

Freie Universität  Berlin

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -Synthese aus
 Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf
ZnO-Nanostäbchen

Im
Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation.

Von
Dipl. Phys. Jaison Kavalakkatt

angefertigt am
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie.

Berlin, November 2014

HZB Helmholtz
Zentrum Berlin

Erste Gutachterin: Prof. Dr. Martha Ch. Lux-Steiner
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste
Tag der Disputation: 09.03.2015

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel erstellt zu haben.

Die Arbeit wurde weder in gleicher noch in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt oder veröffentlicht.

Berlin, den 24. März 2015

Jaison Kavalakkatt

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Aufbringung von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ auf ZnO-Nanostäbchen für den Einsatz in einer Solarzelle. Die Nanostäbchen ermöglichen eine Lichtstreuung um die Menge an absorbiertem Licht in der Solarzelle zu erhöhen.

Die ZnO-Nanostäbchen lassen sich elektrochemisch auf leitfähigen Substraten aufwachsen. Die Größe der Nanostäbchen, die Wachstumsgeschwindigkeit und die Dichte an Nanostäbchen auf den leitfähigen Substraten sind durch die angelegte Spannung und den Strom während der Abscheidung kontrollierbar.

Das $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ lässt sich aus Cu_3SnS_4 -Nanokristallen in einer chemischen Reaktion mit Zn bei einer thermischen Behandlung ($T > 350 \text{ }^\circ\text{C}$) herstellen. Die Tauchbeschichtung bietet einen vakuumfreien und schnellen ($t < 3 \text{ min}$) Prozess um die Nanokristalle aus einer Dispersion auf die ZnO-Nanostäbchen aufzubringen.

Ein Ansatz dieser Arbeit besteht darin, einen Teil der ZnO-Nanostäbchen als Zn-Quelle zu verwenden. Dabei löst sich Zn in einem Wechselwirkungsprozess aus den Nanostäbchen heraus, um bei der chemischen Reaktion mit Cu_3SnS_4 teilzuhaben. Die Stärke des Wechselwirkungsprozesses zum Lösen des Zn ist abhängig von der Temperatur, so dass nach thermischen Behandlungen bei hohen Temperaturen ($T > 450 \text{ }^\circ\text{C}$) keine ZnO-Nanostäbchen vorhanden sind.

Die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ aus Cu_3SnS_4 -Nanokristallen und ZnO-Nanostäbchen lässt sich durch eine H_2S -Atmosphäre während der thermischen Behandlung fördern. Es bilden sich neben $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ weitere Sekundärphasen wie ZnS, CuS und Cu_2S . Die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ aus Cu_3SnS_4 -Nanokristallen und ZnO-Nanostäbchen lässt sich durch eine thermische Behandlung in Selen-Atmosphäre erreichen. Weiterhin bilden sich ZnS, ZnSe und CuSe als Sekundärphasen.

Als weiterer Ansatz sollen ZnS-Nanokristalle, die der Cu_3SnS_4 -Nanokristalldispersion beigemischt werden, als Zn-Quelle dienen. Dafür ist es zunächst notwendig die ZnO-Nanostäbchen bei der thermischen Behandlung vor einer chemischen

Reaktion zu schützen.

Für diese Arbeit wurde zum Stabilisieren MoO_3 als Reaktionsbarriere untersucht, das sich mittels der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) und der Sprühpyrolyse auf planarem ZnO und auf ZnO-Nanostäbchen aufbringen lässt. Mit der PVD hergestelltes MoO_3 bewirkt während des Abscheidungsprozesses das Herauslösen von ZnO. Auf den Nanostäbchen bildet sich weiterhin keine geschlossene Schicht. Dies führt dazu, dass das ZnO während einer thermischen Behandlung mit H_2S bei 550°C nicht vor einer chemischen Reaktion geschützt ist und sich in ZnS umwandelt.

MoO_3 , abgeschieden mit der Sprühpyrolyse des Präkursors $\text{MoO}_2(\text{Acac})$, bildet sich an der Grenzfläche zum ZnO, indem das MoO_2 des Präkursors Sauerstoff vom ZnO an sich bindet. Die abgeschiedenen Schichten sind geschlossen und lösen während der Abscheidung ZnO heraus. Damit ist das ZnO nach einer thermischen Behandlung in H_2S weiterhin vorhanden.

Diese Arbeit zeigt, dass der entscheidende Prozess, um $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ als Absorber auf ZnO-Nanostäbchen herstellen, möglich ist. Damit ist die Grundlage für einen neuen Typ von Solarzelle geschaffen, die es weiter zu entwickeln gilt.

Abstract

In this work we study the preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ on ZnO-nanorods for solar cell applications. The nanorods enable, via light scattering, an increase in light absorption in solar cells.

The ZnO-nanorods are grown electrochemically on conductive substrates. The size, the growth rate and the density of the ZnO-nanorods on the conductive substrates can be controlled by the applied voltage and the current during the deposition.

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ can be prepared by a chemical reaction between Cu_3SnS_4 -nanocrystals and Zn during a thermal treatment ($T > 350^\circ\text{C}$). The dip coating process provides a vacuum free and rapid ($t < 3$ min) way to coat the ZnO-nanorods with a dispersion of nanocrystals.

In this work the ZnO-nanorods are partially used as a Zn-source. During an interaction, Zn from the nanorods dissolve away to chemically react with Cu_3SnS_4 . The strength of the interaction to dissolve away the Zn is dependent on the temperature so that no ZnO-nanorods are present after a thermal treatment at high temperatures ($T > 450^\circ\text{C}$).

The growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ from Cu_3SnS_4 -nanocrystals on ZnO-nanorods can be promoted with a thermal treatment in H_2S -atmosphere. Alongside to the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ further secondary phases such as ZnS, CuS and Cu_2S are formed. Similarly, the growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ from Cu_3SnS_4 -nanocrystals on ZnO-nanorods is promoted with a thermal treatment in selenium atmosphere. Further secondary phases such as ZnS, ZnSe and CuSe are observed.

Another approach is to use ZnS-nanocrystals as the Zn-source, which can be added to the Cu_3SnS_4 -nanocrystal dispersion. Therefore the ZnO-nanorods need a protection from the chemical reaction during the thermal treatment.

This work concentrates on MoO_3 as a reaction barrierlayer, prepared with the physical vapor deposition (PVD) and spray pyrolysis on planar ZnO and ZnO-nanorods. MoO_3 , prepared with PVD, dissolves away ZnO. Furthermore, the

Abstract

MoO₃ does not make a fully closed layer coating on the nanorods. The result is that the ZnO is not protected during the thermal treatment at 550 °C in H₂S from a chemical reaction. The ZnO transforms to ZnS.

MoO₃, deposited with the spray pyrolysis of the precursor MoO₂(Acac), is formed from the reaction of MoO₂ of the precursor at the interface to the ZnO. The MoO₂ binds the oxygen from the ZnO to form the MoO₃. In this deposition process the deposited MoO₃ layers fully covers the nanorods without dissolving away ZnO. With This MoO₃ coating the ZnO was still present after a thermal treatment in H₂S.

This work reveals the crucial processes, to grow Cu₂ZnSn(S,Se)₄ as an absorber on ZnO-nanorods. With it, the basis is established for a new type of solar cell to be further developed.

Abkürzungsverzeichnis

Acac	Acetylacetonat
NH_4NO_3	Ammoniumnitrat
a-MoS ₃	amorphes Molybdänsulfid
Ar	Argon
Cd	Cadmium
CdTe	Cadmiumtellurid
SnO ₂ :F	Fluor dotiertes Zinnoxid
FTO	Fluor dotiertes Zinnoxid
OH ⁻	Hydroxidionen
In	Indium
Mo	Molybdän
MoO ₃	Molybdän(VI)-oxid
OLA	Oleylamin
Se	Selen
O	Sauerstoff
H ₂ S	Schwefelwasserstoff
Ag/AgCl	Silber/Silberchlorid
Te	Tellur

Ti:Sa	Titan:Saphir
H ₂ O	Wasser
Zn	Zink
Zn(OH) ₂	Zinkhydroxid
Zn(NO ₃) ₂	Zinknitrat
ZnO	Zinkoxid
ZnS	Zinksulfid
<i>Ab</i>	Absorptionsfaktor
<i>K</i>	Angleichskonstante
<i>E</i> ₀	Anregungsenergie
<i>φ</i>	Austrittsarbeit
<i>E</i> _B	Beschleunigungsenergie
<i>2θ</i>	Beugungswinkel
<i>U</i> _B	Bezugsspannung
<i>E</i> _{Bin}	Bindungsenergie
CCD	charge-coupled device
<i>ρ</i>	Dichte
<i>D</i>	Diffusionskonstante
<i>L</i>	Diffusionslänge
<i>p</i>	Druck
<i>d</i> [*]	effektive Dicke
<i>D</i>	Effizienz des Detektors
<i>χ</i>	Elektronenaffinität
<i>ΔS</i>	Entropie
<i>F</i>	Faradaykonstante

A	Fläche
H	Flächenhäufigkeitsfaktor
δ	Gangunterschied
I_{mess}	gemessene Intensität
R_G	Grünsche Eindringtiefe
s	inelastische mittlere freie Weglänge
IT	Informationstiefe
I_0	Intensität der anregenden Strahlung
ICDD	International Centre for Diffraction Data
C	Konzentration
E_{kin}	kinetische Energie
Q	Ladung
τ	Lebensdauer
LA	longitudinal akustisch
LO	longitudinal optisch
LP	Lorentzfaktor kombiniert mit dem Polarisationsfaktor
M	molare Masse
σ	Photoionisations-Wirkungsquerschnitt
$\Delta\Phi$	Potentialdifferenz
RT	Raumtemperatur
R	Rydbergkonstante
d_{quarz}	Schichtdicke gemessen auf der Quarzkristall-Mikrowaage
ω	Schwingungsfrequenz
V	Spannung
$\rho_{\text{stäb}}$	Stäbchendichte

$d_{\text{st\u00e4b}}$	St\u00e4bchendurchmesser
$\Delta_F H^\circ$	Standardbildungsenthalpie
I	Strom
j	Stromdichte
F_{hkl}	Strukturfaktor
T	Temperatur
T_A	Transmissionsfunktion des Analysators
TA	transversal akustisch
TO	transversal optisch
$U_{\ddot{U}}$	\u00dcberspannung
c_p	W\u00e4rmekapazit\u00e4t
λ	Wellenl\u00e4nge
k	Wellenvektor
z	Wertigkeit
$t_{\ddot{U}}$	Zeitpunkt zum Erreichen der \u00dcberspannung

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Kurzfassung	III
Abstract	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
Inhaltsverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Materialeigenschaften	5
2.1 Zinkoxid	5
2.2 Cu_3SnS_4 und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$	7
2.3 Molybdän(VI)-oxid: MoO_3	10
3 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$-Solarzellen auf planaren und strukturierten Substraten	13
3.1 Aufbau und Wirkungsweise einer planaren $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzelle	13

INHALTSVERZEICHNIS

3.2	Aufbau einer $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzelle auf Nanostrukturen	14
4	Präparationsverfahren	19
4.1	Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid Nanostäbchen	19
4.2	Synthese von Cu_3SnS_4 Nanokristallen	27
4.3	Tauchbeschichtung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen	28
4.4	Physikalische Gasphasenabscheidung von Molybdänoxid	30
4.5	Sprühpyrolyse zur Abscheidung von Molybdänoxid	31
4.6	Thermische Behandlungen	33
4.6.1	Thermische Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas	33
4.6.2	Thermische Behandlung mit Selendampf	35
5	Analyseverfahren	37
5.1	Rasterelektronenmikroskop	37
5.2	Energiedispersive Röntgenspektroskopie im Rasterelektronenmikroskop	39
5.3	Röntgenbeugung	42
5.3.1	Röntgenbeugung an $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	43
5.4	Ramanspektroskopie	46
5.4.1	Ramanspektroskopie an $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	49
5.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	52
5.5.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie an Molybdänoxid	54
6	Elektrochemisch gewachsene Zinkoxid Nanostäbchen	57

6.1	Einfluss der Morphologie auf die elektrischen Eigenschaften der ZnO-Nanostäbchen	58
6.2	Zyklovoltogramm mit der Zink-Ammoniumnitrat-Lösung zur Abscheidung von ZnO	60
6.3	Abscheidung von ZnO als Nanostäbchen auf Molybdän mit ZnO-Saatschicht	62
6.4	Abscheidung von ZnO als Nanostäbchen auf Molybdän ohne Saatschicht	68
6.4.1	Abhängigkeit der Nanostäbchendichte von der galvanostatischen Abscheidung von ZnO-Keimen	69
6.4.2	Potentiostatisches ZnO-Wachstum auf galvanostatisch abgeschiedenen ZnO-Keimen	75
6.5	Zusammenfassung zu elektrochemisch gewachsenen ZnO-Nanostäbchen auf Molybdän	78
7	Cu₃SnS₄-Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen	81
7.1	Morphologie von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen .	82
7.2	Chemische Zusammensetzung von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen	83
7.3	Kristallphasen von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen	85
8	Thermisch behandelte Cu₃SnS₄-Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen	87
8.1	Thermodynamische Simulation von chemischen Reaktionen zwischen ZnO und Cu ₃ SnS ₄	88
8.1.1	Simulation der thermischen Reaktionen zwischen ZnO und Cu ₃ SnS ₄	90
8.1.2	Simulation der thermischen Reaktionen zwischen ZnO, Cu ₃ SnS ₄ und H ₂ S	92

INHALTSVERZEICHNIS

8.1.3	Simulation der thermischen Reaktionen zwischen ZnO, Cu ₃ SnS ₄ und Selen	94
8.2	Chemische Zusammensetzung von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung	98
8.2.1	Chemische Zusammensetzung von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 350 °C, 450 °C & 550 °C in H ₂ S-Gas	99
8.2.2	Chemische Zusammensetzung von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 350 °, 450 ° & 550 °C in Selen-Dampf	105
8.3	Kristallphasen von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in H ₂ S-Gas	110
8.3.1	Kristallphasen von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 550 °C in H ₂ S-Gas	111
8.3.2	Kristallphasen von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 350 °C & 450 °C in H ₂ S-Gas	116
8.4	Kristallphasen von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in Selen-Dampf	121
8.4.1	Kristallphasen von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 550 °C in Selen-Dampf	121
8.4.2	Kristallphasen von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 350 °C & 450 °C in Selen-Dampf	127
8.5	Zusammenfassung der thermischen Behandlung von Cu ₃ SnS ₄ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen	133
9	Molybdänoxid als Barriere auf Zinkoxid	135

9.1	Phasenbestimmung und Bedeckung von Molybdänoxid auf Zinkoxid	136
9.1.1	Molybdänoxid auf planarem Zinkoxid	137
9.1.2	Molybdänoxid auf Zinkoxid-Nanostäbchen	141
9.1.3	Zusammenfassung der Phasenbestimmung und Bedeckung von Molybdänoxid auf Zinkoxid	145
9.2	Thermische Behandlung mit H ₂ S-Gas von Molybdänoxid	146
9.2.1	Thermisch mit H ₂ S-Gas behandeltes Molybdänoxid auf Zinkoxid	147
9.2.2	Diskussion und Zusammenfassung der thermische Behandlung von Molybdänoxid mit H ₂ S-Gas	151
10 Zusammenfassung		153
A Anhang		157
A.1	SCAPS-SimulationDaten	157
A.2	EDX-Spektren	158
A.3	XRD-Daten	160
A.4	Raman-Daten	163
A.5	XPS-Daten	166
Literaturverzeichnis		171
Lebenslauf		189
Veröffentlichungen		191
Danksagung		197

Kapitel 1

Einleitung

Die photovoltaische Solarzelle ist ein elektrisches Bauelement zur Erzeugung von Strom und Spannung durch Absorption von Licht. Die prognostizierte Produktion von Solarmodulen (miteinander verschaltete Solarzellen) für das Jahr 2014 besagt, dass rund 90 % der Solarzellen aus kristallinem Silizium und 10 % auf Basis der Dünnschichttechnologie [1] hergestellt werden. Der Vorteil der Dünnschichttechnologie ist ein geringerer Materialeinsatz (Schichtdicke $< 5 \mu\text{m}$; Rekorderffizienz = 20,8 % [2]) bei vergleichbaren Solarzellenleistungen wie mit kristallinem Silizium (Schichtdicke $\approx 250 \mu\text{m}$; Rekorderffizienz = 24,4 % [3]). Dadurch hat diese Technologie das Potential die Produktionskosten zu reduzieren [4, 5]. Produziert werden hauptsächlich Solarzellen aus CdTe und aus Chalkopyrit basierten $(\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2)$ Absorbern (zusammen ca. 60 %) [1].

Die Vorkommen der verwendeten chemischen Elemente Indium (In), Cadmium (Cd) und Tellur (Te) in der Erdkruste zeigen (siehe Abbildung 1.1), dass diese mit unter $0,25 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$ [6] selten vorhanden sind. Des Weiteren schreibt eine Richtlinie der Europäischen Union vor, dass Elektro- und Elektronikgeräte, die Cadmium enthalten, zur Bekämpfung der Umweltverschmutzung und zum Schutz der menschlichen Gesundheit nicht in den Verkehr gebracht werden sollen [7]. Mit dieser Regelung und der Seltenheit der Elemente ist es langfristig notwendig die Entwicklung von alternativen Solarzellenmaterialien voranzutreiben. Ein alternativer Solarzellenabsorber ist, auf Grund der Verwandtschaft zur Chalkopyritstruktur, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ in der Kesteritstruktur [8, 9] (siehe Kapitel 2.2). Solarzellen mit $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -Absorber haben Rekordwirkungsgrade von 12 % erreicht [10, 11].

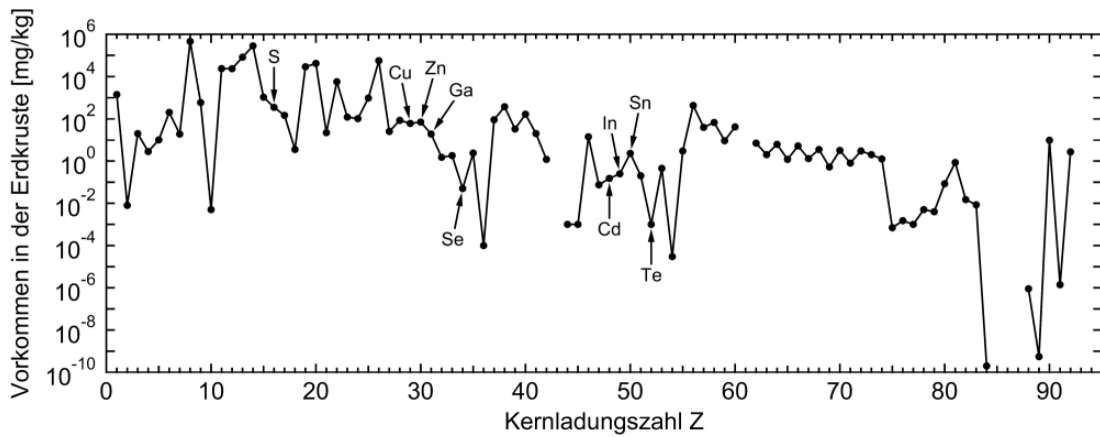


Abbildung 1.1: Vorkommen der chemischen Elemente (angegeben durch ihre Kernladungszahl Z) in der Erdkruste [6].

In der Dünnschichtphotovoltaik werden weiterhin Konzepte beschrieben [12–17], bei denen Absorbermaterial auf Nanostrukturen aufgebracht wird. Diese dienen als Lichtstreuer und ermöglichen dadurch die Menge an absorbierten Licht zu erhöhen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob sich $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, hergestellt aus Nanokristallen, als alternativer Absorber auf ZnO -Nanostäbchen aufbringen lässt. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanokristallen auf ZnO -Nanostäbchen nach einer thermischen Behandlung ZnS entsteht und sich die Nanostäbchen auflösen. Für diese Arbeit ergeben sich damit zwei Ansätze für eine Solarzelle auf ZnO -Nanostäbchen:

1. Die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ aus Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO -Nanostäbchen, wobei nur ein Teil der Nanostäbchen während der thermischen Behandlung benutzt wird um mit den Nanokristallen zu $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ reagieren.
2. Das Aufbringen einer Schutzschicht aus MoO_3 auf den Nanostäbchen, die eine Reaktion der Nanokristalle mit den ZnO -Nanostäbchen verhindern soll. Als Zn-Quelle sollen stattdessen ZnS -Nanokristalle den Cu_3SnS_4 -Nanokristallen beigemischt werden.

In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit werden die verwendeten Materialien ZnO , $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ und MoO_3 (**Kapitel 2**) vorgestellt und deren Materialeigenschaften beschrieben.

Anschließend (**Kapitel 3**) wird der Aufbau und die Wirkungsweise einer Solarzelle mit $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -Absorber sowie der Aufbau von Solarzellen mit ZnO -Nanostäbchen beschrieben.

Die verwendeten Präparationsverfahren wie der elektrochemischen Abscheidung von ZnO, der Tauchbeschichtung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen und der physikalischen Gasphasenabscheidung und Sprühpyrolyse von MoO_3 -Schichten sind in **Kapitel 4** beschrieben. Weiterhin werden die benutzten thermischen Behandlungen vorgestellt.

Die Analysemethoden wie die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) im Rasterelektronenmikroskop (REM), die Röntgendiffraktometrie (XRD), die Raman-spektroskopie und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) werden in **Kapitel 5** eingeführt.

Kapitel 6 befasst sich mit dem elektrochemischen Wachstum von ZnO-Nanostäbchen auf Molybdän. Es wird gezeigt, dass sich die Morphologie durch die Abscheideparameter (Strom und Spannung) kontrollieren lässt.

In **Kapitel 7** werden Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen beschrieben. Sowohl die Nanokristalle als auch die Nanostäbchen dienen als Ausgangsmaterial für eine thermische Behandlung.

Die Ergebnisse der thermischen Behandlung (in H_2S - bzw. Selen-Atmosphäre) von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen werden in **Kapitel 8** präsentiert. Diese zeigen, dass sich nach der thermischen Behandlung $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ sowie weitere Phasen wie ZnS, ZnSe, Cu_2S und CuSe gebildet haben.

Für **Kapitel 9** wurde Molybdänoxid auf ZnO untersucht, das als Reaktionsbarriere bei einer thermischen Behandlung dient. Mit dieser Reaktionsbarriere soll der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -Absorber aus Cu_3SnS_4 - und ZnS-Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen hergestellt werden, ohne dass das ZnO bei einer chemischen Reaktion teilnimmt.

Eine Zusammenfassung aller Ergebnisse dieser Arbeit befindet sich in **Kapitel 10**.

Kapitel 2

Materialeigenschaften

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Materialien Zinkoxid (ZnO), $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ und MoO_3 für eine Solarzelle auf nanostrukturierten Substraten untersucht. In diesem Kapitel werden diese Materialien bezüglich ihrer Phasen, Kristallstrukturen und elektrischen Eigenschaften beschrieben.

2.1 Zinkoxid

ZnO ist ein Halbleitermaterial, das bei Atmosphärendruck in der stabilen Wurtzitstruktur kristallisiert (siehe Abbildung 2.1). Metastabile Kristallstrukturen von ZnO sind die Zinkblende- und Halit-Struktur (NaCl). Das ZnO in der Zinkblendestruktur lässt sich nur stabil auf kubischen Strukturen wachsen [18–20], wohingegen sich die Halit-Struktur bei hohen Drücken (> 6 GPa) bildet [21, 22].

Abbildung 2.1 zeigt ZnO in der Wurtzitstruktur (blau: Zn-Atome; rot: O-Atome). Die schwarzen durchgezogenen Linien markieren die Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 3,2 \text{ \AA}$ und $c = 5,2 \text{ \AA}$ [23]. Die Projektion des Kristallgitters von der Seite (Abbildung 2.1(b)) zeigt, dass sich entlang der c-Achse Ebenen aus Zink- und Sauerstoffatomen abwechseln und sich damit ein polarer Kristall bildet [24].

Die ZnO-Nanostäbchen, die für diese Arbeit elektrochemisch gewachsen wurden, wachsen entlang der c-Achse. Nach Li et al. [25] beruht dieses orientierte Wachstum auf Grund unterschiedlicher Wachstumsgeschwindigkeiten entlang der Kristallfacetten des ZnO-Kristalls. Auf Grund unterschiedlicher Austrittsarbeiten ϕ aus den Facetten, lösen sich Elektronen, die für das Wachstum benötigt werden

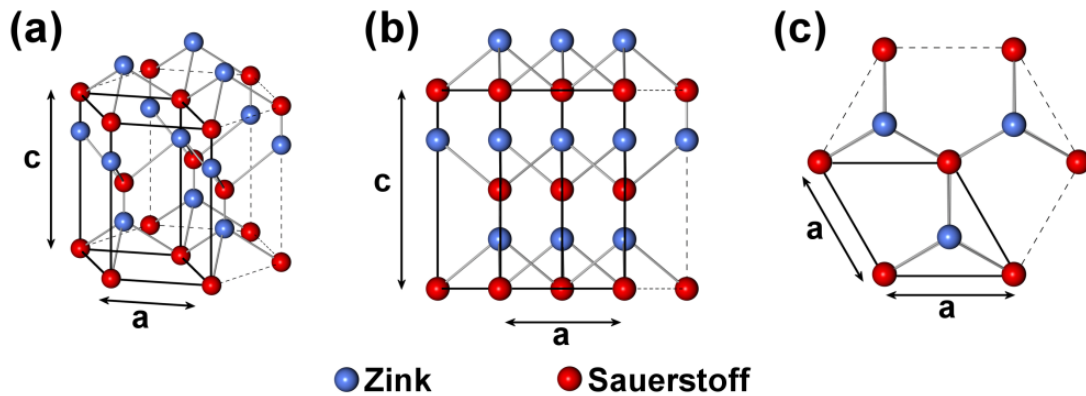


Abbildung 2.1: Hexagonale Kristallstruktur (Wurtzit) von ZnO mit den Gitterkonstanten $a = 3,2 \text{ \AA}$ und $c = 5,2 \text{ \AA}$, (a) in der Perspektive, (b) Seitenansicht und (c) Draufsicht.

(näheres in Kapitel 4.1), bei kleinen Austrittsarbeiten besser. Abbildung 2.2 zeigt ein schematisches ZnO-Nanostäbchen mit den zugeordneten Facetten.

