht die kristalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase. Eine potentielle Mischphase zwischen NaF und den angebotenen Elementen existiert nicht, was zu einer potentiellen Phasenseparation zwischen NaF und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ führen könnte (2). Wie bereits zuvor erwähnt, ist der Einbau des Natriums in die CZTSe-Schicht aus dem vorhandenen Natriumfluorid nur mit einer sekundären Reaktion, wie mit Selen unter Verlust des Fluors, möglich (vgl. Reaktion 5.1). Dabei entsteht Na_2Se , was zu zwei weiteren Reaktionspfaden führt. Zum einen kann sich das Na_2Se inkongruent zersetzen, siehe Reaktion 5.2, wobei elementares Natrium und Na_2Se_2 entsteht, und zum anderen ist die Reaktion des Na_2Se mit Selen, unter Entstehung von höher koordinierten Natriumseleniden möglich. Letztere weisen einen niedrigeren Schmelzpunkt auf und re-evaporieren schneller als das bei 500°C stabile Na_2Se , was somit einem potentiellen Verlustmechanismus des Natriums entspricht [101]. Im nächsten Schritt kann der Einbau des elementaren Natriums in die Kesteritstruktur erfolgen, welcher über die Bildung von Punktdefekten abläuft. Im Schema unter Pfad (4) sind die Formationsenthalpien der einzelnen Natriumdefekte im $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Kristallgitter angegeben. Demnach sind für das Natrium die Kupfer- und Zinkplätze energetisch am günstigsten. Der zweite Inkorporationspfad ist die Diffusion des Natriums entlang der Korngrenzen, welche bereits in der Einleitung des Kapitels benannt ist (3).

Da unter den aufgeführten Annahmen der Natriumeinbau mittels NaF über Sekundärreaktionen verläuft, ist die Reaktionskinetik ein potentiell begrenzender Faktor des Natriumeinbaus, insbesondere da die Reaktionen 5.3 und 5.2 endotherm und somit thermisch aktiviert ablaufen. Die folgenden Experimente dienen dabei der qualitativen Untersuchung der Reaktionskinetik mit Hilfe der Koverdampfung von NaF bei unterschiedlichen Evaporationsraten während des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichtwachstums. Die resultierenden Na-konzentrationen werden anschließend tiefenabhängig mittels GDOES gemessen. Für einen Vergleich des eingebauten Natriums zum angebotenen NaF werden dafür zunächst die Evaporationsratenmessungen des Natriumfluorids vorgestellt.

NaF-Evaporation

In Abbildung 5.4 sind die Daten der temperaturabhängigen NaF-Flussmessung semilogarithmisch aufgetragen. Die experimentell bestimmte Auflösungsgrenze der dafür verwendeten Quarz-Kristall-Waage beträgt circa $0,03 \text{ \AA/s}$. Bei einem Standardprozess mit einer durchschnittlichen Wachstumsrate der Schicht von circa 12 \AA pro Sekunde, führt ein NaF-Fluss von $0,03 \text{ \AA/s}$ bei einer durchschnittlichen Prozessdauer von 12 Minuten zu einer kumulierten NaF-Schichtdicke von etwa $0,2 \text{ nm}$. Unter der Annahme des vollständigen Einbaus des angebotenen Natriums, entspräche dies einer nominellen Konzentration von $0,2 \text{ at\%}$ in der gesamten CZTSe-Schicht. Dieser Wert ist jedoch größer als die gemessenen Natrium-Konzentrationen der Referenzproben aus Abbildung 5.1. Um auch mithilfe der NaF-Koverdampfung niedrigere Natriumkonzentrationen in der

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht zu erreichen, sind Evaporationsraten von NaF erforderlich, die unterhalb der Auflösungsgrenze der Quarzwaage liegen. Für diese niedrigeren Flüsse bzw. Quelltemperaturen stehen somit keine Messwerte zur Verfügung, weshalb extrapolierte Werte verwendet werden. Diese wurden mittels drei verschiedener Anpassungsszenarien, dargestellt in der Abbildung 5.4, abgeschätzt.

Sie sind durch verschiedene Wertebereiche der monoexponentiellen Fit-Funktionen definiert. Die dadurch entstehende Fehlerfortpflanzung wird in den weiteren Kalkulationen berücksichtigt. Mithilfe der Flussmessung lässt sich die zu erwartenden Konzentration des Natriums innerhalb der CZTSe-Schicht quantifizieren. Insbesondere für die Koverdampfungsprozesse spielt dies eine wichtige Rolle, da somit die Einbau-raten des Natriums abgeschätzt werden können. Im nächsten Abschnitt werden deshalb die NaF-Koverdampfungsexperimente vorgestellt.

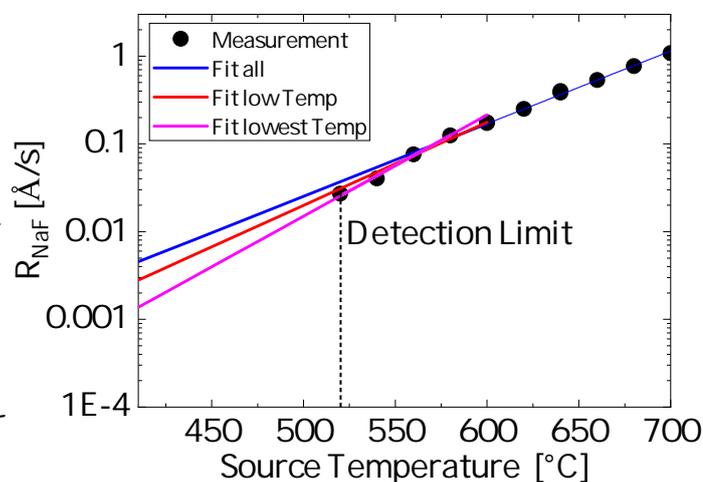


Abbildung 5.4: Daten der NaF-Evaporationsrate (R_{NaF}) mit eingezeichneter Detektionsgrenze; für niedrigere Flüsse muss extrapoliert werden; die eingezeichneten Fits zeigen den Toleranzbereich der Extrapolation; Fit in blau zeigt die Anpassung über den gesamten Wertebereich; Fit in rot zeigt die Anpassung im Temperaturintervall [520°C,600°C]; Fit in magenta zeigt die Anpassung im Temperaturintervall [520°C,560°C]

5.3 Graduelle NaF-Koverdampfung während eines Ein-Stufen-Koverdampfungsprozesses für CZTSe-Schichten

Um die in Abbildung 5.3 aufgeführten Reaktionen qualitativ zu bewerten, wird NaF zunächst graduell während eines CZTSe-Koverdampfungsprozesses angeboten, um den Einbau des Natriumfluorids über einen breiten Konzentrationsbereich zu untersuchen. Die Temperatur der NaF-Quelle wird dabei während dieses einstufigen Prozesses⁴ exponentiell über die Zeit reduziert, was zu einer linearen Reduktion der NaF-Evaporationsrate führt. Die resultierende tiefenabhängige Na-Konzentration wird anschließend mittels einer GDOES-Messung charakterisiert. Als Substrat wird Molybdän auf SLG mit einer Na-Diffusionsbarriere verwendet. Die wichtigsten Resultate dieser Probe sind in der Abbildung 5.5 dargestellt. Im oberen Diagramm ist dabei der NaF-Fluss über die Schichttiefe dargestellt (Zeitachse läuft von rechts nach links) und reicht von 0 Å/s bis 1,4 Å/s. Der zeitliche Verlauf der Evaporationsraten wird anhand der gemessenen Tem-

⁴Prozess bei dem Kupfer während des gesamten Prozesses angeboten wird

peratur an der Verdampferquelle, in Verbindung mit der Flussmessung aus dem vorherigen Abschnitt, berechnet. Die systolenartigen Unstetigkeiten im Verlauf der NaF-Evaporationsrate, sind auf die Temperaturregelung der NaF-Quelle zurückzuführen, welche bei jedem Temperaturschritt ein Einschwingverhalten verursacht. Der Einfluss der kurzfristigen Temperaturänderung auf den NaF-Fluss ist dabei vernachlässigbar. Anhand der NaF-Evaporationsrate wird die maximal zu erwartende Na-Konzentration berechnet und mit der gemessenen Na-Konzentration (GDOES) im unteren Diagramm der Abbildung 5.5 verglichen. Die Abschätzung der maximalen Na-Konzentration unterliegt der Näherung, dass die Na-Einbaurrate durch das NaF 100% beträgt und dient somit als Referenzwert. Die Berechnung der nominellen Natriumkonzentration erfolgt über das Verhältnis zwischen Wachstumsgeschwindigkeit der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht ($R_{\text{CZTSe}}^{\text{Wachstum}}$) und dem NaF-Fluss, welche mithilfe der infraroten LLS [44] und der zuvor beschriebenen NaF-Evaporationsrate bestimmt werden. Damit gilt für die Abschätzung der zu erwartenden Na-Konzentration folgende Berechnungsgrundlage:

$$c_{\text{Na}} = \frac{0,5 \cdot R_{\text{NaF}}^{\text{Evaporation}} \cdot \frac{8}{99,46} \text{Å}^{-3}}{\left(R_{\text{CZTSe}}^{\text{Wachstum}} \cdot \frac{16}{368,82} \text{Å}^{-3} \right) + \left(0,5 \cdot R_{\text{NaF}}^{\text{Evaporation}} \cdot \frac{8}{99,64} \text{Å}^{-3} \right)}. \quad (5.4)$$

Der Faktor 0,5 entspricht dem Natriumanteil des NaF, resultierend aus dem Stöchiometrieverhältnis zwischen Natrium und Fluor von 1:1. Die übrigen Faktoren, angegeben in Å^{-3} , beschreiben jeweils die Atomanzahl der Einheitszellen des NaF und des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Sowohl die Flussrate als auch die ermittelten Na-Konzentrationen sind in Abbildung 5.5 in Abhängigkeit der Schichttiefe der Probe aufgetragen. Der Referenzwert der absoluten Dicke der CZTSe-Schicht wurde mittels REM bestimmt und anschließend mit der GDOES-Messung kalibriert. Die Zusammensetzung der Schicht ist im Anhang A in Tabelle A.1 aufgeführt. Aus dem Verhältnis zwischen dem ermittelten maximal inkorporierten Na-Gehalt und der tatsächlich gemessenen Na-Konzentration in der Schicht kann die Na-Einbaurrate bzw. Na-Einbaueffizienz⁵ berechnet werden. Diese ist im unteren Diagramm der Abbildung 5.5 in blau dargestellt. Fast über die gesamte Schichttiefe und über den gesamten NaF-Angebotsbereich beträgt diese etwa 20%, was dabei einem NaF-Verlust von 80% entspricht. Lediglich nahe der Schichtoberfläche, in dem Bereich wo bereits kein NaF mehr angeboten wurde, beträgt das Verhältnis vom eingebauten Natrium zum Na-Angebot circa 55%. Zu beachten ist hier jedoch, dass die absolute Natriumkonzentration in diesem Bereich etwa 0,02 at% beträgt, was der Größenordnung des Natriumgehaltes der Probe mit einer NaF-Saatschicht aus dem Abschnitt 5.1 entspricht, sodass davon auszugehen ist, dass ein signifikanter Anteil des Natriums

⁵ Die Na-Einbaueffizienz bzw. -rate bezeichnet hier das Verhältnis zwischen mittels GDOES detektierter Na-Konzentration zu maximal zu erwartender Na-Konzentration in der CZTSe-Schicht unter der Annahme, dass jedes Na-Atom aus dem NaF in der Schicht verbleibt, unabhängig in welcher Form das Natrium in der CZTSe-Schicht (Agglomerat oder nicht) auftritt.

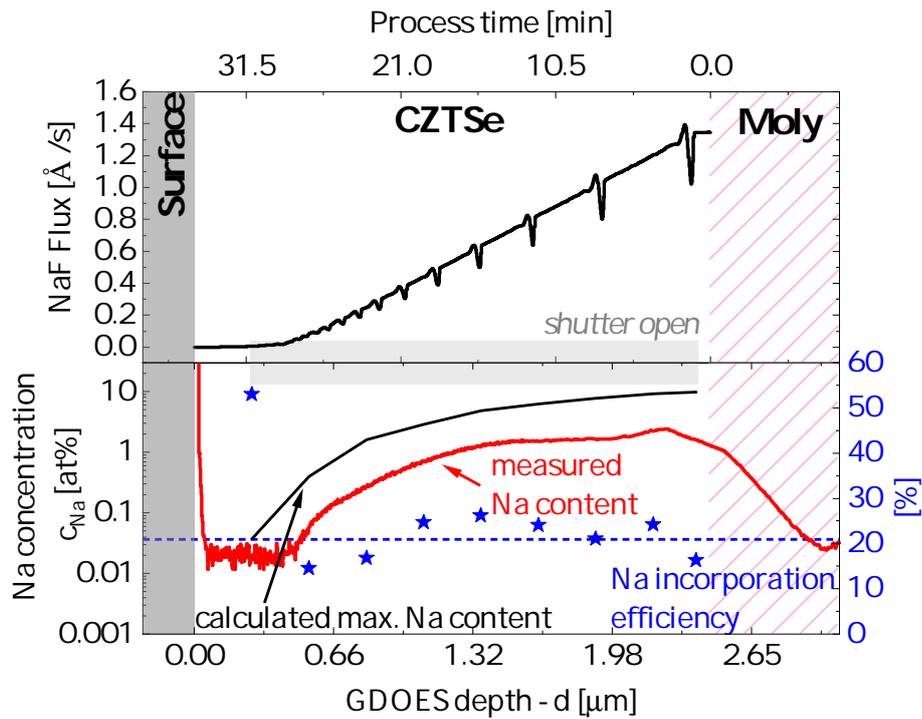


Abbildung 5.5: oben: NaF-Evaporationsrate in Abhängigkeit der normierten Prozessdauer, der hellgraue Bereich kennzeichnet den Zeitraum des NaF-Angebots (*shutter open*) unten: Semilogarithmische Darstellung der maximal zu erwartenden Na-Konzentration in der Schicht (schwarz); gemessene Natrium Konzentration in der CZTSe-Schicht via GDOES (rot); Na-Einbaueffizienz (blau); Probe: CZTSe(NaF)-210414

in diesen Bereich diffundiert ist. Dieser Diffusionsvorgang führt gleichermaßen zu der stark erhöhten Konzentration des Natriums direkt an der Oberfläche der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht. Aus dem Experiment geht hervor, dass die Na-Einbaurrate bzw. die Desorptionsrate des NaF oberhalb der resultierenden Na-Konzentration von 0,02at% unabhängig von der Evaporationsrate ist. Folglich lässt sich anhand dieses Experimentes der Haftungskoeffizient von NaF auf $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bei 500°C auf etwa 0,2 abschätzen. Dieses Experiment ergibt zwei wichtige Erkenntnisse: Zum einen entsteht ein Na-Konzentrationsprofil, welches eine Korrelation zwischen dem gemessenen Na-Einbau und der NaF-Evaporationsrate aufweist und zum anderen wird im Bereich nahe der Oberfläche ($d \approx [0 \mu\text{m}; 0,4 \mu\text{m}]$) eine Entkopplung der gemessenen Na-Konzentration vom NaF-Angebot beobachtet. Die Natriumkonzentration in diesem Bereich entsteht dabei durch die Diffusion des Natriums aus den Bereichen höherer Konzentration. Dies führt zu der Annahme, dass Natrium zwei stark unterschiedliche Diffusionseigenschaften während des Prozesses aufweist. Zum einen entsteht ein Na-Profil welches an die angebotene Menge an NaF gekoppelt ist und keine signifikante Diffusion aufweist und zum anderen zeigt sich eine Absättigung der Na-Konzentration bei circa 0,02at% als Minimalwert des Natriums in der CZTSe-Schicht. Letztere ist nur durch eine signifikante Diffusion zu erklären. Zum Erörtern der Ursache des unterschiedlichen Natriumverhaltens und um

genauere Aussagen über den Verbleib des Natriumfluorids zu treffen, wird eine kombinierte REM-EDX-Analyse anhand eines Keilschliffs (vgl. Kapitel 3.4) und an einem FIB-Querschnitt dieser Probe durchgeführt.

REM-EDX-Analyse - graduelle NaF Koverdampfung

Für die tiefenabhängige Untersuchung der beschriebenen NaF-Gradientenprobe, wird die Schicht mittels eines Dimpelschleifrades präpariert. Die technischen Details dieser Methode sind im Abschnitt 3.4 genauer beschrieben. Der Vorteil dieses Keilschliffs ist, im Vergleich zu einer Querschnittspräparation, die Möglichkeit einer tiefenabhängigen mittels einer lateralen REM-Untersuchung der Schicht. In der Abbildung 5.6 ist eine REM-Aufnahme des Keilschliffs am Übergang zwischen Molybdän- und Kesteritschicht gezeigt sowie in Abbildung 5.7 der mittlere Tiefenbereich der Schicht abgebildet. Im

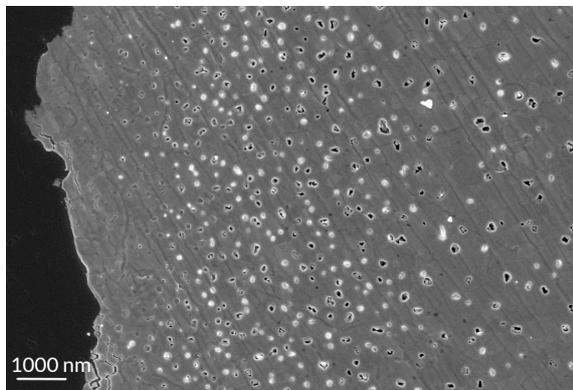


Abbildung 5.6: SE-Detektor Bild des Keilschliffes der Probe aus Experiment 1 am Übergang von Molybdän zum $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; der gesamte Keil erstreckt sich circa über 300-400 μm auf lateraler Ebene, sodass im vorliegendem Bildausschnitt eine Schichttiefe von circa 60-80 nm abbildet wird; Probe: *CZTSe(NaF)-210414*

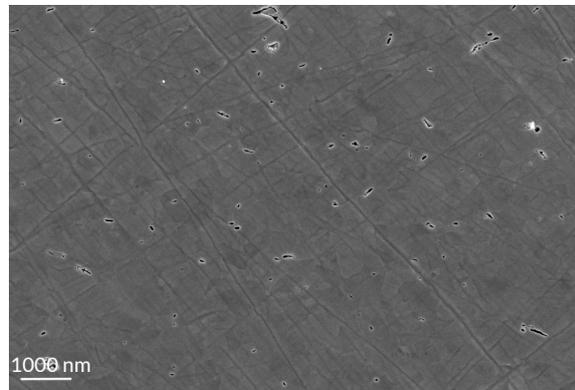


Abbildung 5.7: SE-Detektor Bild des Keilschliffes der Probe aus Experiment 1 circa in der Mitte der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht (circa 1200 nm Schichttiefe), die Anzahl der Poren ist hier wesentlich geringer als in der Nähe des Molybdäns; Probe: *CZTSe(NaF)-210414*

REM-Bild 5.6 sind eine Vielzahl an Poren in der CZTSe-Schicht zu erkennen, welche eine Ausdehnung von einigen Nanometern aufweisen. Sie zeichnen sich durch einen hellen Saum aus, welcher aufgrund von Aufladungs- oder Topographie-Effekten erklärt werden kann. In der Mitte der Schicht, abgebildet in Abbildung 5.7, sind zwar ebenfalls einige Poren zu erkennen, jedoch wesentlich weniger häufig. Dieses Erscheinungsbild der Porenverteilung korreliert mit dem NaF-Angebot während des Prozesses. Das Maximum des NaF-Angebotes befindet sich nahe der Grenzfläche zum Molybdän, was dem Zeitraum kurz nach Prozessbeginn entspricht und in der Abbildung 5.6 mit der Häufung an Poren korreliert. Die Ausdehnung des geschliffenen Keils beträgt von der Grenzfläche zum Molybdän bis zur Oberfläche der CZTSe-Schicht etwa 350 μm , was bei einer Schichtdicke von 2,5 μm zu einer Neigung des Keils von circa 7 nm/ μm führt. Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung der Schicht wurden zusätzliche EDX Mes-

sungen durchgeführt. In Abbildung 5.9 sind dazu exemplarisch zwei EDX-Spektren dargestellt. Der rote Graph zeigt das EDX-Signal innerhalb der Pore und der schwarze Graph zeigt die Referenzmessung des Bulkmaterials. Die Abbildung 5.8 dient zur Orientierung für die Positionen der EDX-Messungen. Die Anregungsspannung beträgt dabei 3 keV.

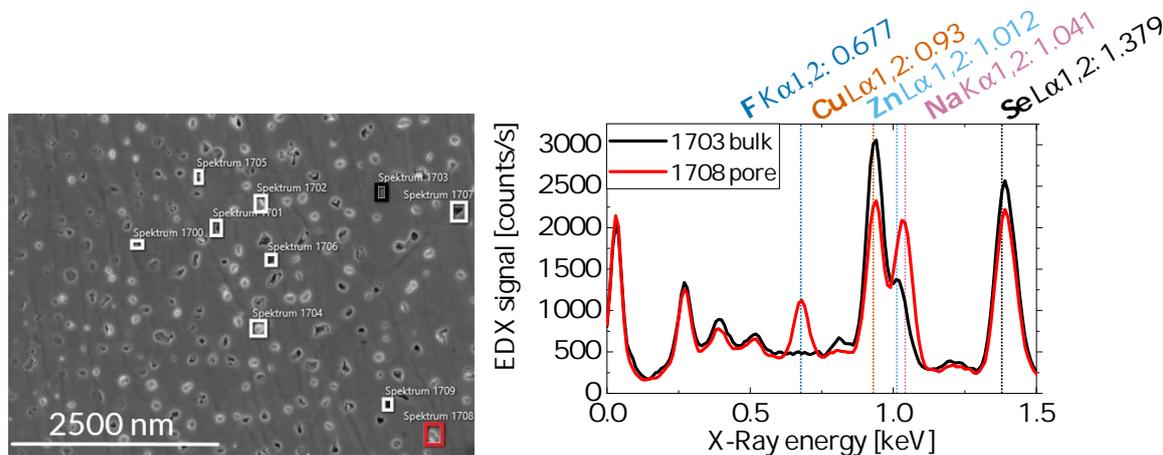
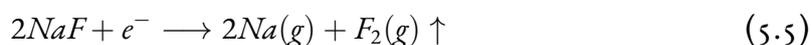


Abbildung 5.8: REM-Detailaufnahme der Poren mittels SE-Detektor (durchgeführt am IZM mittels eines Zeiss Gemini REM) der Probe CZTSe(NaF)-210414 aus Experiment 1

Abbildung 5.9: EDX Messungen (durchgeführt am IZM mittels eines Zeiss Gemini REM) der Probe CZTSe(NaF)-210414 aus Experiment 1 innerhalb einer Pore (rot) und auf dem $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Bulk, für einen qualitativen Vergleich der Spektren sind die charakteristischen Röntgenlinien der Elemente eingezeichnet, die Anregungsspannung beträgt $U_E = 3 \text{ keV}$

Im Bereich der Pore (rot) ist ein deutlicher Peak bei 0,677 keV zu erkennen, was eindeutig dem Fluor- K_α -Übergang zugeordnet werden kann. Gleichmaßen zeigt sich ein erhöhtes Signal bei 1,012 keV, was dem Na- K_α -Signal zuzuordnen ist. Dies führt zu dem eindeutigen Nachweis der Koexistenz von Natrium und Fluor innerhalb der vorliegenden Poren. Im Vergleich dazu ist für das Spektrum im Bulk der Schicht keine Intensität in dem Bereich des Natriums und des Fluors zu beobachten. Diese Messungen zeigen, dass sich das NaF als Ausscheidungen bzw. Agglomerate in der CZTSe-Schicht befindet, was zu dem porösen Erscheinungsbild der Probe in den REM-Aufnahmen führt. Es kommt demnach zu einer Phasenseparation zwischen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und Natriumfluorid während des Schichtwachstums. Während der Untersuchung zeigt sich, dass die NaF-Verbindung mit dem Elektronenstrahl des Elektronenmikroskops wechselwirkt und dadurch die Abbildung des Natriumfluorids erschwert wird. Gleichmaßen reagiert das NaF während der EDX-Messung mit dem Elektronenstrahl. Nach wenigen Sekunden nimmt das Fluorsignal während der Messung signifikant ab, bis nach wenigen Minuten kein Fluor mehr detektiert werden kann. Es ist anzunehmen, dass der Elektronenstrahl eine Zersetzung des Natriumfluorids unter folgender Reaktion induziert, was den Verlust von Fluor erklärt:



Je geringer der Elektronenstrom und je niedriger die Beschleunigungsspannung eingestellt wird, desto langsamer läuft die Zersetzung ab und REM-Abbildungen der Agglomerate werden möglich. In der Abbildung 5.10 ist eine Nahaufnahme einer freigelegten NaF-Ausscheidung dargestellt. Es ist eindeutig die Separation zwischen der kristallinen Halbleiterschicht des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und der NaF-Verbindung zu erkennen. Die laterale Ausdehnung der vorliegenden Pore, welche exemplarisch von einer ähnlich präparierten Schicht abgebildet ist, beträgt etwas mehr als 100 nm.

Dies stimmt mit der Größenordnung der vorhandenen Poren aus dem vorgestellten Experiment mit der graduellen NaF-Verdampfung überein. Bei der Abschätzung der Größe der NaF-Ausscheidungen an den gezeigten Keilschliffen ist zu beachten, dass aufgrund der Probenpräparation mittels des Argon-Ionenätzens eine Aufweitung der Porenstruktur zu erwarten ist. An den Porenkanten erfolgt ein

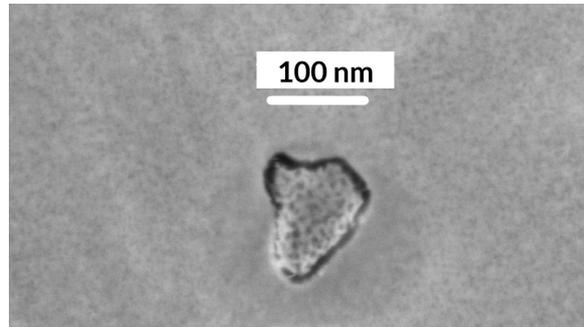


Abbildung 5.10: REM-Nahaufnahme (In Lens) einer NaF-Ausscheidung einer Probe, die mittels Dimpelschliff präpariert wurde

verstärkter Materialabtrag, da hier die chemische Bindung der Atome aufgrund fehlender Nachbaratome geringer ist und ein Herauslösen durch die Kollision mit den Argon-Ionen wahrscheinlicher wird. Es ist darüber hinaus sehr wahrscheinlich, dass schon während des Bearbeitungsprozesses, im Speziellen durch die Wechselwirkung mit dem Argon-Ionen, Material in Form von NaF aus den Poren entfernt werden kann. Spätestens nachdem durch die REM-Aufnahmen die Zersetzung des NaF durch den Elektronenstrahl stattfindet, ist ein Verlust von NaF direkt beobachtbar. Aus diesem Grund ist es möglich, dass die bearbeitete Schicht teilweise offene Poren aufweist, in denen sich wahrscheinlich ursprünglich ebenfalls Agglomerate befanden.