Nach der Nomenklatur, die in der Literatur wiederzufinden ist [25–30], wird der hexagonale ZnO-Kristall mit vier Koordinatenachsen beschrieben (x_1, x_2, x_3, z). Dabei steht die z -Achse senkrecht zu den x -Achsen und entspricht der c -Achse, die zur Beschreibung des ZnO-Kristallgitters verwendet wird (siehe Abbildung 2.1). Die Facetten des Nanostäbchens werden dabei in vier Bereiche eingeteilt. Oben aufliegend (Abbildung 2.2(a)) befindet sich die $\{0001\}$ -Facette, die als Zn-Ebene definiert ist. Bereich (b) beschreibt die Facetten im oberen Teil des Nanostäb-

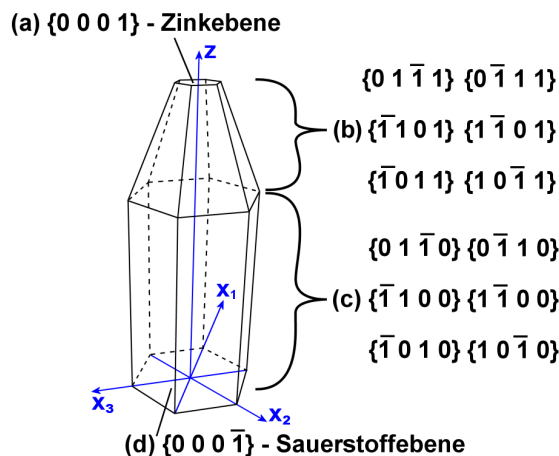


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung eines ZnO-Nanostäbchens mit Benennung der Kristall-Facetten.

Tabelle 2.1: Experimentell bestimmte Austrittsarbeiten ϕ aus den ZnO Facetten $\{0001\}$, $\{10\bar{1}0\}$ und $\{000\bar{1}\}$.

$\phi_{\{0001\}}$ [eV]	$\phi_{\{10\bar{1}0\}}$ [eV]	$\phi_{\{000\bar{1}\}}$ [eV]	
/	4,68	/	[26]
3,15	/	4,88	[27]
4,25	4,64	4,95	[28]
4,0	4,5	4,64	[29]
3,7	5,05	6	[30]

chens und (c) die im unteren Bereich. Die $\{000\bar{1}\}$ -Facette (Abbildung 2.2(d)), die sich unterhalb des Stäbchens befindet, ist als O-Ebene definiert. Die experimentell bestimmten Austrittsarbeiten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst, wobei die $\{10\bar{1}0\}$ -Facette repräsentativ für die Facetten im Bereich (c) steht. Für die Facetten im Bereich (b) konnten keine Austrittsarbeiten in der Literatur ermittelt werden. Die experimentellen Daten zeigen, dass $\phi_{\{0001\}} < \phi_{\{10\bar{1}0\}} < \phi_{\{000\bar{1}\}}$ ist, womit die Austrittsarbeit aus einer O-Ebene am höchsten und aus einer Zn-Ebene am niedrigsten ist. ZnO ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlückenenergie von 3,37 eV bei Raumtemperatur [31]. Die Bandlückenenergie ist die Energiedifferenz zwischen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum. Um im ZnO ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband anzuheben muss dem Elektron mindestens die Bandlückenenergie zugeführt werden. Um das Elektron mit elektromagnetischer Strahlung anzuheben benötigt man Photonen denen eine Wellenlänge ≤ 365 nm zugeordnet ist. Strahlung mit geringerer Energie und damit größerer Wellenlänge wird vom ZnO nicht absorbiert, so dass ZnO für Licht (380 nm-780 nm) transparent ist.

2.2 Cu_3SnS_4 und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$

Im Rahmen dieser Arbeit wird $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, bzw. das Mischmaterial $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ als Absorberschicht für eine Solarzelle auf Nanostrukturen untersucht. Als Ausgangsmaterial dient dazu Cu_3SnS_4 .

Abbildung 2.3 zeigt ein Gibbsches Dreiecksdiagramm zu $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, das J. Scragg [32] ausgehend von der Arbeit von Olekseyuk et al. [33] erstellt hat. Es zeigt mögliche Phasen im Cu-Zn-Sn-S-System in Abhängigkeit von der Konzentration der Metalle Cu, Zn und Sn. Im Zentrum (mit * markiert) ist ein Bereich eingezeichnet, in dem $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ohne weitere Fremdphasen vorhanden ist. Außerhalb von diesem Bereich, sind neben $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ weitere Phasen vorhanden. Bei einem

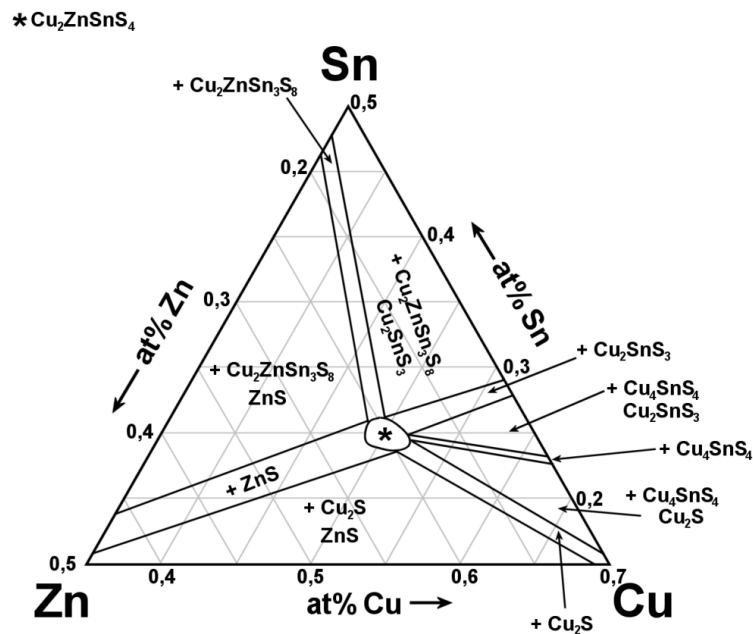


Abbildung 2.3: Gibbsches Dreiecksdiagramm zu $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ entnommen aus der Arbeit von J. Scragg [32].

hohen Zn Anteil tritt z.B. ZnS als Fremdphase auf, und bei einem hohen Kupferanteil Cu_2S . Bei niedrigen Zn und hohen Sn Konzentrationen treten vermehrt Cu_xSnS_y -Phasen und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$ auf. Befindet sich das $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ in einer selenreichen Atmosphäre lassen sich nach Chen et al. [34] die Schwefelatome auf Grund einer sehr kleinen Enthalpiedifferenz zu $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ frei mit Selenatomen austauschen. Auch der umgekehrte Weg ist möglich, wenn sich $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in einer schwefelreichen Atmosphäre befindet [34].

Sowohl beim Cu_3SnS_4 als auch bei $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ handelt es sich um Festkörper, die in tetragonalen Strukturen kristallisieren. Das Cu_3SnS_4 kristallisiert in der Kuramitstruktur (Raumgruppe $I\bar{4}2m$). $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ kristallisieren in der Kesterit- (Raumgruppe $I\bar{4}$) oder Stanitstruktur (Raumgruppe $I\bar{4}2m$). Der Unterschied zwischen Kesterit und Stanit liegt in der Verteilung von Cu, Zn und Sn im Kristall, wobei experimentell [35] und theoretisch [36] gezeigt wurde, dass die Kesteritstruktur stabiler ist.

Ableiten lässt sich die Kesteritstruktur von der Chalkopyritstruktur, die in der Dünnschichtphotovoltaik z.B. durch CuInS_2 bekannt ist. Diese lässt sich wiederum von der Zinkblende-Struktur von ZnS ableiten. Abbildung 2.4(a) zeigt die Zinkblende-Struktur (Gitterkonstante: $a = 5,41 \text{ \AA}$ [37]) von zwei übereinander

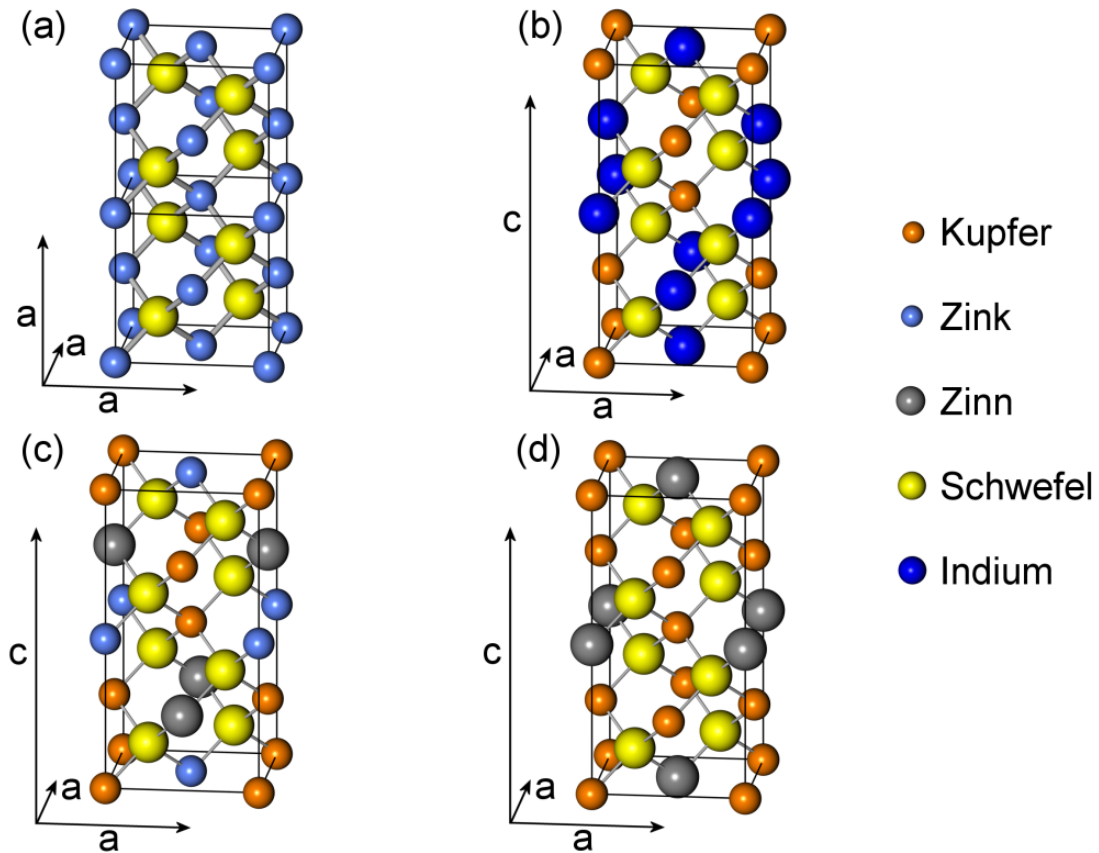


Abbildung 2.4: Kristallstrukturen in der Perspektive von (a) ZnS , (b) CuInS , (c) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und (d) Cu_3SnS_4 .

gestapelten Elementarzellen. In der Chalkopyritstruktur von CuInS_2 (Gitterkonstanten: $a = 5,52 \text{ \AA}$; $c = 11,08 \text{ \AA}$ [38]) sind die Zn-Atome von ZnS durch Cu- und In-Atome ausgetauscht. In der Kesteritstruktur von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (Gitterkonstanten: $a = 5,44 \text{ \AA}$; $c = 10,84 \text{ \AA}$ [39]) sind, ausgehend von CuInS_2 , die In-Atome durch Zn- und Sn-Atome ausgetauscht. Bei $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (Gitterkonstanten: $a = 5,68 \text{ \AA}$; $c = 11,34 \text{ \AA}$ [39]) sind die S-Atome durch Se-Atome ausgetauscht, bzw. nur ein Teil der Schwefelatome beim Mischkristall $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$.

Der Kuramitkristall des Cu_3SnS_4 (Gitterkonstanten: $a = 5,45 \text{ \AA}$; $c = 10,75 \text{ \AA}$ [40]) ist ebenfalls mit dem Kesterit verwandt. Die Positionen der Schwefelatome sind weiterhin identisch. Die Zinnatome befinden sich hingegen auf den Plätzen der Zinkatome im Kesterit. Die Kupferatome des Cu_3SnS_4 nehmen zum Einen die gleichen Plätze ein wie im Kesterit und weiterhin die Plätze die im Kesterit mit Zinn belegt sind.

Cu_3SnS_4 ist ein Halbleiter mit einer direkten Bandlückenenergie von $1,22 \text{ eV}$ [41].

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sind p -Halbleiter mit einer direkten Bandlückenenergie von 1,56 eV ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) und 1,05 eV ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) [42]. Beim Mischkristall $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ lässt sich die Bandlückenenergie durch das Verhältnis zwischen S und Se im Bereich zwischen 1,05 eV und 1,56 eV variieren. Der Absorptionskoeffizient α ist für $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ als auch für $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ im Wellenlängenbereich des Lichts (380 nm - 780 nm) nach Persson et al. [42] größer als 10^4 cm^{-1} mit einem Maximum von ca. $3,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abbildung 2.5).

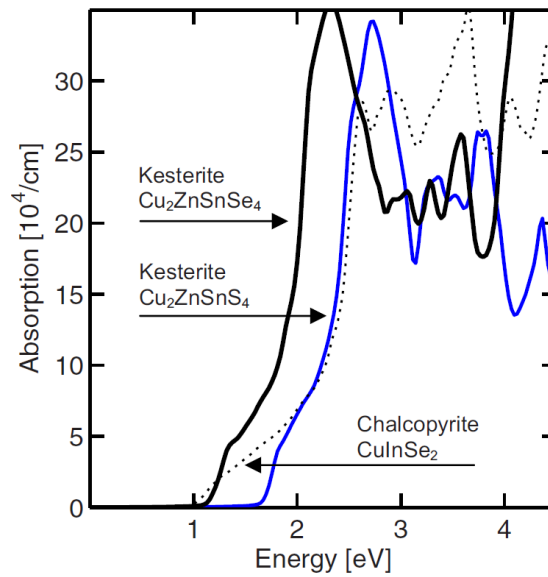


Abbildung 2.5: Berechnete Absorptionskoeffizienten von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, entnommen aus der Arbeit von C. Persson [42]

2.3 Molybdän(VI)-oxid: MoO_3

Molybdänoxid kann unterschiedliche Oxidationszustände annehmen, womit verschiedene Phasen möglich sind. Abbildung 2.6 zeigt das Phasendiagramm von Molybdänoxid, das aus der Arbeit von Brewer et al. [43] entnommen ist. Nach Brewer et al. [43] sind MoO_2 und MoO_3 die stabilen Phasen, wohingegen alle weiteren Phasen instabil sind, bzw. durch Zugabe anderer Metalle stabilisiert werden. In dieser Arbeit wird MoO_3 unter anderem mit der physikalischen Gasphasenabscheidung abgeschieden. Das Phasendiagramm zeigt, dass MoO_3 bei Temperaturen über 800°C flüssig wird und ebenfalls in die Gasphase übergeht.

Die Kristallstruktur von MoO_3 (Abbildung 2.7) basiert auf Mo-O-Oktaedern, bei

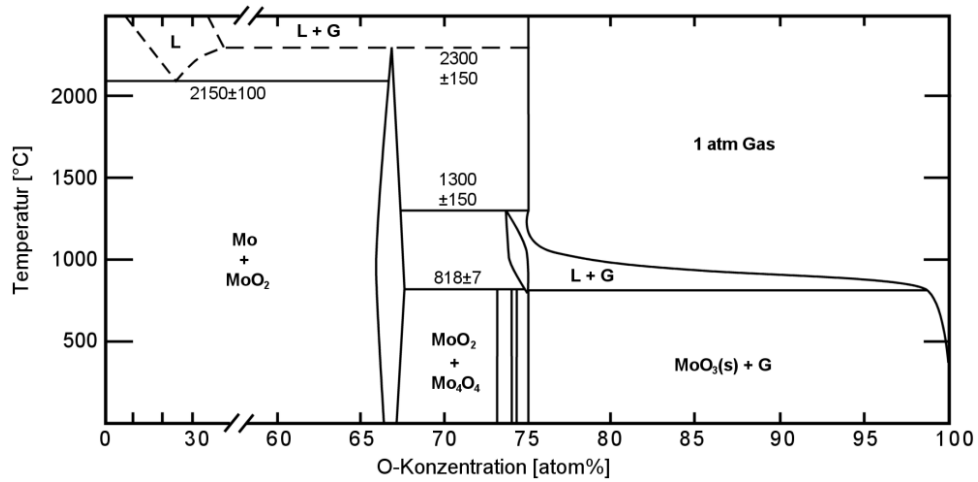


Abbildung 2.6: Phasendiagramm des Mo-O-Systems, entnommen aus der Arbeit von Brewer et al. [43].

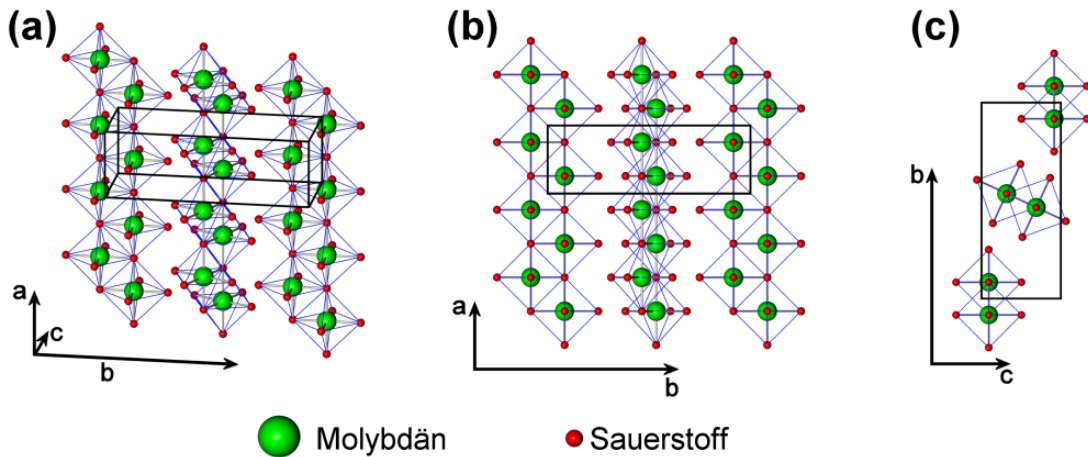


Abbildung 2.7: Orthorhombische Kristallstruktur von MoO_3 mit den Gitterkonstanten $a = 3,96 \text{ \AA}$, $b = 13,86 \text{ \AA}$ und $c = 3,70 \text{ \AA}$, (a) in der Perspektive, (b) Seitenansicht und (c) Draufsicht.

dem ein Molybdänatom von 6 Sauerstoffatomen umgeben ist. MoO_3 kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbnm$. Die Oktaeder verbinden sich über ihre Ecken in zickzackförmige Ketten, die eine Schichtstruktur bilden. Die Gitterkonstanten betragen $a = 3,96 \text{ \AA}$, $b = 13,86 \text{ \AA}$ und $c = 3,70 \text{ \AA}$ [44].

MoO_3 ist ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlückenenergie von 1,95 eV [44]. Die kleinste direkte Bandlückenenergie beträgt 2,76 eV [44].

Kapitel 3

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzellen auf planaren und strukturierten Substraten

In den folgenden Abschnitten wird zunächst der Aufbau und die Wirkungsweise der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzelle von Todorov et al. [10, 11] beschrieben, mit der der Rekordwirkungsgrad von 12% auf planarem Substrat erreicht wurde (Abschnitt 3.1). Im Anschluss wird ein Modell für eine $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzelle auf strukturiertem Substrat aus ZnO-Nanostäbchen vorgestellt (Abschnitt 3.2).

3.1 Aufbau und Wirkungsweise einer planaren $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzelle

Der Aufbau und die Wirkungsweise einer $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzelle wird am Beispiel der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Rekordsolarzelle [11] gezeigt. Der schematische Aufbau dieser Solarzelle mit $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Absorber ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Auf dem Metall Molybdän ($1\ \mu\text{m}$), das auf einem Glassubstrat aufgebracht ist, befindet sich der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Absorber mit einer Schichtdicke von ca. $2\ \mu\text{m}$. Auf dem Absorber befindet sich eine Pufferschicht aus CdS ($50\ \text{nm}$) und abschließend eine ZnO-Fensterschicht ($240\ \text{nm}$).

Zur Umwandlung von Licht in elektrischen Strom wird die Solarzelle von der Fensterschicht aus beleuchtet. Die Fensterschicht besteht aus dem transparenten und

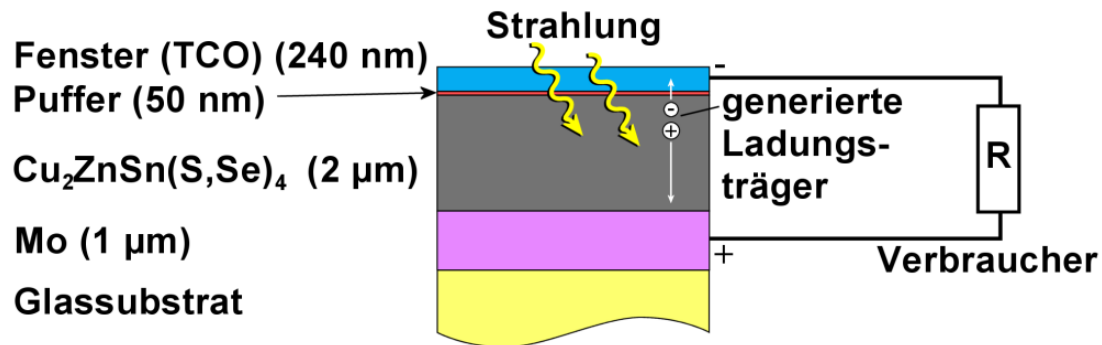


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzelle nach [11].

leitfähigen Oxid (TCO - „transparent conductive oxide“) ZnO . Auf Grund seiner hohen Bandlückenenergie von über 3 eV [45, 46] ist das ZnO für einen großen Teil des einfallenden Sonnenlichts transparent (siehe auch Kapitel 2.1).

Die Pufferschicht dient der besseren Band- und Gitteranpassung zwischen Absorber und Fensterschicht und um Defekte an der Grenzschicht zwischen Absorber und Fensterschicht zu reduzieren [47]. In der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Rekordsolarzelle wird CdS mit einer Bandlückenenergie von 2,4 eV [48] als Puffer verwendet. Durch die kleinere Bandlückenenergie wird ein Teil der Strahlung absorbiert, die von der Fensterschicht durchgelassen wird. Um die Absorption in der Pufferschicht möglichst gering zu halten wird eine kleine Schichtdicke gewählt.

Im $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Absorber wird die Strahlung, die die Fenster und Pufferschicht passiert hat, absorbiert, in dem Elektron-Lochpaare generiert werden. Im Grenzbereich zwischen dem p -leitenden Absorber und der n -leitenden Puffer- und Fensterschicht bildet sich eine Raumladungszone aus. Die Elektronen-Lochpaare, die in der Raumladungszone generiert werden, oder in diese gelangen, werden getrennt. Die Elektronen gelangen dabei über den p - n -Übergang in die n -leitende Schicht, und tragen zum erzeugten Strom bei.

3.2 Aufbau einer $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzelle auf Nanostrukturen

Nanostrukturen ermöglichen in einer Solarzelle durch Lichtstreuung die Menge an absorbierten Licht zu erhöhen [14–17]. In dieser Arbeit wird untersucht ob sich $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ auf ZnO -Nanostäbchen aufbringen lässt. Abbildung 3.2 veranschaulicht schematisch zwei Möglichkeiten für eine Solarzelle mit $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ auf ZnO -Nanostäbchen:

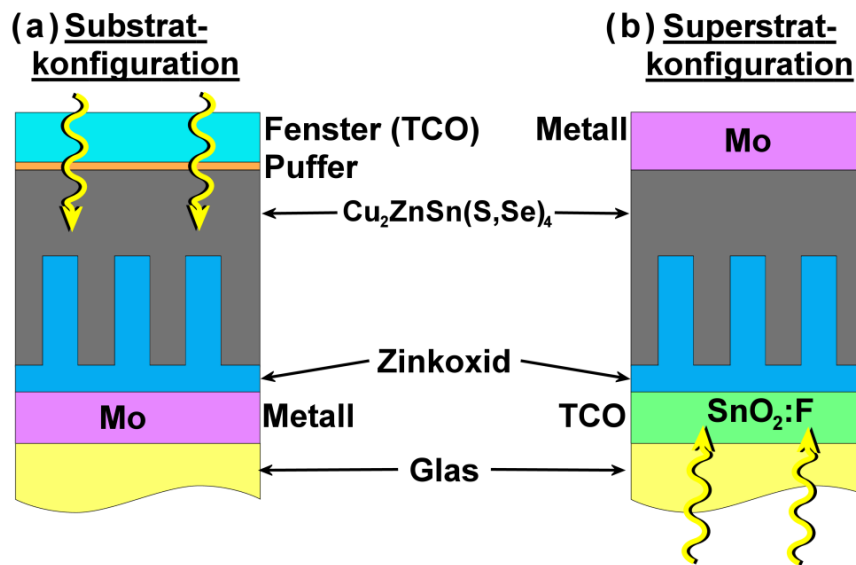


Abbildung 3.2: Schematische Querschnitte von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzellen auf ZnO-Nanostäbchen auf Molybdän bzw. $\text{SnO}_2:\text{F}$ beschichtetem Glas. (a) Substratkonfiguration bei einem ohmschen Kontakt zwischen Nanostäbchen und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$. (b) Superstratkonfiguration bei einem sperrenden Kontakt zwischen Nanostäbchen und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$.

- (a) Befindet sich zwischen den ZnO-Nanostäbchen und dem $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ ein ohmscher Kontakt, lassen sich die Nanostäbchen in einer Solarzelle als Rückkontakt nutzen. Die Nanostäbchen befinden sich z.B. auf molybdänbeschichtetem Glas, wie es für Solarzellen auf planaren Substraten verwendet wird (siehe Abschnitt 3.1). Der weitere Aufbau entspricht der planaren Solarzelle, bei der sich auf dem $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ ein Puffer und eine Fensterschicht befindet.
- (b) Befindet sich zwischen den ZnO-Nanostäbchen und dem $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ ein p - n -Übergang, werden die Nanostäbchen auf TCO beschichtetem Glas wie z.B. Fluor dotiertem Zinnoxid ($\text{SnO}_2:\text{F}$ bzw. FTO) aufgewachsen. Der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Absorber wird auf die Nanostäbchen aufgebracht und abschließend durch eine metallische Schicht (z.B. Molybdän) für einen ohmschen Kontakt bedeckt. Da die Solarzelle in umgekehrter Reihenfolge aufgebaut wird, wird dies als Superstrat bezeichnet.

Die vergrößerte Oberfläche durch die Nanostäbchen liefert eine vergrößerte Grenzfläche zwischen ZnO und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$. Damit erhöht sich die Rekombination von generierten Ladungsträgern an dieser Grenzschicht, so dass diese nicht zum

Strom beitragen. Zusätzlich zur Grenzflächenrekombination findet auch Rekombination im Volumenmaterial (hier vor allem im $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$) statt. Durch Reduzierung des Volumenmaterials lässt sich die Volumenrekombination und damit die Gesamtmenge an Rekombination verringern um die Grenzflächenrekombination zu kompensieren.

Die Diffusionslänge L beschreibt die mittlere Weglänge der generierten Minoritätsladungsträger im Absorber (Elektronen in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$) bis zur Rekombination. Diese wird über die mittlere Lebensdauer τ bis zur Rekombination und der Diffusionskonstanten D ($L = \sqrt{D \cdot \tau}$) definiert. Die mittlere Lebensdauer beträgt nach Todorov et al. [10] in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ $\tau = (6,7 \pm 1,4)$ ns. Zum Vergleich liegt für $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ die Lebensdauer mit 5 ns [49] in der gleichen Größenordnung. Wird für beide Materialien die gleiche Diffusionskonstante angenommen ($D = 2,5 \text{ s/cm}^2$) ergeben sich Diffusionslängen mit $L > 1 \mu\text{m}$. Eigene Untersuchungen an Chalkopyrit Absorbern mittels der elektronenstrahlinduzierten Strommessung [50, 51] zeigen allerdings Diffusionslängen von 300 nm, was einer Lebensdauer von $\tau = 0,36$ ns entspricht.

Um die Volumenrekombination zu minimieren muss die Absorberdicke somit im Bereich der Diffusionslänge liegen, wobei gleichzeitig die Menge an absorbierten Licht abnimmt. Die dadurch verringerte Leistung wird nach Könenkamp et al. [12] und Dittrich et al. [13] durch eine vergrößerte Oberfläche am p - n -Übergang kompensiert, da mehr Strom über den p - n -Übergang gesammelt wird.

Die Nanostäbchen wurden für diese Arbeit elektrochemisch gewachsen (siehe Kapitel 6). Für den Absorber wurden mit der Tauchbeschichtung Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf die Nanostäbchen aufgebracht. Die Nanostäbchen und die Nanokristalle wurden im Anschluss thermisch behandelt, um eine chemische Reaktion zwischen ihnen zu ermöglichen. Das Cu_3SnS_4 wandelt sich dabei in den $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Absorber um, der sich auf den ZnO-Nanostäbchen befindet (siehe Kapitel 7).

Als Alternative lassen sich den Cu_3SnS_4 -Nanokristallen ZnS-Nanokristalle beimengen, um zwischen ihnen eine chemische Reaktion bei einer thermischen Behandlung zu ermöglichen. Dazu ist es allerdings notwendig die ZnO-Nanostäbchen vor einer Beteiligung bei der chemischen Reaktion zu schützen. Für diese Arbeit wurde untersucht ob MoO_3 als dünne Schicht auf ZnO eine Reaktionsbarriere darstellt. In Polymersolarzellen wird MoO_3 als dünne Schicht ($< 20 \text{ nm}$) auf einem Metall (z.B. Silber oder Gold) eingesetzt [52, 53]. Es bietet den Vorteil einer besseren Stabilität der Solarzelle an Luft [52], und sorgt bei einer thermischen Behandlung der Solarzelle für eine bessere Stabilität der Solarzellenleistung [53]. Abbildung 3.3 zeigt die Substrat- und die Superstratkonfiguration von einer Solarzelle mit $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Absorber auf ZnO-Nanostäbchen mit einer dünnen Schicht MoO_3 zwischen den Schichten.

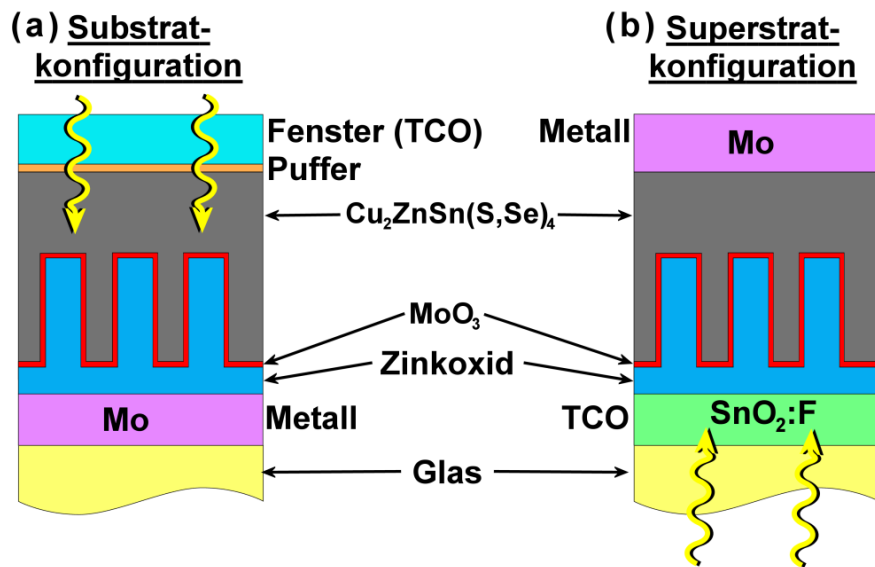


Abbildung 3.3: Schematische Querschnitte von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzellen auf MoO_3 beschichteten ZnO-Nanostäbchen, die auf Molybdän bzw. $\text{SnO}_2:\text{F}$ beschichtetem Glas gewachsen sind. (a) Substratkonfiguration bei einem ohmschen Kontakt zwischen MoO_3 /Nanostäbchen und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$. (b) Superstratkonfiguration bei einem sperrenden Kontakt zwischen MoO_3 /Nanostäbchen und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$.

Wird angenommen, dass zwischen ZnO und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ ein p - n -Übergang entsteht, lässt sich der Strom-Spannungs-Verlauf (I - V -Kurve) einer Solarzelle mit der eindimensionalen numerischen Simulationssoftware SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) [54–59] berechnen. Ein Parameter, der Einfluss auf die I - V -Kurve hat, ist die Austrittsarbeit ϕ (Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau und Leitungsbandkante) der unterschiedlichen Oberflächen eines ZnO-Kristalls (siehe auch Kapitel 2.1). In SCAPS wird die Elektronenaffinität χ (Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau und Fermi-niveau) zur Berechnung verwendet. Auf Grund der n -leitenden Eigenschaften des undotierten ZnO wird daher angenommen, dass sich das Fermi-niveau nahe der Leitungsbandkante befindet und damit $\phi \approx \chi$ ist.

Die berechneten I - V -Kurven (siehe im Anhang Abbildung A.1 und die Simulationsparameter in Tabelle A.1) zeigen, dass sich die Verläufe minimal mit χ (4 eV–4,6 eV) ändern. Damit haben die Oberflächen der ZnO-Nanostäbchen nahezu keinen Einfluss auf die elektrischen Solarzeleigenschaften.

Weiterhin wurde die I - V -Kurve mit einer dünnen Schicht (20 nm) MoO_3 zwischen ZnO und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ simuliert. Diese Simulation zeigt, dass das MoO_3 nur einen geringfügigen Einfluss auf die I - V -Kurve hat.

Kapitel 4

Präparationsverfahren

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die elektrochemische Abscheidung und die chemikalischen Vorgänge zum Wachsen von ZnO-Nanostäbchen auf leitfähigen Substraten beschrieben (Abschnitt 4.1). Anschließend wird die Synthese der verwendeten Cu_3SnS_4 -Nanokristalle grob umrissen, da sie im Rahmen der Arbeit von X. Lin [60–62] entwickelt worden ist (Abschnitt 4.2). Die Nanokristalle wurden mittels Tauchbeschichtung auf die ZnO-Nanostäbchen aufgebracht (Abschnitt 4.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurde weiterhin MoO_3 mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (Abschnitt 4.4) und Sprühpyrolyse (Abschnitt 4.5) auf ZnO abgeschieden, das als Barriere gegen eine chemische Reaktion von ZnO bei thermischer Behandlung untersucht wurde. Abschließend werden die thermischen Behandlungen (Abschnitt 4.6) mit H_2S -Gas-haltiger Atmosphäre (Abschnitt 4.6.1) sowie mit Selendampf-haltiger Atmosphäre (Abschnitt 4.6.2) beschrieben.

4.1 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid Nanostäbchen

Zinkoxid Nanostäbchen werden mit einer Vielzahl von Verfahren hergestellt, die es erlauben die kristalline und optische Qualität der Stäbchen zu optimieren. Die Synthese der Nanostäbchen erfolgt je nach Verfahren bei unterschiedlichen Substrattemperaturen bis zu $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Diese Verfahren (nach Substrattemperatur geordnet) sind:

- Abscheidung aus der Dampfphase (800 – 1000 °C)[63],
- Chemische Gasphasenepitaxie (CVD) (750 °C) [64],
- Thermische Verdampfung (500 – 550 °C) [65],
- Metallorganische Gasphasenepitaxie (MOCVD) (300 – 500 °C) [66],
- Wachstum aus wässrigen Lösungen (95 °C) [67],
- Elektrochemische Abscheidung (50 – 75 °C)[68, 69],

Für diese Arbeit wurde zum Herstellen der ZnO-Nanostäbchen die elektrochemische Abscheidung, auf Grund der geringen Substrattemperaturen und dem damit geringen Aufwand zum Erwärmen des Substrates, gewählt. Die Elektrochemie befasst sich mit chemischen Prozessen, die im Zusammenhang mit elektrischen Prozessen stehen. Alle Grundlagen zur Elektrochemie, den Methoden und Anwendungen wurden von A.J. Bard und L.R. Faulkner [70] detailliert beschrieben.

Das Rezept zur Herstellung von ZnO-Nanostäbchen wurde der Arbeit von Chen et al. [69] entnommen. In dieser Arbeit ist Zinknitrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) und Ammoniumnitrat als Salz in Wasser gelöst. Zur elektrochemischen Abscheidung haben Chen et al. [69] eine Dreielektrodenkonfiguration mit einer Platin-Gegenelektrode und einer Platin-Pseudoreferenzelektrode (Bezugselektrode) und einem Substrat mit Fluor dotiertem SnO ($\text{SnO}_2:\text{F}$ oder FTO), auf dem sich ein ZnO-Saatschicht befindet, als Arbeitselektrode verwendet. Die Abscheidung erfolgt bei einer Temperatur von 75 °C in einem potentiostatischen Prozess (konstanten Bezugsspannung U_B zwischen Arbeits- und Bezugselektrode).

Im Rahmen dieser Arbeit dient das computergesteuerte Potentiostat SP-150 von „BioLogic Science Instruments“ als Spannungsquelle. Analog zu dem Aufbau von Chen et al. [69] wurde ein Halter aus Teflon für die elektrochemische Abscheidung gebaut (siehe Abbildung 4.1 (a)). Mit diesem Halter ist es möglich die ZnO-Nanostäbchen homogen auf eine Fläche von bis zu 13 cm² aufzubringen. Das Substrat und die Elektroden an diesem Halter werden dafür in die präparierte Lösung gehalten, ohne dass der Halter in Kontakt mit der Lösung gerät. Abbildung 4.1 (b) zeigt schematisch die Elektroden. Für die Abscheidung wurde zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ein elektrisches Potential mit dem Potentiostat angelegt, so dass sich die positiv geladenen Zinkionen in der Lösung zur Arbeitselektrode bewegen. Das Potentiostat übernimmt bei der Abscheidung die Prozesskontrolle und misst als Voltmeter die Potentialdifferenz zwischen der Arbeits- und Bezugselektrode (Bezugsspannung) und als Amperemeter den elektrischen Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. Da der Strom neben der

4.1 Elektrochemische Abscheidung von Zinkoxid Nanostäbchen

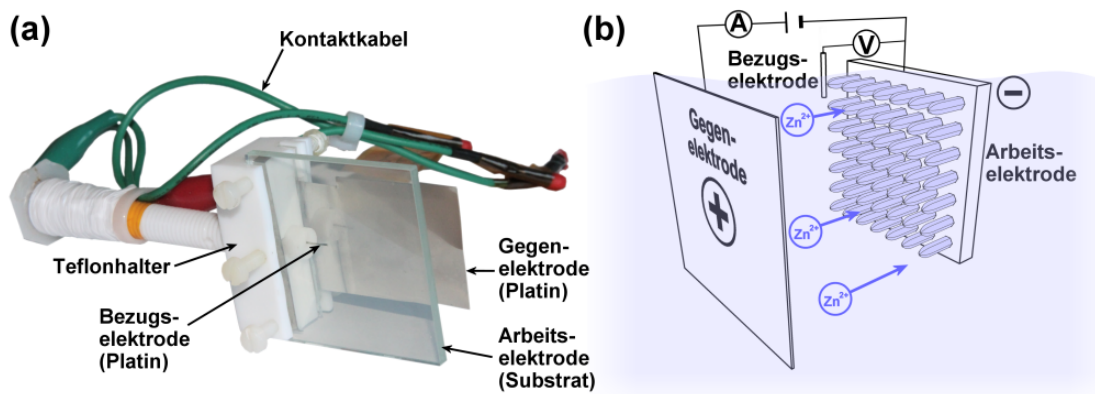


Abbildung 4.1: (a) Foto des gebauten Halters zur elektrochemischen Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen mit einer Platin Gegen- und Bezugs- elektrode und dem Substrat als Arbeitselektrode. (b) Schematische Darstellung der Dreielektrodenkonfiguration zur elektrochemischen Abscheidung mit einer angelegten Spannung zwischen Gegenelektrode und Arbeitselektrode. Die Prozesskontrolle erfolgt durch die Messung des Potentialunterschiedes zwischen Arbeits- und Bezugs- elektrode und des Stroms zwischen Arbeits- und Gegenelektrode.

Abhängigkeit von der angelegten Spannung auch von der Fläche der Arbeitselektrode abhängt, wird zur Vergleichbarkeit die Stromdichte (Strom pro Fläche der Arbeitselektrode) angegeben.

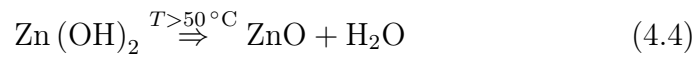
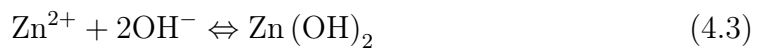
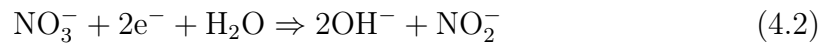
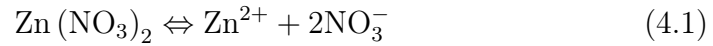
Da das Wachstum von ZnO-Nanostäbchen auf FTO bereits eingehend studiert worden ist (z.B. [69, 71–75]), wurde für diese Arbeit das Wachstum auf molybdänbeschichteten Glassubstraten (siehe auch Kapitel 3.2) untersucht. Diese wurden mit einer 30 nm dicken ZnO-Saatschicht von einer intrinsischen ZnO Quelle (99,9 % Reinheit) mit der Kathodenzerstäubungsanlage PVD75 von „Kurt J. Lesker“ beschichtet.

Um eine geeignete Spannung zur Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen auf den Molybdänsubstraten zu ermitteln, wurde die Bezugsspannung zwischen 1 V und 1,6 V variiert (Kapitel 6). Des Weiteren wurde untersucht ob durch einen galvanostatischen Prozess (Abscheidung mit konstantem Strom) die Dichte an Nanostäbchen auf der Substratoberfläche beeinflusst wird.

Der Prozess der Abscheidung von ZnO erfolgt in mehreren Stufen. Zunächst löst sich das Zinknitrat in Wasser zu Zinkionen (Zn^{2+}) und Nitrationen (NO_3^-) (Gleichung 4.1). Die Lösungsgrenze von Zinknitrat liegt bei 6,34 M (entspricht 1,202 kg/l) [76]. Die Konzentration der wässrigen Lösung zur Abscheidung von Zinkoxid Nanostäbchen beträgt 5 mM $Zn(NO_3)_2$.

Die angelegte Spannung bewirkt, dass die gelösten Zinkionen sich zur Arbeits-

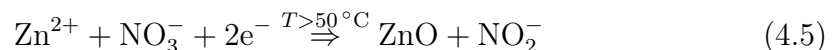
elektrode bewegen, auf der verschiedene chemische Reaktionen die Bildung von ZnO bewirken [68, 77–80]:



Die gelösten Nitrationen gehen eine Reaktion mit Wasser ein um Hydroxidionen zu bilden (Gleichung 4.2). Dies erfolgt unter Zugabe von Elektronen an der Arbeitselektrode, wenn die Spannung ausreichend hoch ist um die Austrittsarbeit ϕ der Arbeitselektrode zu überwinden. Für Zinkoxid ist ϕ abhängig von der Facette des Kristalls (siehe Kapitel 2.1), so dass aus der $\{0001\}$ -Facette mit der kleinsten Austrittsarbeit die Elektronen leichter austreten. Damit ist die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zu der $\{0001\}$ -Facette höher als an den anderen Facetten [25]. Das bewirkt, dass das Zinkoxid als Stäbchen auf einem Substrat aufwächst. Da die Nitrationen negativ geladen sind, werden sie nicht von der Arbeitselektrode angezogen, womit es sich um eine zufällige Reaktion handelt wenn die Ionen auf die Arbeitselektrode treffen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Nitrationen auf die Arbeitselektrode treffen, wird durch Rühren der Lösung erhöht, bzw. durch eine höhere Konzentration an Nitrationen vergrößert. Dies erfolgt durch Hinzugabe von 5 mM Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) [69].

Die entstandenen Hydroxidionen verbinden sich mit den gelösten Zinkionen zu Zinkhydroxid ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) (Gleichung 4.3). Das Zinkhydroxid wandelt sich unter Zugabe von Energie in Form von Temperatur ($T > 50^\circ\text{C}$ [68]) zu ZnO um (Gleichung 4.4).

Zusammenfassend kann die Reaktionskette mit den Gleichungen 4.1-4.4 zur Bildung von ZnO auf folgende Form vereinfacht werden:



Anhand der Bildungsenthalpien $\Delta_F H^\circ$, die die Energien beschreibt, die von Molekülen bei ihrer Bildung aus den einzelnen Elementen benötigt (endotherme Reaktion) bzw. freigesetzt (exotherme Reaktion) werden, lässt sich eine Energiebilanz

zwischen dem Reaktant, den Produkten und der zugeführten thermischen Energie der chemischen Reaktion nach Gleichung 4.4 aufstellen:

$$\begin{aligned}
 \Delta_F H_{\text{Zn(OH)}_2}^o + E_{\text{Temp}} &= \Delta_F H_{\text{ZnO}}^o + \Delta_F H_{\text{H}_2\text{O}}^o \\
 E_{\text{Temp}} &= \Delta_F H_{\text{ZnO}}^o + \Delta_F H_{\text{H}_2\text{O}}^o - \Delta_F H_{\text{Zn(OH)}_2}^o \\
 &= \left(-350,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) + \left(-285,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) - \left(-641,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) \\
 &= 5,6 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \tag{4.6}
 \end{aligned}$$

Zn(OH)₂ ($\Delta_F H^o = -641,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [81]), ZnO ($\Delta_F H^o = -350,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [82]) und H₂O ($\Delta_F H^o = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [83]) bilden sich somit unter Abgabe von Energie. Zn(OH)₂ muss man somit die gleiche Energie wieder zuführen, um es in seine Elemente aufzuspalten, damit sie sich als ZnO und H₂O wieder zusammensetzen. Die Energiebilanz zeigt damit an, dass $5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ zusätzlich hinzugegeben werden muss, damit ZnO und H₂O entstehen, was in Form von Wärme erfolgt.

In der Elektrochemie wird üblicherweise Silber/Silberchlorid (Ag/AgCl) als Bezugs­elektrode verwendet. Dieses hat ein anderes elektrochemisches Potential als Platin, wodurch sich die Arbeitspunkte für die Abscheidungen verändern. Die Ag/AgCl-Elektrode hat ein Potentialunterschied von 0,22 V [84] bei 25 °C gegenüber der Standard-Wasserstoffelektrode, das experimentell eine mit Wasserstoffgas umspülte Platinelektrode ist. Ferner kann angenommen werden, dass der Potentialunterschied von Ag/AgCl zu Platin in der gleichen Größenordnung ist. Bei einer Prozesstemperatur von 75 °C lässt sich aus den Daten von Greeley et al. [84] ein Potentialunterschied von 0,18 V extrapolieren.

Für diese Arbeit wurde mit der Lösung zur Herstellung von ZnO-Nanostäbchen ein Zyklovoltogramm, das die elektrochemische Strom-Spannungs-Kennlinie ist, mit Platin und mit Ag/AgCl als Bezugs­elektrode aufgenommen. Ein schematisches Zyklovoltogramm für die Zn(NO₃)₂/NH₄NO₃-Lösung ist in Abbildung 4.2 dargestellt, wobei die Spannung die Bezugsspannung ist und der Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt. Um diese Kennlinie aufzunehmen wird die Bezugsspannung wie eine Dreiecksspannung durchfahren, wobei Start-, End- (hier sind beide $U = 0\text{V}$) und Umkehrspannungen (U_1 & U_2) sowie die Spannungsänderung $\partial U/\partial t$ vorher festgelegt werden.

Auf Grund unterschiedlicher Losungsdrucke (das Bestreben von Metallen in einer Lösung Ionen zu bilden) sind die Bezugs­elektrode und Arbeits­elektrode unterschiedlich ionisiert, womit sich ein Potentialunterschied $\Delta\Phi$ aufbaut (Prinzip der galvanischen Zelle). Zum Anlegen einer Bezugsspannung von $U_B = 0\text{V}$ muss $\Delta\Phi$ entgegengewirken, wodurch ein positiver Strom fließt, so dass die gelösten Zinkio-

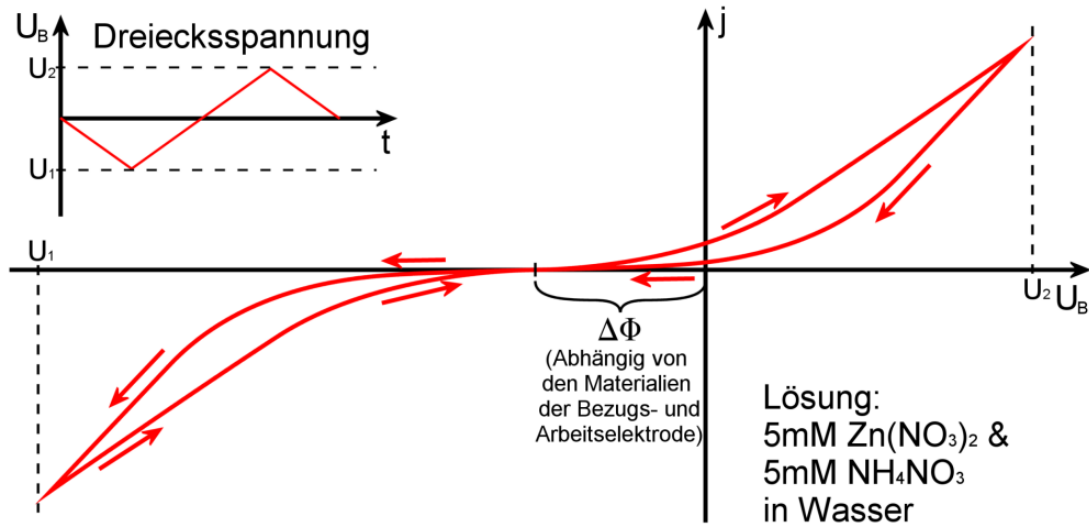


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung eines Zyklovoltogramms für 5 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ und 5 mM NH_4NO_3 gelöst in Wasser bei 75 °C, sowie der zeitliche Verlauf der Bezugsspannung mit den Umkehrpunkten U_1 und U_2 .

nen sich zur Gegenelektrode bewegen. Die Spannungsdifferenz zwischen $U_B = 0 \text{ V}$ und dem Schnittpunkt der Kurve mit der Spannungsbachse ($j = 0 \text{ mA/cm}^2$) entspricht $\Delta\Phi$ zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode. Da $\Delta\Phi$ abhängig von den verwendeten Materialien der Bezugs- und Arbeitselektrode ist, verschiebt sich die Strom-Spannungs-Kennlinie entlang der Spannungsbachse, womit sich die Arbeitspunkte für die Abscheidung von Zinkoxid ändern.

Nach dem Nulldurchgang bewegen sich die gelösten Zinkionen zur Gegenelektrode, wobei der Strom zunächst sehr gering bleibt. Erst wenn die negative Spannung erreicht ist um nach Reaktionsgleichung 4.2 Hydroxidionen zu bilden, steigt der Strom an. Nach Erreichen der Umkehrspannung U_1 zeigt sich eine Hysterese. Die entsteht auf Grund einer veränderten Leitfähigkeit des Substrates, da sich bereits ZnO auf der Oberfläche abgeschieden hat. Weiterhin trägt eine veränderte Konzentration an Ladungsträgern in der Lösung zur Hysterese bei. Zu positiven Spannungen ist der Stromverlauf mit umgekehrten Vorzeichen vergleichbar. Die Zinkionen wandern somit zur Gegenelektrode auf der sich ZnO abscheidet. Auch hier zeigt sich nach Erreichen der Umkehrspannung U_2 eine Hysterese, so dass der Kurvenverlauf zum Startpunkt zurückführt.

Anhand des Stroms I während eines Prozesses, lässt sich die Menge an geflossener Ladung Q extrahieren:

$$Q = \int_{t=0}^t I(t) dt \quad (4.7)$$

Nach der Reaktionsgleichung 4.5, ist die geflossene Ladung Q proportional zur abgeschiedenen Menge an ZnO, womit sich die Dicke d^* berechnet,

$$d^* = \frac{M \cdot Q}{\rho \cdot A \cdot F \cdot z} \quad (4.8)$$

wenn angenommen wird, dass das ZnO als Film abgeschieden ist. M ist die molare Masse von ZnO ($81,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ [85]) und ρ dessen Dichte ($5,61 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [85]). A ist die Fläche der Substrate und F die Faradaykonstante ($96485,3 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$). Die Wertigkeit z der Reaktion zur Bildung von ZnO gibt die Anzahl an verwendeten Elektronen während der chemischen Reaktion an und beträgt nach der Reaktionsgleichung 4.5 zwei Elektronen.

Das Wachstum von ZnO-Nanostäbchen beginnt durch die Bildung von Keimen auf der Substratoberfläche, die zu Stäbchen wachsen. Bereits berichtet [86–91] wurde, dass bei einer galvanostatischen Abscheidung, also einer Abscheidung mit konstantem Strom, die Menge an gebildeten Keime auf der Arbeitselektrode durch die Stromdichte kontrolliert werden kann. Somit lässt sich die Dichte an Nanostäbchen auf den Molybdänsubstraten steuern.

Der genaue Ablauf des Prozesses zur Keimbildung wird in Fachkreisen diskutiert. Einig ist man sich, dass sich beim Anlegen einer Spannung zunächst eine Doppelschicht bildet, die das Verhalten eines Kondensators zeigt. Der zeitliche Verlauf der Bezugsspannung ist in Abbildung 4.3 (a) dargestellt. Die Zinkionen in der Lösung werden von der negativ geladenen Arbeitselektrode angezogen und bilden auf dieser eine positiv geladene Schicht (Abbildung 4.3 (b)). Da die Arbeitselektrode mit der Zeit immer stärker besetzt wird, fällt der Strom ab, wobei das Potentiostat die angelegte Spannung nachregelt, um den Stromfluss konstant zu halten. Die Arbeitselektrode hat ein Maximum an Bedeckung erreicht wenn die maximale Überspannung $U_{\check{v}}$ zum Zeitpunkt $t_{\check{v}}$ erreicht ist. Im Zeitraum des Aufladens (bis zum Zeitpunkt $t_{\check{v}}$), bilden sich die Zinkoxidkeime nach den Reaktionsgleichungen 4.2-4.4 auf der Oberfläche (Abbildung 4.3 (c)). Das Entstehen von Zinkoxid ist dabei ein Prozess, der der Bildung der Doppelschicht entgegenwirkt, so dass die angelegte Spannung vom Potentiostat runter geregelt werden muss um den Strom konstant zu halten. Am Schluss stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Wachstum der ZnO-Keime und der Bildung der Doppelschicht ein (Abbildung 4.3 (d)), so dass das angelegte Potential konstant bleibt.