Um die Phasenseparation zwischen NaF und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ direkt am Schichtquerschnitt zu untersuchen, wird ein lotrechter FIB-Schnitt (vgl. Abschnitt 3.3.1) angefertigt und anschließend mittels REM charakterisiert. Die In-Lens-Abbildung des präparierten FIB-Querschnitts ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Darin sind deutlich die zu erwartenden

Poren in Folge der Phasenseparation zwischen CZTSe und NaF zu erkennen. Bestätigt wird dies durch eine EDX-Rastermessung. In den Abbildungen 5.12 und 5.13 sind die EDX-Signale der Natrium- K_α -Linie und der Fluor- K_α -Linie in Farbwerte kodiert dargestellt. Die im In-Lens Kontrast sichtbaren Poren, stimmen mit den Fluor- und Natriumsignalen der EDX-

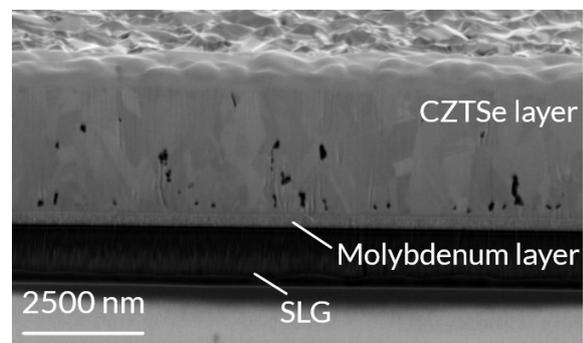


Abbildung 5.11: REM-Aufnahme (In Lens) des FIB-Querschnitts; Probe: $\text{CZTSe}(\text{NaF})\text{-210414}$

Messung überein, was die NaF-Agglomerate in dem Querschnitt eindeutig zuordenbar macht. Im mittleren Bereich der Schicht sind größere Poren zu erkennen als in den restlichen Bereichen. Dies stimmt mit

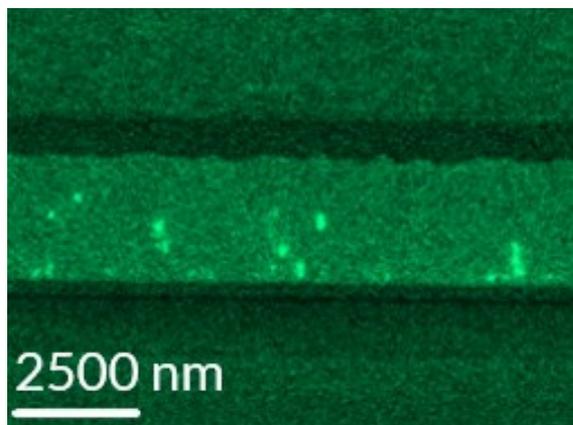


Abbildung 5.12: Darstellung des EDX-Signals für die Natrium K_{α} -Linie über den FIB-Querschnitt gerastert; Probe: $CZTSe(NaF)$ -210414

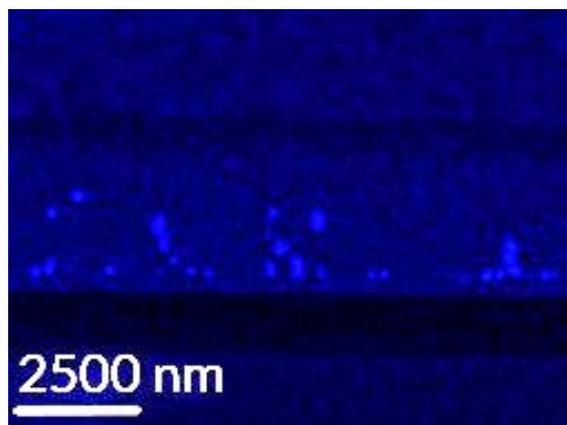


Abbildung 5.13: Darstellung des EDX-Signals für die Fluor K_{α} -Linie über den FIB-Querschnitt gerastert; Probe: $CZTSe(NaF)$ -210414

den beobachteten Agglomerate im Keilschliff überein. Werden die Beobachtungen aus den Keilschliffen 5.6 und 5.7 mit dem FIB-Querschnitt 5.11 kombiniert, lässt sich ein Trend in der Größe und Verteilung der Poren und damit im Phasenseparationsverhalten erkennen. Zur Verdeutlichung werden die Tiefenprofile der ermittel-

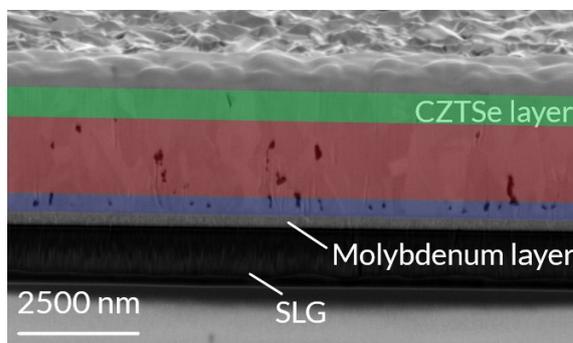


Abbildung 5.14: REM-Aufnahme (In Lens) des FIB Querschnitts; farbliche Unterlegung dient der Verdeutlichung der verschiedenen Bereiche der Porenmorphologie: blau zeigt den Bereich der Abbildung 5.6, rot zeigt den Bereich der Abbildung 5.7, grün zeigt den Bereich ohne NaF-haltigen Poren; Probe: $CZTSe(NaF)$ -210414

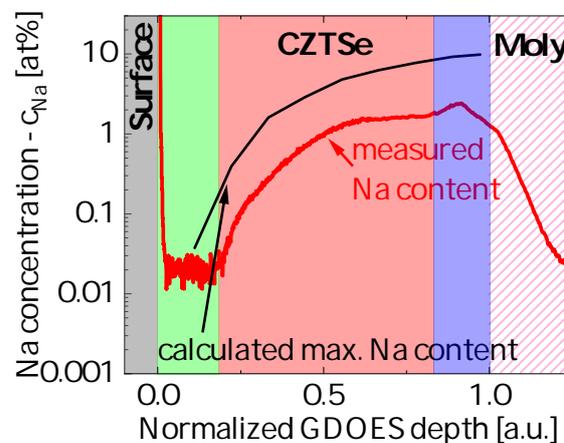


Abbildung 5.15: Darstellung des GDOES-Tiefenprofils der Natriumkonzentration und berechneten Na-Konzentration inklusive der farblichen Kennzeichnung der verschiedenen Bereiche der Porenmorphologie; Probe: $CZTSe(NaF)$ -210414

ten Na-Konzentration mit dem FIB-Querschnitt aus Abbildung 5.11 verglichen. Zunächst können drei Bereiche im FIB-Querschnitt definiert werden, welche in Abbildung 5.14 farblich dargestellt sind: Der oberflächennahe Bereich (grün) enthält nahezu keine Poren und damit keine Phasenausscheidung des Natriumfluorids. Im mitt-

leren Bereich (rot) existieren Poren oder NaF-Segregationen, welche, verglichen mit dem Bereich nahe der Grenzfläche zum Molybdän (blau), größer sind, aber dafür weniger häufig auftreten. Im unteren Abschnitt der Schicht, welcher die höchste NaF-Evaporationsrate von bis zu $1,4 \text{ \AA/s}$ aufweist, entsteht eine höhere Dichte an NaF-Segregationen. Diese sind kleiner, aber erscheinen dafür nahezu kreis-/kugelförmig. Die Poren im mittleren Bereich weisen hingegen eine Tendenz zum säulenförmigen Wachstum auf.

Die Änderung der NaF-Depositionsrate beeinflusst demnach die Form und Häufung der NaF-Segregationen. Das GDOES-Tiefenprofil der Na-Konzentration, dargestellt in Abbildung 5.15, korreliert mit der Häufung der NaF-Segregationen im unteren Teil der Schicht, wobei ein lokales Maximum der Na-Konzentration in dem blau hinterlegten Bereich in der Abbildung 5.15, bei etwa $0,9^6$ identifiziert werden kann. Des Weiteren kann in den EDX-Daten der Abbildungen 5.12, 5.13 und 5.14 direkt der Bereich der NaF-Agglomeratbildung abgeschätzt werden. Im gesamten roten und blauen Bereich der Probe sind signifikante Natrium- und Fluor-Signale in den EDX-Messungen (Abbildungen 5.12, 5.13) zu erkennen. Durch die Übertragung der CZTSe-Schichtdicke auf die GDOES-Messung in Abbildung 5.15 zeigt der Übergang vom roten in

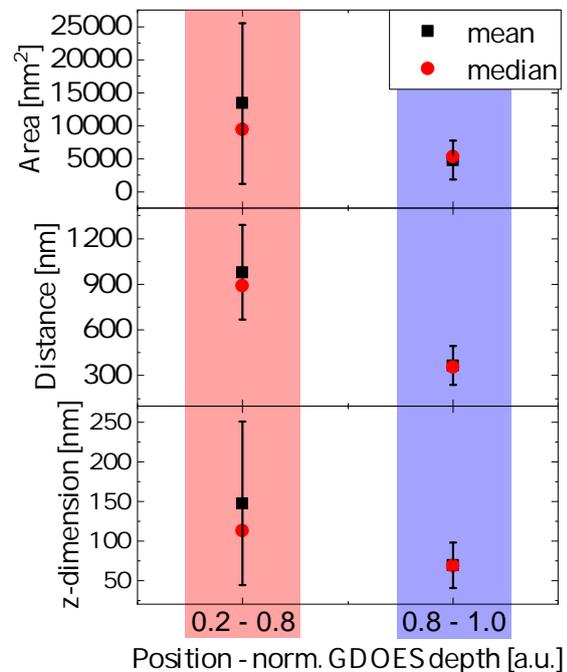


Abbildung 5.16: Statistische Auswertung der Verteilung der sichtbaren Poren des FIB-Querschnittes aus Abbildung 5.14; oben: Median und Mittelwert der Porenfläche, mitte: Median und Mittelwert der Porenabstände, unten: Median und Mittelwert der Ausdehnung der Poren entlang der Wachstumsrichtung

den grünen Bereich der Probe ebenfalls die Grenze zwischen dem Bereich mit detektierbaren NaF-Agglomeraten und dem Bereich ohne mittels EDX nachweisbare NaF-Agglomerate. Diese Grenze befindet sich hier im Bereich der der nominellen maximalen Na-Konzentration⁷ von mindestens $0,3 \text{ at\%}$, (vgl. schwarzer Graph in Abbildung 5.15) bzw. der mittels GDOES detektierten Na-Konzentration von mindestens $0,02 \text{ at\%}$. Unter Zuhilfenahme der NaF-Flussdaten aus Abbildung 5.5 oben, ergibt sich ein NaF-Fluss in diesem Bereich der Schicht von etwa $0,08 \text{ \AA/s}$. Anhand der bestimmten Schichtdicke (vgl. Tabelle A.1 im Anhang A) dieser Probe von 2446 und der Prozesszeit von 2099 s lässt sich die CZTSe-Wachstumsrate auf $11,6 \text{ \AA/s}$ bestimmen. Durch einfache Quotientenbildung ergibt sich das Verhältnis von NaF-Evaporationsrate

⁶ normierte Tiefe der GDOES Messung

⁷ Annahme das 100 \% des angebotenen Natriums aus dem NaF in das CZTSe eingebaut wird.

zu CZTSe-Wachstumsrate von 0,68 %. Damit lässt sich anhand der hier vorgestellten EDX- und SEM-Analyse der Gradientenprobe *CZTSe(NaF)-210414*, bereits eine Abschätzung für die kritische Mindestmenge an angebotenen NaF während des CZTSe-Schichtwachstums anstellen, bei die NaF-Agglomeration bzw. Phasenseparation zwischen NaF und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ eintritt. Der Anteil des angebotenen NaF muss dabei mindestens im Bereich von 0,68 % der Wachstumsrate (Å/s) der CZTSe-Schicht liegen.

Um nun eine systematische Untersuchung der NaF-Agglomerate selbst vorzunehmen, wird am vorliegenden FIB-Querschnitt eine zunächst manuelle Bestimmung der Porenanzahl, Abstände und Größe durchgeführt. In Abbildung 5.16 ist die Anzahl der sichtbaren NaF-Segregationen, deren Ausdehnung entlang der Wachstumsrichtung sowie deren Nächste-Nachbarn-Abstände dargestellt. Für diese Daten gilt die bereits vorgestellte empirische Unterteilung in die drei Bereiche aus der Abbildung 5.14. Das Ergebnis der Auswertung der Nächste-Nachbarn-Abstände ergibt im Bereich nahe des Molybdäns (blau) einen Mittelwert von 356 nm und im oberen Bereich (rot) von 977 nm. Der händisch abgeschätzte Flächeninhalt, welcher anhand des FIB-Schnittes ermittelt worden ist, beträgt im blauen Bereich 5300 nm^2 und im roten Bereich 13.000 nm^2 . Die Ausdehnung der Poren in z-Richtung beträgt im roten Bereich circa 150 nm^3 und im blauen Bereich 67 nm^3 . Diese Auswertung unterstützt anhand der Quantifizierung der zu beobachtenden NaF-Segregationen die Beobachtung, dass mit abnehmender NaF-Evaporationsrate die Phasenseparation zu größeren NaF-Segregationen führt und die laterale Dichte deutlich abnimmt (hier auf $\frac{1}{5}$). Da der FIB-Querschnitt nur einen kleinen Teil der Schicht abbildet und somit nicht statistisch signifikant ist, wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit⁸ ein Bildauswertungs-Algorithmus entwickelt. Mithilfe dessen werden die mittleren Nächste-Nachbarn-Abstände und die Porendichte über einen Ausschnitt des Keilschliffs vom Molybdän zur Oberfläche ermittelt. Die Auswertung ist in der Abbildung 5.17 dargestellt. Im oberen Graphen ist die Porendichte als Balkendiagramm über den lateralen Abstand entlang des Keils aufgetragen. Die Anzahl der Poren wird dabei automatisiert anhand von REM-Bildern mittels eines Python-Skriptes ermittelt. Die untere Darstellung zeigt den Ausschnitt der ersten drei aneinandergereihten REM-Bilder, beginnend an der Molybdängrenzfläche. In blau sind die Positionen der als Poren erkannten Datenpunkte dargestellt. Die gelben vertikalen Linien zeigen die Einteilung der Schrittweite von $2,5 \mu\text{m}$ für die statistische Erfassung der Daten. Die mittlere Abbildung zeigt die Gesamtheit der untersuchten REM-Bilder über einen Bereich von $450 \mu\text{m}$. Bei $0 \mu\text{m}$ befindet sich die Grenzfläche zum Molybdän und circa bei $350 \mu\text{m}$ beginnt die Oberfläche. Die Grenze zur Oberfläche lässt sich hierbei nicht exakt bestimmen, da durch die Behandlung mittels der Ar-Ionenätzen ein kontinuierlicher

⁸ Der Algorithmus wurde im Rahmen der Bachelorarbeit mit dem Titel „Elektronenmikroskopische Analytik an NaF dotierten $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Schichten für die Photovoltaik“ von Hr. Loppnow vom 14.02.2022 erarbeitet.

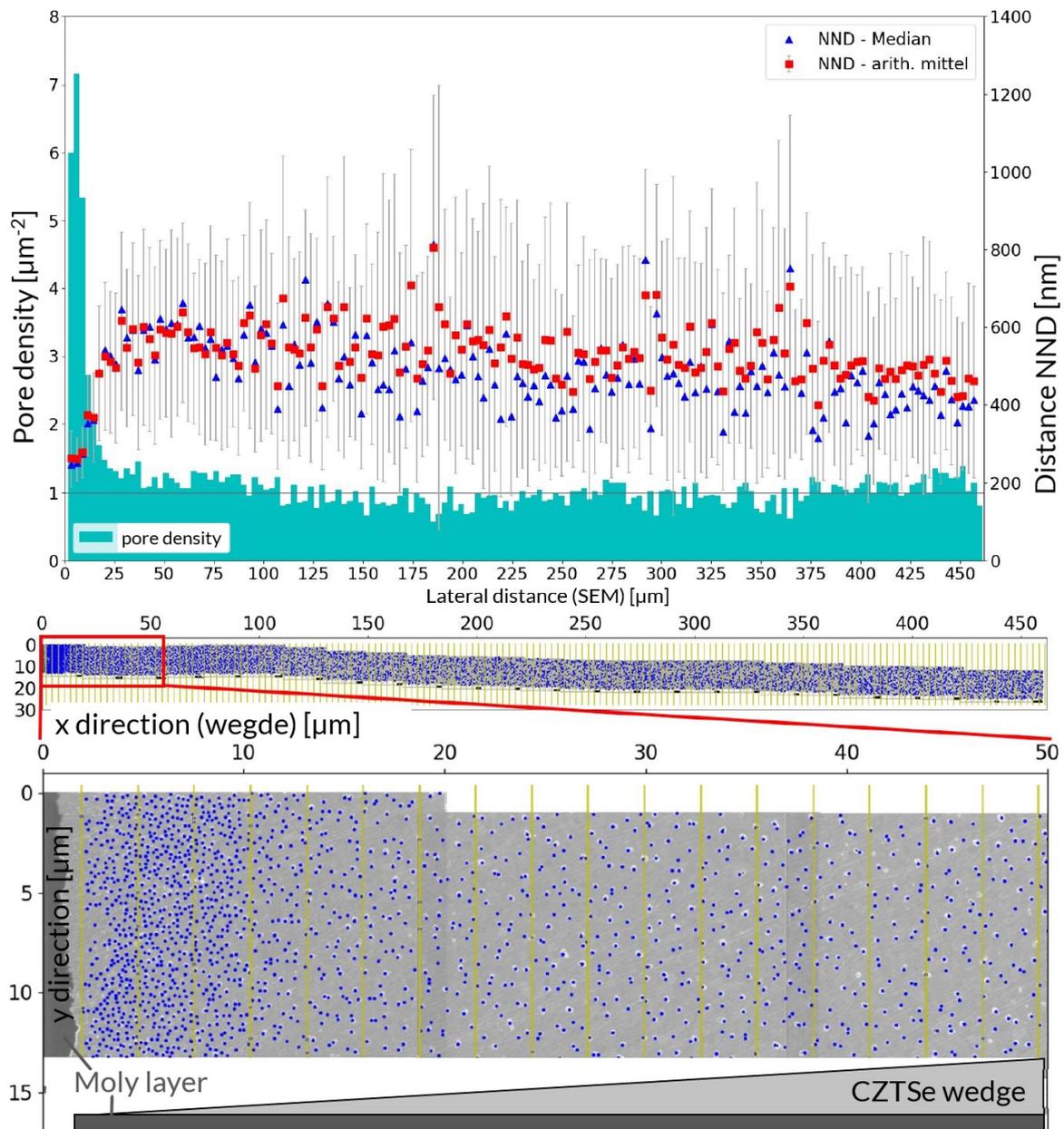


Abbildung 5.17: Darstellung des GDOES-Tiefenprofils der Natriumkonzentration und berechneten Na-Konzentration inklusive der farblichen Kennzeichnung der verschiedenen Bereiche der Porenmorphologie; Probe: *CZTSe(NaF)-210414*

Übergang entsteht und keine feste Grenze definiert werden kann. Die dargestellten Daten liefern drei markante Erkenntnisse:

1. Die beobachtete Akkumulation von NaF-haltigen Poren in einem schmalen Streifen in der Nähe der Molybdängrenzfläche welche zunächst in den FIB-Daten (Abbildung 5.16) gezeigt wurde, kann auch in den Keilschliffdaten bestätigt werden. Der Bereich erstreckt sich im Keilschliff über circa $10 \mu\text{m}$, was einer Schichtdicke von circa 70 nm entspricht. Die Maximale Porendichte beträgt $7 \mu\text{m}^{-1}$.
2. In der gesamten restlichen Schicht ($25 \mu\text{m} - 450 \mu\text{m}$) stellt sich ein konstanter Wert für die Porendichte von circa $1 \mu\text{m}^{-1}$ ein und der mittlere Nächste-Nachbar-Abstand steigt

von circa 250 nm auf 500 nm an.

3. Es gibt keine Verringerung der Porendichte im Bereich ohne NaF-Angebot. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Bildauswertung jede Poren-ähnliche Struktur registriert und bereits ohne eine Phasenseparation des Natriumfluorids Poren in den prä-

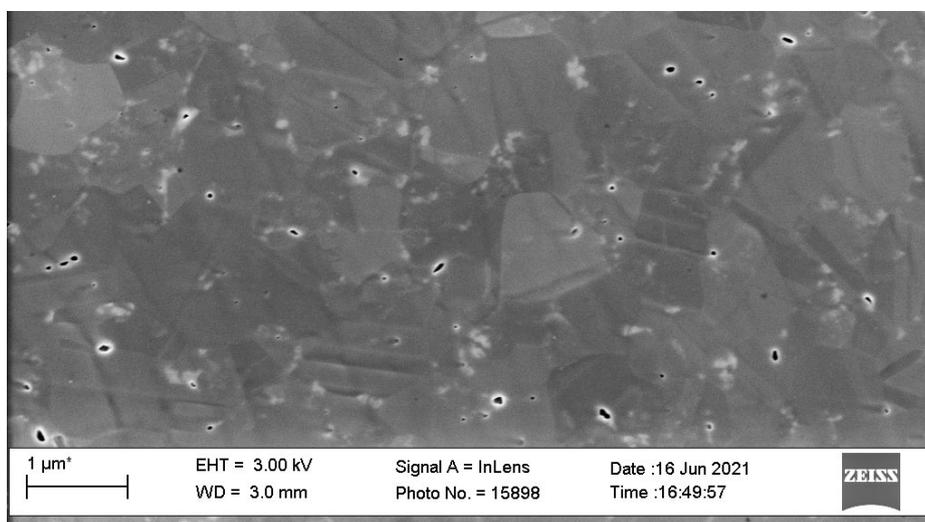


Abbildung 5.18: REM-Bild (In Lens) eines Keilschliffes an einer Probe ohne NaF-Zugabe, es sind deutlich die intrinsisch entstandenen Poren zu erkennen Probe: CZTSe-210108

parierten CZTSe-Querschnitten vorhanden sind. Der Grund dafür ist das multikristalline Wachstum der Schicht, wobei die Bildung von freien Volumina an Korngrenzen vorkommt, welche sich im Keilschliff als Pore ausbilden. Als Referenzdarstellung zur Existenz von Poren innerhalb von reinen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten ohne NaF dient die REM-Aufnahme in Abbildung 5.18. Die hier zu erkennenden Poren befinden sich stets an einer Korngrenze der multikristallinen CZTSe-Struktur und zeigen die intrinsische Porenbildung, ohne jegliche Zugabe von NaF.

Im nächsten Kapitel werden die Resultate der graduellen NaF-Verdampfung anhand eines theoretischen Modells der Phasenseparation während des Schichtwachstums verglichen.

5.4 Phasenseparationsmodell

Die physikalischen Grundlagen zum Vorgang der Phasenseparation sind bereits in Abschnitt 2.3 des Grundlagenkapitels beschrieben. Folgend werden die Beobachtungen zur Position und Ausdehnung der Agglomerate in der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Matrix in Abhängigkeit des NaF-Flusses mit der Phasenseparationsbeschreibung von KAIRAITIS ET AL. verglichen [50]. Darin wird die Phasenseparation während des Schichtwachstums, ausgehend von zwei Materialien A und B, mithilfe der Cahn-Hilliard Gleichung [46] beschrieben. Durch die Definition eines Oberflächendiffusionskoeffizienten und einer degressiven

Diffusion in tiefere Schichten, wird die Phasenseparation während des Schichtwachstums simuliert. Für die mathematische Beschreibung des Modells werden zunächst die wichtigsten Parameter vorgestellt.

5.4.1 Parameterdefinition

Es wird angenommen, dass zwei verschiedene Materialien A und B mit einer bestimmten Rate auf der Oberfläche eines Substrates auftreffen. Die Adsorptionsrate v_{Ad} entspricht der auf der Oberfläche pro Zeiteinheit adsorbierten Teilchen beider Phasen und wird wie folgt berechnet:

$$v_{Ad} = k_{11}c_A \cdot i_A + k_{12}c_B \cdot i_A + k_{21}c_A \cdot i_B + k_{22}c_B \cdot i_B. \quad (5.6)$$

Die Faktoren $k_{i,j}$ entsprechen hierbei den Haftungskoeffizienten, c_A und c_B beschreiben die relativen Konzentrationen beider Phasen an der Oberfläche, wobei i_A, i_B die entsprechenden Evaporationsraten sind. Es wird angenommen, dass die Teilchen durch ihre thermische Energie an der Oberfläche einen größeren Diffusionskoeffizienten besitzen als in tieferen Schichten. Der zweite wichtige Prozess ist die Phasenseparation welche durch die Cahn-Hilliard Gleichung [46] beschrieben wird.

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \nabla D \nabla \left(\frac{\delta f(\varphi)}{\delta \varphi} - \gamma \nabla^2 \varphi \right). \quad (5.7)$$

φ entspricht hier der relativen Konzentration zwischen Phase A und B. γ stellt den Gradienten-Energiekoeffizient dar. Dieser beschreibt die Grenzflächenenergie des Zweiphasensystems und skaliert dabei die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung einer Phasenseparation und damit einer Grenzfläche. Des Weiteren wird folgendes Potential der Phasenseparation angenommen:

$$f(\varphi) = 0.25(a - (b\varphi)^2)^2. \quad (5.8)$$

Durch einsetzen in 5.7 wird folgender Term als chemisches Potential μ bezeichnet:

$$\mu = b^4 \varphi^3 - ab^2 \varphi \gamma \nabla^2 \varphi \quad (5.9)$$

Die Berechnungen beschreiben ein zweidimensionales Gitter, wobei jeder Gitterpunkt einer diskreten relativen Konzentration $\varphi_{i,j,t}$ entspricht. Die Evolution von Adsorption und Phasenseparation wird mittels der finiten Differenzenmethode berechnet. Die Resultate von KAIRAITIS ET AL. werden im folgenden skizziert und mit den Ergebnissen der Phasenseparation zwischen NaF in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ verglichen.

5.4.2 Ergebnisse und Interpretation

Die resultierende Form der NaF-Ausscheidungen hängt in diesem Modell u.a. von dem Verhältnis zwischen dem Oberflächendiffusionskoeffizienten und der Adsorptionsrate ab. In Abbildung 5.19 ist exemplarisch die Variation des Oberflächen-Diffusionskoeffizienten dargestellt. Die Depositionsrate wurde dabei auf 100 Schichten pro Sekunde fixiert und das Verhältnis von Phase A zu Phase B beträgt 1:3. Die Abbildung zeigt einen Schichtquerschnitt übersetzt in Farbwerte, wobei der Farbcode den $\varphi_{i,j,t}$ und somit der relativen Konzentration zwischen A und B entspricht. Es wird ersichtlich, dass bei zu-

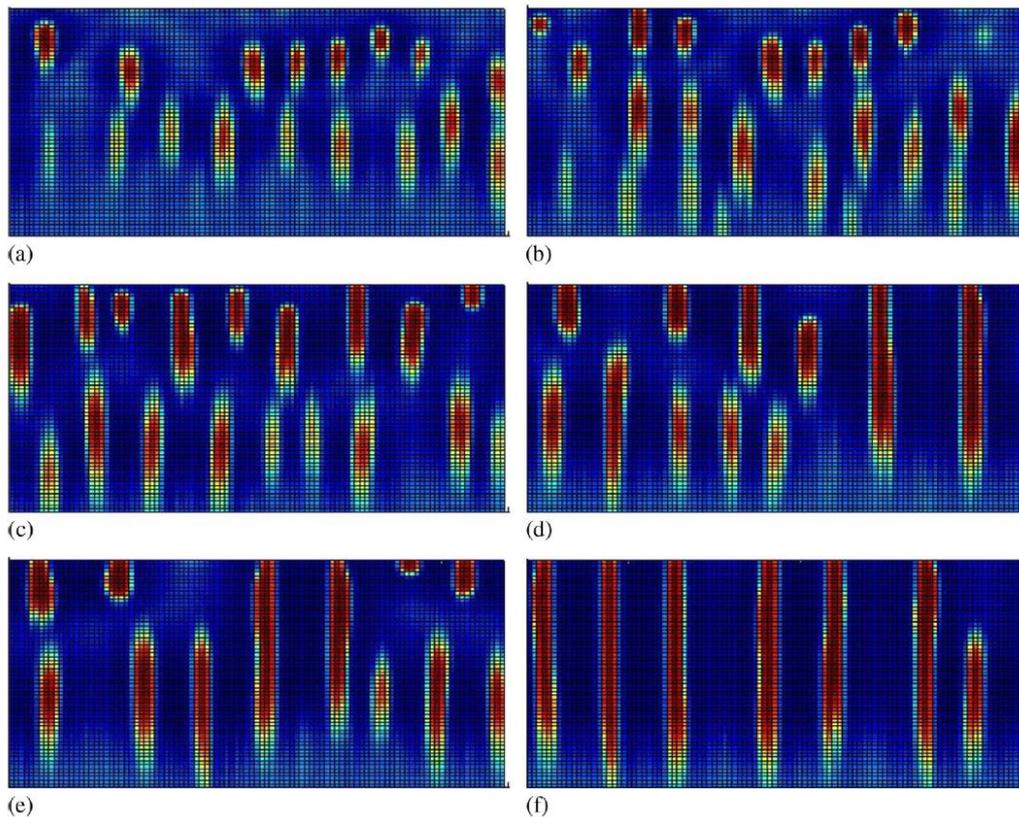


Abbildung 5.19: Ergebnisse der Simulationen aus 5.4 [50] unter Variation von D_O und v_{Ad} (a) $D_O = 5,7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (b) $D_O = 6,9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, (c) $D_O = 9,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, (d) $D_O = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, (e) $D_O = 1,38 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, (f) $D_O = 1,61 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

nehmenden Diffusionskoeffizienten D_O die granulare Form der Ausscheidungen in säulenartige Strukturen übergeht. Umgekehrt zeigen KAIRAITIS ET AL. das die Ausscheidungen bei größeren Adsorptionsraten wieder zu granularen Formen übergehen. Daraus wird gefolgert das sich die Tendenz zum säulenartigen Wachstum proportional zu $\frac{D_O}{v_{Ad}}$ verhält. Im Vergleich dazu beträgt die maximale Wachstumsrate bei den NaF-Prozessen ca. 11 \AA/s und der maximale NaF-Fluss ca. $1,4 \text{ \AA/s}$. Mittels der Volumina der Einheitszellen von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ $V_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = 368,82 \text{ \AA}^3$ [90] und NaF $V_{\text{NaF}} = 99,46 \text{ \AA}^3$ [72], sowie deren Koordinationszahlen $Z_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = 2$ und $Z_{\text{NaF}} = 4$ kann das

atomare NaF-zu-Cu₂ZnSnSe₄-Verhältnis durch Gleichung 5.10 abgeschätzt werden

$$\frac{c_{NaF}}{c_{Cu_2ZnSnSe_4}} = \frac{\nu_{NaF} \cdot 1 \cdot Z_{NaF} \cdot V_{Cu_2ZnSnSe_4}}{\nu_{Cu_2ZnSnSe_4} \cdot 8 \cdot Z_{Cu_2ZnSnSe_4} \cdot V_{NaF}} \quad (5.10)$$

Im Experiment 1 aus Abschnitt 5.3 beträgt das maximale NaF-zu-CZTSe-Verhältnis somit circa 10:1, welches signifikant von dem Konzentrationsverhältnis aus der vorgestellten Simulation abweicht. Während der Präparation der Cu₂ZnSnSe₄-Schicht, welche im vorherigen Kapitel dargestellt worden ist, wird NaF anfangs mit einem Fluss von 1,4 Å/s koverdampft und dann sukzessive reduziert, woraus eine signifikante Abnahme der Dichte NaF-Agglomeraten in Richtung der Oberfläche resultiert. Die Gesamtwachstumsrate ändert sich dabei ausschließlich um den Beitrag des NaF-Flusses und somit um maximal 10%. Aus diesem Grund ist die beobachtete Änderung der Größe und Häufigkeit der NaF-Phasenausscheidungen wahrscheinlich auf die Änderung des effektiven Oberflächendiffusionskoeffizienten zurückzuführen. Dieser hängt potentiell von der NaF-Evaporationsrate ab. Es ist denkbar, dass die mittlere Diffusionslänge der NaF-Moleküle bei zunehmender NaF-Konzentration abnimmt, da sich die Wahrscheinlichkeit erhöht mit einem weiteren NaF-Molekül während der Diffusion eine Bindung einzugehen und einen Kristallisationskeim zu bilden.

Unter Zuhilfenahme des Algorithmus von KAIRAITIS ET AL.⁹ wurde versucht die Phasenseparation bei dem Konzentrationsverhältnis < 1:3 aus dem Experiment 1 zu modellieren. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen A.14 und A.15 im Anhang A dargestellt. Es wurde eine Anpassung der Querschnittsgröße vorgenommen, sodass ein vergleichbarer Bereich einer REM-Aufnahme von mehreren Mikrometern abgebildet werden kann. Der Oberflächendiffusionskoeffizient beträgt hierbei $7 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, ansonsten wurden die Parameter aus [50] verwendet. Die Ergebnisse zeigen, dass eine deutliche Phasenseparation in der Abbildung A.14 für die Stoffmengenverhältnisse 1:1 und 3:1 zu erkennen ist. Für die Verhältnisse 8:2 und 9:1 ist keine vollständige Separation der Phasen mehr zu erkennen. Dies steht nicht im Einklang mit den Beobachtungen aus den NaF-Evaporationsexperimenten, bei denen das Verhältnis von CZTSe zu NaF noch unter 9:1 liegt. Dies impliziert, dass die Mischbarkeit der Materialien in der Simulation noch größer ist, als im Experiment beobachtet. Eine Variation der Diffusionskonstanten wurde ebenfalls durchgeführt und zeigte keine wesentliche Änderung der Mischbarkeit. Dies führt zur Annahme, dass das zu Grunde gelegte chemische Potential für die Phasenseparation, welches maßgeblich Einfluss auf die Lösungen der Cahn-Hilliard-Gleichung hat, nicht mit der Realität der NaF-CZTSe Phasenseparation übereinstimmt. Um das chemische Potential und die damit einhergehende die Parameter für die Gradientenkoeffizienten aus der Simulation mit den Beobachtungen der Experimente abzugleichen, wäre eine Multiparameter-Anpassung der Koeffizienten a und b des chemischen Poten-

⁹ dankenswerter weise bereitgestellt durch Autor bereitgestellt

tials sowie γ , unter Abgleich der zeitlichen Entwicklung der Resultate der simulierten Phasenseparation notwendig. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Gleichwohl zeigen die dargestellten Ergebnisse aus den Experimenten und Simulationen, dass die Wachstumsrate sowie der Oberflächendiffusionskoeffizient einen signifikanten Einfluss auf die Phasenseparation und Bildung der Agglomerate besitzen. Die Beobachtungen der Experimenten zur graduellen NaF-Koverdampfung zeigen ebenfalls eine Abhängigkeit des Phasenswachstums vom NaF-Angebot, welche mithilfe des Modells nicht reproduziert werden konnte. Gleichwohl bietet diese Herangehensweise einen guten Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen.

Unter stetiger Reduktion des NaF-Angebotes während des Prozesses ist ein kritischer Punkt der graduellen NaF-Koverdampfung zu erwarten, sobald die NaF-Evaporationsrate der Na-Einbaurrate in die CZTSe-Schicht entspricht. Als Resultat ist keine weitere Phasenseparation zwischen dem NaF und dem CZTSe mehr zu erwarten und somit auch keine Agglomeratbildung. Dies wird im nächsten Abschnitt genauer untersucht.

5.5 Abschätzung des kritischen NaF-Flusses ohne Phasenseparation

Zur weiterführenden Untersuchung des kritischen NaF-Flusses bei dem keine NaF-Agglomeratentstehung mehr zu beobachten ist dienen folgende drei NaF-Koverdampfungsprozesse: Im ersten Experiment dieses Abschnitts wurde ein NaF-Gradient während des Schichtwachstums erzeugt, welcher einen Bereich des NaF-Flusses von 4 \AA/s bis circa $3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/s}$ abbildet und als Übersichtsmessung dient. Die folgenden beiden Experimente wurden mit einer konstanten NaF-Evaporationsrate im kritischen Bereich, welcher mithilfe des ersten Experimentes abgeschätzt wurde, durchgeführt. Es wurden dabei wieder Substrate mit Na-Diffusionsbarriere verwendet, um eine Diffusion des Natriums aus dem SLG auf ein vernachlässigbares Niveau zu minimieren. Zur tiefenabhängigen Untersuchung der Elementkonzentrationen werden TOF-SIMS-Messungen¹⁰ vorgestellt, welche quantifizierte Werte für das Fluor-Tiefenprofil bereitstellen. Die Details zu den TOF-SIMS-Messungen werden im Kapitel 3.5.2 beschrieben. Da die Fluorkonzentration bei der Existenz von NaF-Agglomeraten der Na-Konzentration gleicht und der Einbau des Natriums in die CZTSe-Schicht über den Verlust des Fluors stattfindet (vgl. Schema 5.3), ist die kritische NaF-Konzentration der Phasenseparation durch die Messung der Natrium- und Fluorkonzentration in der Schicht bestimmbar. In Abbildung 5.20 (unten) sind das Natrium- und das Fluor-Tiefenprofil des ersten Experimentes unter gradueller NaF-Koverdampfung dargestellt. In diesem Fall nimmt der Fluss nach dem Beginn des Prozesses exponentiell mit der Zeit ab, wobei im letzten Drittel des Prozesses kein weiteres NaF angeboten wird. Im oberen Graphen der Abbildung 5.20 ist der NaF-Fluss semilogarithmisch über die Prozessdauer aufgetragen. Dieser bil-

¹⁰durchgeführt am Fraunhofer IMWS

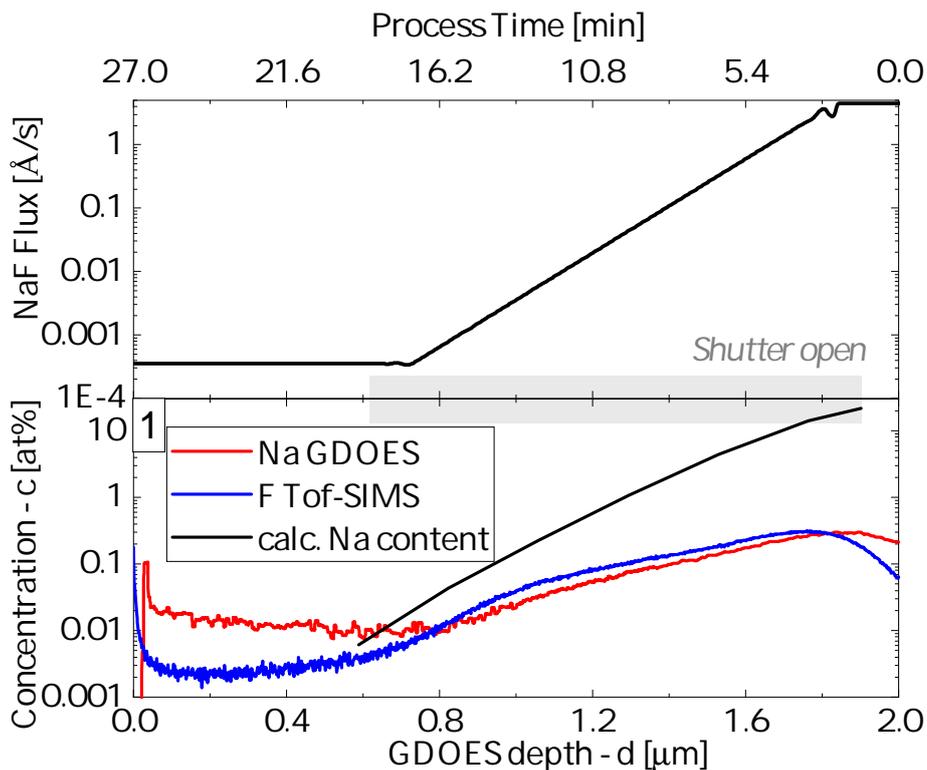


Abbildung 5.20: oben: semilogarithmische Darstellung der NaF-Evaporationsrate des Experiments 1 über die normierte Prozessdauer; die graue Box kennzeichnet den Zeitraum der geöffneten NaF-Blende; unten: tiefenabhängige Na-Konzentration in rot (GDOES) und Fluor-Konzentration in blau (TOF-SIMS) sowie die maximale erwartbare Na-Konzentration in schwarz; Probe: *CZTSe(NaF)-210407*

det die Grundlage zur Berechnung der zu erwartenden Na-Konzentration, welche in schwarz im unteren Graphen dieser Abbildung zu erkennen ist. Weiterhin ist das Na- und F-Tiefenprofil dargestellt. Im Bereich $0,8 \mu\text{m}$ bis $2 \mu\text{m}$ Schichttiefe korreliert der gemessene Natriumgehalt mit dem gemessenen Fluorgehalt. Systematische Abweichungen der absoluten Werte sind aufgrund der separaten Messungen mittels GDOES und TOF-SIMS und der nominellen Bestimmung der Schichttiefe erklärbar. Die Koexistenz von Natrium und Fluor in der Schicht kann deutlich nachgewiesen werden, was die Phasenseparation zwischen NaF und CZTSe widerspiegelt. Dies ist vergleichbar mit den Experimenten, die im Abschnitt 5.3 vorgestellt wurden. Unterhalb der nominellen Schichttiefe von $0,8 \mu\text{m}$ trennen sich die tiefenabhängigen Konzentrationsverläufe des Natriums und des Fluors. In diesem Bereich der Schicht beträgt die Konzentration des Natriums und des Fluors circa $0,01 \text{ at\%}$, was einem NaF-Fluss von etwa $6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA/s}$ entspricht¹¹. Für niedrigere NaF-Evaporationsraten, im Bereich von $0,8 \mu\text{m}$ bis zur Oberfläche der Schicht bei $0 \mu\text{m}$, liegt das Fluorsignal signifikant unterhalb des gemessenen Natriumgehaltes. In diesem Bereich ist somit mehr Natrium vorhanden als Fluor, wodurch die gemessene Natriumkonzentration nicht mehr allein auf das Vorhandensein von NaF-Segregationen

¹¹ Wie im Kapitel 5.2 dargestellt, ist die NaF-Referenzflussmessung bei sehr niedrigen Flüssen mit einer größeren Unsicherheit behaftet

zurückzuführen ist. Der NaF-Fluss betrug dort während des Prozesses weniger als $0,001 \text{ \AA/s}$. Es liegt nahe, dass hier der kritische Punkt der Phasenseparation unterschritten ist. Da aufgrund der Na-Konzentrationsunterschiede innerhalb der Schicht zusätzliche Diffusionsprozesse zu erwarten sind, welche zu einer Erhöhung der Natriumkonzentration in diesem Bereich der Schicht führen, werden zwei Prozesse mit konstantem NaF-Fluss vorgestellt, um die Abschätzung der kritischen NaF-Konzentration zu spezifizieren. Im Experiment 2 wird dazu ein NaF-Fluss von $0,027 \text{ \AA/s}$ eingestellt und für Experiment 3 ein Fluss von $0,000129 \pm 0,00041 \text{ \AA/s}^{12}$. Damit liegen beide Experimente im Bereich des kritischen NaF-Flusses um $0,01 \text{ \AA/s}$. Die entsprechenden Tiefenprofile befinden sich in Abbildung 5.21. Es ist für beide Experimente ein deutlicher Unterschied zwischen

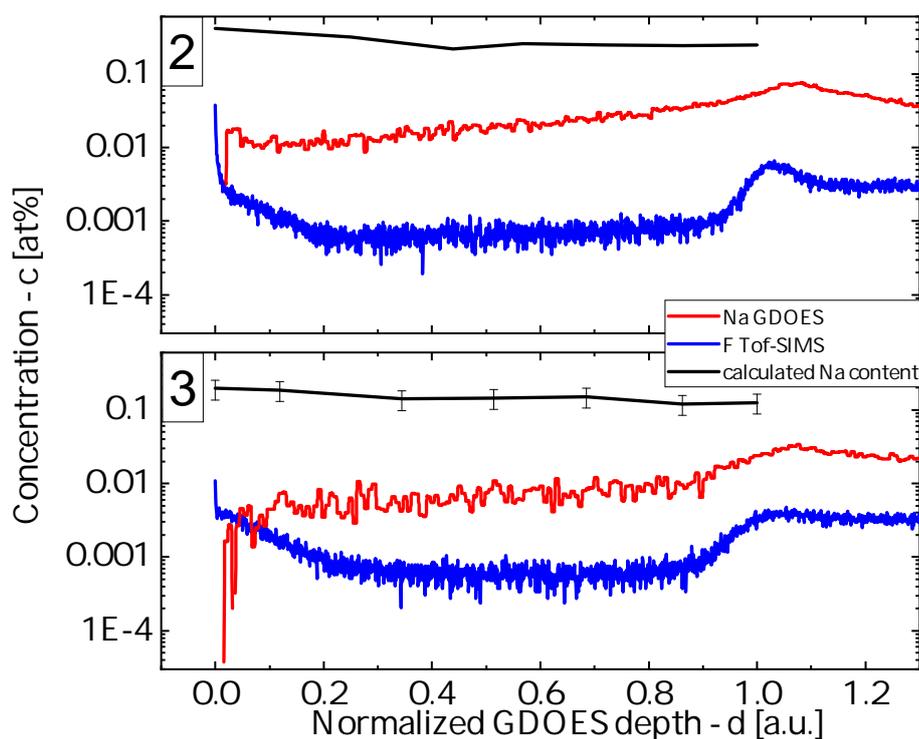


Abbildung 5.21: Natriumtiefenprofil (GDOES) und Fluortiefenprofil (TOF-SIMS) bei konstantem NaF-Fluss: (2) bei $0,027 \text{ \AA/s}$; (3) bei circa $0,000129 \text{ \AA/s}$

der gemessenen Na-Konzentration und der detektierten Menge an Fluor zu verzeichnen. Der Kalibrierung der Fluor-TOF-SIMS-Messungen (auszugsweise dargestellt in Abbildung A.5 im Anhang A) kann entnommen werden, dass die minimale messbare Konzentration der Fluoratome circa $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ beträgt. Dies ergibt unter der Annahme der Dichte des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ von 16 Atomen pro $368,82 \text{ \AA}^3$ eine Detektionsgrenze der Fluorkonzentration von $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ at\%}$ innerhalb der Kesteritschicht. Damit entsprechen die gemessenen Fluortiefenprofile aus der Abbildung 5.21 dem Hintergrundsignal der TOF-SIMS-Messung. Daraus lässt sich abschätzen, dass die tatsächliche Fluorkonzentration

¹² Die Unsicherheit ist durch die Anpassungsszenarien der NaF-Flussmessung bei niedrigen Temperaturen bedingt

der beiden Experimente mit konstantem NaF-Angebot von $0,027 \text{ \AA/s}$ und $0,000129 \text{ \AA/s}$ innerhalb des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kleiner oder gleich dem Detektionslimit von $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ at\%}$ ist. Lediglich im Bereich der Übergangs zum Molybdän, bei Wert 1.0 der normalisierten GDOES-Tiefe, der Probe mit $0,027 \text{ \AA/s}$ NaF-Fluss (Abbildung 5.21 oben) zeigt einen leichten Anstieg die Fluorsignals im Vergleich zur Probe mit $0,000129 \text{ \AA/s}$ (Abbildung 5.21 unten). In diesem Bereich liegt die Na-Konzentration mit circa $0,05 \text{ at\%}$ ebenfalls oberhalb des kritischen Wertes zur NaF-Agglomerationsbildung aus Abschnitt 5.3, sodass hier bereits der Übergang zur NaF-Agglomeratbildung überschritten sein könnte.¹³. Der Unterschied in der mittleren gemessenen Konzentrationen von $6,9 \cdot 10^{-4} \text{ at\%}$ ¹⁴ zu $0,01 \text{ at\%}$ Natrium im Experiment mit konstantem NaF-Fluss von $0,000129 \text{ \AA/s}$ (vgl. Abbildung 5.21 unten), führt zur Annahme, dass in diesem Bereich keine signifikante Segregation von NaF auftritt, welche durch eine Phasenseparation zwischen NaF und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zu erklären wäre. Der leichte Anstieg des Fluor-Signals in der Probe mit $0,027 \text{ \AA/s}$ NaF-Fluss könnte auf residuales Fluor in der Schicht hinweisen, was mit einer NaF-Segregation zusammenhängen könnte. Gleichwohl ist der Unterschied zwischen Na- und F-Konzentration signifikant, sodass das detektierte Natrium in dieser Schicht zum größten Teil nicht durch NaF-Agglomeratbildung zu erklären ist. Aus diesen Gründen ist es plausibel, dass die gemessenen Natriumkonzentration beider Experimente als hauptsächlich in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ inkorporiertes Natrium zugeordnet werden kann. Demnach findet bis zu einer Na-Konzentration von bis zu $0,01 \text{ at\%}$ (maximaler Na-Wert bei $0,000129 \text{ \AA/s}$ NaF-Fluss) Natriumgehalt in der CZTSe-Schicht kein nachweisbares NaF-Agglomeratwachstum statt. Dies stimmt ebenfalls mit der Korrelation zwischen der gemessenen Fluor- und Na-Konzentration in Abbildung 5.20 überein, welche erst bei Konzentrationen $> 0,03 \text{ at\%}$ einen parallelen Anstieg der Konzentrationswerte zeigen, was sich hier lediglich durch den Bereich des NaF-Agglomeratwachstums erklären lässt. Eine Tendenz von erhöhter Fluorkonzentration, lässt sich in der $0,027 \text{ \AA/s}$ -Probe ebenfalls bei $> 0,03 \text{ at\%}$ beobachten. Mithilfe des bekannten NaF-Fluss während des Prozesses von $0,027 \text{ \AA/s}$ bzw. $0,000129 \text{ \AA/s}$ und der abgeschätzten CZTSe-Wachstumsrate von circa $11,6 \text{ \AA/s}$ lässt sich analog zur Berechnung in Abschnitt 5.3, das kritische Verhältnis aus NaF-Flussrate und CZTSe-Wachstumsrate bestimmen, bis zu der kein NaF-Agglomeratwachstum zu erwarten ist. Dieses ergibt sich mittels Quotientenbildung zu einem Wert von $0,23\%$ bzw. $\approx 0,0011 \%$. Bei letzterem Verhältnis ist kein Fluor im CZTSe mittels TOF-SIMS nachweisbar, welches auf eine Phasenseparation unter Bildung von NaF-Agglomeraten in der CZTSe-Schicht hinweist. Beim ersterem Verhältnis gibt es ein tendenzielle Erhöhung des Fluorsignals im Bereich des Übergangs zum Molybdän,

¹³ Wie in den Grundlagen 3.5.2 und 3.5.1 beschrieben, ist die Bestimmung von Elementkonzentrationen in den Übergangsbereichen von Schichtsystemen mit größeren Unsicherheiten behaftet. Aus diesem Grund kann hier nur eine Tendenz angegeben werden.

¹⁴ Hintergrundsignal der Fluor-TOF-SIMS Messung, vermutlich ist die tatsächliche Fluorkonzentration noch geringer

sodass die NaF-Bildung zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden kann, gleichwohl ist diese nicht dominierend, da mindestens eine Größenordnung mehr Natrium- (10^{-2} at%) als Flour-Konzentration (10^{-3} at%) detektiert wird.