Eine Theorie von Gamburg et al. [91] zur Keimbildung besagt, dass abhängig von der Stromdichte, beim Anschalten der Spannung die Anzahl der Keime festgelegt ist und diese ab diesem Zeitpunkt anfangen zu wachsen. Wenn die Bildung der Doppelschicht abgeschlossen ist, geht die Spannung auf einen konstanten Wert über, so dass nur noch diese Keime wachsen.

Isaev et al. [88, 89] beschreiben einen anderen Ansatz, der davon ausgeht, dass

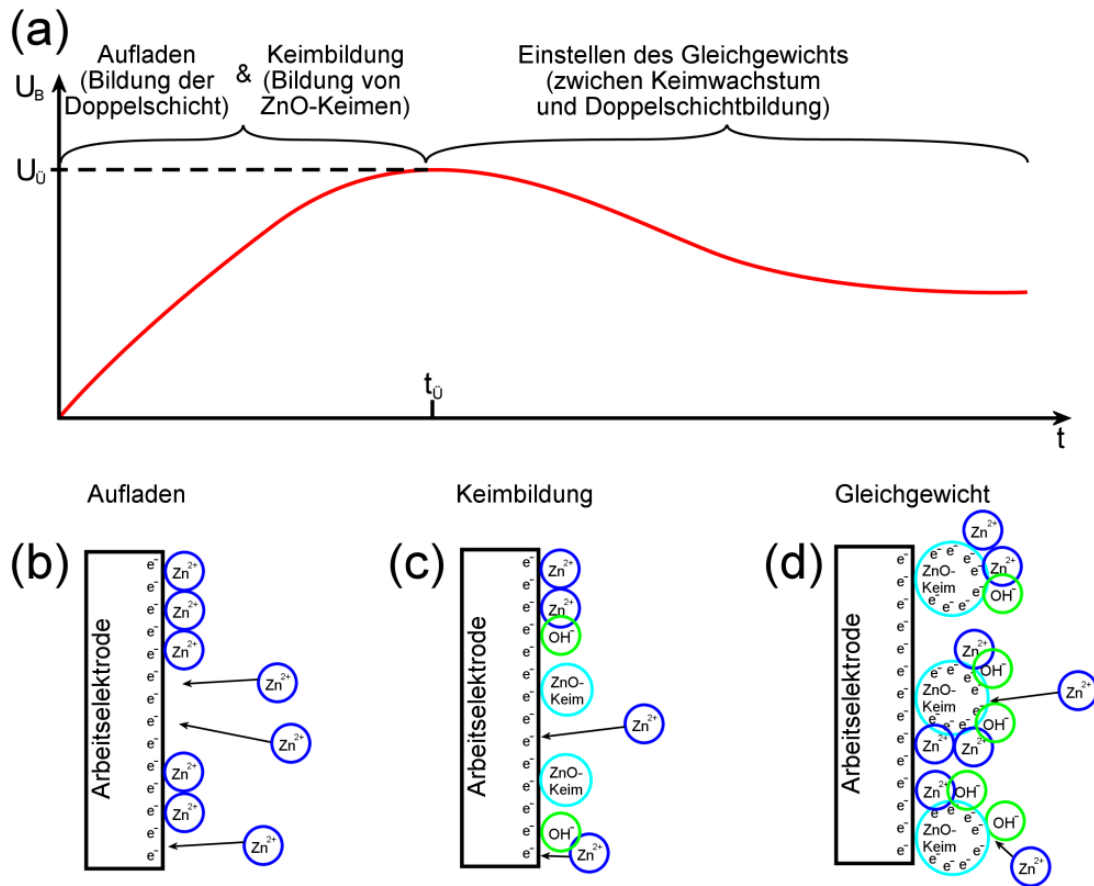


Abbildung 4.3: (a) Verlauf der Bezugsspannung bei einer galvanostatischen Abscheidung zur Keimbildung. Beim Start des Prozesses bildet sich eine Doppelschicht auf der Arbeitselektrode (b), auf der sich bis zum Zeitpunkt $t_{\ddot{U}}$ die ZnO-Keime bilden (c), die anschließend zu wachsen beginnen (d).

die Anzahl der Keime über die Zeit hinweg ansteigt. Damit wüchse der Prozess, der der Bildung der Doppelschicht entgegenwirkt, stetig an, bis eine kritische Anzahl von Keimen erreicht ist. Es bilden sich ab diesem Zeitpunkt keine weiteren Keime da der Strom zum Wachsen der Keime genutzt wird. Bei dieser Theorie ist $U_{\ddot{U}}$ bei höheren Stromdichten schneller erreicht und es werden dabei mehr Keime abgeschieden.

An welchen Orten auf der Substratoberfläche sich die Keime bilden, wird nicht genauer eingegangen. Es wird lediglich erwähnt, dass es für die Keimbildung begünstigte Orte sind.

4.2 Synthese von Cu_3SnS_4 Nanokristallen

In dieser Arbeit werden in Toluol dispergierte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle verwendet, die auf ZnO-Nanostäbchen abgeschieden werden (siehe Abschnitt 4.3) um bei einer thermischen Behandlung (siehe Abschnitt 4.6) zu $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ zu reagieren (Kapitel 8). Die Nanokristalle wurden im Rahmen der Doktorarbeit von X. Lin [60–62] hergestellt. In diesem Abschnitt wird die Herstellung ausschließlich in groben Zügen beschrieben. Alle Details über die Kristalle und deren Wachstumskinetik finden sich in [62].

Der Herstellungsprozess von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen basiert auf einer chemischen Reaktion im Lösungsmittel Oleylamin (OLA) zwischen den Reaktanten Kupfer Acetylacetonat (2 mM), SnCl_2 (1 mM) und Schwefel (3 mM). Die Lösung wird zunächst auf 130°C für 30 Minuten erwärmt und anschließend auf die Reaktionstemperatur von 250°C erhitzt, die für 60 Minuten gehalten wird. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur, werden die Nanokristalle mit einem Durchmesser von etwa 12 nm mittels Zugabe von Ethanol ausgefällt und zentrifugiert um sie in Toluol zu dispergieren. Die Cu_3SnS_4 -Nanokristalle sind in der neuen Lösung weiterhin mit OLA Molekülen aus dem Reaktionslösungsmittel als Ligand bedeckt, die verhindern dass die Kristalle agglomerieren.

Die Cu_3SnS_4 -Nanokristalle weisen die tetragonale Kuramit-Struktur (Raumgruppen $I\bar{4}2m$) auf. Abbildung 4.4 zeigt ein Röntgendiffraktogramm der Nanokristalle (entnommen aus [62]) sowie ein simuliertes Röntgendiffraktogramm, dass mit der Software PowderCell nach Gleichung 5.3, mittels der Formfaktoren für die Kuramit-Struktur, berechnet wurde.

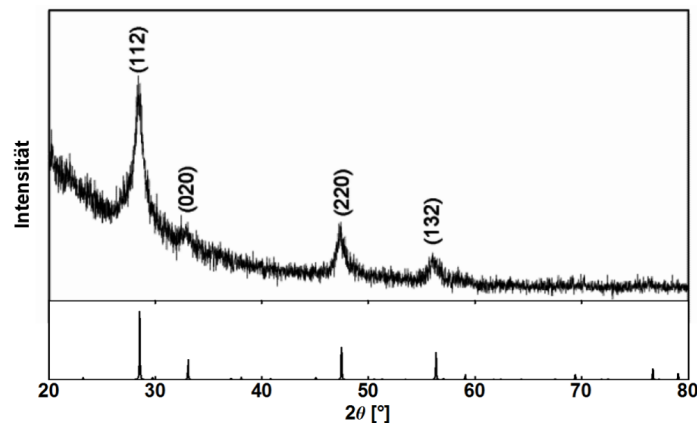


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramm von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen entnommen aus [62] sowie ein mit PowderCell simuliertes Diffraktogramm von der Kuramit-Struktur mit Cu_3SnS_4 .

4.3 Tauchbeschichtung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen

Die Beschichtung der ZnO-Nanostäbchen mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen erfolgt mit der Tauchbeschichtung, der Stäbchen aus der Cu_3SnS_4 /Toluol-Dispersion (Abschnitt 4.2) mit einem Tauchroboter. Dazu wurden die Substrate an den computergesteuerten Roboter befestigt und mehrere Tauchzyklen in die Lösung getaucht. Abbildung 4.5 (a) zeigt ein Foto des Roboters und Abbildung 4.5 (b) zeigt schematisch wie die ZnO-Nanostäbchen in die Lösung getaucht wurden.

Ein Tauchzyklus startet mit dem Eintauchen, wobei hier die langsamste Geschwindigkeit von $1 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ genutzt wurde, damit die Lösung mit den Nanokristallen in die Zwischenräume der ZnO-Nanostäbchen eindringt. In der Lösung wurden die Substrate für 30 s gehalten, damit sich die Lösung vom Eintauchen wieder beruhigt. Die Substrate wurden mit $1 \frac{\text{mm}}{\text{s}}$ aus der Lösung gezogen. Der Tauchzyklus wurde damit beendet, indem abgewartet wurde, bis das Lösungsmittel soweit verdunstet ist, bis die Substrate nicht mehr feucht aussahen (ca. 60 s).

Abbildung 4.6 (a) zeigt REM Aufnahmen von ZnO Nanostäbchen in der Draufsicht, im Querschnitt an einer Bruchkante und als schematische Darstellung. Abbildung 4.6(b) zeigt die Cu_3SnS_4 beschichteten Nanostäbchen nach einmaligem und Abbildung 4.6(c) nach zweimaligem Eintauchen. Die Nanokristalle dringen

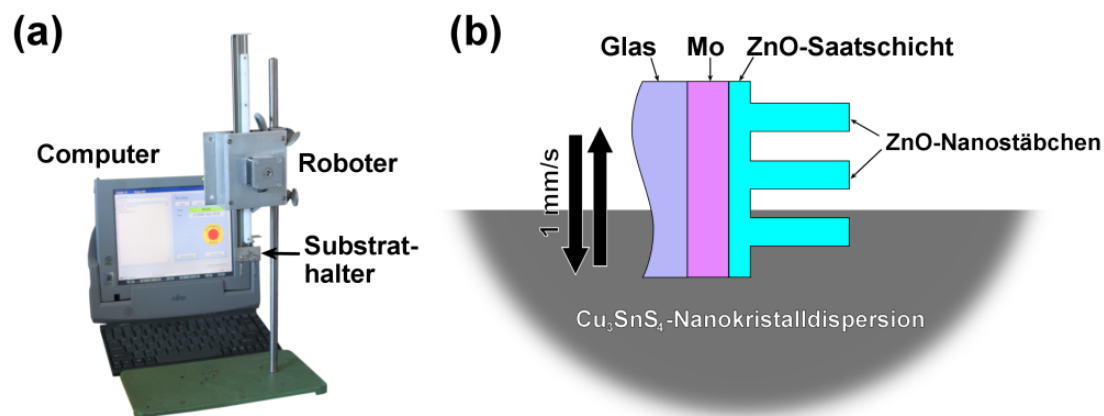


Abbildung 4.5: (a) Foto des verwendeten Tauchroboters und (b) eine schematische Darstellung des Eintauchens von Substraten mit ZnO-Nanostäbchen in die Cu_3SnS_4 -Nanokristalldispersion mit einer Tauch- und Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/s .

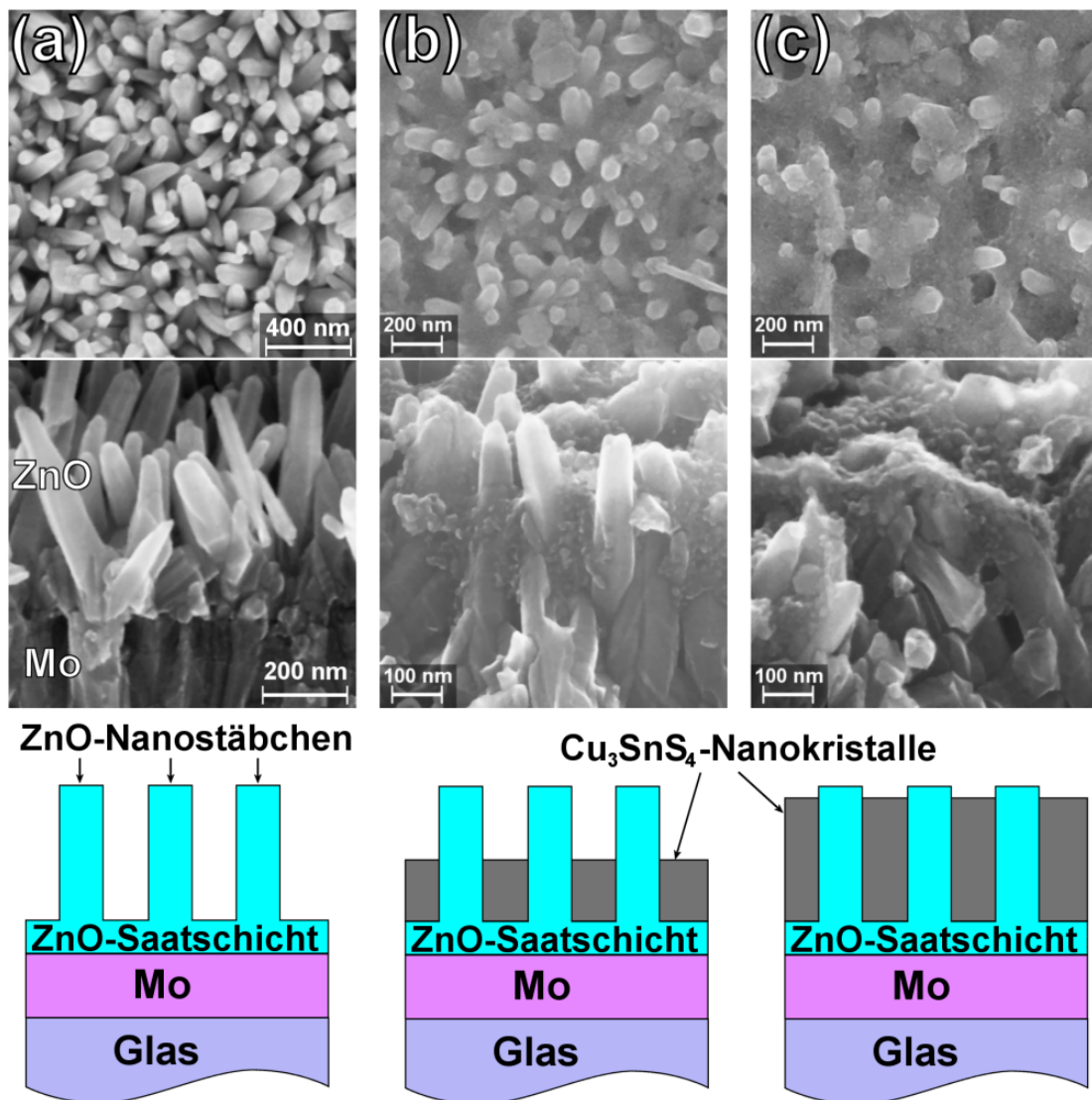


Abbildung 4.6: REM Aufnahmen in der Draufsicht, im Querschnitt an einer Bruchkante und als schematische Darstellung im Querschnitt von (a) ZnO-Nanostäbchen vor der Tauchbeschichtung, (b) ZnO-Nanostäbchen mit Cu_3SnS_4 Nanokristallen nach einmaligem und (c) nach zweimaligem Eintauchen in die Nanokristalldispersion.

beim Eintauchen in die Räume zwischen den Nanostäbchen ein und füllen diese auf. Da beim Herausziehen des Substrats ein Teil der Dispersion vom Substrat abläuft, sind die Zwischenräume nicht bis zu den Spitzen der Stäbchen gefüllt. Allerdings bewirkt ein zweiter Tauchzyklus, dass die Zwischenräume weiter aufgefüllt werden, so dass nach mehrmaligem Eintauchen diese komplett aufgefüllt werden.

4.4 Physikalische Gasphasenabscheidung von Molybdänoxid

Die physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapor deposition (PVD)) ist ein vakuumbasierter Abscheideprozess. Alle darunterfallenden Techniken und ausführliche Informationen über diese sind im „Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing“ von D.M. Mattox [92] zu finden.

Abbildung 4.7 zeigt eine schematische Darstellung der Beschichtung von ZnO-Nanostäbchen. In einer Vakuumkammer mit einem Druck von 10^{-7} mbar wird MoO_3 thermisch mit einer elektrischen Widerstandsheizung in die Dampfphase überführt. Berkowitz et al. [93] haben bei der Untersuchung von verdampftem MoO_3 mit einem Massenspektrometer festgestellt, dass der Dampf größtenteils aus $(\text{MoO}_3)_3$ Molekülen besteht, mit $(\text{MoO}_3)_4$ und $(\text{MoO}_3)_5$ Molekülen. Das Verhältnis zwischen den Molekülen beträgt $\frac{(\text{MoO}_3)_4}{(\text{MoO}_3)_3} = \frac{1}{3}$ und $\frac{(\text{MoO}_3)_5}{(\text{MoO}_3)_3} = \frac{1}{20}$ [93]. Der erzeugte Dampf bewegt sich von der Quelle bevorzugt gradlinig weg, womit sich ein Dampfkegel ergibt [92]. Innerhalb dieses Kegels ist die Abscheiderate (hier verwendet $0,5 \text{ \AA/s}$) am höchsten. Um nun eine gleichmäßige Abscheidung auf dem gesamten Substrat zu gewährleisten, rotiert dieses in der Kammer. Die Abscheiderate wird in der Vakuumkammer mit einer Quarzkristall-Mikrowaage gemessen. Diese Waage misst die Massenzunahme auf einem planaren Quarzkristall, [92] aus

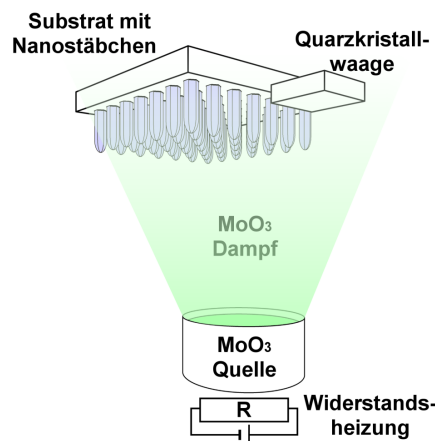


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung zur physikalischen Gasphasenabscheidung von MoO_3 zum Beschichten von ZnO-Nanostäbchen. Mit einer elektrischen Widerstandsheizung wird das MoO_3 in die Gasphase überführt. Die nominelle Schichtdicke d_{quarz} wird mit einer Quarzkristall-Mikrowaage gemessen.

der die Schichtdicke d_{quarz} berechnet wird. Für die Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen wurde in dieser Arbeit ebenfalls eine Schichtdicke mit der Quarzkristall-Mikrowaage gemessenen, die als d_{quarz} angegeben wird.

4.5 Sprühpyrolyse zur Abscheidung von Molybdänoxid

Die Sprühpyrolyse ist ein Beschichtungsverfahren, mit dem unter anderem dünne Schichten aus dem Metalloxid Zinkoxid abgeschieden werden [94–96]. Für Zinkoxid werden gelöste Zinksalze (z.B. Zink Acetylacetonat) mit Konzentrationen zwischen 10 und 100 mM verwendet [94–96]. Die Salzlösung wird vernebelt und auf ein beheiztes Substrat mit einer Temperatur, die größer ist als der Zersetzungspunkt vom Zinksalz, geleitet. Beim Zersetzungspunkt spaltet sich im Fall von Zink Acetylacetonat (Acac) das Zink vom Acac bei $T = 175^\circ\text{C}$ [97]. Das Zink geht eine Verbindung mit Sauerstoff ein, das zum Beispiel von beigefügtem Wasser während der Abscheidung stammt.

Analog zum Zink Acac, wurde für die Abscheidung von Molybdänoxid in dieser Arbeit Molybdenyl Acetylacetonat ($\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$) (von Sigma Aldrich) in Ethanol gelöst (20 mM). Das Molybdän befindet sich somit schon im oxidierten Zustand in der Verbindung mit dem Acac, so dass eine weitere Sauerstoffquelle wie bei Zink Acac nicht notwendig ist.

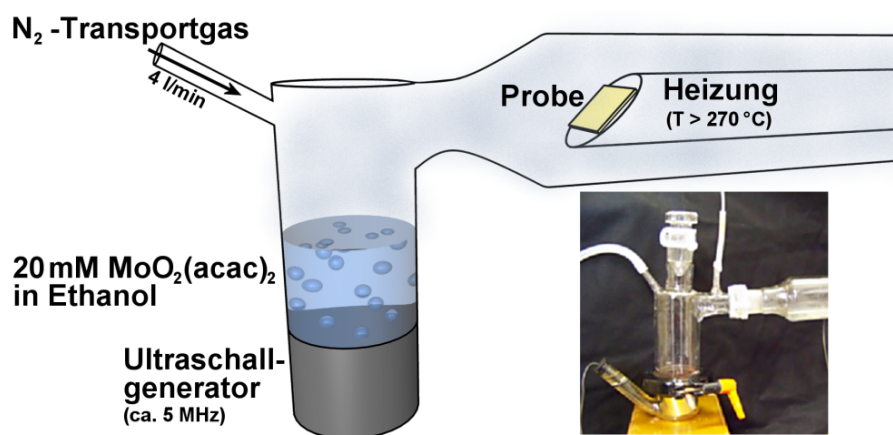


Abbildung 4.8: Schematischer Aufbau zur Sprühpyrolyse mit einem Ultraschallvernebler. Der Nebel wird mit Stickstoff als Transportgas auf eine beheizte Probe geleitet.

Abbildung 4.8 zeigt den Versuchsaufbau für die Sprühpyrolyse. Die Salzlösung befindet sich über einem Ultraschallgenerator. Dieser erzeugt mit einem piezoelektrischen Element eine Schwingung im Megahertzbereich, so dass sich feine Tröpfchen aus der Lösung herauslösen [98]. Diese Tröpfchen bilden einen Nebel, der mit Stickstoff als Transportgas mit 4 l/min zur beheizten Probe geleitet wird.

Für $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ ist kein Zersetzungspunkt bekannt, bei dem sich MoO_2 vom Acac trennt. Ist die Substrattemperatur unterhalb des Siedepunktes vom Metallsalz ($187,6^\circ\text{C}$ für $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ [99]), bleibt dieses auf der Oberfläche zurück. Bei höheren Substrattemperaturen verdampft das Metallsalz, wobei ab Erreichen des Zersetzungspunktes MoO_2 auf der Oberfläche zurückbleibt. Ist die Substrattemperatur allerdings zu hoch gewählt zersetzt sich das $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ bereits vor Erreichen des Substrats, da die Umgebungstemperatur vom Substrat zu hoch ist.

Die Abhängigkeit der Abscheiderate von der Substrattemperatur von in Ethanol gelöstem 20 mM $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ zeigt Abbildung 4.9. Diese Werte wurden aus REM-Aufnahmen von abgeschiedenen Schichten auf planaren Substraten bestimmt. Die in Abbildung 4.9 dargestellte REM-Aufnahme zeigt ein Molybdänsubstrat, das mit 100 nm ZnO bedeckt ist und bei einer Substrattemperatur von 325°C für 30 Minuten besprüht wurde.

Für Substrattemperaturen von 230°C und 250°C findet keine Abscheidung statt. Bei höheren Temperaturen nimmt die Rate zu und erreicht $(6,7 \pm 0,4)\text{nm}/\text{min}$ bei etwa 325°C . Die Temperatur bei der die Abscheidung beginnt lässt sich auf ca. 272°C abschätzen. Um diese Temperatur liegt damit der Zersetzungspunkt von $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$.

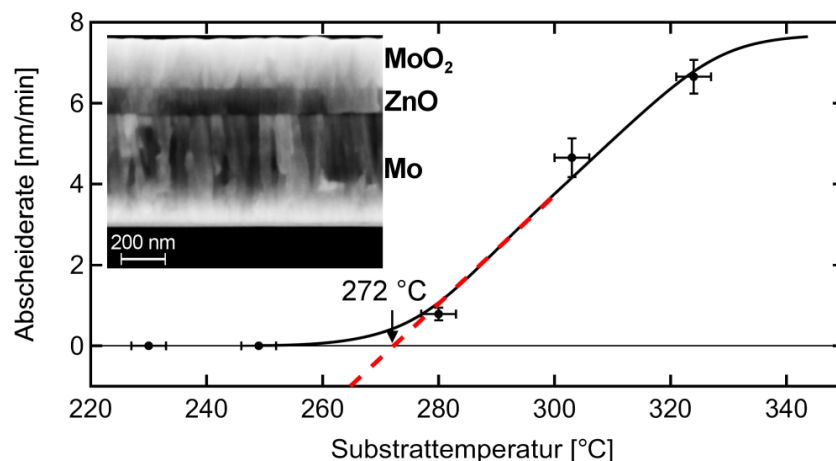


Abbildung 4.9: Abscheiderate von MoO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur mit 20 mM $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ gelöst in Ethanol und eine REM Aufnahme von MoO_2 auf ZnO beschichtetem Mo.

4.6 Thermische Behandlungen

Thermische Behandlungen werden an Cu_3SnS_4 beschichteten ZnO-Nanostäbchen, sowie an Molybdänoxid beschichtetem ZnO durchgeführt. Die thermische Behandlung an Cu_3SnS_4 beschichteten ZnO-Nanostäbchen wird durchgeführt, um die chemischen Reaktionen zwischen ihnen zu $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bzw. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ zu untersuchen. Zur Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ wird die thermische Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas (H_2S) durchgeführt und zur Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ mit Selendampf. Molybdänoxid beschichtetes ZnO wird thermisch mit H_2S behandelt um die Funktion von Molybdänoxid als Reaktionsbarriere zu untersuchen. In den folgenden zwei Abschnitten wird die Sulfurierungsanlage mit H_2S , die Selenierungsanlage mit Selendampf und die Temperaturprofile, mit denen die thermischen Behandlungen durchgeführt wurde, beschrieben.