Weiterhin beträgt die Einbaueffizienz des Natriums, welche dem Verhältnis zwischen der berechneten, maximal zu erwartenden Na-Konzentration (in Abbildung 5.21 in schwarz dargestellt) zur tatsächlich mittels GDOES gemessener Konzentration entspricht, für beide Experimente im Mittel circa 3%. Diese berechnete Einbaueffizienz ist geringer als die abgeschätzte mittlere Na-Einbaueffizienz von circa 20%, dargestellt in Abbildung 5.5, welche in erster Näherung dem Haftungskoeffizienten des NaF unter Phasenseparation und Agglomeratbildung entspricht. Dass die Einbaueffizienz ohne Agglomeratbildung des NaF geringer ist, kann durch eine höhere Reaktivität zwischen Selen und der auf der Schicht adsorbierten NaF-Moleküle erklärt werden. Während NaF Agglomerate eine hohe Oberflächenenergie aufweisen, welche für die Reaktionen mit Selen zusätzlich überwunden werden muss, ist eine höhere Reaktionsrate zwischen dem NaF und Selen zu erwarten, sobald keine Agglomeratbildung zustande kommt. Damit gewinnt die Reaktionskinetik bei niedrigeren NaF-Flüssen an Einfluss. Zur besseren Übersicht wird die Abbildung 5.3 mit den ermittelten Einbauraten bzw. Desorptionsraten ergänzt. Dargestellt ist dies in Abbildung 5.22. Auf Grundlage der Näherung, dass bei der NaF-

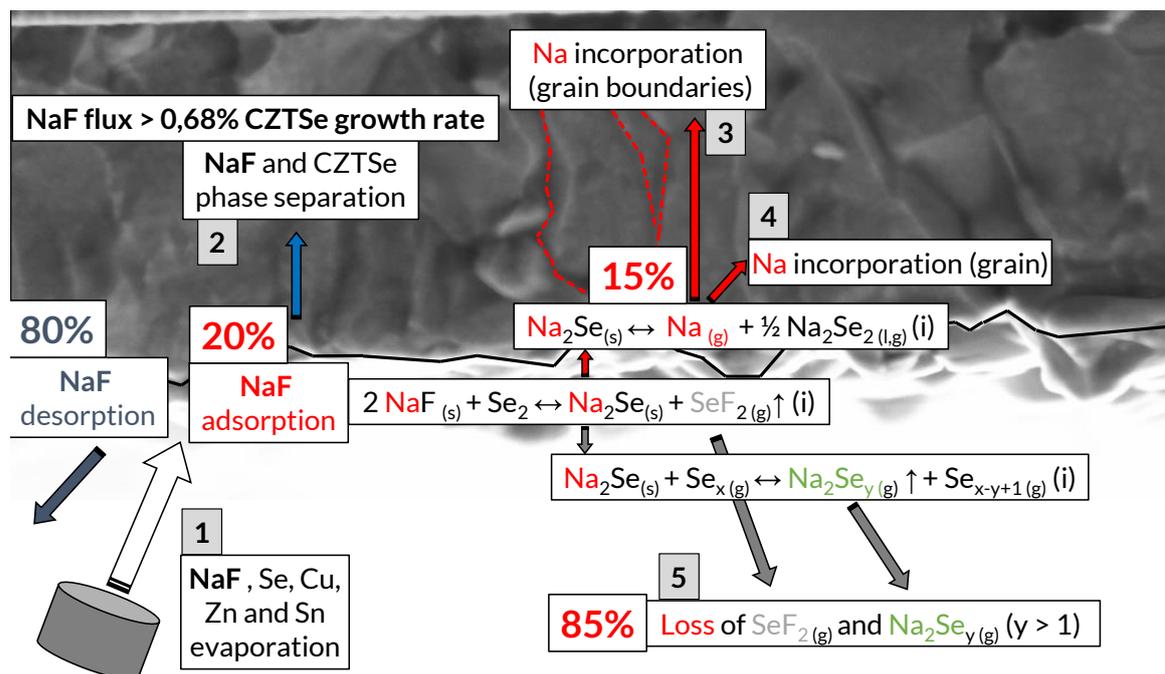


Abbildung 5.22: Schema der möglichen Reaktionsmechanismen von NaF unter Angabe der aus den Experimenten ermittelten prozentualen Anteile: (1) NaF Verdampfung (2) Bildung von NaF Ausscheidungen (3) Na Einbau und Diffusion in Korngrenzen (4) Einbau und Diffusion in Körnern (5) Verlust von Fluor über SeF₂ und Verlust von Na via Na₂Se_y; (i) [18]

Agglomeratbildung durch die Phasenseparation die Verlustreaktionen über die Natriumselenidbildung (siehe 5 in Abbildung 5.22) vernachlässigbar sind, lässt sich die Desorptionsrate mithilfe der Ergebnisse aus Abbildung 5.20 bestimmen. Es ergibt sich eine

Desorptionsrate von 80% und damit ein Haftungskoeffizient von 0,2. In den Experimenten 2 und 3 dieses Abschnittes wurde der NaF-Fluss so gewählt, dass keine signifikante Agglomeratbildung durch Phasenseparation zwischen NaF und CZTSe mehr stattfindet, was zu einer Verlustrate von 97% führte. Daraus lassen sich wiederum die Verhältnisse von Einbau und Verlust des Natriums über die Reaktionspfade 3, 4 und 5 der Abbildung 5.22 bestimmen. Von den 20% der adsorbierten NaF Moleküle werden dann 15% Natrium¹⁵ in die Schicht eingebaut. 85% des Natriums gehen dementsprechend als Na_2Se_y ($y > 1$) in die Gasphase über.

5.6 NaF-PDT und Diffusionskoeffizienten

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die Diffusionskonstanten des Natriums in $Cu_2ZnSnSe_4$ temperaturabhängig bestimmt. Dazu dienen wieder GDOES-Messungen zur Ermittlung der Na-Konzentrationsprofile. Als Natriumquelle wird Natriumfluorid im Anschluss an die Präparation der CZTSe-Schicht¹⁶ bei Raumtemperatur auf die Oberfläche abgeschieden. Die Proben befinden sich folglich kontinuierlich im Hochvakuum, sodass eine mögliche Reaktion an Luft erst nach dem eigentlichen Diffusionsexperiment zu erwarten ist. Die NaF-Schichtdicke beträgt circa 85 nm und ist somit als unerschöpfliche Na-Quelle anzusehen. Für diese Experimente werden Substrate mit Na-Diffusionsbarriere verwendet, um eine Diffusion des Natriums aus dem SLG in die CZTSe-Schicht zu verhindern. Somit wird gewährleistet, dass die gemessenen Natrium-Tiefenprofile ausschließlich durch die Diffusion aus der Natriumfluoridschicht entstehen. Während der Durchführung der Experimente wird kein Selen verdampft, jedoch ist davon auszugehen, dass eine geringe Menge an Selenmolekülen omnipräsent ist, was aufgrund der Vielzahl an durchgeführten Prozessen in der Verdampferkammer und der damit verbundenen Selenkontamination der Komponenten plausibel erscheint. Die Resultate der Diffusionsexperimente im Temperaturbereich zwischen 200°C und 275°C sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Die zugehörigen Temperaturprofile sind in dem Piktogramm in der oberen linken Ecke des Diagramms gezeigt. Es wird eine Temperaturrampe bis zur angegebenen Zieltemperatur angewendet, welche dann für zehn Minuten konstant gehalten wird. Anschließend folgt ein rapider Abkühlvorgang bis auf Raumtemperatur. Vor der GDOES-Messung wird die NaF-Schicht mit destilliertem Wasser abgespült, was teilweise zum Auswaschen der eindiffundierten Natriumatome nahe der Oberfläche der Schicht führt. Dieser Effekt ist in den Diffusionsprofilen zu verzeichnen, welche einen flachen Anstieg der Na-Konzentration im Bereich der Oberfläche, im Vergleich zu den Diffusionsprofilen aus 5.1, zeigen. Die dargestellten Werte der Na-Konzentration stellen die Rohdaten dar. Eine Umrechnung in eine tatsächliche Kon-

¹⁵ 15% von 20% ergeben die Einbaueffizienz von insgesamt 3%.

¹⁶ Hier wurde der in 4.1 eingeführte Standardkoverdampfungsprozess verwendet.

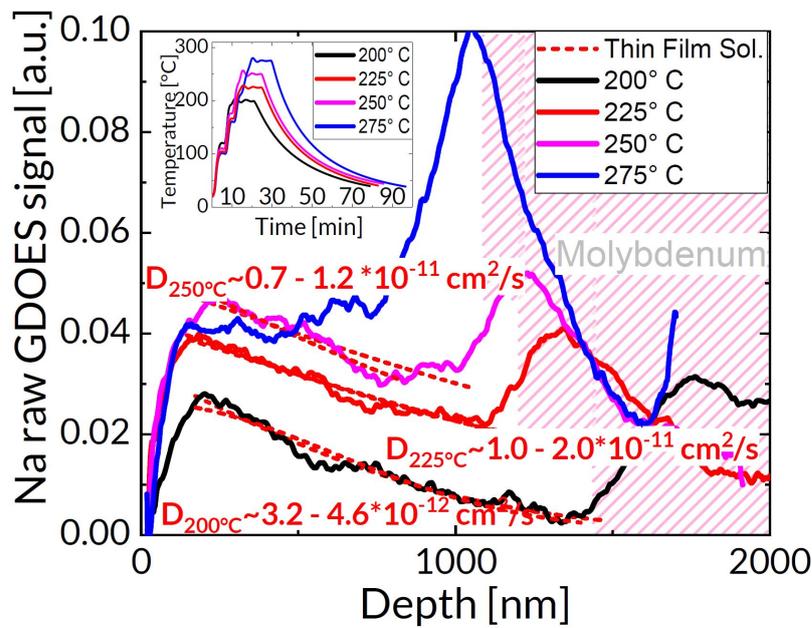


Abbildung 5.23: Na-Tiefenprofile der PDT-Experimente für die Substrattemperaturen 200°C, 225°C, 250°C und 275°C; aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken, ist der Übergang zum Molybdän stufenartig gekennzeichnet; Proben: CZTSe(NaF)-210616, CZSTe(NaF)-210622, CZTSe(NaF)-210621, CZTSe(NaF)-210623

zentration ist zur Berechnung der Diffusionskonstanten nicht nötig. Des Weiteren sind die Signale aufgrund der niedrigen Na-Konzentration nahe der Auflösungsgrenze von $1 \cdot 10^{-3}$ at% stark verrauscht, weshalb die dargestellten Tiefenprofile über 500 Messpunkte gemittelt sind. Die niedrigste Temperatur, welche zu einer detektierbaren Na-Konzentration in einer CZTSe-Schicht führt, beträgt 200°C. Die höchste Na-Konzentration ist in einer Schichttiefe von 200 nm lokalisiert. Die Konzentration fällt dann bis zum Übergang ins Molybdän ab, was das typische Diffusionsprofil ergibt. Innerhalb des Molybdäns ist wieder ein Anstieg der gemessenen Natriumkonzentration zu beobachten, was auf eine Akkumulation an der der Grenzschicht zurückzuführen ist. Eine Anpassung des Tiefenprofils findet im Bereich zwischen Maximum und Übergang zum Molybdän mithilfe der *Thin Film Solution* aus Abschnitt 2.4 statt, da die Ausdehnung der NaF Schicht (circa 85 nm) wesentlich geringer ist als die Ausdehnung der Kesteritschicht.

$$c(x, t) = \frac{C_{V0}}{(\pi Dt)^{1/2}} \exp \frac{-x^2}{4Dt}. \quad (5.11)$$

Die Diffusionszeit t wird hier auf 10 Minuten festgesetzt und c_{V0} als Anpassungsvariable definiert, woraus sich für 200°C ein Diffusionskoeffizient je nach Intervall des Anpassungsbereiches¹⁷ $D_{200^\circ C} = 0,32 - 0,46 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ergibt. Der Bereich der Anpassung ist

¹⁷ Aufgrund der unscharfen Abgrenzung zur Oberfläche, was sehr wahrscheinlich durch das entfernen der NaF-Schicht mittels destillierten Wassers geschieht und dem Übergang zum Molybdän, ist kein eindeutiger Anpassungsbereich erkenntlich, sodass jedes Tiefenprofil mit zwei verschiedenen

durch die gestrichelten Graphen der Fitfunktion in Abbildung 5.23 dargestellt. Mit Erhöhung der Temperatur ist eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten zu erwarten (vgl. [60]). Tatsächlich wird ein signifikanter Unterschied für die Nachbehandlungstemperatur von 225° beobachtet. Die Anpassung des Diffusionsprofils ergibt einen Diffusionskoeffizienten von $D_{225^{\circ}C} = 1 - 2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$. Für 250°C ist annähernd noch ein

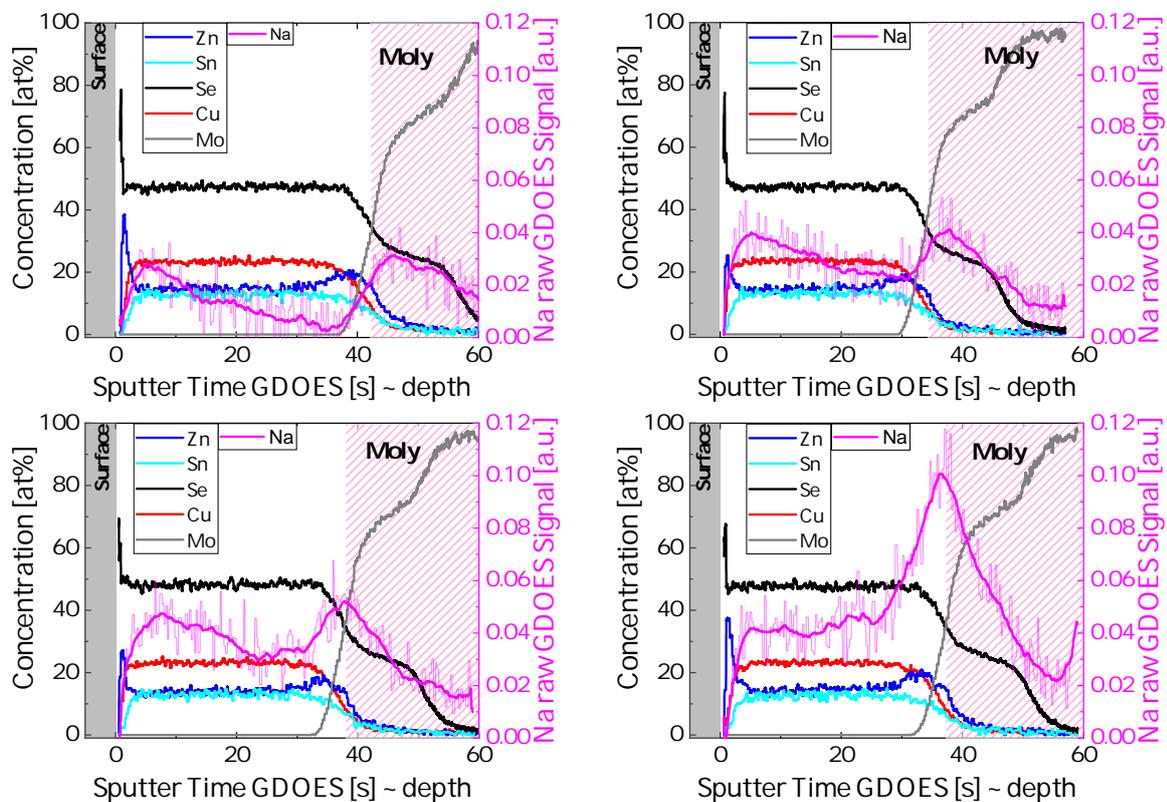


Abbildung 5.24: GDOES Tiefenprofile Cu (rot), Zn (blau), Sn (cyan), Se (schwarz) und Na (magenta), von oben links nach unten rechts: 200°C, 225°C, 250°C und 275°C; Proben: CZTSe(NaF)-210616, CZTSe(NaF)-210622, CZTSe(NaF)-210621, CZTSe(NaF)-210623

Diffusionsprofil zu erkennen. Durch die Akkumulation des Natriums im Bereich des Molybdäns, wird dieses zusätzlich überlagert. Bei einer Temperatur von 275°C ist kein klassisches Diffusionsprofil mehr erkennbar, da die Na-Konzentration am Molybdän nun mehr als doppelt so hoch ist als die Oberflächenkonzentration. Aus diesem Grund liegt die letzte bestimmbar temperaturabhängige Messung des Diffusionskoeffizienten bei 250°C. Dieser beträgt $D_{250^{\circ}C} = 0,7 - 1,2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2/\text{s}$. Die Belastbarkeit der Daten nimmt jedoch signifikant mit Zunahme der Temperatur ab, da der Anpassungsbereich für die Funktion 5.11 weiter eingeschränkt wird. Für eine genauere Interpretation der Daten sind in Abbildung 5.24 die Tiefenprofile der relevanten Elemente dieser Proben dargestellt. Für alle Proben ist in den dargestellten tiefenabhängigen Elementkonzentrationen gleichermaßen eine Anreicherung von Zink an der Oberfläche und am Übergang

Bereichen angepasst worden ist. Dies führt zu jeweils zwei Werten der Diffusionskonstanten je Temperatur.

als auch in der Euler-Farben-Darstellung zu erkennen sind. Während im restlichen Bereich der Schicht die Korngrößen zum Großteil über einen Mikrometer betragen, sind die Körner im zinkreichen Bereich nur noch einige hundert Nanometer groß. Dies führt wiederum zu einer erhöhten Dichte an Korngrenzen, in welche das Natrium vornehmlich eindiffundiert und akkumuliert (vgl. [106]). Das gemessene Tiefenprofil ist demnach eine Überlagerung des Diffusionsprofils des Natriums mit der Anreicherung von Natrium an Korngrenzen, was eine korrekte Ermittlung des Diffusionskoeffizienten erschwert und ab 275°C unmöglich macht. Die GDOES-Messung aus Abbildung 5.25 zeigt darüber hinaus eine Na-Akkumulation an der Oberfläche der Schicht, welche an dieser Stelle sehr wahrscheinlich durch ungenügendes Entfernen der NaF-Schicht mittels destillierten Wassers zu erklären ist. Die anderen Proben zeigen diesen Effekt nicht und es ist ebenfalls keine erhöhte Korngrenzendichte in diesem Bereich zu beobachten, was eine Na-Akkumulation erklären würde.

Durch den beobachteten Einfluss der Korngrenzendichte auf die Natriumdifusionsprofile ist anzunehmen, dass die hier bestimmten Diffusionskonstanten durch die Diffusion innerhalb der Korngrenzen dominiert sind. In einem vergleichbaren Experiment von *Laemmler et al.* [60] an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Schichten wird zwischen der Korngrenzendiffusion und der Diffusion innerhalb des Bulks unterschieden. Der Na-Diffusionskoeffizient bei 206°C beträgt dabei entlang der Korngrenzen $3,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ und im Bulk circa $1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$. In dem hier vorgestellten Experiment beträgt der Diffusionskoeffizient bei 200°C circa $3,2\text{-}4,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ und ist somit vergleichbar mit den vorliegenden Literaturwerten für CIGSe-Bulk. Im Speziellen ist der Wert des Diffusionskoeffizienten bei einer Temperatur von 200°C aufgrund des wenig beeinflussten Tiefenprofils belastbarer als jene bei höheren Temperaturen. Eine Trennung zwischen Bulk- bzw. Korngrenzendiffusion wurde in den hier ermittelten Diffusionsprofilen nicht beobachtet.

Ein Literaturwert für den Na-Diffusionskoeffizienten innerhalb einer Kesteritschicht findet sich in der Veröffentlichung von XIE ET AL. [128], welche die thermisch aktivierte Diffusion des Natriums aus dem SLG untersuchen. Bei 200°C ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$, welcher der Größenordnung der Bulkdifusion innerhalb des $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ entspricht. Die Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit ist eingeschränkt, da das Natrium im Falle der Experimente

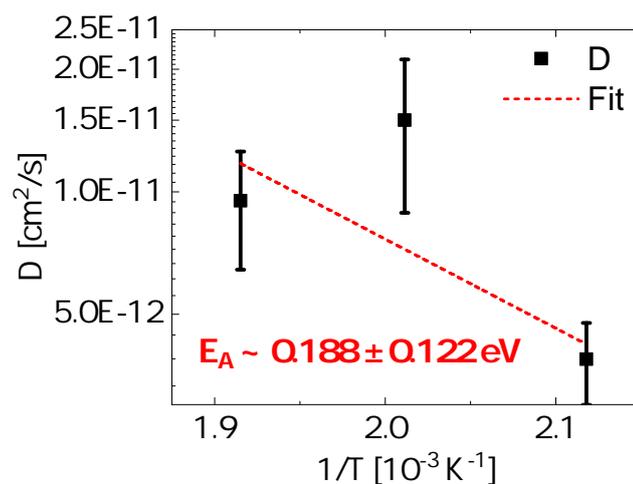


Abbildung 5.26: Arrheniusdarstellung der Diffusionskoeffizienten bei den Substrattemperaturen 200°C, 225°C, 250°C; in rot ist der lineare Regression der Datenpunkte dargestellt

von XIE ET AL. zunächst aus dem SLG durch das Molybdän in das CZTSe diffundiert und an der Oberfläche ein signifikanter Verlust an Natrium beobachtet wird, was gleichermaßen zur Beeinflussung des Diffusionsprofil führt. Um die ermittelten Diffusionskonstanten mit den Na-Diffusionswegen aus Abschnitt 2.4 abzugleichen, wird die Temperaturabhängigkeit der bestimmten Diffusionskoeffizienten in Abbildung 5.26 in der Arrheniusdarstellung gezeigt. Diese Darstellung erlaubt die Abschätzung der Aktivierungsenergie der Natriumdifusion im CZTSe, welche mithilfe der dargestellten Anpassung der Datenpunkte auf $0,188 \pm 0,122$ eV bestimmt wurde. Der angegebene Fehler entspricht hier der Standardabweichung auf Grundlage der linearen Anpassung. Die berechnete Aktivierungsenergie im CIGSe von *Laemmle et al.* beträgt circa 0,36 eV. Die geringere Aktivierungsenergie im CZTSe kann durch ab initio Kalkulationen von *Maeda et al.* [68] bestätigt werden, welche die niedrigste Migrationsenergie des Natriums im CZTSe mit 0,21 eV ($Na_{Zn} \rightarrow V_{Cu}$) angeben, während für CIS die niedrigste Migrationsenergie 0,31 eV beträgt ($Na_{Cu} \rightarrow V_{Cu}$). Die Natrium-Migration entlang des Substitutionsdefektes Na_{Zn} zu einer Kupferleerstelle V_{Cu} im CZTSe besitzt demnach eine Energiebarriere von 0,21 eV und ist der energetisch günstige Diffusionsweg. Dieser Wert stimmt im Rahmen der angegebenen Ungenauigkeiten der hier berechneten Aktivierungsenergie im CZTSe überein, was die Ergebnisse für die Na Diffusion im CZTSe im Vergleich zum CIGSe plausibilisiert.

5.7 Fazit und Diskussion der NaF-Experimente

Nachfolgend sind zunächst die wichtigsten Ergebnisse der NaF-Koverdampfungs- und NaF-PDT-Experimente stichpunktartig aufgeführt. Im Anschluss werden diese in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet und diskutiert.

- Die Entstehung von NaF-Agglomeraten wurde durch Koverdampfung von NaF während des CZTSe-Standardprozesses bei einer Substrattemperatur von 500°C nachgewiesen.
- Es wurde das minimal nötige Verhältnis zwischen NaF-Fluss zu CZTSe-Wachstumsrate auf 0,68 % abgeschätzt, bei dem die NaF-Agglomeratbildung eintritt. Verwendet wurde dabei die Kombination aus Na- und F-Konzentrationsbestimmung mittels EDX-Messungen am FIB-Querschnitt und GDOES-Messung einer CZTSe-Schicht. Letztere Methode detektiert bei diesem kritischen Verhältnis und des Beginns der Phasenseparation eine Na-Konzentration von $> 0,02$ at% innerhalb dieser Probe.
- Mittels einer weiteren NaF-Gradientenprobe und zwei Experimenten unter konstanter Koverdampfung von NaF wurde die obere Grenze des Verhältnisses von NaF-Fluss zu CZTSe-Wachstumsrate abgeschätzt, bei dem keine NaF-Agglomeratbildung mehr mittels TOF-SIMS bzw. GDOES-Konzentrationsbestimmungen

von Fluor bzw. Natrium nachweisbar ist. Für die Proben ergeben sich die Verhältnisse 0,23 % und 0,0011 %. Bei letzterem wird kein Fluor innerhalb des Detektionslimits gemessen. Bei ersterem gibt es Hinweise auf residuales Fluor, jedoch ist die detektierte Na-Konzentration mindestens 10-fach höher als die Konzentration des Fluors und somit eine potentielle NaF-Segregation nicht dominant.

- Liegt die resultierende Na-Konzentration im $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ durch NaF-Koverdampfung bei 0,01 at% oder darunter, ist kein Hinweis mehr auf NaF-Agglomeration zu detektieren.
- Es wird ein Zusammenhang zwischen der NaF-Evaporationsrate und den beobachteten lateralen Abständen der NaF-Agglomerate nachgewiesen, wobei diese mit geringerem NaF-Fluss zunehmen. Die beobachtete Abhängigkeit könnte mittels eines Phasenseparationsmodelles basierend auf der Cahn-Hilliard-Gleichung [50] (vgl. 2.3) erklärt werden. Gleichwohl ist der Einfluss der intrinsisch vorhandenen Poren in der CZTSe-Struktur nicht auszuschließen, in welchen die NaF-Agglomerate segregieren können.
- Eine Ursache für die Phasenseparation ist die energetisch gehemmte Reaktion zwischen NaF und Se (vgl. Reaktion 5.3), welche die Existenz von NaF-Agglomeraten bei 500°C und dem Selenüberschuss während des Prozesses reaktionskinetisch erlaubt.
- Es konnte die Einbaurate des Natriums in die CZTSe-Schicht berechnet werden, welche unter Entstehung von der NaF-Agglomeraten circa 20% und ohne dominante NaF-Segregation circa 3% beträgt (vgl. 5.3).
- Die höheren Einbaurate des Natriums in das $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ korreliert mit der Entstehung der NaF-Agglomerate, was durch eine erhöhte Bindungsenergie der NaF-Moleküle innerhalb der Agglomerate im Vergleich zur Adsorptionsenergie auf der CZTSe-Oberfläche erklärt werden könnte.
- Die präferierte Akkumulation von Natrium in Korngrenzen wurde mittels GDOES- und EBSD-Messungen über die erhöhte Korngrenzendichte durch vorhandene ZnSe-Ausscheidungen im Einklang mit der Literatur bestätigt (vgl. 5.6).
- Die NaF-PDT-Experimente zeigen, dass der Einfluss des Selenangebotes während der NaF-PDT vernachlässigbar ist und das Natrium ohne zusätzliches Selenangebot in die CZTSe-Schicht diffundiert (vgl. 5.6).
- Die mittels GDOES gemessenen Na-Diffusionsprofile ermöglichten die Berechnung von Na-Diffusionskoeffizienten. Bei 200°C beträgt der Na-Diffusionskoeffizient $3,2 - 4,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, was der Größenordnung der Bulkdifffusion innerhalb des $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ entspricht [60].

- Die Aktivierungsenergie des Na-Diffusionskoeffizienten konnte auf $0,188 \pm 0,122$ eV bestimmt werden, was im Bereich der energetischen Barriere der Natrium-Migration entlang des Substitutionsdefektes Na_{Zn} zu einer Kupferleerstelle V_{Cu} liegt (vgl. 5.6).

Zur Untersuchung der Wechselwirkung zwischen NaF und $Cu_2ZnSnSe_4$ in Abhängigkeit des NaF-Angebotes, wurde NaF während des CZTSe-Wachstumsprozesses koverdampft, wobei der Fluss währenddessen als Gradient sukzessive reduziert wurde (vgl. 5.3). Die Idee hinter dem Vorgehen liegt zum einen darin, den Na-Einbau bei unterschiedlichen NaF-Konzentrationen innerhalb ein und der selben $Cu_2ZnSnSe_4$ -Schicht erfolgen zu lassen und somit konstante Prozessbedingungen zu ermöglichen. Zum anderen bietet das graduelle Angebot des Natriumfluorids eine effiziente Möglichkeit, mittels eines einzigen Herstellungsprozesses einen Na-Konzentrationsbereich zwischen 0,02 at% und 2 at% innerhalb einer Kesteritschicht abzubilden. Dies wiederum erfordert eine Untersuchung des Einbauverhaltens mittels tiefenabhängiger REM-/EDX-Messungen am Querschnitt der Schicht. In dieser Arbeit wurde dafür die Probe sowohl mittels des Keilschliffverfahrens (vgl. Abschnitt 3.12) als auch mittels FIB (vgl. Abschnitt 3.3.1) insofern bearbeitet, dass der Querschnitt der Schicht freigelegt wurde. Ergänzend zu den elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden GDOES-Messungen durchgeführt, welche die tiefenabhängigen Elementkonzentrationen ergeben. Anhand einer Probe mit NaF-Gradient ($0,0003 \text{ \AA/s}$ - $1,4 \text{ \AA/s}$ NaF-Fluss) wurde die Phasenseparation oberhalb einer Na-Konzentration von 0,02 at% in der Kesteritschicht nachgewiesen. Die Grundlage dafür liefern zum einen die EDX-Messungen, die in den REM-Aufnahmen erkennbaren Agglomerate. In diesen wurden die Elemente Na und F direkt mit Hilfe von EDX gemessen (vgl. Abbildung 5.9), was die Zusammensetzung der Agglomerate aus Natrium und Fluor bestätigt. Zum anderen konnte mit Hilfe von GDOES-Messungen und TOF-Messungen die gleiche Korrelation von Na- und F-Konzentration im Bereich einer weiteren NaF-Gradientenprobe bis zu der kritischen Na-Konzentration (GDOES) von circa 0,01 at% gezeigt werden. Die Koexistenz von Natrium und Fluor bis zu eben dieser Konzentration innerhalb der CZTSe-Schicht lässt sich wieder mit der NaF-Agglomeratbildung erklären. Der kritische Na-Wert wurde versucht mit weiteren Experimenten mit konstantem NaF-Angebot ($0,027 \text{ \AA/s}$ & $0,000129 \text{ \AA/s}$ NaF-Fluss) zu verifizieren. Die resultierende gemessene Fluorkonzentration entspricht bei der $0,000129 \text{ \AA/s}$ dem Hintergrundsignal ($6,9 \cdot 10^{-4}$ at% - Detektionslimit). Bei der Probe mit $0,027 \text{ \AA/s}$ ist eine leichte Erhöhung der Fluorkonzentration oberhalb der Detektionsgrenze im Bereich des Molybdäns zu beobachten (vgl. Abbildung 5.21). Diese Messungen lassen den Schluss zu, dass beide Proben keine signifikante bzw. keine dominante NaF-Segregation aufweisen, da sonst die Elementkonzentrationen des Natriums und des Fluors den gleichen Wert aufweisen müssten ($\frac{[Na]}{[F]} = \frac{1}{1} = 1$). Beobachtet wurde jedoch ein Verhältnis von mindestens 10:1. Die resultierenden Anteile des NaF-Angebots zur

CZTSe-Wachstumsrate ($\approx 11,6 \text{ \AA/s}$) entsprechen $0,23 \%$ ($0,027 \text{ \AA/s NaF}$) und $0,0011 \%$ ($0,000129 \text{ \AA/s NaF}$), bei denen keine dominante bzw. keine nachweisbare NaF-Segregation auftritt. In diesem Bereich wird demnach ein signifikanter Anteil des Fluors aus dem NaF desorbieren und das elementare Natrium via NaF in das CZTSe inkorporieren. Gleichwohl können diese Experimente nicht eindeutig nachweisen, ob die Bildung von NaF-Agglomeraten oder NaF-Cluster unterhalb des Detektionslimits von Fluor in der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht völlig ausgeschlossen ist. Dies könnten zukünftige Untersuchungen forcieren, welche niedrigere Auflösungsgrenzen aufweisen, z.B. APT. Im Umkehrschluss wird gezeigt, dass NaF unter dem Selenfluss von circa 45 \AA/s , ab einer kritischen Na-Konzentration oberhalb von $0,02 \text{ at\%}$ bzw. $0,68 \%$ NaF-Fluss der Wachstumsrate im CZTSe durch NaF-Koverdampfung nicht hinreichend schnell unter Verlust des Fluor reagiert und es zur NaF-CZTSe-Phasenseparation kommt. Somit ist NaF in für den Konzentrationsbereich $> 0,02 \text{ at\%}$ keine perfekte Natriumquelle ohne Existenz residueller Fluor-Verbindungen.

Ein Weiteres Resultat aus den Messungen der Elementkonzentrationen des Natriums im CZTSe sind die Absorptions bzw. Desorptionsraten. Wie in Abbildung 5.5 dargestellt, beträgt die sogenannte Na-Einbaueffizienz unter NaF-Agglomeratbildung im Mittel 20% . Diese Ergebnisse wurden dabei aus der NaF-Gradientenprobe gewonnen, welche wie zuvor beschrieben ein entsprechend hohes Angebot an NaF ($0,0003 \text{ \AA/s} - 1,4 \text{ \AA/s NaF-Fluss}$) aufweist, was zur NaF-Agglomeratbildung führte. Die Ergebnisse der Proben mit konstant niedrigerem NaF-Angebot ($0,027 \text{ \AA/s}$ & $0,000129 \text{ \AA/s NaF-Fluss}$), zeigen eine mittlere Na-Einbaueffizienz von 3% . Die Differenz hängt demnach mit dem NaF-Agglomeratwachstum zusammen, welches zu einer geringeren Desorptionsrate bzw. Verlustrate des Natriumfluorids führt. Die Erklärung des erhöhten Na-Verlustes bei niedrigeren NaF-Flüssen könnte zum einen über eine veränderliche Adsorptionsrate formuliert werden, wobei es für die NaF-Moleküle energetisch günstig ist, in den Agglomeraten gebunden zu werden, welche aber erst ab der kritischen Konzentration zur Phasenseparation entstehen. Zum anderen ist es denkbar, dass die Reaktion von NaF mit Selen, welche anteilig zur Desorption von Na und F über die Bildung von SeF_2 und Na_2Se führt (vgl. Abbildung 5.22), durch die Entstehung von NaF-Agglomeraten gehemmt wird, da in den NaF-Agglomeraten stärkere Zwischenmolekulare Bindungskräfte (Van-der-Waals-Kräfte) überwunden werden müssen.

Zur Bestimmung der Na-Diffusionskoeffizienten wurden mehrere $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten unter gleichen Prozessbedingungen (Standardkoverdampfungsprozess) hergestellt. Die mittels GDOES ermittelte tiefenabhängige Elementzusammensetzung (vgl. Abbildung 5.24) weist für alle Proben eine konstante zinkreiche ($ZT > 1$) und kupferarme ($CZT < 1$) Stöchiometrie auf, was die Vergleichbarkeit der Proben gewährleistet. Auf die $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten wurden im Anschluss jeweils eine 85 nm dicke NaF-Schicht aufgedampft, um die Diffusion des Natriums in das $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zu untersuchen. Da

in der Literatur keine Werte für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten existieren, kann an dieser Stelle nur ein Vergleich zu den von XIE ET AL. [128] ermittelten Diffusionskoeffizienten für $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Schichten angestellt werden. XIE ET AL. ermittelten einen Diffusionskoeffizienten bei 200°C von $D_{\text{Na}}^{\text{CZTSSe}} = 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. In dieser Arbeit wurde bei dieser Temperatur ein Wert zwischen $D_{\text{Na}}^{\text{CZTSSe}} = 3,2 - 4,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ bestimmt. Die Unterschiede der ermittelten Diffusionskoeffizienten bei identischer Temperatur könnte durch die unterschiedlichen Anionenzusammensetzung der Kesteritschichten erklärt werden. Des Weiteren wurden in [128] die CZTSSe-Schichten bei 550°C mittels eines einstufigen Sulfo-Selenisierungsprozess hergestellt. Die Schichtdicken von circa $1,5 \mu\text{m}$ sind dabei vergleichbar. Da der Einfluss der Korngrenzendichte ein kritischer Aspekt bei der Vergleichbarkeit von Na-Diffusionsprofilen ist, kann ein Unterschied in der Kornstruktur ebenfalls eine Ursache für die Abweichung der Diffusionskoeffizienten zwischen den beiden Experimentreihen sein. Es ist davon auszugehen, dass eine höhere Dichte an Korngrenzen ebenfalls zu einem größeren Diffusionskoeffizienten führt, da diese die Na-Diffusion propagieren [106]. Wie die in Abbildung 5.23 dargestellten Na-Tiefenprofile zeigen, ist bei den Experimenten aus Abschnitt 5.6 bereits bei einer moderaten Temperatur von 300°C kein eindeutiges Diffusionsprofil mehr zu erkennen. Die Anreicherung des Natriums an den Korngrenzen stellt dabei die wahrscheinlichste Erklärung für die Anreicherung von Natrium im Bereich des Molybdäns dar. Zwar kann dies hier nicht durch eine direkte Messung gezeigt werden, jedoch wurde die Korngrenzendichte bei einer Probe mittels EBSD-Messung (vgl. Abbildung 5.25) ermittelt und es zeigt sich eine eindeutige Korrelation des Anstiegs des Natriumsignals in den GDOES-Messungen mit der Erhöhung der Anzahl an Korngrenzen in dem Übergangsbereich zum Molybdän (vgl. 3.3.2). Die erhöhte Korngrenzendichte resultiert dabei aus der zinkreichen Stöchiometrie an der Grenzfläche zum Molybdän, mit einhergehendem ZnSe-Sekundärphasenwachstum. Die Korrelation aus ZnSe-Sekundärphasenwachstum und der Anreicherung von Natrium in diesen Bereichen, wurde bei mehreren Experimenten beobachtet und ist somit reproduzierbar. Für zukünftige Experimente zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten muss demnach zwingend die Kornstruktur und somit implizit das Sekundärphasenwachstum berücksichtigt werden. Für eine systematische Untersuchung der Natriumdifusion unabhängig von Korngrenzen, ist die Verwendung von einkristallinen Schichten unabdingbar.

Zum Schluss der Arbeit werden die wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammengefasst und ein wissenschaftlicher Ausblick gegeben.

6

Zusammenfassung und Ausblick

Im letzten Kapitel dieser Arbeit werden die wichtigsten Ergebnisse noch einmal zusammenfassend diskutiert und in den wissenschaftlichen Kontext eingeordnet.

6.1 Teilsimultane und simultane Zugabe von Kupfer und Silber

Motiviert durch die Maximierung der Substrattemperatur bei Prozessen zur Herstellung von silberlegierten CZTSe-Schichten, wird im ersten Kapitel der vorliegenden Dissertation die Zugabe von Silber im Rahmen eines Koverdampfungsprozesses bei 500°C Substrattemperatur untersucht. Dazu werden dreistufige Prozesse mittels in-situ Röntgendiffraktometrie untersucht, wobei Kupfer und Silber sequentiell angeboten werden. Darüber hinaus wird am Ende des Kapitels eine Versuchsreihe vorgestellt wobei Silber und Kupfer im Verhältnis $\frac{Ag}{Ag+Cu} = 0,0 - 0,3$ koverdampft werden. Es zeigt sich bei Zugabe von Silber während des Wachstums einer $Cu_2ZnSnSe_4$ -Schicht kein stetiger Übergang zum einphasigen Wachstum einer $Cu_xAg_{2-x}ZnSnSe_4$ -Legierung. Es ist jedoch eine stetige Anreicherung von silberhaltigen Sekundärphasen ($Ag_{2-x}Cu_xSe$, Ag_8SnSe_6 , $Ag_{8-x}SnSe_6$ und $AgSnSe_2$) zu verzeichnen. In dieser Stufe des Prozesses ist eine geringe aber signifikante Verschiebung der Röntgenreflexe von der Kesteritphase zu kleineren Werten zu beobachten, was durch den Einbau von Silber in die Kesteritphase erklärt werden kann. Gleichwohl findet im weiteren Fortschritt des Prozesses wieder eine Umkehrung der Verschiebung statt, was mit einem Silberverlust einhergeht, sodass am Ende des dreistufigen Prozesses lediglich die $Cu_2ZnSnSe_4$ -Phase und Sekundärphasen vorhanden sind. Der zweite vorgestellte Prozess beginnt mit dem Silberangebot und zeigt zunächst die Bildung von ZnSe und silberhaltigen Sekundärphasen. Sobald Kupfer angeboten wird, entsteht $Cu_2ZnSnSe_4$ unter Koexistenz der Sekundärphasen $Ag_{2-x}Cu_xSe$, Ag_8SnSe_6 und ZnSe. Die in der Literatur bestätigte Herstellung der einphasigen Mischkristallphase $Cu_xAg_{2-x}ZnSnSe_4$ bei Temperaturen $< 500^\circ C$ [29, 27, 102, 34, 87, 58, 48] impliziert, dass eine Anpassung der Substrattemperatur zum einphasigen Wachstum der Kesteritlegierung führen müsste. Die Temperaturreduktion verringert dabei zum einen die Re-Evaporationsraten der Phasen mit den höchsten Dampfdrücken (z.B. Zinnsele-
nid [17]) und verringert zum anderen den Einfluss des Entropieterms der Gibbs-Helmholtz-Gleichung, was die Bildung der $Cu_xAg_{2-x}ZnSnSe_4$ -Phase energetisch günstiger machen würde als die Bildung von $Cu_2ZnSnSe_4$ mit silberhaltigen Sekundärphasen (vgl. Abschnitt 4.5). Eine Versuchsreihe bei höheren Drücken oder gar atmosphärischen Bedingungen der gezeigten Prozesse unter sequentiell und gleichzeitigem Angebot des Silbers, könnte den Einfluss des Sekundärphasenwachstums bei geringeren Desorptionsraten untersuchen und dabei insbesondere den Einfluss der flüchtigen Phasen im speziellen charakterisieren. Das Phasenverhalten der Prozesse aus dieser Arbeit wurde auf Grundlage der in-situ Röntgendiffraktometriemessungen beschrieben. Um die Koexistenz der Sekundärphasen ($Ag_{2-x}Cu_xSe$, $Ag_{8-x}SnSe_6$, $AgSnSe_2$ & ZnSe) sowie die Exis-

tenz der $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Mischkristallphase zu verifizieren, können Abbruchexperimente¹ mit rapiden Abkühlraten dazu dienen den Zustand der Proben für zusätzliche REM-/EDX-Analysen sowie TEM-Messungen einzufrieren. Dies würde ebenfalls Informationen über die räumliche Verteilung der existierenden Phasen zu den Zeitpunkten der Phasenumwandlung während des Schichtwachstums liefern.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis wird im Abschnitt 4.3 (Übergang von Kupfer zu Silber) anhand der in-situ Röntgenbeugungsdaten gezeigt, wobei die bereits bestehende 112-Vorzugsorientierung der bestehenden $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht mit der Zugabe von Silber abnimmt. Das angebotene Silber führt zur Stagnation der Intensität des 112-Kesteritreflexes im zeitlichen Verlauf des Prozesses und zwischenzeitlich sogar zur Abnahme. Dieser Effekt lässt die Interpretation zu, dass zum Zeitpunkt der Silberzugabe das Wachstum der bestehenden $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Phase durch die reinen Elemente zum Erliegen kommt und sich $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ bildet. Dies trägt nun weiterhin zum Wachstum der Kesteritphase bei und wird dabei verbraucht. Währenddessen wird ein geringer Anteil des angebotenen Silbers in die Kesteritstruktur eingebaut, was durch die $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase katalysiert wird. Gleichzeitig entstehen Sekundärphasen aus den übrigen Elementen Zinn, Zink und Selen. Es wird demnach postuliert, dass die $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ -Phase gleich der Cu_2Se -Phase beim Standardprozess das Wachstum der Kesteritstruktur unter Angebot der restlichen Elemente (Zn, Sn & Se) ermöglicht. Die beobachtete Zunahme des 220/204-Reflexes bei gleichzeitiger Abnahme des 112-Reflexes in den Röntgenbeugungsdaten impliziert, dass es zur strukturellen Veränderung der Kesteritkristallite kommt, wobei zeitweise ein Verlust an 112-Beugungsebenen zu verzeichnen ist. Die Entwicklung der Halbwertsbreite des 220/204-Reflexes (vgl. Abbildung 4.18) zeigt ebenfalls eine Zunahme, was auf eine strukturelle Veränderung z.B. durch Defektbildung hinweisen könnte. Diese Beobachtungen unterstützen die Interpretation der in-situ Röntgenbeugungsdaten, dass während des Experiment 2 aus Abschnitt 4.3 ein geringer Teil des Silbers in die Kesteritstruktur inkorporiert wird. Um zu verifizieren, ob dabei tatsächlich ein Mischkristall auf Basis der Kesteritstruktur entsteht oder dies zu anderweitigen Defekten bzw. koexistierenden Phasen führt, müssen weitere Experimente durchgeführt werden. Für zukünftige Arbeiten kann es zielführend sein, TEM-Messungen oder diffraktometrische Untersuchungen mittels Neutronen anzustellen. Darüber hinaus kann der Prozess bei verschiedenen Silberkonzentrationen und Substrattemperaturen wiederholt werden, was den Bereich des einphasigen $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Wachstums genauer eingrenzt, wobei dieser bei 500°C während eines Koverdampfungsprozesses bisher in der Literatur nicht beobachtet wird (vgl. Abschnitt 2.2). Dass die Prozessbedingungen und damit einhergehend die Bildungsreaktion des Kesterites einen wichtigen Einfluss auf das Phasengleichgewicht und dessen Temperaturabhängigkeit haben, beweisen beispielsweise Festkörper-

¹ Stoppen der Prozesse an markanten Zeitpunkten des Prozesses um die Phasenzusammensetzung mit ex-situ Verfahren zu untersuchen.

reaktionen bei denen die reinen Elemente (Cu, Ag, Zn, Sn & Se) bei 700°C eine Legierung bilden und dabei stabile $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Kristalle entstehen [88]. Die in dieser Arbeit beobachtete Instabilität der silberhaltigen Kesteritphase bei 500°C im Vakuum, kann durch die Thermodynamik und Kinetik der Nichtgleichgewichtsreaktion begründet werden. Der Unterschied liegt dabei im Mechanismus des Wachstums. Bei den Koverdampfungsprozessen werden die Elemente aus der Gasphase auf dem Substrat abgeschieden, wobei es zum Schichtwachstum kommt, welches den grundlegenden Oberflächenprozessen des Volmer-Weber-Wachstums [123], Stransky-Krstanov-Wachstums [109] und Frank-van-der Merwe-Wachstums [23] folgen wird. Im Gegensatz dazu sind Festkörperreaktionen diffusionsgetrieben, wobei der Nukleationsprozess auf Grundlage der Avrami-Gleichung beschrieben werden kann [54]. Verschiedene Wachstumsmechanismen besitzen demnach unterschiedliches Potential für Sekundärreaktionen, sodass manche besser geeignet sind, um die Kesteritphase zu stabilisieren als die Koverdampfungsprozesse. Es etablierten sich für die Kesteritschichten dafür Prozesse wie reaktives Sintern [103], sequentiell beschichtete Proben, welche in (halb-)offenen Annealingsystemen unter verschiedenen Atmosphären temperaturbehandelt werden [121], oder auch lösemittelbasierte Reaktionen [132]. Gleichwohl bieten Koverdampfungsprozesse eine hohe Flexibilität in der Prozessführung, wie beispielsweise den Zeitpunkt und Rate der Zugabe von Elementen bei gut einstellbaren Temperaturen. Die Koverdampfung im Vakuum offeriert einen großen Parameterraum (z.B. Temperatur, Elementkonzentrationen, Wachstumsraten), was eine spezifische Einstellung der Eigenschaften der Schicht ermöglicht. Das wiederum bedingt ein hohes Maß an Systemstabilität. Insbesondere der enge Toleranzbereich des Phasenwachstums des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ benötigt ein stabiles Prozessdesign zur Herstellung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten für die Anwendung in Solarzellen. Der erste Teil dieser Arbeit liefert dabei einen weiteren Beitrag für das grundlegende Verständnis der Herstellung von $\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{ZnSnSe}_4$ -Absorberschichten, insbesondere für das Sekundärphasenwachstum und die thermodynamischen Stabilität. In Zukunft wird insbesondere die Implementierung des maschinellen Lernens bzw. der künstlichen Intelligenz den Fortschritt in der Materialforschung und insbesondere die Verbesserung der Solarzelleffizienz basierend auf den verschiedenen Materialsystemen vorantreiben. Erste Veröffentlichungen zeigen bereits Erfolge bei dem experimentell orientierten maschinellen Lernen zum Herausarbeiten der kritischen Parameter bei der Herstellung von kesteritbasierten Solarzellen [51]. Im letzten Abschnitt dieser Arbeit werden die Ergebnisse aus den NaF-Experimenten zusammengefasst und ein weiterer Ausblick gegeben.

6.2 NaF als Na-Quelle

Zu Beginn des Kapitels 5 wird die Inkorporation von Natrium in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ausgehend von einer NaF-Saatschicht mit dem Einbau des Natriums aus dem SLG verglichen. Dazu

wurden GDOES-Tiefenprofile der präparierten $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten auf Substraten mit und ohne Na-Diffusionsbarriere zwischen dem Molybdän und SLG aufgenommen. Als Hauptergebnis wird nachgewiesen, dass die Na-Konzentrationsprofile der Proben mit NaF-Saatschicht (mit Na-Diffusionsbarriere) und der Probe ohne NaF und ohne Diffusionsbarriere einen ähnlichen Verlauf aufweisen, wobei sich in der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht selbst eine konstante Konzentration von circa 0,1 at% (Na aus SLG) sowie 0,05 at% (Na durch NaF-Saatschicht) einstellt. An der Oberfläche sowie der Grenzfläche zum Molybdän findet jeweils eine Anreicherung des Natriums statt. Anschließend wird die NaF-Koverdampfung vorgestellt. Dazu diente ein graduelles NaF-Angebot während des CZTSe-Standardprozesses, wobei der NaF-Fluss von 1,4 Å/s bis 0 Å/s reduziert wurde. Die REM-Messungen am Querschnitt der präparierten Probe zeigen eine Phasenseparation bzw. die Bildung von NaF-Agglomeraten. Die Agglomerate erscheinen in den REM-Aufnahmen (SE-Detektor oder In Lens) als Poren. Den direkten Nachweis der Koexistenz von Na und F in den REM-Aufnahmen liefern EDX-Messungen. Die Häufigkeit und die Größe der NaF-Agglomerate hängen dabei von der NaF-Flussrate ab. Zu Beginn des Prozesses (hoher NaF-Fluss) bildet sich eine größere Anzahl an kleineren Poren im Vergleich zu niedrigeren NaF-Flüssen. Die quantitative Auswertung des Agglomerationsverhaltens in Abhängigkeit der Schichttiefe bzw. des NaF-Flusses, wurde mittels automatisierter REM-Bildauswertung am Keilschliff vorgenommen. Diese ergibt eine maximale Porendichte von circa $7 \mu\text{m}^{-2}$ bei einem NaF-Fluss von 1,4 Å/s. Dieser Wert verringert innerhalb der von 100 nm Schichttiefe (entspricht etwa 5% der Schichtdicke) auf einen konstanten Wert von $1 \mu\text{m}^{-2}$. Demnach ist eine Verringerung der Dichte an NaF-Agglomeraten zu verzeichnen ohne, dass sich der NaF-Fluss signifikant unter 1,4 Å/s ($< 0,1 \text{ Å/s}$) verringert hat. Der Wert der gemessenen NaF-Agglomeratdichte ändert sich im restlichen Bereich der Schicht nicht mehr. Die Daten legen nahe, dass sich die NaF-Agglomerate nur in den intrinsisch vorhandenen Poren der multikristallinen CZTSe-Schicht bilden und damit der Porenverlauf über die Schichttiefe abgebildet wird. Gleichmaßen unterscheidet die REM-Bildauswertung nicht zwischen intrinsisch entstandenen Poren im $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und tatsächlichen NaF-Ausscheidungen, sodass ein Offset-Wert $> 0 \mu\text{m}^{-1}$ erwartet wird. Der Vergleich der GDOES-Messungen mit dem berechneten tiefenabhängigen NaF-Angebot dieser Probe ergibt eine mittlere Na-Einbaueffizienz von circa 20% im Bereich der NaF-Agglomeratbildung. ToF-SIMS-Messungen liefern das zugehörige Fluor-Tiefenprofil. Durch die Summe der Experimente aus gradueller und konstanter Koverdampfung von NaF konnte der kritische Bereich der NaF-CZTS-Phasenseparation eingegrenzt werden. Liegt der NaF-Fluss über 0,68 % der CZTSe-Wachstumsrate, was hier zu einer Na-Konzentration von 0,02 at% führt ist mit einer signifikanten NaF-Segregation zu rechnen. Beträgt der Anteil des NaF 0,0011 % oder geringer, kann kein residuales Fluor mehr detektierbar und NaF-Agglomerate sind ausgeschlossen. Bei 0,23 % kann residuales Fluor nicht gänzlich ausgeschlossen wer-

den, gleichwohl ist keine dominante NaF-Agglomeration zu erwarten, da die Na-Konzentration im CZTSe (hier circa 0,03 at%) mindestens 10-mal größer ist, als die des Fluors. Diese Ergebnisse unterliegen jedoch einer Reihe von Messungenauigkeiten und Fehlerfortpflanzungen: Die NaF-Flussmessungen sind insbesondere bei kleinen Flüssen fehlerbehaftet. Die Zuordnung der jeweiligen NaF-Flüsse bezogen auf die Schichttiefe basieren auf der tiefenabhängigen Na-Konzentration im GDOES, was eine Abschätzung darstellt. Die TOF-SIMS-Messungen für Fluor und die GDOES-Messungen für Natrium wurden nicht an derselben Stelle durchgeführt und unterliegen unterschiedlichen Kalibrierungen. Zudem wird der Übergang zu Molybdän im GDOES als Referenz für den Schichtbeginn genutzt, was ebenfalls eine Quelle der Ungenauigkeit darstellt. Gleichwohl ergeben sich für die Abschätzungen der kritischen Na-Flüsse bzw. Na-Konzentration zur NaF-Segregation konsistente Ergebnisse.