4.6.1 Thermische Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas

In Abbildung 4.10 ist eine schematische Darstellung der Sulfurierungsanlage mit H_2S abgebildet. Es wird das aufklappbare Rohrofensystem SRO-A 40-250 von Gero verwendet, das Temperaturen bis maximal 1100°C erreicht. Das System besitzt eine 25 cm lange Heizzone, bei der sowohl vom unteren Heizblock als auch vom oberen Heizblock geheizt wird. Die Temperatur wird mit einem zum Ofensystem gehörigen Steuergerät kontrolliert, das die aktuelle Temperatur über einen Temperatursensor, der am oberen Heizblock platziert ist, erhält. In das Rohrofensystem wird ein Quarzrohr gelegt, in dem sich die zu behandelnde Probe befindet. An dem Quarzrohr sind ein $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ -Gasmisch und reines Ar-Gas angeschlossen und für die thermischen Behandlungen bei Atmosphärendruck wird 5 % H_2S in Argon durch das Quarzrohr geleitet. Nach Passieren der Heizzone wird das Gasmisch in ein Filtersystem abgeführt.

Zur Untersuchung der Reaktion zwischen Cu_3SnS_4 und ZnO-Nanostäbchen zu $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ werden drei Proben mit unterschiedlichen Temperaturprofilen thermisch behandelt. Die Temperaturprofile sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Die Temperatur wird von Raumtemperatur aus mit $10^\circ\text{C}/\text{min}$ erhöht bis das jeweilige Maximum von 350°C (blau), 450°C (grün) bzw. 550°C (rot) erreicht ist. Während des Aufheizens wird ausschließlich Ar-Gas durch das Quarzrohr geleitet. Ab Erreichen des Temperaturmaximums wird ein 5 % $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ -Gasmisch in das System geleitet. Das jeweilige Temperaturmaximum wird für 30 Minuten gehalten und anschließend wird die Heizung abgeschaltet und wieder ausschließlich Ar-Gas durch das Quarzrohr geleitet. Das Abkühlen des Ofensystems erfolgt ohne

Kapitel 4. Präparationsverfahren

Regulierung des Steuergerätes. Die dargestellten Kurven wurden nach Abschalten der Heizung gemessen.

Die thermische Behandlung von Molybdänoxid auf ZnO zur Untersuchung des Molybdänoxid als Reaktionsbarriere erfolgt mit dem Temperaturprofil mit einer Maximaltemperatur von 550 °C (rotes Temperaturprofil in Abbildung 4.11).

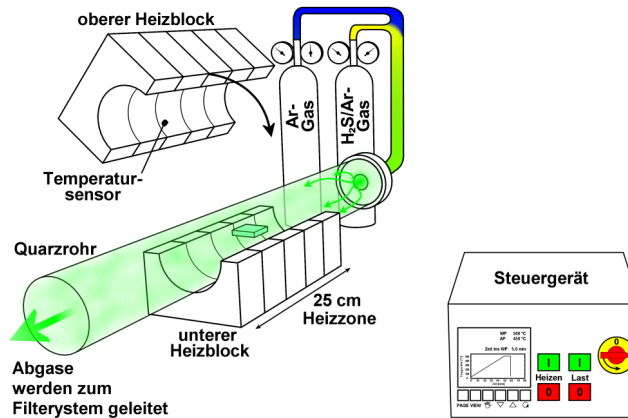


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des aufklappbaren Rohrofensystems für thermische Behandlungen in H₂S-Atmosphäre mit einem 5 % H₂S/Ar-Gemisch. Die Abgase werden anschließend in ein Filtersystem geleitet. Die Temperaturprofile der thermischen Behandlungen werden mit einem Steuergerät geregelt.

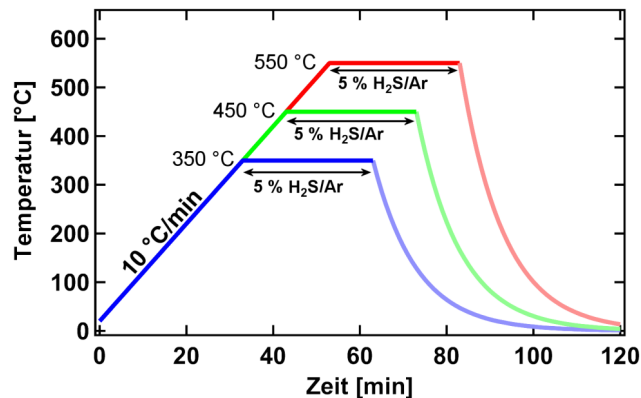


Abbildung 4.11: Temperaturprofile zur thermischen Behandlung von Cu₃SnS₄ beschichteten ZnO-Nanostäbchen und Molybdänoxid beschichtetem ZnO. Das jeweilige Temperaturmaximum wird mit 10 °C/min angefahren und für 30 Minuten gehalten. Anschließend schaltet die Heizung des Ofens ab und die Proben kühlen ohne weitere Temperaturregelung wieder ab. Während der 30 Minuten wird ein 5 % H₂S/Ar Gasmisch ins Ofensystem geleitet. Davor und danach ausschließlich Argon.

4.6.2 Thermische Behandlung mit Selendampf

In Abbildung 4.12 ist eine schematische Darstellung der Selenisierungsanlage mit Selendampf abgebildet. Wie bei der Sulfurisierung (siehe Abschnitt 4.6.1) wird das aufklappbare Rohrfensystem SRO-A 40-250 von Gero mit einer 25 cm langen Heizzone verwendet. Für die thermischen Behandlungen in Selendampf bei Atmosphärendruck ist am Quarzrohr nur Ar-Gas angeschlossen. In diesem Quarzrohr befindet sich ein weiteres einseitig geöffnetes Quarzrohr. Am geschlossenen Ende befindet sich in einem Quarzschiffchen Selenpulver, das im vorderen Bereich der Heizzone platziert wird. Beim Aufheizen schmilzt das Selen bei $221\text{ }^{\circ}\text{C}$ [100]. Der Siedepunkt liegt bei $685\text{ }^{\circ}\text{C}$ [101], jedoch dampft das Selen schon bei niedrigeren Temperaturen aus, so dass der Selendampf durch die Heizzone über die Probe hinweg zieht. Verlässt der Dampf die Heizzone kondensiert er an der kalten Innenfläche des innen liegenden Quarzrohres. Alle weiteren Abgase werden in ein Filtersystem geleitet.

Abbildung 4.13 (a) zeigt die Temperaturprofile zur thermischen Behandlung von drei Proben aus Cu_3SnS_4 beschichteten ZnO-Nanostäbchen. Die Temperatur wird von Raumtemperatur aus mit $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erhöht bis das jeweilige Maximum von

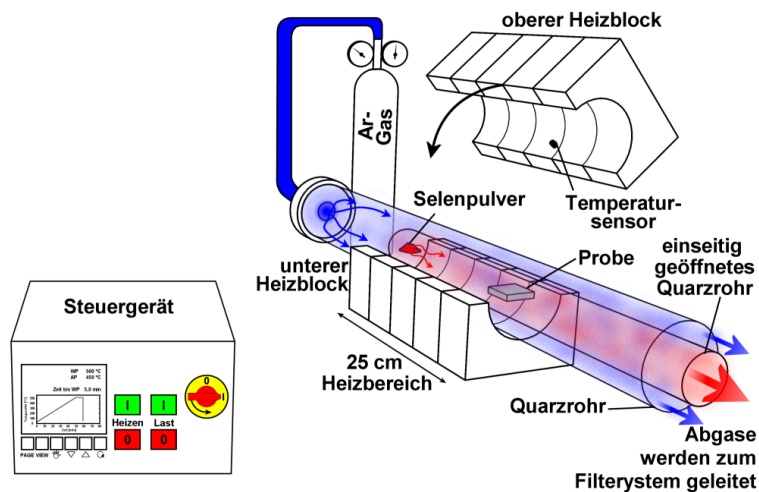


Abbildung 4.12: Darstellung des aufklappbaren Rohrfensystems für thermischen Behandlungen mit Selen. Selendampf wird durch Aufheizen von Selenpulver erzeugt, das am geschlossenen Ende eines halb offenen Quarzrohres am vorderen Ende der Heizzone platziert ist. Die zu behandelnde Probe liegt am hinteren Ende der Heizzone. Die Abgase werden anschließend in ein Filtersystem geleitet. Die Temperaturprofile werden mit Hilfe eines Steuergeräts gefahren.

350 °C (blau), 450 °C (grün) bzw. 550 °C (rot) erreicht ist. Die Temperaturmaxima werden für 30 Minuten gehalten. Anschließend schaltet die Heizung des Ofens ab und das System kühlt ohne Temperaturregelung wieder auf Raumtemperatur aus. Nach Abkühlen wurde das Quarzschiffchen mit elementarem Selen, das während des Prozesses geschmolzen und wieder erstarrt ist, überprüft um sicherzustellen dass die Quelle nicht versiegt ist.

Beim Übergang von festem bzw. flüssigem Selen in die Dampfphase bilden sich Se_n -Moleküle [102]. Die Zusammensetzung des Selendampfes bezüglich der Moleküle haben Berkowitz et al. [102] mit einem Massenspektrometer untersucht. In Abbildung 4.13 (b) ist die Zusammensetzung des Dampfes in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt (entnommen aus [102]). Bereits unterhalb des Schmelzpunktes von 221 °C dampft das Selen bereits aus, so dass der Dampf vor allem Se_6 und Se_5 enthält. Mit höherer Temperatur nimmt die Konzentration von Se_6 und Se_5 ab, wohingegen die Konzentration von Se_2 , Se_3 , Se_7 und Se_8 zunimmt. Bei 550 °C ist Se_2 die dominante Phase.

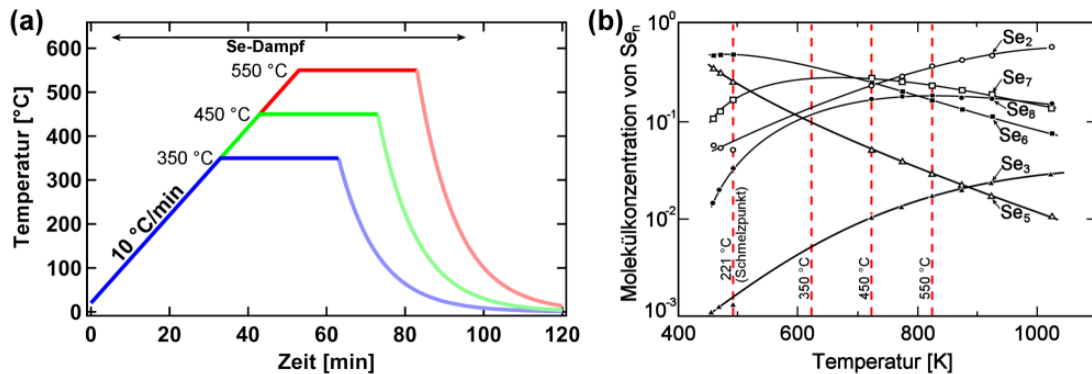


Abbildung 4.13: (a) Temperaturprofile der Prozesse zur thermischen Behandlung von Cu_3SnS_4 auf ZnO-Nanostäbchen mit selendampfhaltiger Atmosphäre. Das jeweilige Temperaturmaximum wird mit 10 °C/min angefahren und für 30 Minuten gehalten. Anschließend schaltet die Heizung des Ofens ab und die Proben kühlen ohne weitere Temperaturregelung wieder aus. (b) Zusammensetzung von Selendampf abhängig von der Temperatur, entnommen aus der Arbeit von Berkowitz et al. [102].

Kapitel 5

Analyseverfahren

Die verwendeten analytischen Methoden werden in diesem Kapitel eingeführt. Das Rasterelektronenmikroskop wird zur morphologischen Untersuchung der präparierten Strukturen verwendet und die energiedispersive Röntgenspektroskopie zur chemischen Analyse der thermisch behandelten Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen. Die Röntgenbeugung wird zur Untersuchung der Kristallstruktur von ZnO-Nanostäbchen, und zur Phasenbestimmung von thermisch behandelten Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen sowie thermisch in H_2S -Gas behandeltem Molybdänoxid auf ZnO verwendet. Da die Röntgenbeugung kein eindeutiges Ergebnis liefert, wird die Ramanspektroskopie zusätzlich zur Phasenbestimmung der thermisch behandelten Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen benutzt. Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird untersucht, ob das Molybdänoxid als MoO_2 oder MoO_3 auf ZnO abgeschieden wird. Des Weiteren werden damit die thermisch in H_2S -Gas behandelten Molybdänoxidschichten auf ZnO untersucht.

5.1 Rasterelektronenmikroskop

In einem Rasterelektronenmikroskop (REM) werden Elektronen auf eine zu untersuchende Probe beschleunigt, in der die Elektronen mit der Probe wechselwirken. Eine Übersicht über die Wechselwirkungsprozesse sind von Abou-Ras et al. [103] wiedergegeben. Die unterschiedlichen Wechselwirkungsprozesse ermöglichen die Morphologie, die chemische Zusammensetzung, Kristall- und Mikrostrukturen, elektronische und optoelektronische Eigenschaften von Proben zu

untersuchen. Abhängig von der Untersuchungsmethode ermöglicht das REM die Wechselwirkungen mit hoher Ortsauflösung von bis zu wenigen Nanometern zu untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO GEMINI 1530 von Zeiss mit einer thermischen Feldemissionskathode verwendet. Es wird der Einfluss der Wachstumsbedingung bei der elektrochemischen Abscheidung von ZnO, der Einfluss der thermischen Behandlung von Cu_3SnS_4 beschichteten ZnO-Nanostäbchen und die Abscheidung von Molybdänoxid auf ZnO-Nanostäbchen mittels REM Aufnahmen der hergestellten Strukturen untersucht. Des Weiteren wird die elementare Zusammensetzung von thermisch behandelten Cu_3SnS_4 beschichteten ZnO-Nanostäbchen mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie im REM untersucht, die in Abschnitt 5.2 näher beschrieben wird.

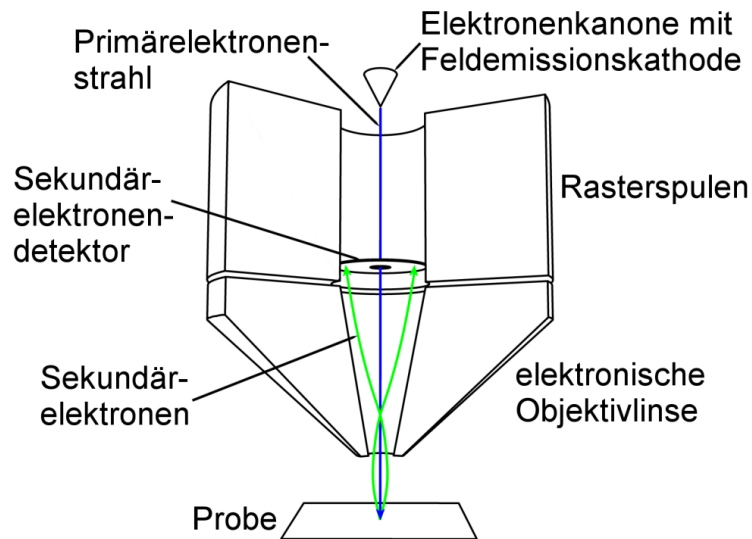


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops, bei dem die Elektronen in einer Feldemissionskathode erzeugt und in einer Elektronenkanone auf eine Probe beschleunigt werden. Auf Grund von Wechselwirkungsprozessen zwischen dem Primärelektronenstrahl und Probe treten aus der Probenoberfläche Sekundärelektronen aus, deren ortsabhängige Intensität vom Sekundärelektronendetektor gemessen wird.

Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau des benutzten REMs. Die Elektronen werden in einer Elektronenkanone, in der sich die Feldemissionskathode zur Erzeugung der Elektronen befindet, mit einer angelegten Hochspannung (zwischen 1 kV und 25 kV einstellbar) beschleunigt. Diese Primärelektronen bewegen sich nach der Beschleunigung durch die Elektronensäule, die aus Ablenkspulen zum Rastern (Rasterspulen) des Elektronenstrahls und aus einer elektrischen Ob-

ektivlinse zum Fokussieren des Elektronenstrahls auf die Probe besteht. Bei den Wechselwirkungsprozessen zwischen den Primärelektronen und den Atomhüllen der Probenatome, geben die Primärelektronen in einem inelastischen Stoßprozess einen Teil ihrer Energie an ein Elektron der Atomhülle ab. Ist der Energieübertrag ausreichend groß um das Atom zu ionisieren, werden durch das gelöste Elektron in einem kaskadenartigem Prozess weitere Elektronen freigesetzt. Sekundärelektronen ($E \leq 50$ eV), die die Probe verlassen, kommen aus einem oberflächennahen Bereich, da tiefer erzeugte Sekundärelektronen während des kaskadenartigen Prozesses absorbiert werden. Ein Teil der Sekundärelektronen gelangt wieder in die Elektronensäule, in der sich ein Sekundärelektronendetektor befindet. Die Rate an Sekundärelektronen ist von der elementaren Zusammensetzung der Probenoberfläche und deren Topographie abhängig. Für die Bildgebung wird der Elektronenstrahl über die Probe gerastert und zu jedem Punkt die Intensität der Sekundärelektronen am Detektor gemessen, die in einen Grauwert für die Bild Darstellung umgewandelt wird.

5.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie im Rasterelektronenmikroskop

Bei den Wechselwirkungsprozessen zwischen den Primärelektronen und den Probenatomen werden letztere ionisiert. Die freien Elektronenplätze werden von Elektronen aus höheren Elektronenschalen der Atomhülle eingenommen, die dabei ihre Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung abgeben. So abgegebene charakteristische Röntgenstrahlung ($E > 100$ eV) wird in Kapitel 8 genutzt um thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen auf ihre elementare Zusammensetzung zu untersuchen.

Der Prozess zur Generierung von Röntgenstrahlung im REM ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Primärelektronen lösen aus den inneren Schalen der Atomhülle Elektronen heraus. Elektronen aus den höheren Schalen nehmen die freie Stelle der inneren Schale ein und geben dabei Energie in Form von charakteristischer Röntgenstrahlung ab. Die Röntgenquanten und deren Energien werden von einem Detektorsystem erfasst und digital weiterverarbeitet. Die Energie der Strahlung ist abhängig von den Energieniveaus der Elektronenschalen. Geht ein Elektron z.B. von der L-Schale in die K-Schale über wird die emittierte Strahlung als $K\alpha$ -Strahlung bezeichnet, von der nächst höheren (M-Schale) auf die K-Schale $K\beta$ -Strahlung usw. (siehe Abbildung 5.2).

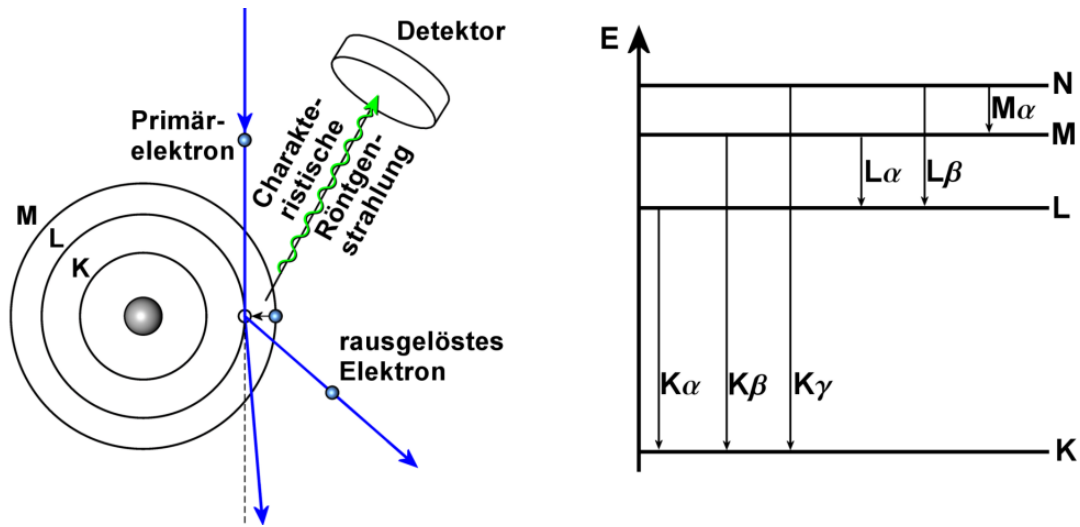


Abbildung 5.2: Darstellung des Prozesses zur Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung im Rasterelektronenmikroskop, sowie die schematisch dargestellten Übergänge und deren Bezeichnungen.

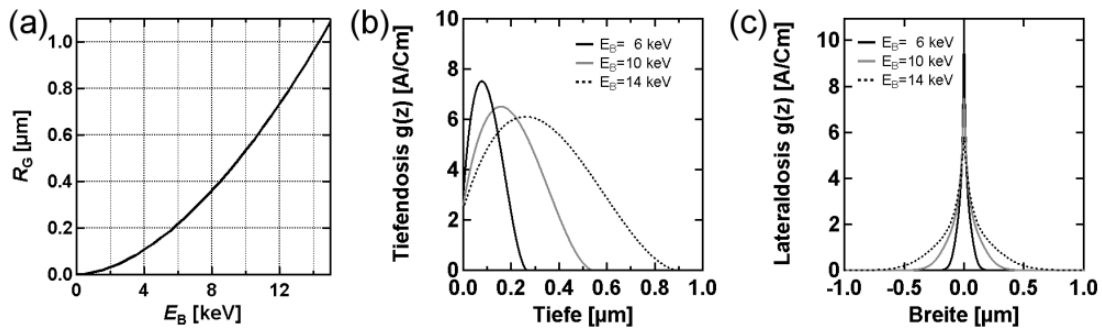


Abbildung 5.3: Grünscen Eindringtiefe R_G in Abhängigkeit von der Beschleunigungsenergie E_B sowie die Tiefendosis und die Lateraldosis, die das Volumen beschreiben, in dem die Röntgenstrahlung generiert wird.

Die maximale Tiefe, bis zu der die Primärelektronen durchschnittlich vordringen, wenn sie keine großen Winkeländerungen während der Streuprozesse erfahren, ist die Grünscen Eindringtiefe R_G [104]. Diese ist von der Beschleunigungsenergie E_B und der Dichte ρ des Materials abhängig und wird empirisch beschrieben durch [104]:

$$R_G = \frac{0,043 \mu\text{m g}}{\rho \text{ cm}^3} \left(\frac{E_B}{\text{keV}} \right)^{1,75} \quad (5.1)$$

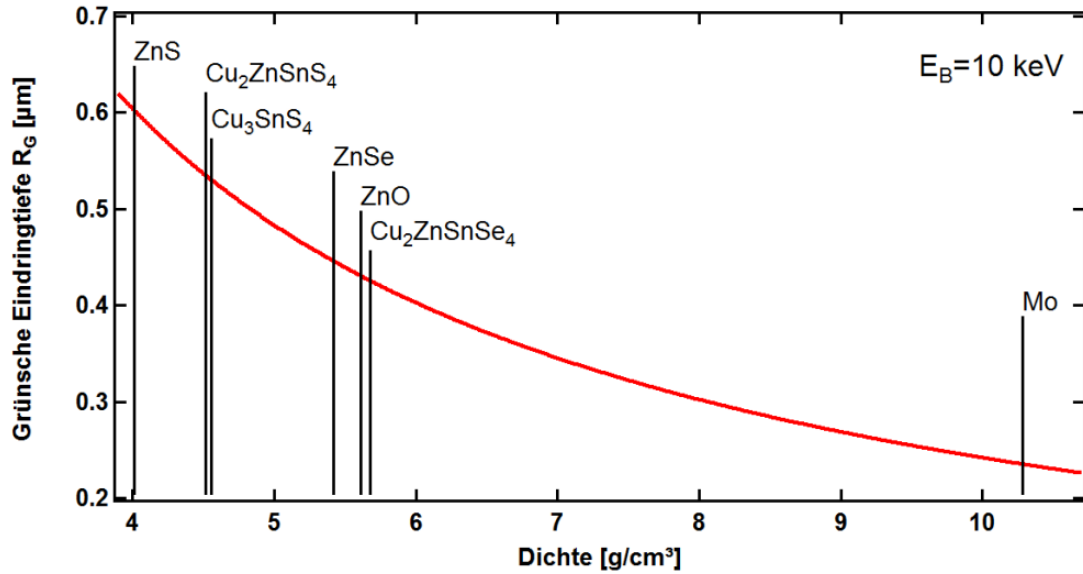


Abbildung 5.4: Grünsche Eindringtiefe R_G in Abhängigkeit von der Dichte ρ bei $E_B = 10\text{keV}$.

Abbildung 5.3 (a) zeigt die Abhängigkeit der Eindringtiefe R_G von E_B für Kersterit mit einer Dichte von $\rho = 4,524 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [40]. Des Weiteren sind die daraus resultierende Tiefen- (Abbildung 5.3 (b)) und Lateraldosis (Abbildung 5.3 (c)) für verschiedene Beschleunigungsenergien E_B abgebildet, die das Volumen beschreiben, in dem die Röntgenstrahlung generiert wird, (genauer zur Berechnung findet sich in Kavalakkatt et al [50, 51]). Die Tiefendosis zeigt, dass die Generierung der Röntgenstrahlung in der Tiefe zunächst zunimmt und nach Erreichen eines Maximums bis zu R_G abnimmt. Lateral wird die meiste Röntgenstrahlung am Einstrahlort des Elektronenstrahls generiert, wobei durch größere Winkeländerung der Primärelektronen im Probenmaterial die Strahlung auch aus einem Bereich von mehreren 100 nm um den Einstrahlort stammt.

Zur Untersuchung von thermisch behandelten Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen zur Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ wird eine Beschleunigungsenergie von $E_B = 10\text{keV}$ verwendet. Abbildung 5.4 zeigt, dass R_G für $E_B = 10\text{keV}$ mit zunehmender Dichte ρ abnimmt. Eingezeichnet sind die Eindringtiefen für die verwendeten Materialien ($\rho_{\text{Cu}_3\text{SnS}_4} = 4,56 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [40]; $\rho_{\text{ZnO}} = 5,61 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [85]; $\rho_{\text{Mo}} = 10,28 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [85]), sowie die Materialien, die bei der thermischen Behandlung zu erwarten sind ($\rho_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4} = 4,52 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [40]; $\rho_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4} = 5,68 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [105] $\rho_{\text{ZnS}} = 4,01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [85]; $\rho_{\text{ZnSe}} = 5,42 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ [85]).

In Kapitel 8 wird die energiedispersive Röntgenspektroskopie verwendet um Elementkonzentrationen in einem mehratomigen Schichtsystem zu bestimmen. Bei

einem mehratomigen Schichtsystem, ist die Intensität der einzelnen Elemente im Spektrum abhängig von ihrer Menge in den Schichten. Zudem gibt es eine Abhängigkeit vom Materialsystem, so dass bei gleicher Menge an Zinn die Intensität von Zinn in Cu_3SnS_4 anders ist als die von Zinn in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Um eine quantitative Aussage über die prozentuale Elementverteilung zu erhalten muss das gemessene Spektrum mit Referenzspektren des entsprechenden Systems verglichen werden. Für das untersuchte Schichtsystem in Kapitel 8 mit ZnO-Nanostäbchen und Cu_3SnS_4 -Nanokristallen, die zudem thermisch in unterschiedlichen Atmosphären behandelt werden, gibt es keine Referenzspektren. Allerdings kann die Software mit der die Röntgenspektren aufgenommen sind (Noran System Seven) aus den Spektren Elementkonzentrationen berechnen. Diese stimmen nicht mit den realen Elementkonzentrationen überein, dennoch geben diese Werte eine gute Näherung wieder. Die Probenreihen, die in Kapitel 8 untersucht werden, lassen sich auf diese Weise untereinander vergleichen, da relative Aussagen getroffen werden können.