Die kritischen Werte der Na-Konzentration, bei der die NaF-Segregation einzusetzen scheint, bzw. residuales Fluor vermutet werden kann, entspricht in etwa der typischen Größenordnung der Alkali-Dotierungskonzentration von CZTSe-Schichten von 0,1 at% (Vgl. Na aus SLG aus dem Abschnitt 5.1). Diese Erkenntnis widerspricht der oft in der Literatur propagierten Annahme, dass bei der Verwendung von NaF als Na-Quelle im Allgemeinen kein residuales Fluor durch eine hinreichend schnelle Reaktion mit Selen zu erwarten ist. Die beobachtete NaF-Agglomeratbildung wurde versucht, mittels eines bereits entwickelten Phasenseparationsmodelles einer wachsenden Schicht auf Basis der Cahn-Hilliard-Gleichung [50] zu beschreiben. Eine Reproduktion der Beobachtungen gelang aufgrund von zu vielen unbekanntenen Parametern nicht, jedoch bietet dieser Ansatz Möglichkeiten für eine systematische Untersuchung des NaF-Phasenseparationsverhaltens in CZTSe.

Zum Schluss des Kapitels wird eine Messreihe vorgestellt, bei der präparierte CZTSe-Schichten einer NaF-PDT bei Temperaturen zwischen 200°C und 275°C unterzogen wurden. Mittels GDOES wurden die resultierenden Na-Diffusionsprofile quantifiziert und die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten ermittelt. Diese konnten mittels Arrheniusdarstellung ausgewertet werden, woraus eine Aktivierungsenergie von $0,188 \pm 0,122$ eV resultierte. Diese Abschätzung stimmt im Rahmen der Standardabweichung mit dem energetisch günstigsten Na-Diffusionspfad in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ($\text{Na}_{\text{Zn}} \rightarrow V_{\text{Cu}}$) mit dem Wert von 0,21 eV [67] überein. Die Experimentreihe mit NaF lässt die Analyse zu, dass die Multikristallinität der CZTSe-Schichten und die damit verbundenen Effekte, wie beispielsweise die Überlagerung der Korngrenzendiffusion und Bulkdiffusion, die Untersuchung an einkristallinen Schichten unabdingbar macht, um die Ergebnisse dieser Arbeit zu verifizieren. Bei der Verwendung von multikristallinen Schichten ist die Quantifizierung der vorhandenen Korngrenzendichte ein entscheidender Parameter für die Aussagekraft der Diffusionskonstanten oder Na-Elementkonzentration im CZTSe und sollte bei zukünftigen Experimenten als Parameter berücksichtigt werden.

Mithilfe dieses Wissens kann ebenfalls die Idee eines Na-Dotierungsgradienten mittels NaF-Koverdampfung in einer $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht bewertet werden: Die starke Abhängigkeit der Na-Diffusion von der Defektmorphologie der Schicht führt zunächst zu einer vergleichsweise schnellen Sättigung der Natriumkonzentration in den Korngrenzen. Dort diffundiert das Natrium schneller als im Korninneren, sodass sich das Na-Konzentrationsprofil vom NaF-Angebot entkoppeln kann. Gleichzeitig muss der NaF-Fluss niedrig genug sein damit keine NaF-Agglomerate entstehen. Als ergänzendes Experiment zum graduellen Na-Einbau in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ kann reines Natrium mittels einer Dispenserquelle während des Schichtwachstums angeboten werden. Damit wird die Reaktion des NaF zu reinem Na umgangen was zu einem anderen Einbauverhalten führen könnte. Eine wichtige Forschungsfrage wäre dabei, wie sich der Einbau in die Korngrenzen bzw. ins Korninnere zu dem Verhalten vom NaF unterscheidet. Um dieser Frage nachzugehen, können APT-Messungen an verschiedenen Positionen einer NaF- oder Na-Gradientenprobe durchgeführt werden und hierdurch kann die Natriumkonzentration im Korninneren und in den Korngrenzen bestimmt werden.

Eine weitere offene Fragestellung ergibt sich durch die vorhanden freien Volumina in einer multikristallinen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schicht und den Zusammenhang der Bildung von NaF-Agglomeraten. Hierfür könnten zukünftige TEM-Messungen dazu dienen, die Entstehung der NaF-Segregationen auf atomarer Ebene zu verstehen. Dabei ist zu erörtern, ob die NaF-Agglomerate stets an Gitterfehlern entstehen und damit die Agglomeratentstehung lediglich von der Poren- bzw. Defektstruktur der CZTSe-Schicht abhängig ist oder, ob die Agglomerate tatsächlich nach den Prinzipien der Phasenseparation nach der Cahn-Hilliard-Gleichung entstehen.

Zusammenfassend liefern die NaF-Experimente ein einheitliches Bild des Einbaus von Natrium mittels NaF und zeigen, dass die vereinfachte Annahme der beliebig schnellen Reaktion von NaF zu elementarem Natrium unter Vernachlässigung von residualem Fluor oder gar Natriumfluorid falsch ist. Hier wird ein komplexeres Verhalten des Natriumeinbaus gezeigt, sodass im speziellen der Einfluss von residualem Fluor oder NaF bezüglich der optoelektronischen Untersuchungen von CZTSe-Solarzellen zu berücksichtigen sind. Es ist deshalb erforderlich, den Einfluss von NaF-Molekülen und Fluor-Atomen auf die Defekteigenschaften der Kesteritschichten zu untersuchen. Dies könnte beispielsweise Auswirkungen auf die Rekombination von Ladungsträgern haben, aufgrund der Entstehung weiterer Defektzustände.

A

Anhang

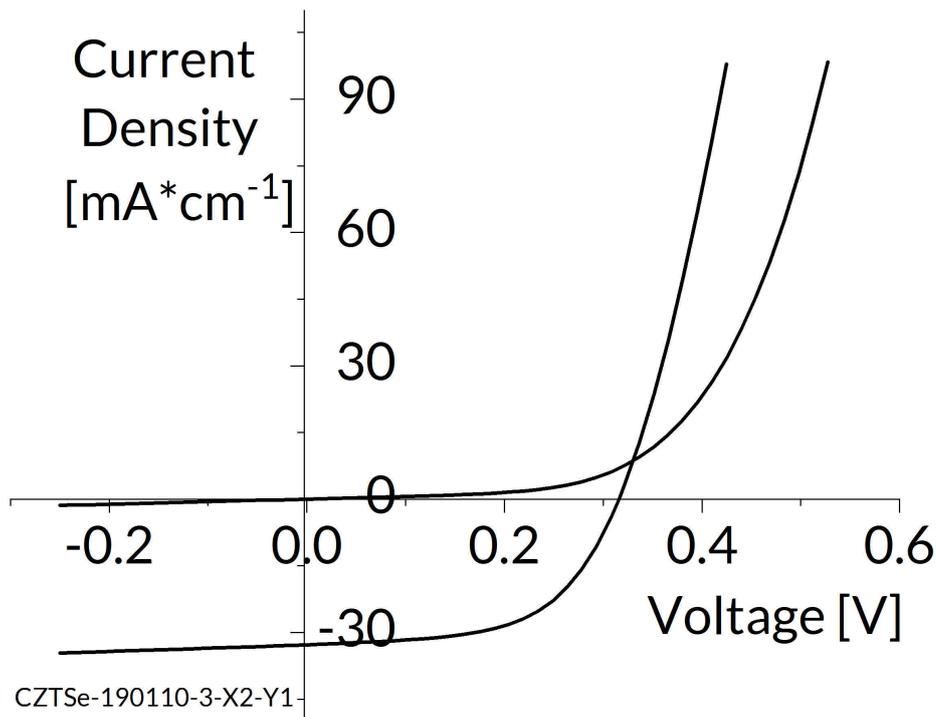


Abbildung A.1: J-V-Kennlinie Solarzelle mit einer mittels Zwei-Stufen Prozesses hergestellter $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Absorberschicht, PCE = 5,8%

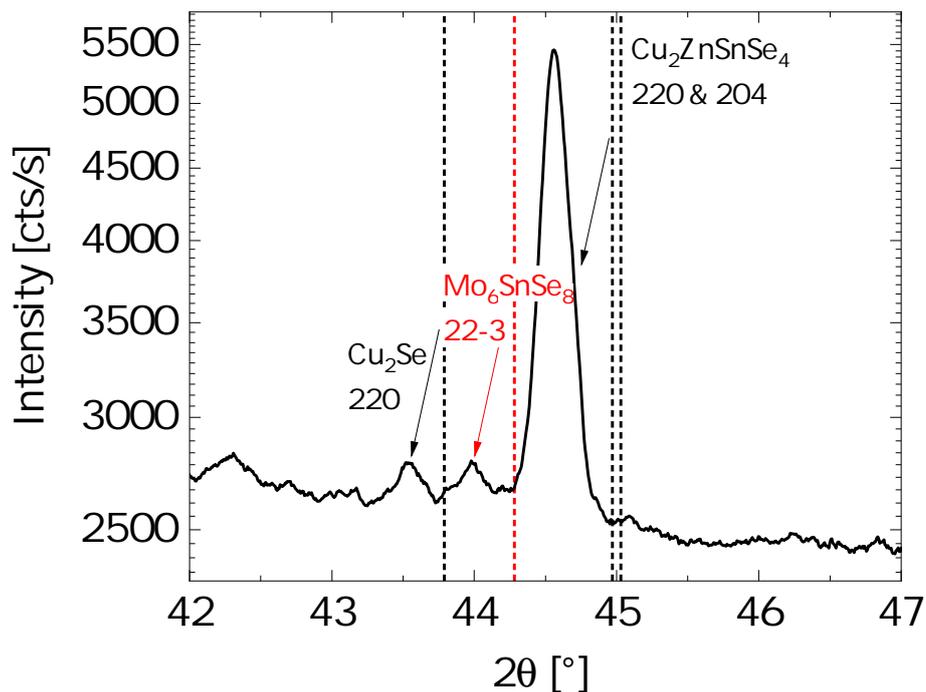


Abbildung A.2: einzelner In-Situ XRD-Scan während des Standardkoverdampfungsprozesses circa 120 Sekunden nach Prozessbeginn, es ist ein deutlicher Reflex bei $2\theta = 43,9^\circ$ zu erkennen, welcher der Mo_6SnSe_8 -Phase [16] zugeordnet werden kann, die gestrichelten Linien zeigen die jeweiligen Literaturwerte des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -220/204-Reflexes [89] und des Cu_2Se -220-Reflexes bei Raumtemperatur, für alle Reflexe zeigt sich die gleiche thermische Verschiebung in den XRD-Daten; Probe: CZTSe-190702



Abbildung A.3: Foto der Verdampferkammer aus 2021

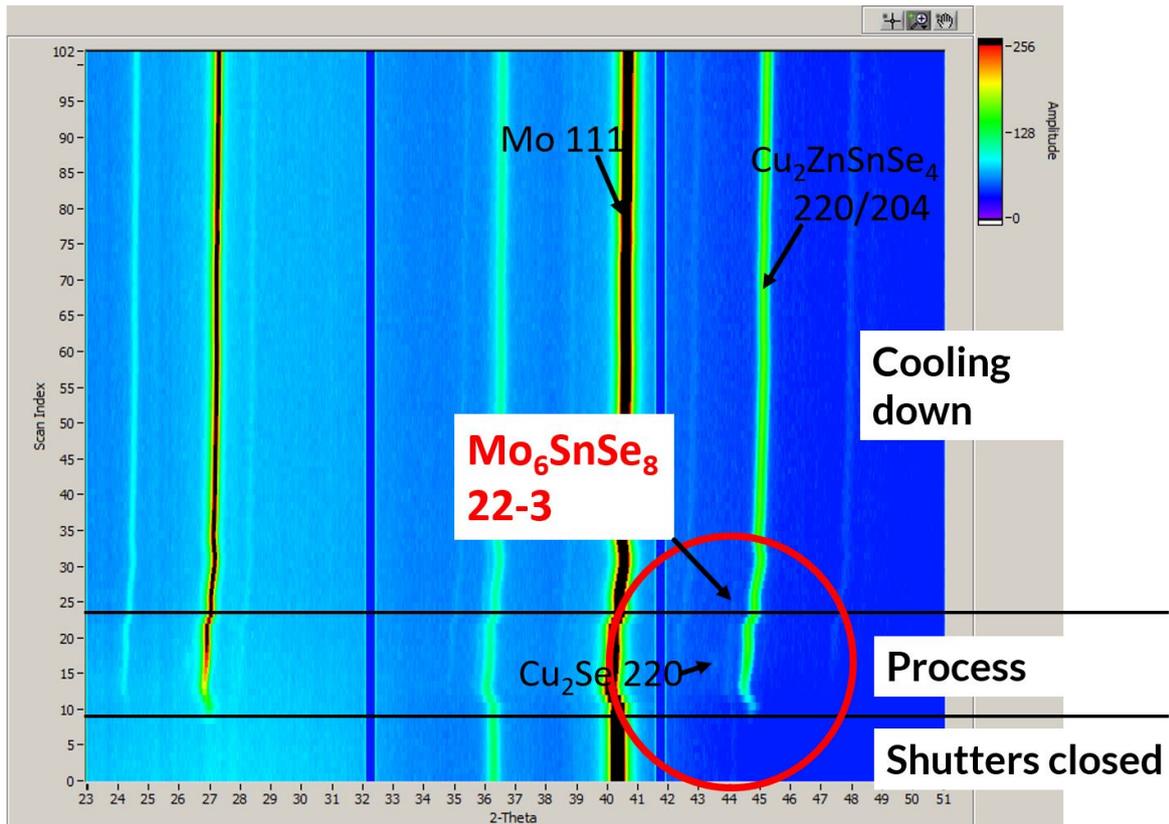


Abbildung A.4: Screenshot aus der Falschfarbendarstellung (XRD-Scan vs. 2θ) der In-Situ XRD Messung während des Verdampfungsprozesses (identischer Prozess aus Abbildung A.2), der rote Kreis kennzeichnet die Existenz der Mo_6SnSe_8 -Phase bereits vor dem Prozess (Substrattemperatur bei 450°C und das Verschwinden des 22-3-Reflexes während des Abkühlvorganges $< 450^\circ\text{C}$; Probe: CZTSE-I90702

Comparison with simulation data

Sample E2, A2

- Intensity maximum between measurement and simulation are at the same depth (E2)
- Measured profile is broader than simulated \rightarrow sample roughness may be responsible
- For A2 the F background is higher than the implanted F amount

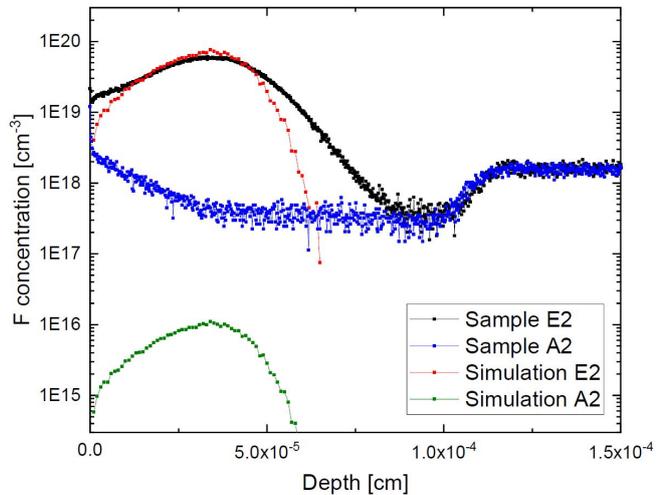


Abbildung A.5: Auszug aus dem Bericht der TOF-SIMS Kalibrierung anhand der Fluorionenimplantierten CZTSe-Proben: Probe A2 zeigt die intrinsisch gemessene Intensität von Fluorionen, welche wesentlich höher ist, als die Konzentration der tatsächlich implantierten Fluorionen (Simulation A2). Somit wird die Messung der Probe A2 als realistisches Detektionslimit der Fluorionen, mittels TOF-SIMS Messung, mit einem Wert von $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ angenommen. Die Messung der Probe E2 bildet im Gegensatz zu A2 das zu erwartende Implantationsprofil der Fluorionen (Simulation E2) ab und wurde zur Kalibrierung der ToF-Sims Messung für Fluorionen verwendet.

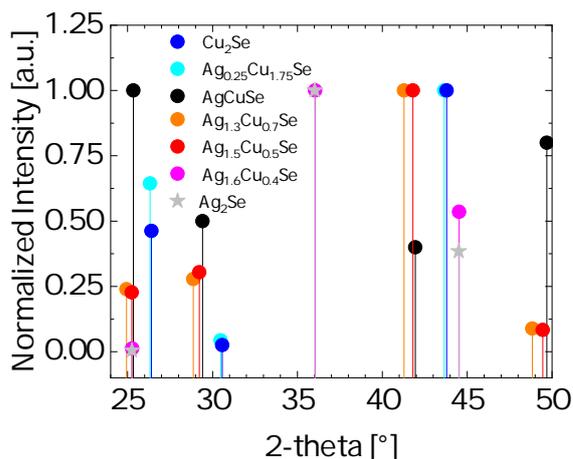


Abbildung A.6: Zusammenfassung der Literaturdaten der $\text{Ag}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Se}$ Röntgenbeugungsreflexes nach [7, 19, 49, 56, 59, 129]

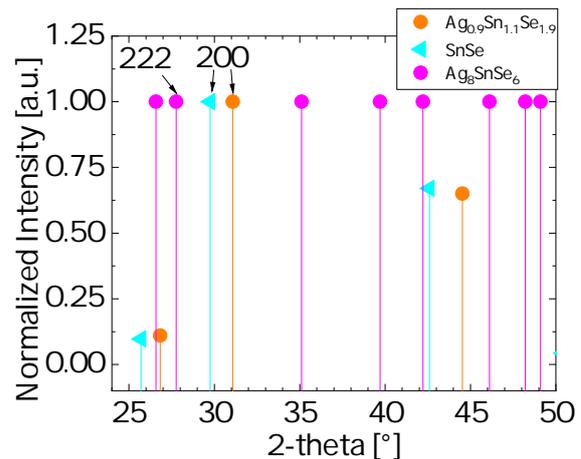


Abbildung A.7: Zusammenfassung der Literaturdaten der $\text{Ag}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}_2$ Röntgenbeugungsreflexes nach [36, 49, 80] noch AgSnSe_2 einfügen

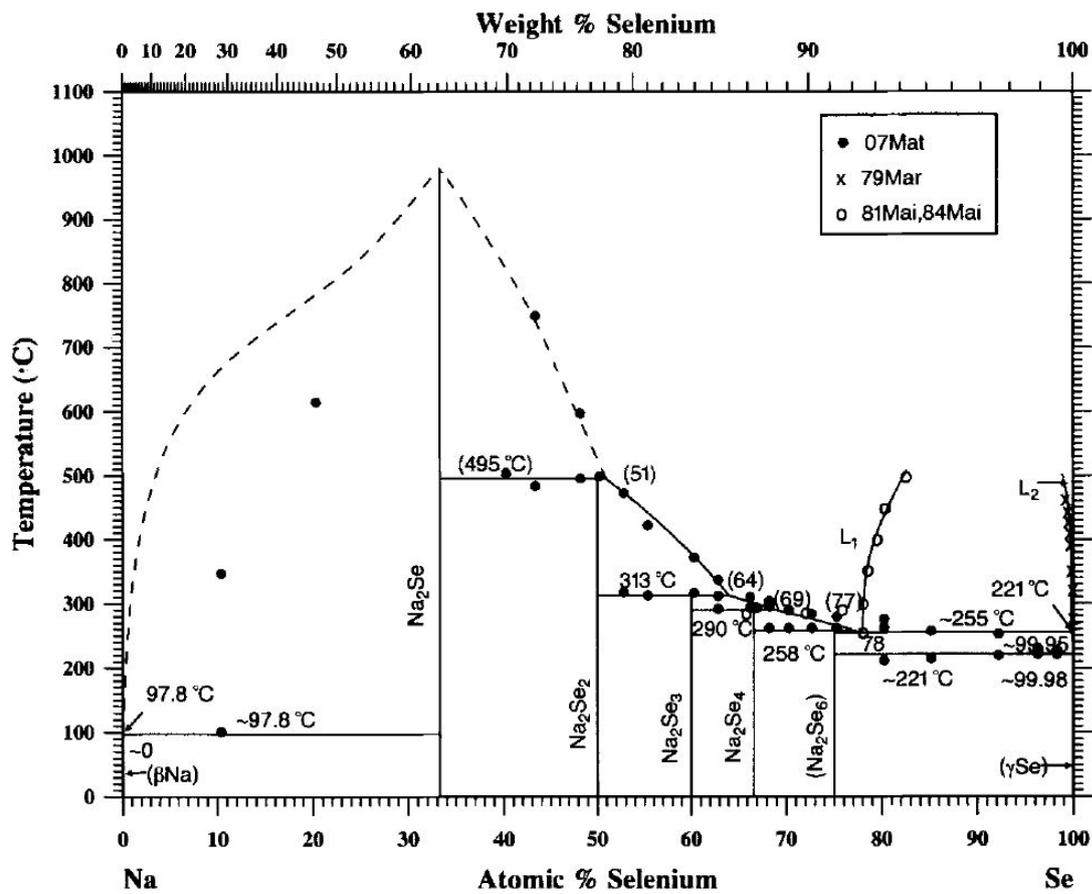


Abbildung A.8: Na-Se Phasendiagramm [101]

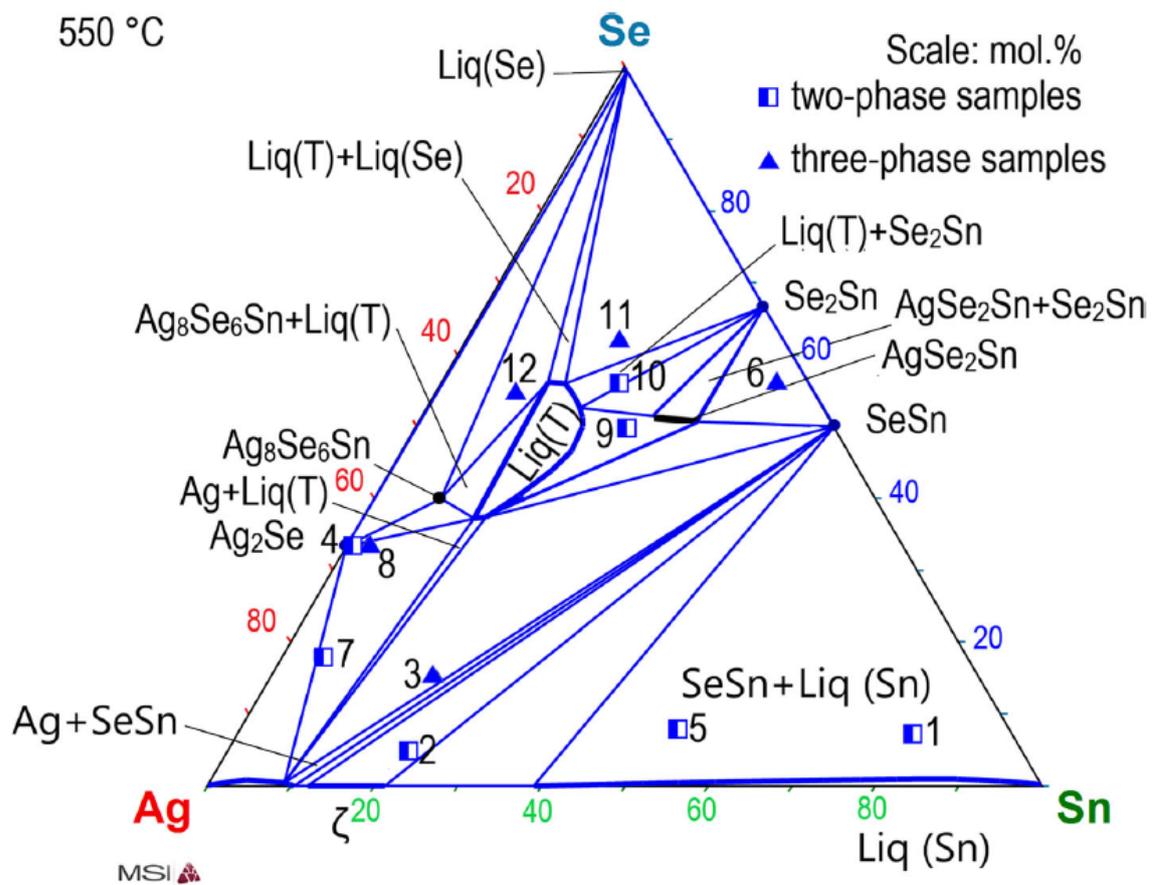


Abbildung A.9: Ag-Sn-Se Gleichgewichtsphasendiagramm bei 550 °C aus [137] von ZOBAC ET AL.

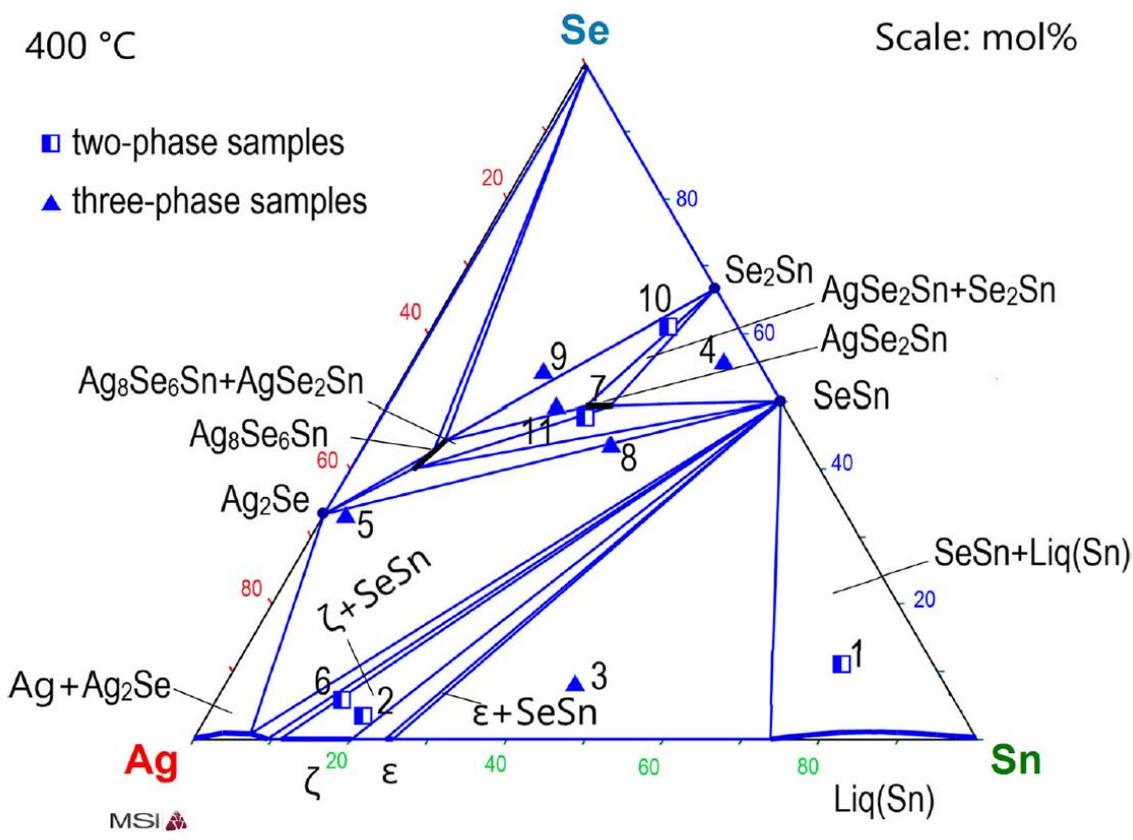


Abbildung A.10: Ag-Sn-Se Gleichgewichtsphasendiagramm bei 400°C aus [137] von ZOBAC ET AL.

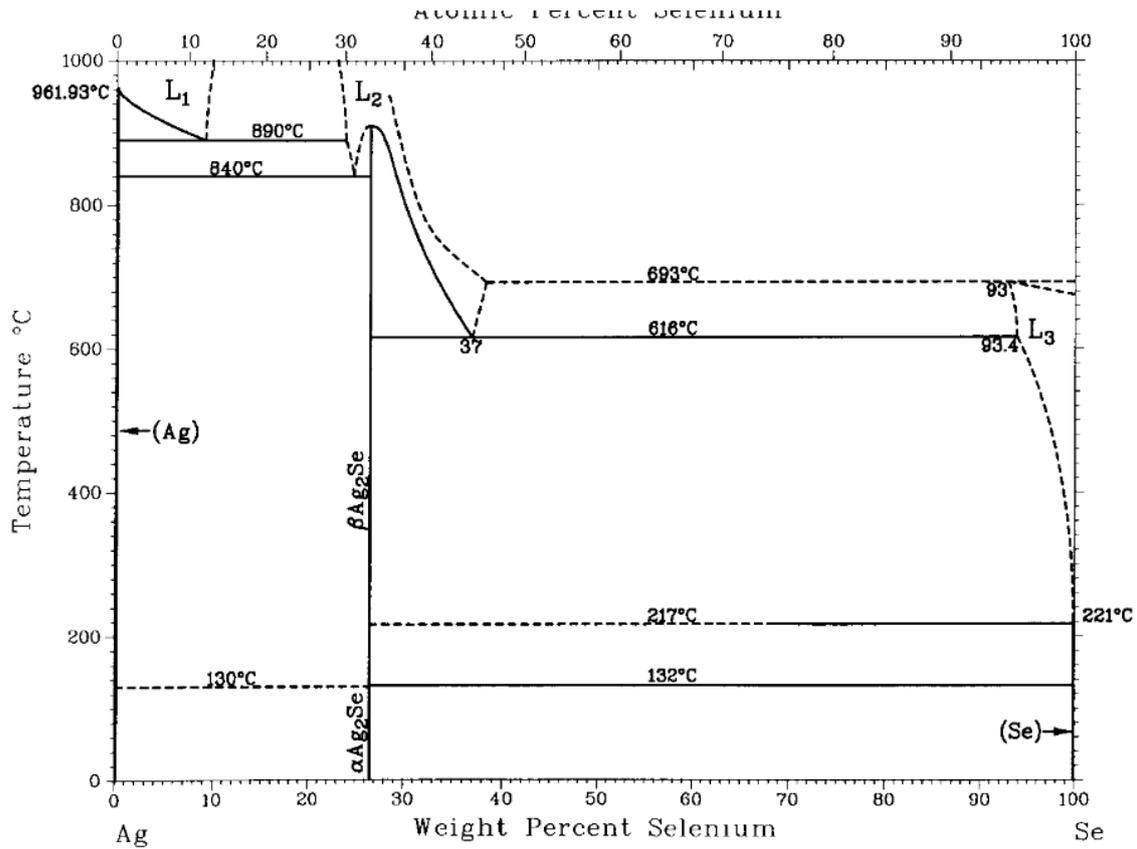


Abbildung A.11: Ag-Se Gleichgewichtsphasendiagramm aus [52] von KARAKAYA ET AL.

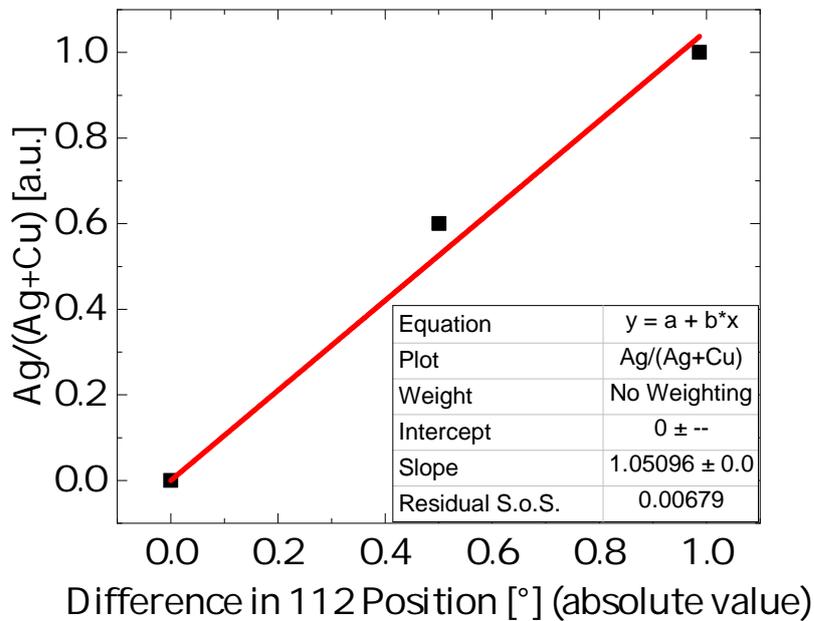


Abbildung A.12: Abhängigkeit der 112-Röntgenreflexposition der Kesteritstruktur vom Silber-zu-Kupferverhältniss, ausgehend vom reinen Kupferkesteriten $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

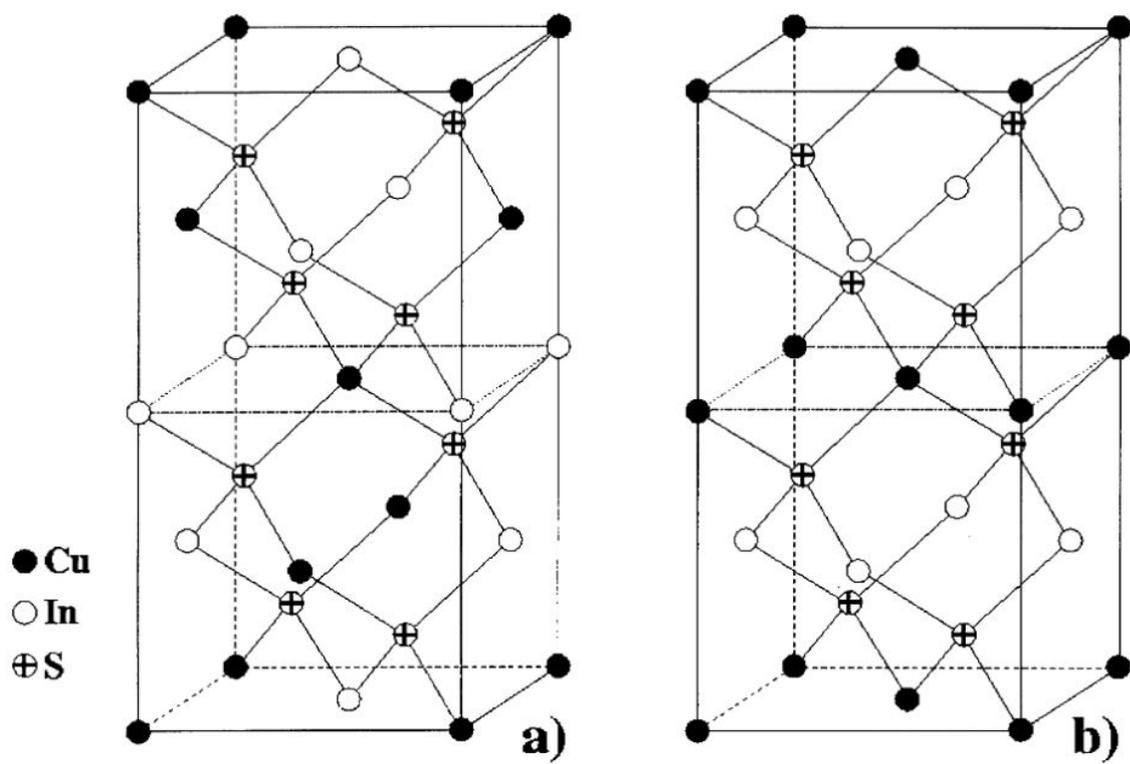


Abbildung A.13: a) Chalkopyrit b) CuAu ähnliche Struktur [111]

Probenname	Kapitel	Schichtdicke	Element	Konzentration *EDX **GDOES
CZTSe-190919-1	4.1	-	Cu	22,1 at%*
			Ag	0,0 at%*
			Zn	12,3 at%*
			Sn	11,2 at%*
			Se	54,3 at%*
CZTSe-191114-1	4.2	-	Cu	18,3 at%*
			Ag	14,0 at%*
			Zn	14,0 at%*
			Sn	07,4 at%*
			Se	46,3 at%*
CZTSe-191115-1	4.3	-	Cu	15,4 at%*
			Ag	11,6 at%*
			Zn	16,4 at%*
			Sn	09,2 at%*
			Se	47,4 at%*
CZTSe(NaF)-210414-1	5.3	2446 nm	Cu	26 at%**
			Ag	0 at%**
			Zn	11 at%**
			Sn	14 at%**
			Se	47 at%**
CZTSe(NaF)-210407-2	5.5	2066 nm	Cu	24,4 at%*
			Ag	0 at%*
			Zn	10,8 at%*
			Sn	14,6 at%*
			Se	48,2 at%*
CZTSe-210108-2	5.3	1233 nm	Cu	24,1 at%*
			Ag	0 at%*
			Zn	13,5 at%*
			Sn	12,0 at%*
			Se	50,4 at%*

Tabelle A.1: Zusammenfassung der Daten der verwendeten Proben; die Schichtdicke ist mittels der Infraroten LLS abgeschätzt worden

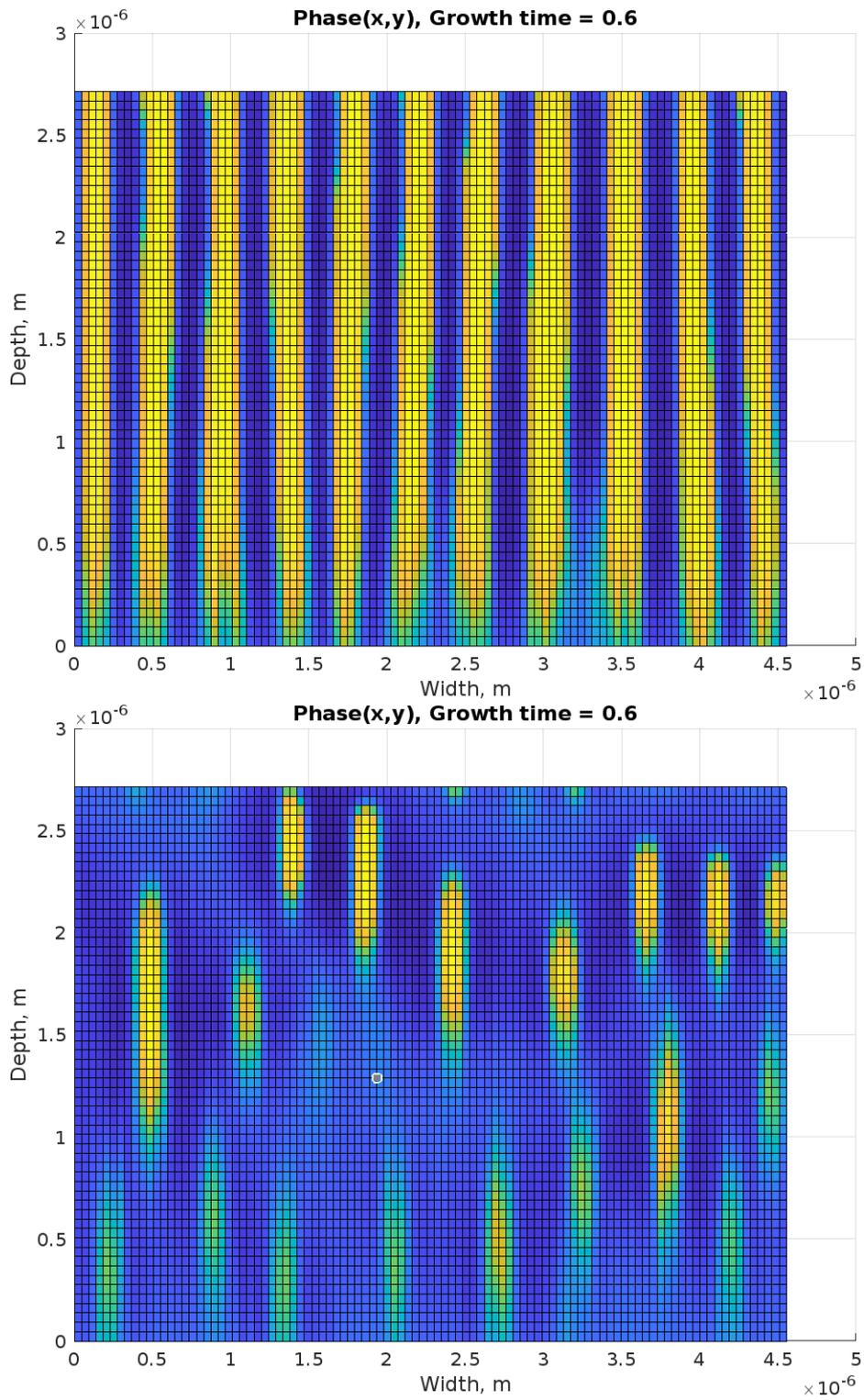


Abbildung A.14: Verhältnis Material A zu B: oben = 1:1 und unten: 3:1

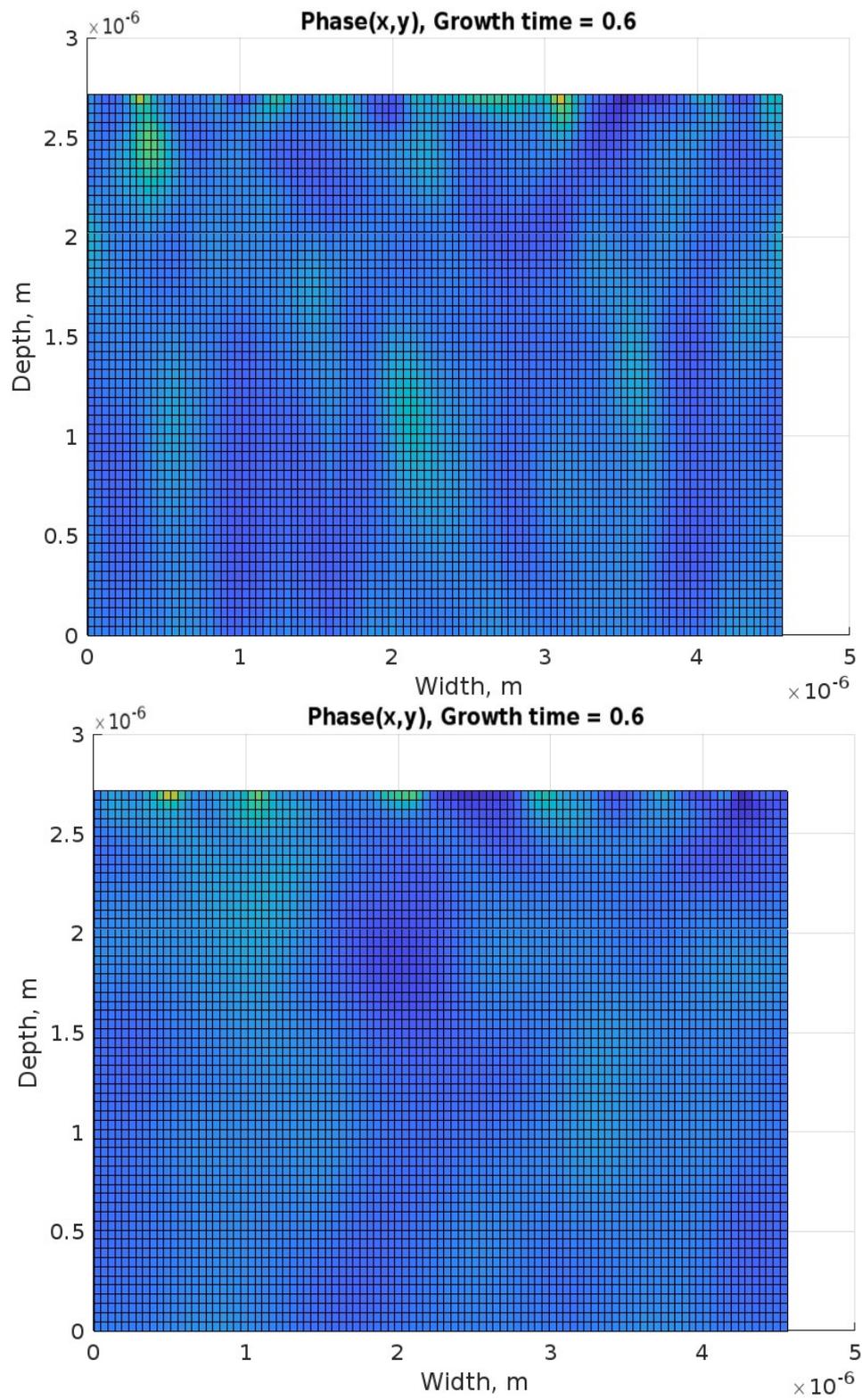


Abbildung A.15: Verhältnis Material A zu B: oben = 8:2 und unten: 9:1

Literaturverzeichnis

- [1] Alcock, C. B., Itkin, V. P., & Horrigan, M. K. (1984). Vapour pressure equations for the metallic elements: 298–2500 K. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 23(3), 309–313.
- [2] Amiri, N. B. M. & Postnikov, A. (2010). Electronic structure and lattice dynamics in kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ from first-principles calculations. *Physical Review B*, 82(20), 205204.
- [3] Andres, C., Schwarz, T., Haass, S. G., Weiss, T. P., Carron, R., Caballero, R., Figi, R., Schreiner, C., Bürki, M., Tiwari, A. N., et al. (2018). Decoupling of optoelectronic properties from morphological changes in sodium treated kesterite thin film solar cells. *Solar Energy*, 175, 94–100.
- [4] Atzmon, M., Kessler, D. A., & Srolovitz, D. J. (1992). Phase separation during film growth. *Journal of applied physics*, 72(2), 442–446.
- [5] Balapanov, M. K., Yakshibaev, R. A., & Mukhamed'yanov, U. K. (2003). Ion transfer in solid solutions of Cu_2Se and Ag_2Se superionic conductors. *Physics of the Solid State*, 45(4), 634–638.
- [6] Bati, A. S., Zhong, Y. L., Burn, P. L., Nazeeruddin, M. K., Shaw, P. E., & Batmunkh, M. (2023). Next-generation applications for integrated perovskite solar cells. *Communications Materials*, 4(1), 2.
- [7] Bikkulova, N., Danilkin, S., Beskrovny, A., Asylguzhina, G., Skomorokhov, A., & Jadrowski, E. (2004). Structural features of high-temperature phases of solid solutions based on copper selenide. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences-Physics*, 68(5), 679–681.
- [8] Billetter, H. & Ruschewitz, U. (2008). Structural phase transitions in Ag_2Se (nauermannite). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 634(2), 241–246.

- [9] Braunger, D., Hariskos, D., Bilger, G., Rau, U., & Schock, H. W. (2000). Influence of sodium on the growth of polycrystalline Cu(In, Ga)Se₂ thin films. *Thin Solid Films*, 361, 161–166.
- [10] Bray, A. J. (2002). Theory of phase-ordering kinetics. *Advances in Physics*, 51(2), 481–587.
- [11] Brown, R. (1828). Xxvii. a brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *The philosophical magazine*, 4(21), 161–173.
- [12] Chao, J. (1970). Thermodynamics of vaporization of alkali fluorides. *Thermochimica Acta*, 1(1), 71–86.
- [13] Chen, S., Walsh, A., Gong, X.-G., & Wei, S.-H. (2013). Classification of lattice defects in the kesterite Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄ earth-abundant solar cell absorbers. *Advanced materials*, 25(11), 1522–1539.
- [14] Chen, S., Yang, J.-H., Gong, X.-G., Walsh, A., & Wei, S.-H. (2010). Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄. *Physical Review B*, 81(24), 245204.
- [15] Cheng, K.-W. (2017). Photoelectrochemical performances of kesterite Ag₂ZnSnSe₄ photoelectrodes in the salt-water and water solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 199–208.
- [16] Chevrel, R., Sergent, M., & Prigent, J. (1971). Sur de nouvelles phases sulfurées ternaires du molybdène. *Journal of Solid State Chemistry*, 3(4), 515–519.
- [17] Colin, R. & Drowart, J. (1964). Thermodynamic study of tin selenide and tin telluride using a mass spectrometer. *Transactions of the Faraday Society*, 60, 673–683.
- [18] Colombara, D., Berner, U., Ciccio, A., Malaquias, J. C., Bertram, T., Crossay, A., Schöneich, M., Meadows, H. J., Regesch, D., Delsante, S., et al. (2017). Deliberate and accidental gas-phase alkali doping of chalcogenide semiconductors: Cu (in, ga) se₂. *Scientific reports*, 7(1), 1–18.
- [19] Danilkin, S., Avdeev, M., Sakuma, T., Macquart, R., & Ling, C. (2011). Neutron diffraction study of diffuse scattering in Cu₂-δse superionic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(18), 5460–5465.
- [20] Dimitrievska, M. (2015). Crystalline and vibrational properties of kesterites.

- [21] Djemour, R., Redinger, A., Mousel, M., Gütay, L., Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Pérez-Rodríguez, A., & Siebentritt, S. (2013). The three a symmetry raman modes of kesterite in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Optics express*, 21(104), A695–A703.
- [22] Eisenstadt, M., Rothberg, G., & Kusch, P. (1958). Molecular composition of alkali fluoride vapors. *The Journal of Chemical Physics*, 29(4), 797–804.
- [23] Frank, F. C. & van der Merwe, J. H. (1949). One-dimensional dislocations. i. static theory. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 198(1053), 205–216.
- [24] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, I. (2023). Photovoltaics report.
- [25] Fritsch, D. & Schorr, S. (2020). Climbing jacob’s ladder: A density functional theory case study for $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Journal of Physics: Energy*, 3(1), 015002.
- [26] Frueh Jr, A., Czamanske, G., & Knight, C. (1957). The crystallography of eucairite, CuAgSe . *Zeitschrift für Kristallographie*, 108(5-6), 389–396.
- [27] Gang, M. G., Karade, V. C., Suryawanshi, M. P., Yoo, H., He, M., Hao, X., Lee, I. J., Lee, B. H., Shin, S. W., & Kim, J. H. (2021). A facile process for partial ag substitution in kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells enabling a device efficiency of over 12%. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(3), 3959–3968.
- [28] Gerasimov, D. N. & Yurin, E. I. (2018). The evaporation coefficient. In *Kinetics of Evaporation* (pp. 197–232). Springer.
- [29] Gershon, T., Lee, Y. S., Antunez, P., Mankad, R., Singh, S., Bishop, D., Gunawan, O., Hopstaken, M., & Haight, R. (2016a). Photovoltaic materials and devices based on the alloyed kesterite absorber $(\text{AgxCu}_{1-x})_2\text{ZnSnSe}_4$. *Advanced Energy Materials*, 6(10), 1502468.
- [30] Gershon, T., Sardashti, K., Gunawan, O., Mankad, R., Singh, S., Lee, Y. S., Ott, J. A., Kummel, A., & Haight, R. (2016b). Photovoltaic device with over 5% efficiency based on an n-type $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ absorber. *Advanced Energy Materials*, 6(22), 1601182.
- [31] Gershon, T., Shin, B., Bojarczuk, N., Hopstaken, M., Mitzi, D. B., & Guha, S. (2015). The role of sodium as a surfactant and suppressor of non-radiative recombination at internal surfaces in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Advanced Energy Materials*, 5(2), 1400849.