5.3 Röntgenbeugung

Die Kristallstruktur der ZnO-Nanostäbchen, von Cu_3SnS_4 beschichteten ZnO-Nanostäbchen vor und nach thermischer Behandlung in H_2S -Gas bzw. Selen-Dampf wird mittels der Röntgenbeugung mit dem Diffraktometer D8 ADVANCE von der Firma Bruker untersucht. Als Röntgenquelle dient eine Cu-Röntgenröhre, an der ein Göbelspiegel die K_α -Röntgenlinie ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) selektiert und die Strahlung als parallelen Strahl auf die Probe richtet (siehe Abbildung 5.5). Die Intensität der reflektierten Röntgenstrahlung wird von einem Szintillator-Detektorsystem erfasst.

An den Atomen eines Festkörpers wird die Röntgenstrahlung gestreut und gebeugt. Beträgt der Gangunterschied δ (mit $\delta = 2d \sin \theta$) bei einem Einstrahlwinkel θ ein ganzzahlig vielfaches (n) der Wellenlänge λ für den Ebenenabstand d paralleler Gitterebenen ist die Bragg-Bedingung für eine konstruktive Interferenz der reflektierten Strahlung erfüllt:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (5.2)$$

Werden die Intensitäten der reflektierten Strahlung über den Winkel 2θ aufgetragen, erhält man das Röntgendiffraktogramm. Die Intensitäten der Beugungsreflexe sind abhängig von der Art der Atome und deren Verteilung in der Elementarzelle [106]. Berechnet werden kann die Intensität über

$$I_{hkl} = F_{hkl}^2 \cdot K \cdot H \cdot LP \cdot Ab \quad (5.3)$$

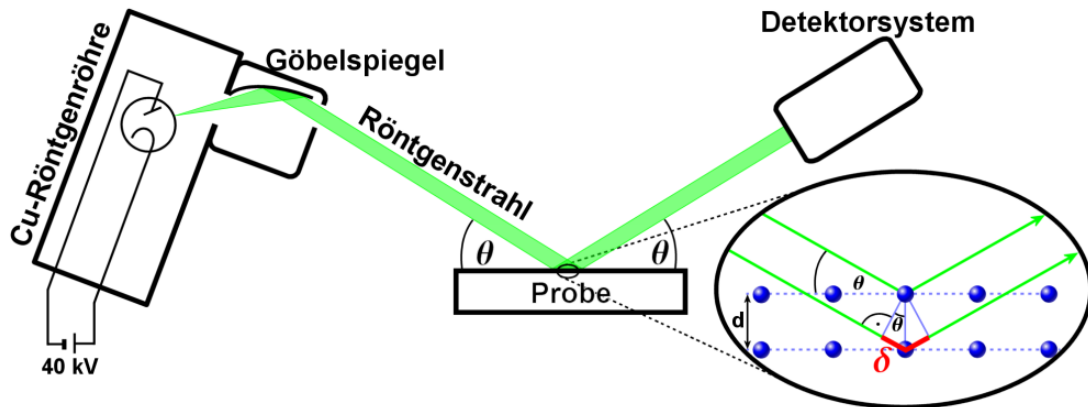


Abbildung 5.5: Schematische Aufbau zur Röntgendiffraktometrie und der Bragg-Reflexion.

dabei ist F_{hkl} der Strukturfaktor, K ist eine Angleichskonstante, H ist der Flächenhäufigkeitsfaktor, LP ist der Lorentzfaktor kombiniert mit dem Polarisationsfaktor und Ab ist der Absorptionsfaktor. Wird mit der Röntgenbeugung ein Einkristall untersucht, ist abhängig von der Orientierung des Kristalls nur ein Beugungsreflex messbar. Wird hingegen ein Pulver untersucht in dem viele Kristalle vorhanden und deren Orientierungen gleichmäßig verteilt sind, lassen sich alle Beugungsreflexe eines Materials messen. Die relativen Intensitäten der Beugungsreflexe für Pulverproben wurden im Rahmen dieser Arbeit mit der Software PowderCell nach Gleichung 5.3 berechnet. Da in der vorliegenden Arbeit keine Pulverproben, sondern dünne Schichten aus nano- und polykristallinen Materialien untersucht werden, deren Kristalle ebenfalls wie bei einer Pulverprobe unterschiedlich orientiert sind, lassen sich die gemessenen Intensitäten mit den Berechneten vergleichen. Sollten die präparierten Proben eine Vorzugsorientierung besitzen, ist die Intensität des Beugungsreflexes zu der Vorzugsorientierung relativ zu den anderen Reflexen stärker ausgeprägt.

5.3.1 Röntgenbeugung an $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Neben Kesterit können Fremdphasen entstehen, wenn die Elementverhältnisse nicht angepasst sind (siehe Kapitel 2.2). Die Röntgenbeugung ermöglicht es in dünnen Schichten unterschiedliche Phasen zu identifizieren, da die unterschiedlichen Phasen andere Gitterstrukturen und Gitterkonstanten haben. In Kapitel 2.2 ist die Kristallstruktur von Kesterit ausgehend von der Kristallstruktur von ZnS beschrieben. Durch diese Verwandtschaft zeigen Röntgendiffraktogramme

von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und ZnS , sowie $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und ZnSe Beugungsreflexe, die bei nahezu gleichen Beugungswinkeln zu finden sind. Abbildung 5.6 zeigt mit Powder-Cell simulierte Röntgendiffraktogramme von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und ZnSe . Die Hauptreflexe der Simulationen liegen bei $28,44^\circ$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), $28,48^\circ$ (ZnS), $27,16^\circ$ ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) und bei $27,22^\circ$ (ZnSe). Bei Röntgenbeugungsmessungen lassen sich diese nicht voneinander unterscheiden. In den Tabellen 5.1 und 5.2 sind die Beugungswinkel von Reflexen, die sich bei Messungen überschneiden, zusammengefasst. Dabei nimmt der Abstand zwischen den Beugungsreflexen mit höheren Winkeln zu, so dass sich die Möglichkeit ergibt, die Materialien voneinander zu unterscheiden. Die Beugungsreflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zeigen weiterhin für $2\theta < 27^\circ$ jeweils drei kleine Beugungsreflexe, die ZnS bzw. ZnSe nicht vorweisen.

In Abschnitt 4.2 (Abbildung 4.4) ist das simulierte Röntgendiffraktogramm der Cu_3SnS_4 -Nanokristalle dargestellt. Der Hauptreflex liegt bei $28,54^\circ$ und weicht damit auch nur um $0,1^\circ$ von Kesterit ab. Die Beugungswinkel der weiteren Beugungsreflexe sind ebenfalls in Tabelle 5.1 zusammengefasst, und weichen mit höheren Beugungswinkeln ebenfalls stärker vom Beugungswinkel von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bzw. ZnS ab.

Bei einem komplexen Kristallsystem wie bei Kesterit sind auch weitere Phasen neben ZnS und ZnSe möglich [62]. Um diese in den präparierten Probenserien zu identifizieren, werden die gemessenen Diffraktogramme zusätzlich mit der Datenbank des „International Centre for Diffraction Data“ (ICDD) verglichen. Die Datenbankeinträge mit denen Fremdphasen identifiziert wurden, sind in Quelle [107] zu finden.

Tabelle 5.1: Theoretische Positionen der Hauptreflexe von Cu_3SnS_4 , ZnS und $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ im Vergleich.

CTS		ZnS		CZTS	
(h k l)	2θ [°]	(h k l)	2θ [°]	(h k l)	2θ [°]
(1 1 2)	28,54	(1 1 1)	28,48	(1 1 2)	28,45
(0 0 4)/(2 0 0)	33,07	(2 0 0)	33,00	(0 0 4)/(2 0 0)	32,95
(2 0 4)/(2 2 0)	47,47	(2 2 0)	47,37	(2 0 4)/(2 2 0)	47,35
(1 1 6)/(3 1 2)	56,33	(3 1 1)	56,20	(1 1 6)/(3 1 2)	56,12
(2 2 4)	59,08	(2 2 2)	58,94	(2 2 4)	58,87
(0 0 8)/(4 0 0)	69,4	(4 0 0)	69,23	(0 0 8)/(4 0 0)	69,13
(3 1 6)/(3 3 2)	76,68	(3 3 1)	76,49	(3 1 6)/(3 3 2)	76,4
(2 0 8)/(4 2 0)	79,06	(4 2 0)	78,86	(2 0 8)/(4 2 0)	78,76

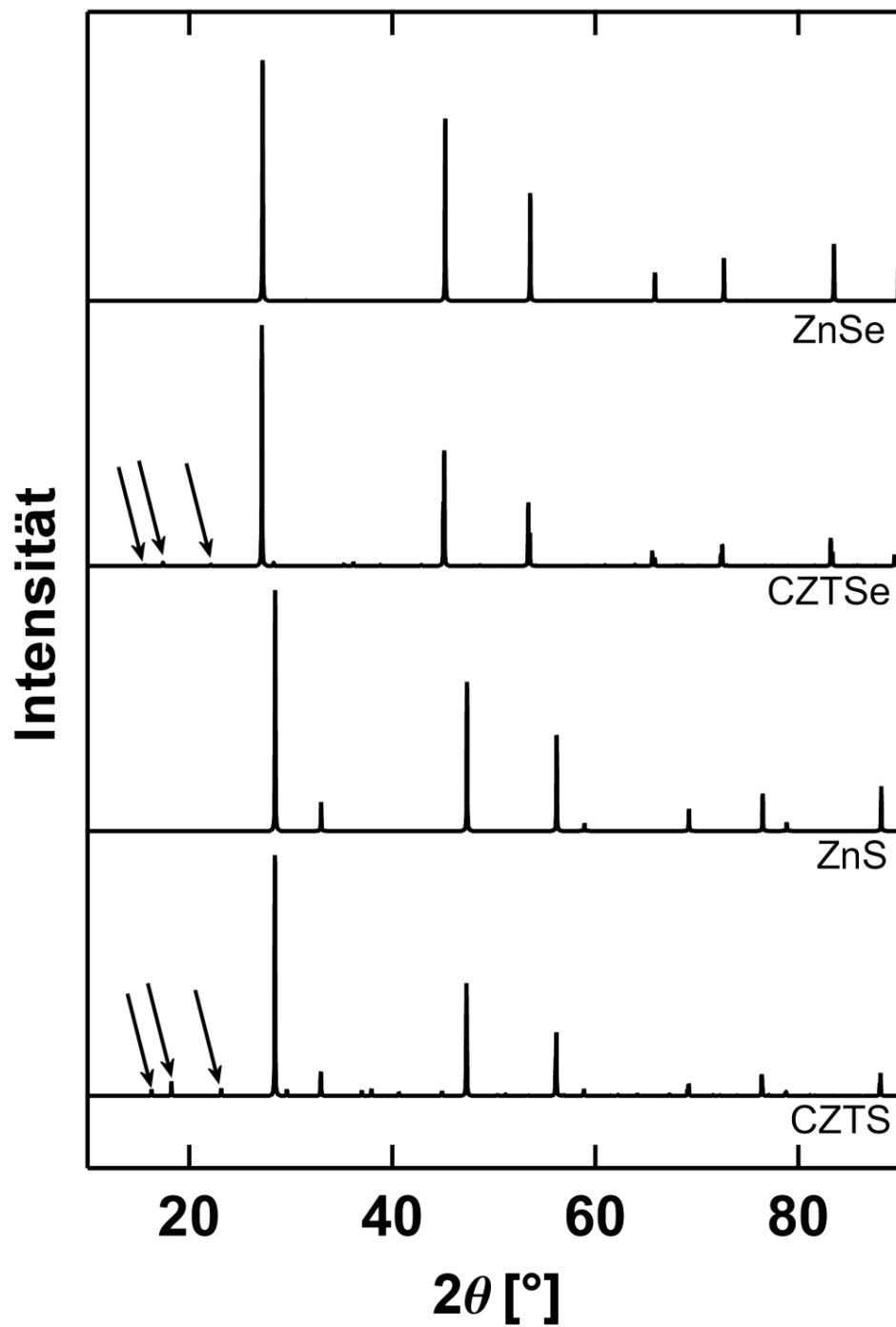


Abbildung 5.6: Mit PowderCell simulierte Röntgendiffraktogramme von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS , $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, ZnSe . Die Pfeile zeigen auf kleine Beugungsreflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ mit denen sich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ von ZnS bzw. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ von ZnSe unterscheiden lassen.

Tabelle 5.2: Theoretische Positionen der Hauptreflexe von ZnSe und Cu₂ZnSnSe₄ im Vergleich.

ZnSe		CZTSe	
(h k l)	2θ [°]	(h k l)	2θ [°]
(1 1 1)	27,22	(1 1 2)	27,16
(2 2 0)	45,20	(2 0 4) / (2 2 0)	45,08
(3 1 1)	53,57	(1 1 6) / (3 1 2)	53,46
(4 0 0)	65,85	(0 0 8) / (4 0 0)	65,72
(3 3 1)	72,64	(3 1 6) / (3 3 2)	72,43

5.4 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie an Festkörpern basiert auf einer Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und der Gitterschwingung des Festkörpers. Deshalb werden in diesem Abschnitt zunächst die physikalischen Grundlagen der Gitterschwingungen und der physikalische Prozess Ramanspektroskopie beschrieben. Alle Grundlagen zu den Gitterschwingungen und zum Ramanprozess wurden detailliert von Hamaguchi [108] sowie Yu & Cardona [109] beschrieben.

Ein Festkörper besteht aus Atomen, die eine mittlere Position in einem Verbund haben. In diesem Verbund sind die Atome elastisch miteinander verbunden, so dass sie von ihrer mittleren Position abweichen können. Das bedeutet, dass Atome in einem Kristall oder Festkörper bei einer endlichen Temperatur um ihre mittlere Position auf Grund ihrer thermischen Bewegung schwingen. Wenn die Atome unabhängig schwingen, erfährt jedes Atom willkürliche Kräfte von seinen Nachbaratomen, so dass die Schwingungen schnell gedämpft werden [108]. Wenn die Versetzung der Atome gegenüber seiner Nachbaratome klein ist, also die Atome annähernd in Phase zueinander schwingen, wird dies als Gitterschwingung bezeichnet [108].

Die grundlegenden Schwingungen sind in Abbildung 5.7 (a) anhand eines eindimensionalen Modelles eines Kristalls mit zwei Atomen in der Basis veranschaulicht. Die Atome sind abwechselnd in einer Kette angereiht mit einem relativen Abstand von $a/2$ (a ist die Gitterkonstante). Bei Schwingungen wird zwischen akustischen und optischen Schwingungen unterschieden. Diese werden weiterhin in transversale und longitudinale Schwingungen unterteilt. Bei der transversalen akustischen (TA) Schwingung schwingen die Atome senkrecht zur angereihten Achse. Die Abstände zwischen den Atomen ($a/2$) entlang der Achse ändern sich

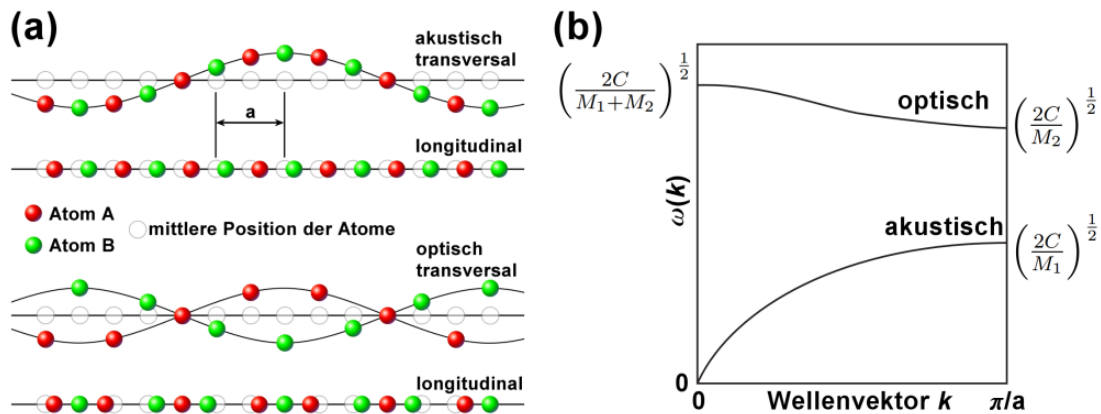


Abbildung 5.7: (a) Eindimensionales Modell eines Kristalls mit einer zweiatomigen Basis in Schwingung. Dargestellt sind akustische transversale und longitudinale, sowie optisch transversale und longitudinale Schwingungen. (b) Dispersionsrelation der Schwingungen des eindimensionalen Modells. Der optische Zweig ist dabei über dem akustischen.

nicht. Bei der longitudinalen akustischen (LA) Schwingung gehen die Atome entlang der Achse aus ihrer mittleren Position. Bei den optischen Schwingungen schwingen die Atome A und B zueinander in entgegengesetzte Richtungen, wobei Schwingungen senkrecht zur Achse transversal optische (TO) Schwingungen und entlang der Achse longitudinal optische (LO) Schwingungen sind.

Die Gitterschwingungen sind abhängig von der Masse der Atome und von der Symmetrie der Kristalle. Für das in Abbildung 5.7 (a) dargestellte eindimensionale Gitter lässt sich eine Dispersionsrelation bestimmen, die in Abbildung 5.7 (b) dargestellt ist (eine ausführliche Herleitung findet sich in [110, 111]). M_1 und M_2 sind die Massen der Atome, C ist die Kraftkonstante der Federkraft zwischen den Atomen, ω die Frequenz der Schwingung und k der Wellenvektor. Es sind nach der Dispersionsrelation zwei Zweige vorhanden, einer für die optischen Schwingungen und einer für die akustischen Schwingungen. Für einen Wellenvektor von $k = 0$ sind keine akustischen Schwingungen vorhanden, die Frequenz der optischen Schwingung ist hingegen maximal. An der anderen Grenze bei $k = \pi/a$, wo die akustischen Schwingungen maximal und die Optischen minimal sind, zeigt sich eine Frequenzlücke, bei denen keine Schwingungen stattfinden.

Die quantisierten Gitterschwingungen werden als Phononen bezeichnet. Die Zweige in Abbildung 5.7 (b) werden auch als Phononenzweige bezeichnet. Ein dreidimensionaler Kristall mit einer Basis von p Atomen hat $3p$ Phononenzweige, mit drei Akustischen und $(3p - 3)$ Optischen [110].

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit den Phononen ist der Ramanprozess (Grundlage der Ramanspektroskopie) und beruht auf inelastischer

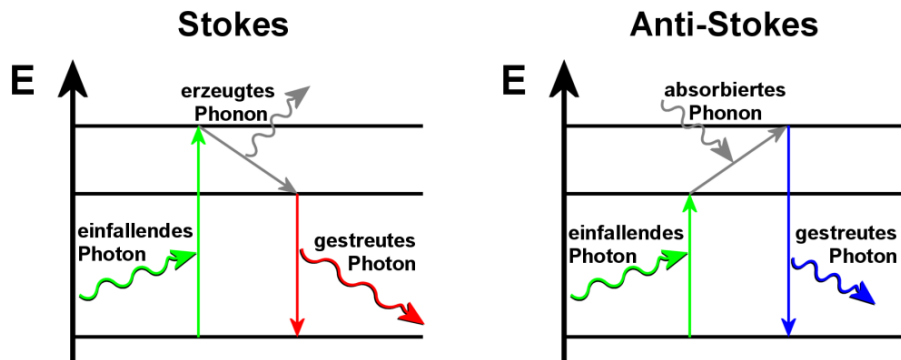


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Ramanstreuung. Ein einfallendes Photon wird absorbiert und regt ein Material an. Dieses erzeugt (Stokes) bzw. absorbiert (Anti-Stokes) ein Phononen, womit ein Photon mit einer kleineren bzw. größeren Energie emittiert wird.

Lichtstreuung. Diese inelastische Lichtstreuung beobachtete und publizierte Sir Chandrasekhara Venkata Raman im Jahr 1928 [112, 113]. Für seine Arbeit wurde er mit dem Nobelpreis 1930 ausgezeichnet und der Effekt nach ihm benannt. Diese Ramanstreuung wird beschrieben durch die Absorption eines Photons und einer darauf folgenden Emission eines Photons nach einer Wechselwirkung mit einem Phonon. Bei der Wechselwirkung werden entweder Phononen erzeugt (Stokes) oder absorbiert (Anti-Stokes). Abbildung 5.8 veranschaulicht den Ramanprozess. Durch ein einfallendes Photon werden Elektronen in einem Material energetisch angeregt und in einen höheren Energiezustand gebracht. Die Elektronen geben im stokeschen Fall einen Teil der Energie an die Gitterschwingung und erzeugen ein Phonon. Das beim Relaxieren emittierte Photon hat somit eine kleinere Energie. Im anti-stokeschen Fall wird vom angeregten Elektron die Energie eines Phonon abgenommen und in einen höheren Energiezustand gebracht. Das emittierte Photon hat somit eine höhere Energie. Findet keine Wechselwirkung mit einem Phonon statt, und das emittierte Photon hat die gleiche Energie wie das einfallende Photon, handelt es sich um einen elastischen Streuprozess (Rayleigh-Streuung). Wird der Ramanprozess mit einem Laser angeregt, wobei dabei nur Phononen am Γ -Punkt beteiligt sind [110], wird im stokeschen Fall Licht mit einer größeren Wellenlänge emittiert und im anti-stokeschen Fall Licht mit einer kleineren Wellenlänge. Aus der Differenz zur Wellenlänge des Lasers ergibt sich die Energie, bzw. Frequenz der erzeugten bzw. absorbierten Phononen. Diese werden in Wellenzahlen mit cm^{-1} angegeben und als Ramanverschiebung bezeichnet.

Experimentell werden die Proben in der vorliegenden Arbeit mit einem Ti:Sa-Lasersystem angeregt (siehe Abbildung 5.9). Der Laser, der hier eine Wellenlänge von 800 nm hat, wird über einen Strahlteiler und eine Objektivlinse auf die Probe

fokussiert. Die Laserleistung auf der Probe beträgt 3,5 mW um keine Aufheizung der Probe durch den Laser zu bewirken. Von der Probe gelangt das ramangestreuete Licht wieder in die Objektivlinse und wird über eine Fokussierlinse zur Analyse in das T64000 Dreifachmonochromatorsystem von Horiba mit Si-CCD Detektor gelenkt.

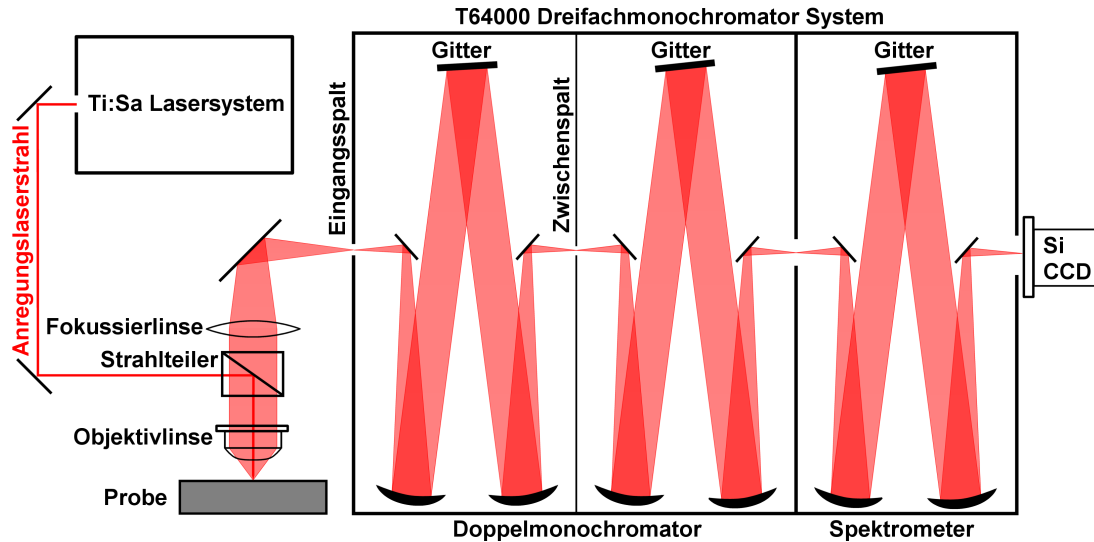


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des Systems zur Ramanspektroskopie mit einem Ti:Sa Laser zur Anregung des Ramanprozesses und eines Dreifachmonochromatorsystems mit Si-CCD Detektor zur Analyse des ramangestreuerten Lichts.

5.4.1 Ramanspektroskopie an $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$

Für Kesterit mit 8 Atomen in der Elementarzelle ergeben sich insgesamt 24 Phononenzweige [114]. In Abbildung 5.10 sind berechnete Dispersionskurven von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ dargestellt (entnommen aus der Publikation von Gürel et al. [114]). Die Dispersionskurven zeigen die Phononenzweige innerhalb der Brillouin Zone von Kesterit. Der Γ -Punkt ist der Punkt, bei dem die Frequenz akustischer Phononen auf Null abfällt. An diesem Punkt lassen sich für die optischen Phononen insgesamt 15 Moden berechnen [114]:

$$\Gamma_{opt} = 3A \oplus 6B \oplus 6E$$

Es sind somit drei A -Moden, sechs B -Moden und sechs E -Moden. Die Notationen A , B und E ergeben sich aus der Gruppentheorie, mit der sich die Dispersionskurven berechnen. Sie machen Aussagen über die Symmetrie der Schwin-

gungen, wobei die A Moden die höchste Symmetrie haben [109]. Beim Entfernen vom Γ -Punkt teilen sich einige der Moden in die transversalen und longitudinalen Zweige auf, so dass es insgesamt 24 Moden (inklusive der akustischen Moden) sind. Die berechneten Frequenzen der Moden am Γ -Punkt (Abbildung 5.10) sind im Anhang in Tabelle A.6 für $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und in Tabelle A.7 für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zusammengefasst. Der größte Unterschied zwischen den Moden von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sind die kleineren Frequenzen bei $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Am Γ -Punkt bewegen sich die Frequenzen zwischen ca. 80 und 370 cm^{-1} ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) bzw. zwischen ca. 60 und 230 cm^{-1} ($\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$). Für beide Materialien gibt es Moden, deren Frequenzen sich nur geringfügig unterscheiden. Bei experimentellen Messungen lässt sich z.B. die A Mode bei 335,2 cm^{-1} für $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nicht von der B(LO) Mode bei 336,1 cm^{-1} unterscheiden. Experimentell bestimmte Frequenzen sind ebenfalls in den Tabellen A.6 & A.7 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass experimentell bislang nicht alle Moden gemessen wurden, und dass sie häufig von den berechneten Werten abweichen. Es liegt zum Einen an der Überlagerung der einzelnen Moden, der Aktivität der Moden aber auch an der Intensität der Schwingungen. Wenn die Intensität der Schwingungen sehr gering ist, sind sie nicht messbar, da sie sich bei der Messung nicht vom Untergrund abheben.

Die gemessene Intensität ist proportional zur Anzahl der erzeugten bzw. absorbierten Phononen [109]. Vor allem im anti-stokeschen Fall ergibt sich damit aber auch eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei $T = 0 \text{ K}$ gibt es keine temperaturbedingte Gitterschwingung die absorbiert werden kann [110]. Die Intensität geht gegen Null. Auch im stokeschen Fall gibt es eine Temperaturabhängigkeit, die Sarswat et al. [115] für Dünnschichten aus Kesterit an der A-Mode untersuchten. Bei kleineren Temperaturen erhöht sich die Intensität der Ramanmode, die sich weiterhin zu höheren Frequenzen verschiebt. Bei Raumtemperatur ($T = 298 \text{ K}$) messen Sarswat et al. [115] eine Ramanverschiebung von 338 cm^{-1} . Bei $T = 98 \text{ K}$ beträgt diese ca. 340 cm^{-1} und bei $T = 375 \text{ K}$ ca. 334 cm^{-1} . Das Verschieben der Frequenz ist auf die thermische Ausdehnung zurückzuführen [109].

Die Intensität der gemessenen Ramanmoden ist weiterhin abhängig von der Größe der Kristalle, wobei gilt, dass je größer der Kristall ist, die Intensität zunimmt und die Halbwertsbreite abnimmt [109]. Es wird beobachtet, dass sich die Ramanverschiebung für kleine Kristallgrößen in den Nanometerbereich zu kleineren Frequenzen verschiebt [116] und eine Asymmetrie der Mode entsteht [117].

Verspannungen im Kristallgitter können die Schwingungen des Gitters beeinflussen und haben somit einen Einfluss auf die gemessenen Ramanmoden [109]. Die Verspannungen führen zu Verschiebungen der Ramanmode zu kleineren Frequenzen, sowie zu einer Signalverbreiterung [118, 119]. Die Spektren des Mischkristalls $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ aus $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zeigen bei Ramanmessungen die Spektren beider Kristalle [120]. Wird in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Selen eingebaut, nimmt die Intensität des Ramansignals für $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ab und für $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zu. Wei-

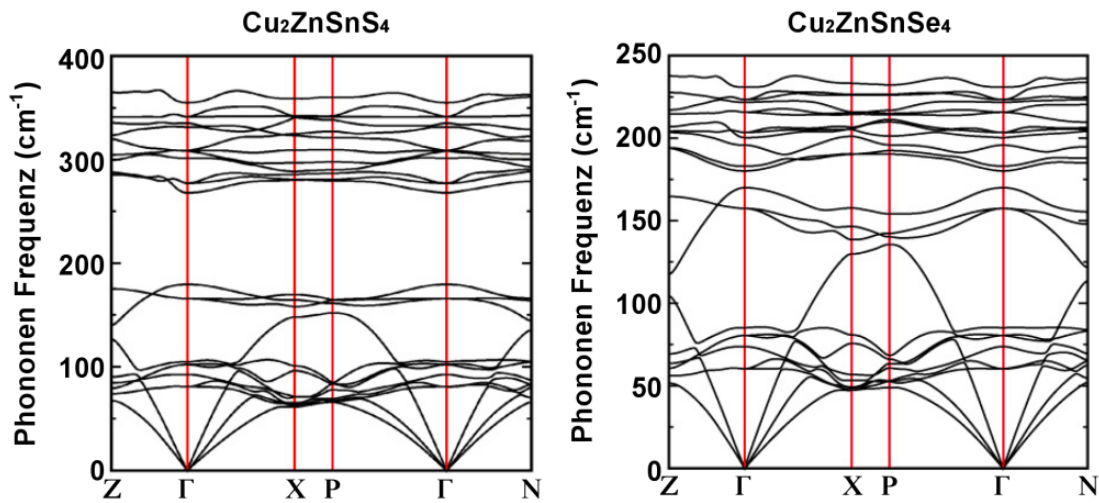


Abbildung 5.10: Berechnete Dispersionsrelation von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ mit jeweils 24 Phononenzweige, entnommen aus der Publikation von Gürel et al. [114].

terhin verschieben sich die Moden zu kleineren Frequenzen. Bei Mellikov et al. [120] verschiebt sich die A-Mode ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) von 339 zu ca. 325 cm^{-1} mit abnehmendem Schwefelgehalt. Die A-Mode des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ verschiebt sich mit zunehmendem Selengehalt von ca. 225 zu 196 cm^{-1} .

Cu_3SnS_4 ist das Ausgangsmaterial, mit dem in dieser Arbeit bei thermischer Behandlung $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bzw. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ entsteht. In der Literatur sind wenige Informationen zu den Ramanmoden erhältlich, so dass nur die Frequenzen der Moden bei 265 cm^{-1} , 295 cm^{-1} , 318 cm^{-1} und 348 cm^{-1} bekannt sind, allerdings nichts über die Symmetrie dieser Moden.

Um die Ramanspektroskopie zur Identifizierung von Fremdphasen zu nutzen, muss immer bedacht werden, dass die Intensität der Ramansignale abhängig von der Anregungswellenlänge ist. So zeigen ZnS und ZnSe zu höheren Wellenlängen eine höhere Intensität, wohingegen die Intensität von Kesterit abnimmt [121–125]. Mögliche Fremdphasen von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sowie das vom Ausgangsmaterial Cu_3SnS_4 und deren Ramanmoden sind im Anhang in Tabelle A.8 zusammengefasst.

5.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Charakterisierung der dünnen Schichten aus Molybdänoxid, die auf ZnO aufgebracht wurden, erfolgt in Kapitel 9 mit der Photoelektronenspektroskopie, bzw. auf Grund der verwendeten Röntgenstrahlung als Anregungsquelle mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Diese Untersuchungsmethode ermöglicht es Materialien bezüglich ihrer kompositionellen, chemischen und elektronischen Eigenschaften zu untersuchen [126, 127].

Die Grundlage dieser Untersuchungsmethode ist die Photoionisation von Atomen. Bei diesem Prozess lösen Photonen (hier Röntgenquanten) mit der Energie E_0 gebundene Elektronen aus einem Material. Die Energie der Photonen ist dabei größer als die Bindungsenergie E_{Bin} der Elektronen, so dass sich die freien Elektronen mit der kinetischen Energie E_{kin} fortbewegen (Photoemission):

$$E_{\text{kin}} = E_0 - E_{\text{Bin}} \quad (5.4)$$

Der frei gewordene Platz des freigesetzten Elektrons wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale besetzt und emittiert, wie in Kapitel 5.2 beschrieben, ein Röntgenquant. Ein weiterer Prozess der bei der Rekombination erfolgt ist der Auger-Prozess, bei dem der freie Platz von einem Elektron aus einer höheren Schale belegt wird und die freigesetzte Energie in einem intra-atomaren Prozess an ein anderes Elektron übertragen wird. Dieses Auger-Elektron wird aus dem Material gelöst und hat wie das Elektron der Photoemission eine kinetische Energie E_{kin} . Somit werden bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie auch Auger-Elektronen gemessen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht werden. Für weiterführende Informationen zur Augerelektronenspektroskopie wird auf die Literatur verwiesen [126, 128].

Die kinetische Energie aller freigesetzten Elektronen wird spektral aufgenommen. Diese Energie wird mit Gleichung 5.4 in die Bindungsenergie E_{Bin} umgerechnet. Die Energie der Röntgenquanten ist abhängig von der Röntgenquelle. Die hier benutzte Röntgenlinie ist die Mg $K\alpha$ Linie ($E_0 = 1254 \text{ eV}$) bzw. für höhere Energien Synchrotronstrahlung des Elektronenspeicherrings BESSY bis zu $E_0 = 6000 \text{ eV}$. Die Synchrotronstrahlung entsteht wenn Elektronen, die sich mit annähernd Lichtgeschwindigkeit bewegen, beschleunigt werden (z.B. Richtungsänderung). Weiterführende Informationen zur Synchrotronstrahlung finden sich in [129].

Die gemessenen Intensitäten der Emissionslinien werden durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst und sind:

- die Intensität der anregenden Strahlung I_0 ,
- der Photoionisations-Wirkungsquerschnitt σ (abhängig von E_0)
- die inelastische mittlere freie Weglänge s (abhängig von E_{kin})
- Effizienz des Detektors D (abhängig von E_{kin})
- Transmissionsfunktion des Analysators T_A (abhängig von E_{kin})
- sowie die Konzentration des Elementes C .

Die gemessene Intensität I_{mess} muss um diese Faktoren korrigiert werden um eine Vergleichbarkeit der Emissionslinien zu erzielen:

$$I = \frac{I_{\text{mess}}}{I_0 \cdot \sigma \cdot s \cdot D \cdot T_A \cdot C} \quad (5.5)$$

Die Intensität I_0 der Strahlung wird vor jeder Messung gemessen und bleibt während der Messung über konstant.

Der Photoionisations-Wirkungsquerschnitt σ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ob ein Elektron von seinem Atom gelöst wird. Dieser ist abhängig von der Anregungsenergie E_0 der Röntgenstrahlung. Die Wirkungsquerschnitte für Atome mit der Ordnungszahl zwischen 1 und 51 lassen sich tabelliert in [130] finden. Die Werte für die untersuchten Emissionslinien (C1s, O1s, Zn2p_{3/2}, Mo3d_{5/2}, Mo3d_{3/2} und S2s) sind im Anhang in Tabelle A.10 zusammengefasst.

Die inelastische mittlere freie Weglänge s bezeichnet die Distanz, die ein freigesetztes Elektron in einem Festkörper durchschnittlich zurücklegt, ohne Energie bei inelastischer Streuung zu verlieren [131]. Neben der Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen ist s ebenfalls vom Material abhängig. Mit einem Algorithmus zur Berechnung von s [132, 133] entstand ein semi-empirischer Ansatz. Mit diesem entstanden viele Publikationen zu den unterschiedlichsten Materialien, die in [134] zusammengefasst sind. Aus dem Algorithmus entstand eine Formel [135] mit einer durchschnittlicher Genauigkeit von 12 % die S. Tougaard genutzt hat, um eine Datenbank für s für die unterschiedlichsten Materialien zu erstellen [136].

Theoretisch lässt sich nun aus gemessenen Spektren die Elementkonzentration C in einem Material bestimmen, wenn alle weiteren Korrekturfaktoren (Detektoreffizienz und Transmissionsfunktion des Analysators) genauestens bekannt sind [126]. Weiterhin hat eine Rauigkeit der Probenoberfläche einen maßgeblichen Einfluss

auf die absolute Konzentration [137]. Diese Gründe bewirken eine äußerst schwierige Quantifizierung der Elementkonzentration durch die Photoelektronenspektroskopie [126, 138]. Da die gemessene Intensität einer Emissionslinie proportional zur Elementkonzentration ist ($I_{\text{mess}}^x \propto C^x$), lassen sich relative Konzentrationen zweier Elemente über die gemessenen Intensitäten der Emissionslinien bestimmen ($\frac{I_{\text{mess}}^1}{I_{\text{mess}}^2} \propto \frac{C^1}{C^2}$) und zwischen unterschiedlichen Proben vergleichen.

5.5.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie an Molybdänoxid

Die beschriebenen Prozesse in Abschnitt 5.5 sind sensitiv auf die chemische Umgebung des Atoms, so dass bei Änderung der chemischen Bindung eine Verschiebung der gemessenen Emissionslinie auftritt [126–128]. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Mo3d Orbitale in den Molybdänoxiden MoO₂ und MoO₃ betrachtet. Auf Grund der Spin-Bahn-Aufspaltung gibt es das Mo3d_{3/2} Orbital und das Mo3d_{5/2} Orbital. Die experimentell bestimmten Bindungsenergien sind in Tabelle A.11 im Anhang aufgelistet. Diese liegen für MoO₂ zwischen 232,3 eV bis 234,2 eV (Mo3d_{3/2}) und 229,1 eV bis 232 eV [139–145]. Bei MoO₃ finden sich Bindungsenergien zwischen 235,8 eV bis 236,7 eV (Mo3d_{3/2}) und 232,3 eV bis 233,1 eV [139–146].

Auf Grund der gleichen Bindungsenergie des Mo3d_{3/2} Orbitals von MoO₂ und des Mo3d_{5/2} Orbitals von MoO₃, ergibt sich eine Überlappung der Emissionslinien wenn das Molybdänoxid in beiden Oxidationszuständen vorliegt. Das Intensitätsverhältnis zwischen den gemessenen Mo3d_{3/2} und Mo3d_{5/2} Linien in einem Material steht in einem festen Verhältnis [126]. Für die Aufspaltung des p Orbitals in p_{1/2} und p_{3/2} beträgt das Verhältnis 1 : 2, für das d Orbital mit d_{3/2} und d_{5/2} 2 : 3 und für das f Orbital mit f_{5/2} und f_{7/2} ist das Verhältnis 3 : 4. Mit diesen festen Verhältnissen, können trotz Überlagerung die gemessenen Spektren mittels Voigt-Funktionen, die an die Spektren angepasst und ausgewertet werden.

In Tabelle A.11 sind neben den Molybdänoxiden die Bindungsenergien von Molybdän und ZnO zusammengefasst. Die Bindungsenergie der O1s Elektronen liegt für alle drei Metalloxide im gleichen Bereich. Diese lassen sich bei Messungen nicht unterscheiden. Ebenfalls in der Tabelle A.11 eingetragen ist die O1s-Bindungsenergie für Wasser, da die in Kapitel 9 untersuchten Proben an Luft transportiert wurden und dabei Wasser (Luftfeuchtigkeit) auf der Oberfläche adsorbiert.

Da dünne Schichten Molybdänoxid auf ZnO auf ihre Geschlossenheit untersucht werden, ist die Informationstiefe der gemessenen Emissionslinien notwendig. Die

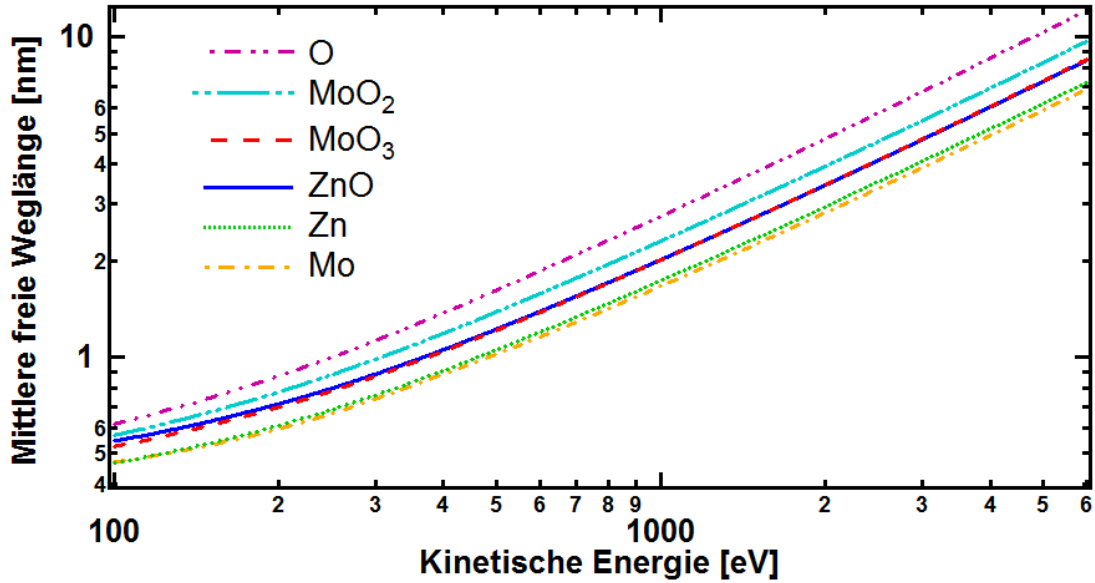


Abbildung 5.11: Mittlere freie Weglänge abhängig von der kinetischen Energie freier Elektronen aus Sauerstoff, MoO_2 , MoO_3 , Zink und Molybdän. Die Graphen sind aus der Datenbank von S. Tougaard [136] extrahiert.

Bestimmung der Informationstiefe erfolgt über die mittlere freie Weglänge. Abbildung 5.11 zeigt mittlere freie Weglängen extrahiert aus der Datenbank von S. Tougaard [136]. Es sind die Weglängen der Elektronen in Sauerstoff, Zink und Molybdän, sowie in den Verbindungen MoO_2 , MoO_3 und ZnO dargestellt. Die Metalloxidverbindungen liegen mit ihren Werten zwischen den Werten von Sauerstoff und den Metallen. Die mittlere freie Weglänge von MoO_3 und ZnO ist über einen großen Bereich der kinetischen Energie nahezu identisch. Nur bei kleinen Energien sind die Werte von ZnO leicht höher. Die Werte von MoO_2 hingegen sind größer als von MoO_3 und ZnO .

Aus der mittleren freien Weglänge lässt sich nun die Informationstiefe IT berechnen [137]:

$$IT = (E_{\text{kin}}) = -\ln(0,05) \cdot s(E_{\text{kin}}) \quad (5.6)$$

Es lässt sich die Gleichung 5.4 einsetzen, womit sich folgende Formel ergibt, wenn man nur eine Emissionslinie ($E_{\text{Bin}} = \text{konst.}$) für ein Material betrachtet:

$$IT = (E_0) = -\ln(0,05) \cdot s(E_0 - E_{\text{Bin}}) \quad (5.7)$$

Abbildung 5.12 zeigt die Informationstiefe für die Elektronen aus dem Mo3d Orbital ($E_{\text{B}} \approx 230 \text{ eV}$) und dem O1s Orbital ($E_{\text{Bin}} \approx 530 \text{ eV}$) aus MoO_2 (durchgezogene Linien) und MoO_3 (gestrichelte Linien). Bei einer Anregung mit der

Mg $K\alpha$ -Linie erhält man so Informationstiefen zwischen 4,6 nm und 7 nm. Mit höheren Anregungsenergien E_0 steigt die Informationstiefe auf 23 bis 28 nm bei $E_0 = 6000$ eV an.

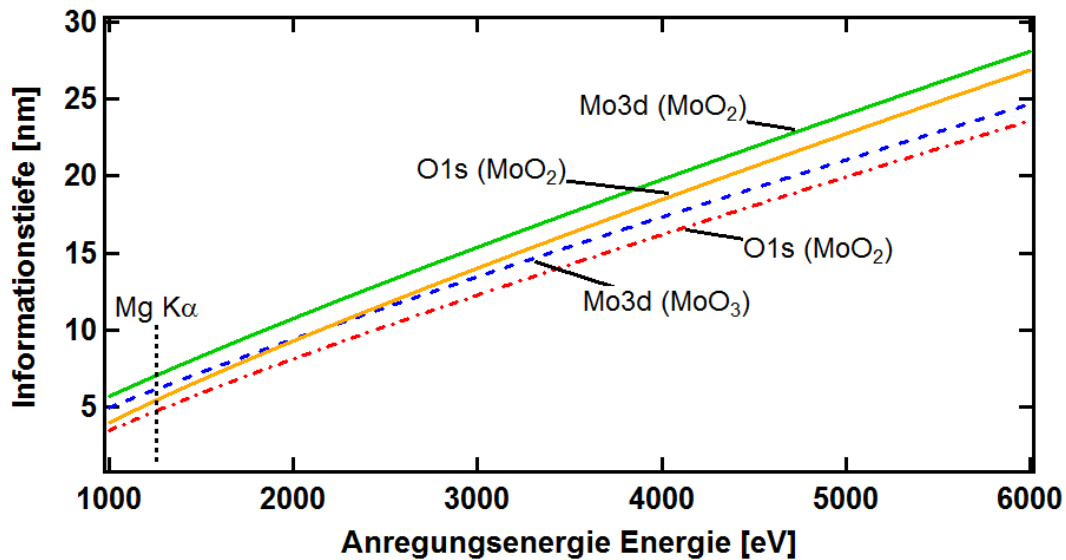


Abbildung 5.12: Informationstiefe abhängig von der Anregungsenergie für Mo3d ($E_B \approx 230$ eV) O1s ($E_B \approx 530$ eV) Elektronen, die aus MoO₂ bzw. MoO₃ gelöst werden. Die Informationstiefe berechnet sich mit Gleichung 5.7. Die schwarze gestrichelte Linie markiert die Anregungsenergie der Mg $K\alpha$ Linie. Alle weiteren Anregungsenergien werden mittels Synchrotronstrahlung erreicht.

Kapitel 6

Elektrochemisch gewachsene Zinkoxid Nanostäbchen

Die Wachstum von ZnO-Nanostäbchen auf SnO₂:F beschichtetem Glas für eine Superstratsolarzelle (siehe Kapitel 3.2) ist in der Literatur bereits eingehend untersucht (z.B. [69, 71–75]). Deshalb wurde für die folgenden Abschnitte ZnO auf Molybdänsubstraten mittels elektrochemischer Abscheidung aus einer Zinknitrat/ Ammoniumnitrat-Lösung (siehe Kapitel 4.1) aufgebracht um geeignete Prozessparameter zur Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen zu finden. Dazu wird zunächst ein Zyklovoltogramm mit der Zinknitrat/Ammoniumnitrat-Lösung betrachtet um einen geeigneten Arbeitsbereich zur Abscheidung von ZnO auf der Arbeitselektrode zu bestimmen (Abschnitt 6.2). Anschließend wird ZnO potentiostatisch bei Spannungen zwischen -1,0 V und -1,6 V auf Molybdänsubstraten abgeschieden, die nach Chen et al. [69] mit einer 30 nm ZnO-Saatschicht bedeckt sind, um eine geeignete Spannung zur Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen zu bestimmen (Abschnitt 6.3). Da mit der Saatschicht keine Kontrolle der Stäbchendichte auf der Substratoberfläche möglich ist, wird in Abschnitt 6.4 ZnO direkt auf Molybdän abgeschieden. Es wurde dafür untersucht wie eine galvanostatische Abscheidung von ZnO-Keimen die Stäbchendichte der anschließend potentiostatisch gewachsenen ZnO-Nanostäbchen beeinflusst.

6.1 Einfluss der Morphologie auf die elektrischen Eigenschaften der ZnO-Nanostäbchen

Chang et al. [147] haben die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von ZnO-Nanodrähten in Abhängigkeit von ihrem Durchmesser untersucht, wobei dieser stets größer als die Grenze von Größenquantisierungseffekten ist ($\approx 1,8$ nm). Die Leitfähigkeit steigt mit kleinerem Durchmesser (< 190 nm), wohingegen gleichzeitig die Mobilität der Ladungsträger geringer wird [147]. Die Schlussfolgerung aller Untersuchungen ist, dass bei kleinen Durchmessern ein Ladungstransport über die Oberfläche dominiert, wohingegen bei großen Durchmessern Defekte im Volumenkristall für den Ladungstransport verantwortlich sind.

Um einen möglichst hohen Ladungstransport in der Solarzelle zu haben, müssen demnach die Nanostäbchen einen möglichst geringen Durchmesser haben. In Kapitel 3.2 ist beschrieben, dass die generierten Minoritätsladungsträger in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ eine Diffusionslänge von $L = 300$ nm haben. Um damit eine hohe Ladungsträgersammlung in der Solarzelle zu ermöglichen, darf der Ort an dem die Ladungsträger generiert werden nicht mehr als 300 nm vom Nanostäbchen entfernt sein. Daraus lässt sich bei einer idealisierten Anordnung (Abbildung 6.1) eine Stäbchendichte $\rho_{\text{st\u00e4b}}$ ermitteln, die abhängig vom Durchmesser $d_{\text{st\u00e4b}}$ ist. So lässt sich im weiteren Verlauf dieses Kapitels über $d_{\text{st\u00e4b}}$ und $\rho_{\text{st\u00e4b}}$ der aufgewachsenen Nanostäbchen ermitteln, ob die Bedingung zum Abstand erfüllt ist.

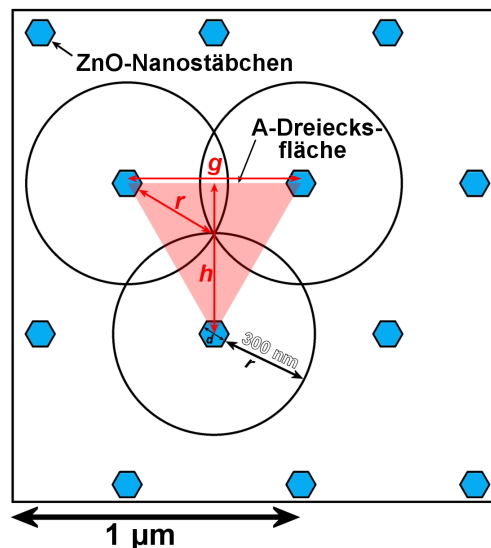


Abbildung 6.1: Idealisierte Anordnung der hexagonalen ZnO-Nanostäbchen in der Draufsicht zur Ermittlung der Stäbchendichte $\rho_{\text{st\u00e4b}}$.

6.1 Einfluss der Morphologie auf die elektrischen Eigenschaften der ZnO-Nanostäbchen

Abbildung 6.1 veranschaulicht die idealisierte Anordnung von hexagonalen ZnO-Nanostäbchen mit dem Stabchendurchmesser $d_{\text{stäb}}$ in der Draufsicht. An drei der dargestellten Nanostäbchen sind Kreise mit dem Radius $\frac{1}{2}d + r$ eingezeichnet. Dabei ist r so gewählt, dass Ladungsträger, die zwischen den Nanostäbchen generiert werden, nicht mehr als 300 nm von einem Stäbchen entfernt sind. Aus dieser Anordnung resultiert eine Dichte $\rho_{\text{stäb}}$ an Nanostäbchen pro μm^2 , die sich aus der Fläche A_{Δ} des Dreiecks berechnet, die drei Stäbchen aufspannen. Zur Berechnung von $\rho_{\text{stäb}}$ wird einer Dreiecksfläche A_{Δ} (berechnet aus der Grundseite g und der Höhe h des Dreiecks) ein halbes Nanostäbchen zugeordnet:

$$\rho_{\text{stäb}} = \frac{1}{2} \frac{1}{A_{\Delta}} \quad (6.1)$$

mit

- $A_{\Delta} = \frac{1}{2}g \cdot h$,
- $g = (2r + d_{\text{stäb}}) \cos \alpha$ (mit $\alpha = 30^\circ$) und
- $h = \sqrt{g^2 + \left(\frac{g}{2}\right)^2} = g\sqrt{\frac{3}{4}}$

folgt:

$$\rho_{\text{stäb}}(d) = \frac{1}{(2r + d_{\text{stäb}})^2 \sqrt{\frac{3}{4}}} \quad (6.2)$$

Wenn r mit einer maximalen Größe von 300 nm konstant ist, ist $\rho_{\text{stäb}}$ abhängig von $d_{\text{stäb}}$ (siehe blaue Kurve in Abbildung 6.2). Ist r kleiner als die Diffusionslänge nimmt $\rho_{\text{stäb}}$ bei konstantem $d_{\text{stäb}}$ zu. Der Wert für r ist durch den Abstand zwischen den Nanostäbchen limitiert, der es ermöglicht den Freiraum mit dem $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -Absorber aufzufüllen. In dieser Arbeit werden Cu_3SnS_4 -Nanokristalle verwendet, aus denen der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ -Absorber hergestellt wird. Die Nanokristalle haben einen Durchmesser von 12 nm. Wird der Nanokristalldurchmesser als untere Grenze für r festgelegt, berechnet sich nach Gleichung 6.2 die rote Kurve in Abbildung 6.2.