- [32] Ghorbani, E., Kiss, J., Mirhosseini, H., Schmidt, M., Windeln, J., Kühne, T. D., & Felser, C. (2016). Insights into intrinsic defects and the incorporation of na and k in the cu₂znsnse₄ thin-film solar cell material from hybrid-functional calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(4), 2064–2069.
- [33] Gibbs, J. W. (1876). On the equilibrium of heterogeneous substances. *Transactions of Connecticut Academy of Arts and Sciences*, (pp. 108–248).
- [34] Gong, W., Tabata, T., Takei, K., Morihama, M., Maeda, T., & Wada, T. (2015a). Crystallographic and optical properties of (cu, ag) z₂nsns₄ and (cu, ag) z₂znsnse₄ solid solutions. *physica status solidi (c)*, 12(6), 700–703.
- [35] Gong, W., Tabata, T., Takei, K., Morihama, M., Maeda, T., & Wada, T. (2015b). Crystallographic and optical properties of (cu, ag) z₂nsns₄ and (cu, ag) z₂znsnse₄ solid solutions. *physica status solidi (c)*, 12(6), 700–703.
- [36] Gorochoff, O. & Flahaut, J. (1967). Les composés Ag₈Mx₆ avec M = Si, Ge, Sn et X = S, Se, Te. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences, Série C*, 264(26), 2153–2156.
- [37] Granath, K., Bodegård, M., & Stolt, L. (2000). The effect of naf on cu (in, ga) se₂ thin film solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 60(3), 279–293.
- [38] Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., & Hao, X. (2021). Solar cell efficiency tables (version 58). *Progress in Photovoltaics*, 29(7), 657–667.
- [39] Greene, J. E. (2017). Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(5), 05C204.
- [40] Günther, K. (1958). Aufdampfschichten aus halbleitenden iii-v-verbindungen. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 13(12), 1081–1089.
- [41] Hages, C. J., Koeper, M. J., & Agrawal, R. (2016). Optoelectronic and material properties of nanocrystal-based cztsse absorbers with ag-alloying. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145, 342–348.
- [42] Han, M., Zhang, X., & Zeng, Z. (2017). An investigation of na-related defects in cu₂znsnse₄. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(27), 17799–17804.
- [43] Hartnauer, S. (2016). *Phasenbildung am System Cu-Zn-Sn-(In, Ga)-S-Se untersucht mit Echtzeitmethoden für Chalkogenid-Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

- [44] Hartnauer, S., Wägele, L. A., Syrowatka, F., Kaune, G., & Scheer, R. (2015). Co-evaporation process study of CuZnSnSe_4 thin films by in situ light scattering and in situ x-ray diffraction. *physica status solidi (a)*, 212(2), 356–363.
- [45] Hildebrand, J. H. (1929). Solubility. xii. regular solutions I. *Journal of the American Chemical Society*, 51(1), 66–80.
- [46] Hilliard, J. & Cahn, J. (1958). On the nature of the interface between a solid metal and its melt. *Acta Metallurgica*, 6(12), 772–774.
- [47] Hirayama, C., Ichikawa, Y., & DeRoo, A. M. (1963). Vapor pressures of tin selenide and tin telluride. *The Journal of Physical Chemistry*, 67(5), 1039–1042.
- [48] Huang, W.-C., Wei, S.-Y., Cai, C.-H., Ho, W.-H., & Lai, C.-H. (2018). The role of Ag in aqueous solution processed (Ag, Cu)₂ZnSn(S, Se)₄ kesterite solar cells: antisite defect elimination and importance of Na passivation. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(31), 15170–15181.
- [49] Johnston, D. & Adrian, H. (1977). Superconducting and normal state properties of $\text{Ag}_1-x\text{Sn}_x\text{I} + x\text{Se}_2-y$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 38(4), 355–365.
- [50] Kairaitis, G. & Galdikas, A. (2014). Phase separation during thin film deposition. *Computational materials science*, 91, 68–74.
- [51] Karade, V. C., Sutar, S. S., Shin, S. W., Suryawanshi, M. P., Jang, J. S., Gour, K. S., Kamat, R. K., Yun, J. H., Dongale, T. D., & Kim, J. H. (2023). Machine learning assisted analysis, prediction, and fabrication of high-efficiency CuZnSnSe thin film solar cells. *Advanced Functional Materials*, 33(41), 2303459.
- [52] Karakaya, I. & Thompson, W. T. (1990). The Ag-Se (silver-selenium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 11(3), 266–271.
- [53] Kaufmann, K., Wahl, S., Meyer, S., & Hagedorf, C. (2012). Quantitative elemental analysis of photovoltaic Cu(In,Ga)Se_2 thin films using MCS+ clusters. In 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (pp. 002647–002649): IEEE.
- [54] Khanna, Y. & Taylor, T. (1988). Comments and recommendations on the use of the Avrami equation for physico-chemical kinetics. *Polymer Engineering & Science*, 28(16), 1042–1045.
- [55] Khare, A., Himmetoglu, B., Johnson, M., Norris, D. J., Cococcioni, M., & Aydil, E. S. (2012). Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments. *Journal of Applied Physics*, 111(8), 083707.

- [56] Kiazimov, K., Jafarov, K., & Asadov, Y. G. (1990). Structural phase transitions in (ag, cu) s, se, te crystals. *Phase Transitions: A Multinational Journal*, 21(1), 11–21.
- [57] Kim, J., Kim, G. Y., Nguyen, T. T. T., Yoon, S., Kim, Y.-K., Lee, S.-Y., Kim, M., Cho, D.-H., Chung, Y.-D., Lee, J.-H., et al. (2020). Sodium-assisted passivation of grain boundaries and defects in $\text{Cu}_{2}\text{ZnSnSe}_{4}$ thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(14), 7597–7605.
- [58] Kumar, J. & Ingole, S. (2017). Structural and optical properties of $(\text{Ag}_x\text{Cu}_{1-x})\text{ZnSnSe}_4$ thin films synthesised via solution route. *Journal of Alloys and Compounds*, 727, 1089–1094.
- [59] KYAZIMOV, S., Dzhafarov, K., & Asadov, Y. G. (1991). Polymorphic transformations in $\text{AgI} \cdot 5\text{CuO} \cdot 5\text{Se}$. *Inorganic materials*, 27(2), 181–183.
- [60] Laemmle, A., Wuerz, R., Schwarz, T., Cojocaru-Mirédin, O., Choi, P.-P., & Powalla, M. (2014). Investigation of the diffusion behavior of sodium in Cu (in, ga) Se_2 layers. *Journal of Applied Physics*, 115(15), 154501.
- [61] Li, J., Huang, J., Ma, F., Sun, H., Cong, J., Privat, K., Webster, R. F., Cheong, S., Yao, Y., Chin, R. L., et al. (2022). Unveiling microscopic carrier loss mechanisms in 12% efficient $\text{Cu}_{2}\text{ZnSnSe}_{4}$ solar cells. *Nature Energy*, 7(8), 754–764.
- [62] Li, J. V., Kuciauskas, D., Young, M. R., & Repins, I. L. (2013a). Effects of sodium incorporation in co-evaporated $\text{Cu}_{2}\text{ZnSnSe}_{4}$ thin-film solar cells. *Applied Physics Letters*, 102(16), 163905.
- [63] Li, J. V., Kuciauskas, D., Young, M. R., & Repins, I. L. (2013b). Effects of sodium incorporation in co-evaporated $\text{Cu}_{2}\text{ZnSnSe}_{4}$ thin-film solar cells. *Applied Physics Letters*, 102(16).
- [64] Liu, C.-Y., Li, Z.-M., Gu, H.-Y., Chen, S.-Y., Xiang, H., & Gong, X.-G. (2017). Sodium passivation of the grain boundaries in CuInSe_2 and $\text{Cu}_{2}\text{ZnSnSe}_4$ for high-efficiency solar cells. *Advanced Energy Materials*, 7(8), 1601457.
- [65] Liu, W.-D., Yang, L., & Chen, Z.-G. (2020). Cu_2Se thermoelectrics: property, methodology, and device. *Nano Today*, 35, 100938.
- [66] Lu, Y., Qiu, Y., Cai, K., Li, X., Gao, M., Jiang, C., & He, J. (2020). Ultrahigh performance $\text{PEDOT}/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{CuAgSe}$ composite film for wearable thermoelectric power generators. *Materials Today Physics*, 14, 100223.

- [67] Maeda, T., Kawabata, A., & Wada, T. (2015a). First-principles study on alkali-metal effect of li, na, and k in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *physica status solidi (c)*, 12(6), 631–637.
- [68] Maeda, T., Kawabata, A., & Wada, T. (2015b). First-principles study on alkali-metal effect of li, na, and k in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *physica status solidi (c)*, 12(6), 631–637.
- [69] Maissel, L. I., Glang, R., & Budenstein, P. P. (1971). Handbook of thin film technology. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(4), 114C.
- [70] Matsushita, H., Ichikawa, T., & Katsui, A. (2005). Structural, thermodynamical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{-ii-iv-vi}_4$ quaternary compounds. *Journal of materials science*, 40, 2003–2005.
- [71] McMurdie, H., Morris, M., Evans, E., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., & Hubbard, C. (1986a). Zn reference for bragg peak position and net constants. *Powder Diffraction*, 1(2), 76.
- [72] McMurdie, H. F., Morris, M. C., Evans, E. H., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Ettliger, L., & Hubbard, C. R. (1986b). Standard x-ray diffraction powder patterns from the jcpds research associateship. *Powder Diffraction*, 1(2), 64–77.
- [73] McMurdie, H. F., Morris, M. C., Evans, E. H., Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Zhang, Y., & Hubbard, C. R. (1987). Standard x-ray diffraction powder patterns from the jcpds research associateship. *Powder diffraction*, 2(1), 41–52.
- [74] Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K., & Guha, S. (2011). The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1421–1436.
- [75] Mwakyusa, L. P. (2019). Development and characterization of co-evaporated CzTe - Se solar cells.
- [76] Mwakyusa, L. P., Leist, L., Rinke, M., Welle, A., Paetzold, U. W., Richards, B. S., & Hetterich, M. (2020). Impact of silver incorporation at the back contact of kesterite solar cells on structural and device properties. *Thin Solid Films*, 709, 138223.
- [77] Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., & Sugimoto, H. (2019). Cd-free $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(6), 1863–1867.

- [78] Nakamura, S., Maeda, T., Tabata, T., & Wada, T. (2011). First-principles study of indium-free photovoltaic compounds $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. In *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (pp. 002771–002774).: IEEE.
- [79] Neuschitzer, M., Rodriguez, M. E., Guc, M., Marquez, J. A., Giraldo, S., Forbes, I., Perez-Rodriguez, A., & Saucedo, E. (2018). Revealing the beneficial effects of Ge doping on $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(25), 11759–11772.
- [80] Nikolic, P. (1965). Optical energy gaps, lattice parameters and solubility limits of solid solutions of SnSe and GeSe in PbTe, and GeSe in SnTe. *British Journal of Applied Physics*, 16(8), 1075.
- [81] Ohachi, T. & Taniguchi, I. (1977). Growth of $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ and $\alpha\text{-Ag}_2\text{Se}$ single crystals in a solid/vapour system. *Journal of Crystal Growth*, 40(1), 109–117.
- [82] Pandey, A., Dutta, S., Prakash, R., Dalal, S., Raman, R., Kapoor, A. K., & Kaur, D. (2016). Growth and evolution of residual stress of AlN films on silicon (100) wafer. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 52, 16–23.
- [83] Patil, R. M., Nagapure, D. R., Hema Chandra, G., Subbaiah, Y. V., Gupta, M., & Rao, R. P. (2020a). Impact of antisite defect complex on optical and electrical properties of $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. *physica status solidi (a)*, 217(8), 1900752.
- [84] Patil, R. M., Nagapure, D. R., Hema Chandra, G., Subbaiah, Y. V., Gupta, M., & Rao, R. P. (2020b). Impact of antisite defect complex on optical and electrical properties of $\text{Ag}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films. *physica status solidi (a)*, 217(8), 1900752.
- [85] Porter, R. F. & Schoonmaker, R. C. (1958). Mass spectrometric study of the vaporization of LiF, NaF, and LiF–NaF mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 29(5), 1070–1074.
- [86] Qi, Y., Tian, Q., Meng, Y., Kou, D., Zhou, Z., Zhou, W., & Wu, S. (2017a). Elemental precursor solution processed $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ photovoltaic devices with over 10% efficiency. *ACS applied materials & interfaces*, 9(25), 21243–21250.
- [87] Qi, Y.-F., Kou, D.-X., Zhou, W.-H., Zhou, Z.-J., Tian, Q.-W., Meng, Y.-N., Liu, X.-S., Du, Z.-L., & Wu, S.-X. (2017b). Engineering of interface band bending and defects elimination via a Ag-graded active layer for efficient $(\text{Cu}, \text{Ag})_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ solar cells. *Energy & Environmental Science*, 10(11), 2401–2410.
- [88] Quadir, S., Qorbani, M., Sabbah, A., Wu, T.-S., Anbalagan, A. K., Chen, W.-T., Meledath Valiyaveetil, S., Thong, H.-T., Wang, C.-W., Chen, C.-Y., et al. (2022).

- Short-and long-range cation disorder in $(\text{ag}_x \text{cu}_{1-x})_2\text{zn}_2\text{sn}_2\text{se}_4$ kesterites. *Chemistry of Materials*, 34(15), 7058–7068.
- [89] Raju, C., Falmbigl, M., Rogl, P., Yan, X., Bauer, E., Horky, J., Zehetbauer, M., & Chandra Mallik, R. (2013a). Thermoelectric properties of chalcogenide based $\text{cu}_{2+x}\text{zn}_2\text{sn}_{1-x}\text{se}_4$. *Aip Advances*, 3(3), 032106.
- [90] Raju, C., Falmbigl, M., Rogl, P., Yan, X., Bauer, E., Horky, J., Zehetbauer, M., & Chandra Mallik, R. (2013b). Thermoelectric properties of chalcogenide based $\text{cu}_{2+x}\text{zn}_2\text{sn}_{1-x}\text{se}_4$. *Aip Advances*, 3(3), 032106.
- [91] Rana, M. S., Islam, M. M., & Julkarnain, M. (2021). Enhancement in efficiency of czts solar cell by using cztse bsf layer. *Solar Energy*, 226, 272–287.
- [92] Repins, I., Beall, C., Vora, N., DeHart, C., Kuciauskas, D., Dippo, P., To, B., Mann, J., Hsu, W.-C., Goodrich, A., et al. (2012). Co-evaporated $\text{cu}_{2+x}\text{zn}_2\text{sn}_2\text{se}_4$ films and devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101, 154–159.
- [93] Repins, I., Fisher, D., Batchelor, W., Woods, L., & Beck, M. (2005). A non-contact low-cost sensor for improved repeatability in co-evaporated cigs. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 13(4), 311–323.
- [94] Repins, I., Vora, N., Beall, C., Wei, S.-H., Yan, Y., Romero, M., Teeter, G., Du, H., To, B., Young, M., et al. (2011). Kesterites and chalcopyrites: a comparison of close cousins. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1324, mrss11-1324.
- [95] Rey, G., Redinger, A., Sendler, J., Weiss, T. P., Thevenin, M., Guennou, M., El Adib, B., & Siebentritt, S. (2014). The band gap of $\text{cu}_{2+x}\text{zn}_2\text{sn}_2\text{se}_4$: Effect of order-disorder. *Applied Physics Letters*, 105(11).
- [96] Rios, L. E. V., Neldner, K., Gurieva, G., & Schorr, S. (2016). Existence of off-stoichiometric single phase kesterite. *Journal of Alloys and Compounds*, 657, 408–413.
- [97] Ruckh, M., Schmid, D., Kaiser, M., Schäffler, R., Walter, T., & Schock, H. (1996). Influence of substrates on the electrical properties of $\text{cu}(\text{in, ga})\text{se}_2$ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41, 335–343.
- [98] Rudmann, D., Brémaud, D., Da Cunha, A., Bilger, G., Strohm, A., Kaelin, M., Zogg, H., & Tiwari, A. (2005). Sodium incorporation strategies for cigs growth at different temperatures. *Thin Solid Films*, 480, 55–60.
- [99] Sahu, M., Reddy, V. R. M., Kim, B., Patro, B., Park, C., Kim, W. K., & Sharma, P. (2022). Fabrication of $\text{cu}_{2+x}\text{zn}_2\text{sn}_2\text{se}_4$ light absorber using a cost-effective mechanochemical method for photovoltaic applications. *Materials*, 15(5), 1708.

- [100] Sakurai, K., Hunger, R., Scheer, R., Kaufmann, C. A., Yamada, A., Baba, T., Kimura, Y., Matsubara, K., Fons, P., Nakanishi, H., et al. (2004). In situ diagnostic methods for thin-film fabrication: utilization of heat radiation and light scattering. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(2-3), 219–234.
- [101] Sangster, J. & Pelton, A. (1997). The na-se (sodium-selenium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 18(2), 185–189.
- [102] Saragih, A. D., Wubet, W., Abdullah, H., Abay, A. K., & Kuo, D.-H. (2017a). Characterization of ag-doped $\text{Cu}_{22}\text{ZnSnSe}_4$ bulks material and their application as thin film semiconductor in solar cells. *Materials Science and Engineering: B*, 225, 45–53.
- [103] Saragih, A. D., Wubet, W., Abdullah, H., Abay, A. K., & Kuo, D.-H. (2017b). Characterization of ag-doped $\text{Cu}_{22}\text{ZnSnSe}_4$ bulks material and their application as thin film semiconductor in solar cells. *Materials Science and Engineering: B*, 225, 45–53.
- [104] Schöppe, P., Gurieva, G., Giraldo, S., Martínez-Criado, G., Ronning, C., Saucedo, E., Schorr, S., & Schnohr, C. S. (2017). Discrepancy between integral and local composition in off-stoichiometric $\text{Cu}_{22}\text{ZnSnSe}_4$ kesterites: A pitfall for classification. *Applied Physics Letters*, 110(4).
- [105] Schorr, S. (2011). The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and x-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(6), 1482–1488.
- [106] Schwarz, T., Cojocaru-Mirédin, O., Choi, P., Mousel, M., Redinger, A., Siebentritt, S., & Raabe, D. (2015). Atom probe tomography study of internal interfaces in $\text{Cu}_{22}\text{ZnSnSe}_4$ thin-films. *Journal of Applied Physics*, 118(9), 095302.
- [107] Semkiv, I., Ilchuk, H., Pawlowski, M., & Kusnez, V. (2017). Ag_8SnSe_6 argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electronics Review*, 25(1), 37–40.
- [108] Sharma, S. (1969). Structural transformation in thin films of binary alloys. *Journal of Materials Science*, 4, 189–194.
- [109] Stranski, J. & Krastanow, L. (1938). *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*.
- [110] Stringfellow, G. (1974). Calculation of ternary and quaternary iii–v phase diagrams. *Journal of Crystal Growth*, 27, 21–34.
- [111] Su, D. S., Neumann, W., & Giersig, M. (2000). Structure modifications in chalcopyrite semiconductors. *Thin Solid Films*, 361, 218–222.

- [112] Suryanarayanan, R. (1978). The co-evaporation technique—a potential tool for basic and applied research. *Thin Solid Films*, 50, 349–355.
- [113] Sutter-Fella, C. M., Stükelberger, J. A., Hagendorfer, H., La Mattina, F., Kranz, L., Nishiwaki, S., Uhl, A. R., Romanyuk, Y. E., & Tiwari, A. N. (2014). Sodium assisted sintering of chalcogenides and its application to solution processed $\text{Cu}_{2}\text{ZnSn}(\text{s, se})_{4}$ thin film solar cells. *Chemistry of Materials*, 26(3), 1420–1425.
- [114] Swank, R. K. (1967). Surface properties of ii-vi compounds. *Physical Review*, 153(3), 844.
- [115] Swanson, H. & Fuyat, R. (1953). Natl. bur. stand.(us), circ.
- [116] Tampo, H., Kim, K. M., Kim, S., Shibata, H., & Niki, S. (2017). Improvement of minority carrier lifetime and conversion efficiency by na incorporation in $\text{Cu}_{2}\text{ZnSnSe}_{4}$ solar cells. *Journal of Applied Physics*, 122(2), 023106.
- [117] Tampo, H., Kim, S., Nagai, T., & Shibata, H. (2020). Sodium incorporation effect on morphological and photovoltaic properties for $\text{Cu}_{2}\text{ZnSnSe}_{4}$ solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 59(SC), SCCD06.
- [118] Tarascon, J., Disalvo, F., Murphy, D., Hull, G., Rietman, E., & Waszczak, J. (1984). Stoichiometry and physical properties of ternary molybdenum chalcogenides $\text{MxMo}_{6}\text{X}_{8}$ (x= s, se; m= li, sn, pb). *Journal of Solid State Chemistry*, 54(2), 204–212.
- [119] Tuck, B. (1975). Introduction to diffusion in semiconductors. In 1975 *First European Solid State Circuits Conference (ESSCIRC)* (pp. 1–1): IEEE.
- [120] Tveryanovich, Y. S., Razumtcev, A. A., Fazletdinov, T. R., Krzhizhanovskaya, M. G., & Borisov, E. N. (2020). Stabilization of high-temperature Ag_{2}Se phase at room temperature during the crystallization of an amorphous film. *Thin Solid Films*, 709, 138187.
- [121] Valdés, M., Hernández-Martínez, A., Sánchez, Y., Oliva, F., Izquierdo-Roca, V., Rodríguez, A. P., & Saucedo, E. (2018). $\text{Cu}_{2}\text{ZnSnSe}_{4}$ based solar cells combining co-electrodeposition and rapid thermal processing. *Solar Energy*, 173, 955–963.
- [122] Vegard, L. (1921). Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, 5(1), 17–26.
- [123] Volmer, M. & Weber, A. (1926). Keimbildung in übersättigten gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 119(1), 277–301.

- [124] Wang, D., Chen, J., Wu, M., Gao, S., Wu, L., Ao, J., Sun, Y., & Zhang, Y. (2019). Synergistic effect of na and se on cztse solar cells through a soft chemical process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 198, 35–43.
- [125] Wang, D., Guo, H., Wu, X., Deng, X., Li, F., Li, Z., Lin, F., Zhu, Z., Zhang, Y., Xu, B., et al. (2022). Interfacial engineering of wide-bandgap perovskites for efficient perovskite/cztse tandem solar cells. *Advanced Functional Materials*, 32(2), 2107359.
- [126] Wang, L., Zhang, Y., Kim, M., Wright, M., Underwood, R., Bonilla, R. S., & Hallam, B. (2023). Sustainability evaluations on material consumption for terawatt-scale manufacturing of silicon-based tandem solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*.
- [127] Wilkinson, A. J. & Britton, T. B. (2012). Strains, planes, and ebsd in materials science. *Materials today*, 15(9), 366–376.
- [128] Xie, H., López-Marino, S., Olar, T., Sánchez, Y., Neuschitzer, M., Oliva, F., Giraldo, S., Izquierdo-Roca, V., Lauer mann, I., Pérez-Rodríguez, A., et al. (2016). Impact of na dynamics at the cu₂znsn (s, se) ₄/cds interface during post low temperature treatment of absorbers. *ACS applied materials & interfaces*, 8(7), 5017–5024.
- [129] Yakshibaev, R., Konev, V., Mukhamadeeva, N., & Balapanov, M. (1988a). Phase relationships and homogeneity region of alloys of ag/sub 2/se with cu/sub 2/se. *Inorg. Mater.(Engl. Transl.)(United States)*, 24(3).
- [130] Yakshibaev, R., Konev, V., Mukhamadeeva, N., & Balapanov, M. K. (1988b). Phase relations and solid solution range in the cu₂se–ag₂se system. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater*, 24(3), 501–503.
- [131] Yakshibaev, R., Konev, V., Mukhamadeeva, N., & Balapanov, M. K. (1988c). Phase relations and solid solution range in the cu₂se–ag₂se system. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater*, 24(3), 501–503.
- [132] Yang, Y., Wang, G., Zhao, W., Tian, Q., Huang, L., & Pan, D. (2015). Solution-processed highly efficient cu₂znsnse₄ thin film solar cells by dissolution of elemental cu, zn, sn, and se powders. *ACS applied materials & interfaces*, 7(1), 460–464.
- [133] Yu, J. & Yun, H. (2011). Reinvestigation of the low-temperature form of ag₂se (naumannite) based on single-crystal data. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 67(9), i45–i45.

- [134] Zhang, Y., Wang, Y., Xi, L., Qiu, R., Shi, X., Zhang, P., & Zhang, W. (2014). Electronic structure of antiferroite Cu_2X ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) within the modified becke-johnson potential plus an on-site coulomb U . *The Journal of chemical physics*, 140(7), 074702.
- [135] Zhao, J., Wang, X., Chen, Z. Y., Yang, S., Shi, T., & Liu, X. (1997). Overall energy model for preferred growth of tin films during filtered arc deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30(1), 5.
- [136] Zhou, J., Xu, X., Wu, H., Wang, J., Lou, L., Yin, K., Gong, Y., Shi, J., Luo, Y., Li, D., et al. (2023). Control of the phase evolution of kesterite by tuning of the selenium partial pressure for solar cells with 13.8% certified efficiency. *Nature Energy*, (pp. 1–10).
- [137] Zobac, O., Richter, K. W., & Kroupa, A. (2022). Experimental phase diagram of the ag-se-sn system at 250, 400 and 550° c. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 43(1), 32–42.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Chris Bluhm, die vorliegende Arbeit, **Untersuchung des Phasenverhaltens von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Schichten unter Zugabe von Silber und Natriumfluorid**, selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben und dass ich die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

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

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

Halle (Saale), den

Chris Bluhm