Der Bereich zwischen der roten und der blauen Kurve gibt den Bereich der Nanostäbchendichte an, um die Struktur für die Anwendung in einer Solarzelle zu optimieren.

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird der Einfluss der Prozessparameter (Strom und Spannung) der elektrochemischen Abscheidung auf das Wachstum der ZnO-Nanostäbchen untersucht und $d_{\text{stäb}}$ sowie $\rho_{\text{stäb}}$ ermittelt.

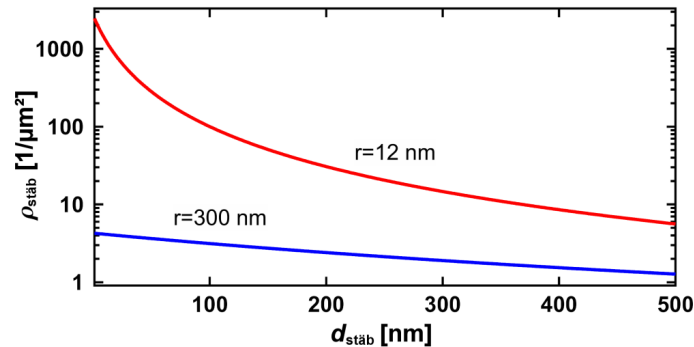


Abbildung 6.2: ρ_{stab} in Abhängigkeit vom Durchmesser der Stäbchen d_{stab} für $r = 300 \text{ nm}$ (blau) und $r = 12 \text{ nm}$ (rot).

6.2 Zykelvoltogramm mit der Zink-Ammoniumnitrat-Lösung zur Abscheidung von ZnO

Zwei Zykelvoltogramme mit der Zink-Ammoniumnitrat-Lösung zur Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Zykelvoltogramme sind bei $75 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abscheidetemperatur für die Nanostäbchen nach Chen et al. [69]) mit einer Pt- (rote Kurve) sowie einer Ag/AgCl-Bezugselektrode (blaue Kurve) aufgenommen. Die Arbeitselektrode besteht in beiden Fällen aus Molybdän beschichteten Glassubstraten, die mit 30 nm ZnO beschichtet ist. Für beide Zykelvoltogramme sind die Start- und Endspannungen 0 V . Die Umkehrspannungen U_1 & U_2 mit der Pt-Bezugselektrode sind $-1,7 \text{ V}$ und $0,5 \text{ V}$ und mit der Ag/AgCl-Elektrode $-1,5 \text{ V}$ und $0,5 \text{ V}$. Die Geschwindigkeit der Spannungsänderung beträgt für beide Kurven 10 mV/s .

Beide Zykelvoltogramme haben einen vergleichbaren Verlauf. Die Kurve, die mit der Pt-Elektrode aufgenommen ist, ist im Vergleich zur Kurve, die mit der Ag/AgCl-Elektrode aufgenommen ist, zu negativen Spannungen verschoben. Bei beiden Kurven ist bei einer Initialspannung von 0 V ein positiver Strom auf Grund der unterschiedlichen elektrochemischen Potentiale der Bezugs- und Arbeitselektrode (siehe Kapitel 4.1) messbar. Für negative Bezugsspannungen fällt der Strom zunächst schnell ab und geht in eine flache Steigung mit einem geringen Strom über. Während dieses Verlaufs kehrt der Strom sein Vorzeichen um. Die Spannung zum Kompensieren des Potentialunterschiedes zwischen der Arbeits- und Pt-Elektrode beträgt $\Delta\phi_{\text{pt}} = -0,52 \text{ V}$ und zwischen Arbeits- und Ag/AgCl-Elektrode $\Delta\phi_{\text{Ag/AgCl}} = -0,34 \text{ V}$. Die Spannungsdifferenz der Nulldurchgänge mit $\Delta\phi_{\text{Ag/AgCl}} - \Delta\phi_{\text{pt}} = 0,18 \text{ V}$ bestätigt den Potentialunterschied zwischen Pt zu

6.2 Zykelvogramm mit der Zink-Ammoniumnitrat-Lösung zur Abscheidung von ZnO

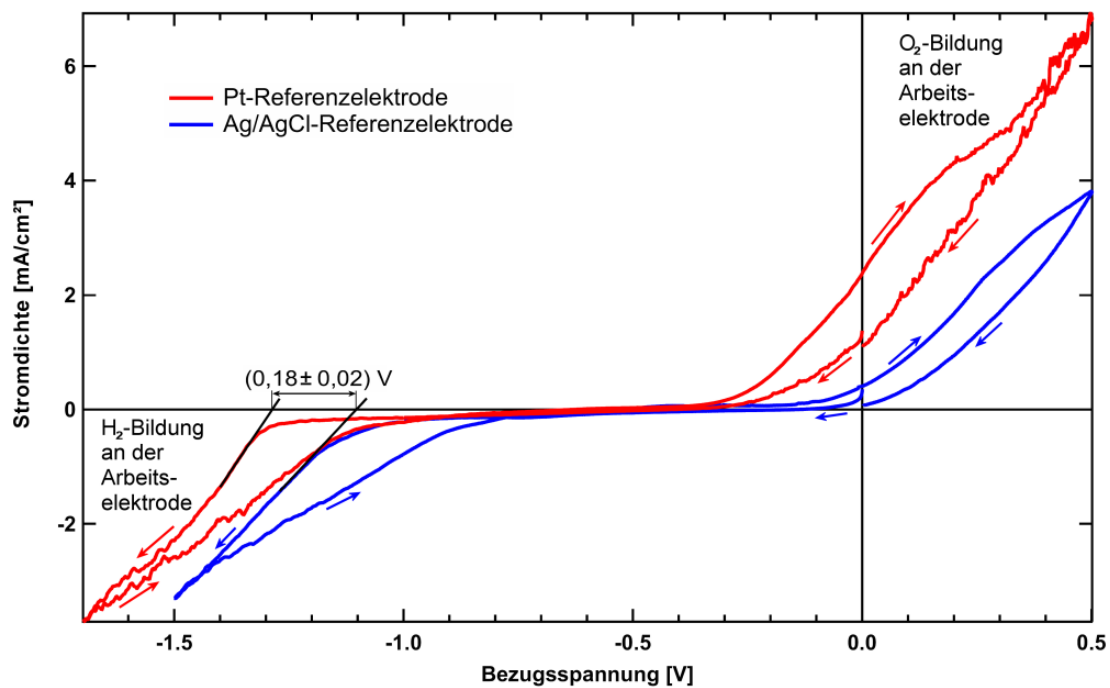


Abbildung 6.3: Zykelvogramme mit der Zinknitrat/Ammoniumnitrat-Lösung. Blau dargestellt ist ein Zykelvogramm mit Ag/AgCl als Bezugelektrode. Rot dargestellt ist das Zykelvogramm mit Pt als Referenzelektrode.

Ag/AgCl nach Greeley et al. [84].

Ab dem Nulldurchgang bewegen sich die gelösten Zinkionen zur Gegenelektrode, wobei der Strom langsam mit $0,2 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2\text{V}}$ ansteigt. An der Arbeitselektrode werden somit nach Reaktionsgleichung 4.2 nur wenig Hydroxidionen gebildet, bis eine Schwellenspannung erreicht ist ab der die Bildung stark zunimmt und der Strom ansteigt. Bei der Ag/AgCl-Referenzelektrode kann eine Schwellenspannung von $-1,11 \pm 0,01 \text{ V}$ und bei der Pt-Referenzelektrode eine Spannung von $-1,29 \pm 0,01 \text{ V}$ ermittelt werden. Auch hier wird der Potentialunterschied nach Greeley et. al [84] mit $0,18 \pm 0,02 \text{ V}$ bestätigt.

Bei hohen negativen Spannungen beginnt die Wasserelektrolyse. An der Arbeitselektrode bilden sich Wasserstoffgasbläschen, die die Elektrode lokal isolieren und die Fläche für eine Abscheidung von ZnO verkleinern. Löst sich das Gasbläschen von der Elektrode, vergrößert sich die Fläche auf der abgeschieden wird und bewirkt eine Erhöhung des Stroms. Das Bilden der Gasbläschen und das Lösen führen somit zu Schwankungen im Strom, was als Rauschen beobachtet wird. Nach Erreichen von U_1 zeigt sich eine Hysterese, die auf Grund einer veränderten Leitfähigkeit des Substrates durch die Abscheidung von ZnO, bzw. auf Grund einer veränderte Konzentration an Ladungsträgern in der Lösung herrührt. Da das

Wasserstoffgas, das sich auf der Arbeitselektrode gebildet hat, sich nur langsam von ihr löst, ist das Rauschen beim Rücklauf in einem größeren Spannungsbereich beobachtbar als beim Hinlauf. Zu positiven Spannungen ist der Stromverlauf mit umgekehrten Vorzeichen vergleichbar. Die Zinkionen wandern somit zur Gegenelektrode hin auf der ZnO abgeschieden wird und auf der ebenfalls bei hohen Spannungen die Wasserelektrolyse stattfindet. Nach Erreichen von U_1 zeigt sich wieder eine Hysterese, so dass der Strom nahe zum Startpunkt zurück läuft.

Anhand des Zyklovoltogramms kann nur abgelesen werden, ab wann eine Abscheidung von ZnO an der Arbeitselektrode stattfindet. Zur Ermittlung einer geeigneten Spannung zur Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen wurde für den anschließenden Abschnitt die Abscheidung zwischen -1 V und -1,6 V durchgeführt.

6.3 Abscheidung von ZnO als Nanostäbchen auf Molybdän mit ZnO-Saatschicht

Zur Bestimmung des Potentials um ZnO-Nanostäbchen mit der potentiostatischen Abscheidung nach Chen et al. [69] zu wachsen, wurde die Probenserie A mit Bezugsspannungen zwischen $-1,0\text{ V}$ und $-1,6\text{ V}$ und einer Abscheidedauer von 1800 s hergestellt (siehe Tabelle 6.1). Abbildung 6.4 zeigt den Ausschnitt des Zyklovoltogramms mit einer Pt-Bezugselektrode, in dem die ZnO Abscheidung auf der Arbeitselektrode stattfindet (siehe auch Abschnitt 6.2). In diesem Ausschnitt sind die Arbeitsbereiche der verwendeten Bezugsspannungen zur potentiostatischen Abscheidung von ZnO eingezeichnet.

Tabelle 6.1: Probenserie A zur Untersuchung der potentiostatischen Abscheidung von ZnO auf Molybdän mit 30 nm ZnO-Saatschicht für Bezugsspannungen zwischen -1,0 V und -1,6 V (1800 s). Q ist die Ladung die während des kompletten Prozesses geflossen ist und d^* ist die effektive Schichtdicke des abgeschiedenen ZnO berechnet aus Q .

Probe	A1	A2	A3	A4
U_B [V]	-1,0	-1,2	-1,4	-1,6
Q [C]	0,69	1,24	5,76	31,74
d^* [μm]	0,11	0,20	0,92	5,09

6.3 Abscheidung von ZnO als Nanostäbchen auf Molybdän mit ZnO-Saatschicht

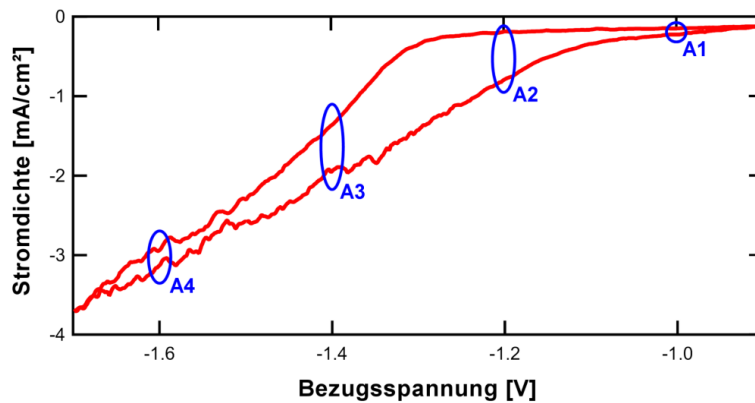


Abbildung 6.4: Ausschnitt des Zyklovoltogramms mit einer Pt-Bezugselektrode aus Abschnitt 6.2 mit eingezeichneten Arbeitsbereichen für die Probenserie A mit den Proben A1 - A4 mit Bezugsspannung zur Abscheidung von ZnO zwischen $-1,0$ V und $-1,6$ V.

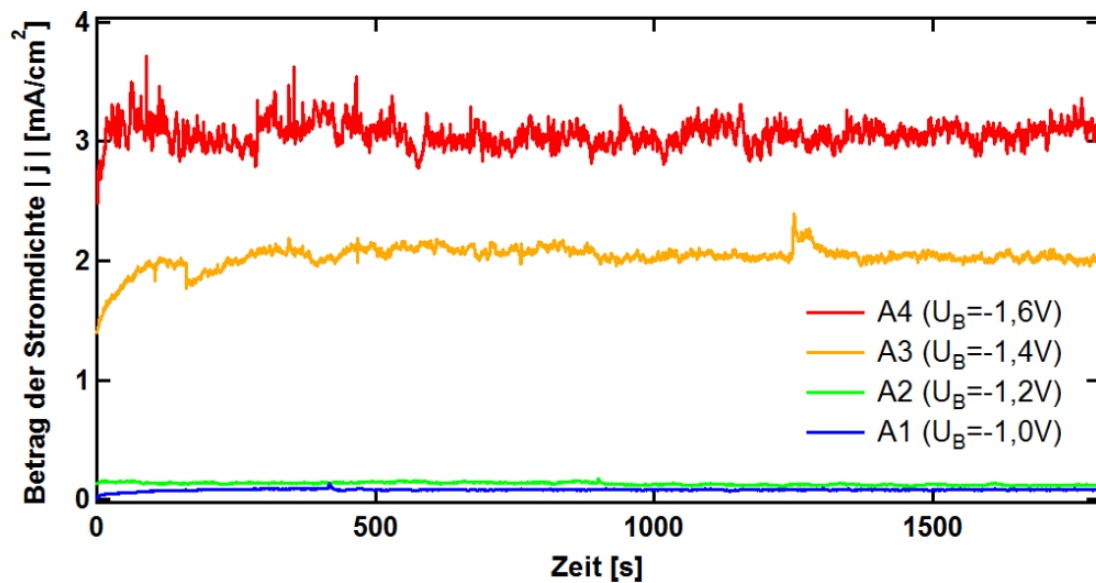


Abbildung 6.5: Verläufe der Stromdichte über die Abscheidezeit von 1800 s für die Proben A1 (blau), A2 (grün), A3 (orange) und A4 (rot).

Abbildung 6.5 zeigt die Beträge der Stromdichten $|j|$ während der Abscheidung von ZnO über die Depositionszeit der Probenserie A. Mit höherem Betrag der Bezugsspannung ist $|j|$ höher, wie es auch im Zyklovoltogramm (Abbildung 6.4) gemessen wurde. In der Anfangsphase (ersten 120 s) der Abscheidung nimmt $|j|$ bei allen Proben leicht zu und geht in einen nahezu konstanten Stromfluss über.

Das Rauschen während der Abscheidung bei den Proben A3 und A4 ist auf die Wasserelektrolyse zurückzuführen, da die Bildung von Gasbläschen (H_2) auf der Arbeitselektrode beobachtet wurde.

Die Abbildung 6.6 zeigt REM Aufnahmen von der Probenserie A. Sie zeigen die abgeschiedenen Strukturen in der Draufsicht und im Querschnitt an einer Bruchkante. Bei kleinen Spannungen von -1 V (Probe A1) sind kleine Ansätze von Nanostäbchen ($d_{\text{stäb}} = 17\text{ nm}$; $l_{\text{stäb}} = 50\text{ nm}$) zu erkennen (Abbildung 6.6 (a)). Mit höherer Bezugsspannung von $-1,2\text{ V}$ (Probe A2, Abbildung 6.6(b)) sind die hexagonalen ZnO-Nanostäbchen wie in Abschnitt 4.1 beschrieben in ihrer Vorzugsrichtung entlang der $\{0001\}$ -Facette gewachsen. Die Stäbchen haben eine durchschnittliche Länge von $(156 \pm 36)\text{ nm}$ und einen mittleren Durchmesser von $(42 \pm 8)\text{ nm}$. Diese Werte sind Histogrammen entnommen (Abbildung 6.7), die aus den REM Aufnahmen extrahiert wurden. Die Dichte der Nanostäbchen beträgt 140 ± 30 Stäbchen pro μm^2 .

Mit weiterer Erhöhung der Bezugsspannung nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit der Stäbchen zu. Da die Wachstumsgeschwindigkeit nicht nur entlang der $\{0001\}$ -Facette zunimmt sondern auch entlang der anderen Facetten, berühren sich die Nanostäbchen bzw. wachsen sie bei einer Abscheidung mit $-1,4\text{ V}$

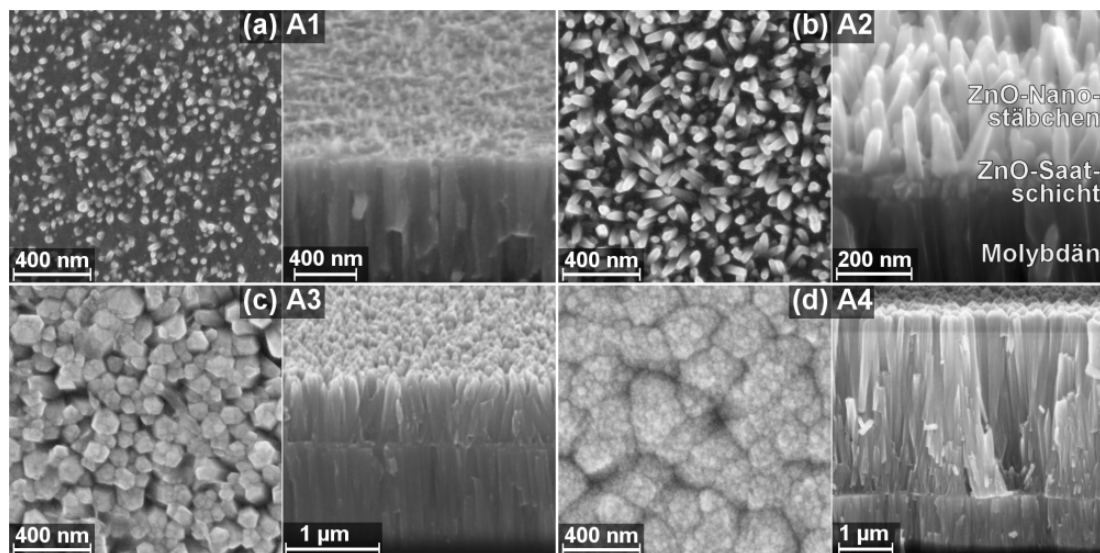


Abbildung 6.6: Aufnahmen mit einem REM von ZnO aufgewachsen auf Molybdän mit 30 nm ZnO als Saatschicht. Die Bezugsspannungen sind (a) $-1,0\text{ V}$ (Probe A1), (b) $-1,2\text{ V}$ (Probe A2), (c) $-1,4\text{ V}$ (Probe A3) und (d) $-1,6\text{ V}$ (Probe A4). Die Aufnahmen zeigen die Strukturen jeweils in der Draufsicht und im Querschnitt von einer Bruchkante.

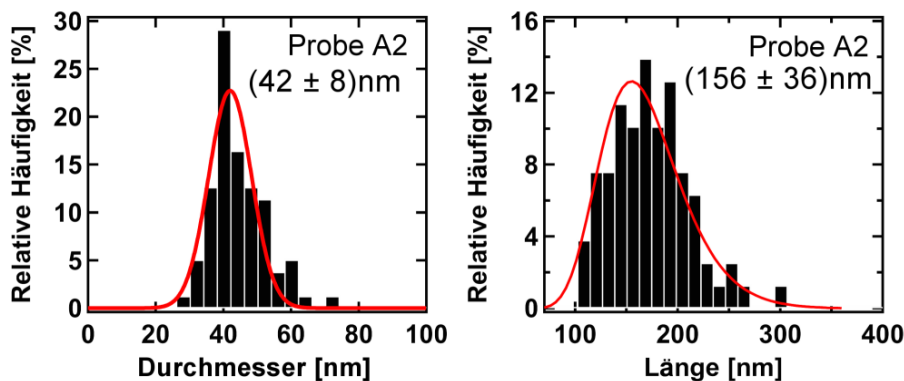


Abbildung 6.7: Durchmesser- und Längenverteilung von ZnO-Stäbchen der Probe A2, aufgewachsen auf einer ZnO-Saatschicht auf Molybdän. Rot dargestellt sind für die Durchmesser eine Gaußverteilung und für die Längen eine logarithmische Normalverteilung.

zusammen (Probe A3, Abbildung 6.6(c)). So lässt sich lediglich eine Länge von 700 nm aus den REM-Aufnahmen extrahieren.

Bei einer Bezugsspannung von $-1,6$ V (Probe A4, Abbildung 6.6(d)) wachsen die Stäbchen mit einer weiteren Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit schnell zusammen, so dass dadurch eine Schicht gebildet wird, die nur noch in die Höhle wächst. Die Schichtdicke dieser kompakten Schicht beträgt $3 \mu\text{m}$.

Mit Gleichung 4.8 lassen sich die effektiven Dicken d^* der Proben aus der geflossenen Ladung Q bestimmen. Q sowie d^* sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst und zeigen einen Anstieg von Q und damit auch von d^* in Abhängigkeit der Spannung. Da bei der Probe A4 eine kompakte Schicht angenommen werden kann (siehe REM Aufnahmen in Abbildung 6.6(d)), ist unter Vernachlässigung der Oberflächenrauigkeit, die abgeschiedene Schichtdicke mit $3 \mu\text{m}$ etwa $2 \mu\text{m}$ kleiner als d^* . Damit ergibt sich, dass bei der Abscheidung von ZnO 40% der übertragenen Ladung nach der zusammengefassten Reaktionsgleichung (Gleichung 4.5) um ZnO abzuscheiden nicht genutzt werden. Nach Gleichung 4.2 wird die übertragene Ladung verwendet um an der Arbeitselektrode Hydroxidionen zu bilden. Ein Teil der negativ geladenen Hydroxidionen bewegen sich allerdings zur positiv geladenen Gegenelektrode, so dass sie auf der Arbeitselektrode nicht zur Bildung von ZnO (Gleichungen 4.3 & 4.4) beitragen. Das bedeutet, dass bei allen berechneten d^* die Werte um 40% nach unten korrigiert werden müssen um die tatsächlich abgeschiedene Menge abzuschätzen. Beim Vergleich der hergestellten Proben untereinander hat das allerdings keinen Einfluss.

In Abbildung 6.8 sind Röntgendiffraktogramme von den ZnO Nanostäbchen der

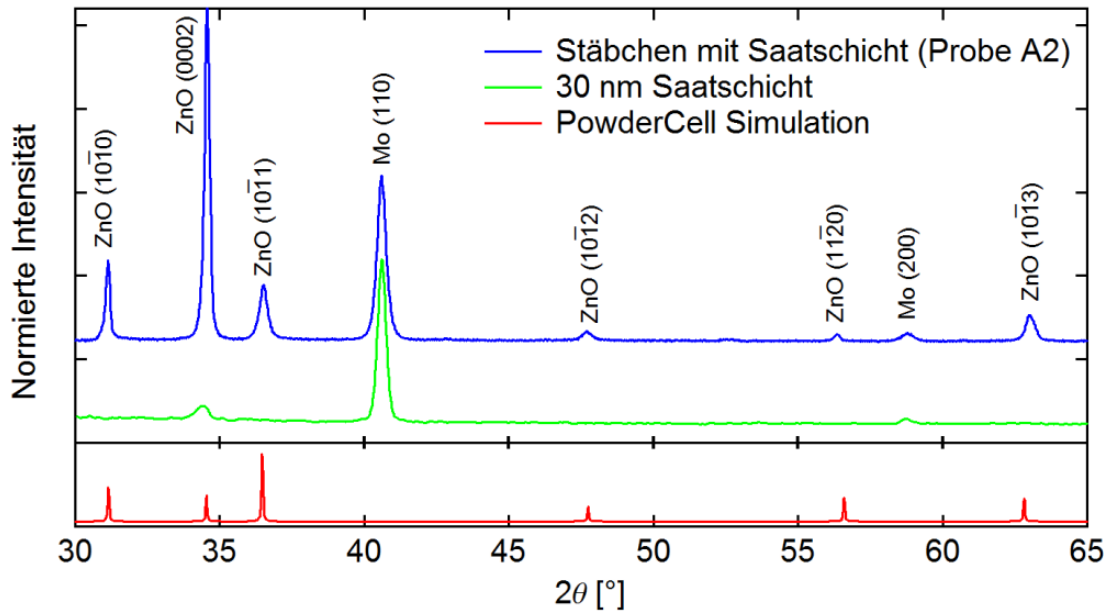


Abbildung 6.8: Röntgendiffraktogramme von ZnO-Nanostäbchen abgeschieden auf Molybdän mit Saatschicht (Probe A2), eines Molybdänsubstrates mit Saatschicht ohne ZnO-Nanostäbchen und ein mit PowderCell simuliertes Diffraktogramm.

Probe A2 dargestellt. Zusätzlich ist noch ein Diffraktogramm eines Substrates mit einer 30 nm Saatschicht vor der elektrochemischen Abscheidung sowie ein simuliertes Diffraktogramm mit der Software PowderCell dargestellt. In den gemessenen Diffraktogrammen sind neben den ZnO Reflexen auch die Reflexe der Mo-Substrate zu sehen. Die dargestellten Daten sind auf das Maximum des Mo (110) Reflex bei $2\theta = 40,62^\circ$ normiert. Die Reflexe von ZnO sind mit den Bravais-Indizes bezeichnet, wohingegen bei Molybdän die Miller-Indizes angeschrieben sind.

Der ZnO (10 $\bar{1}$ 1)-Reflex hat bei der Simulation eines ZnO Pulvers, mit einer gleichmäßigen Verteilung der Kristallorientierungen, die höchste Intensität. Im Anhang in Tabelle A.3 sind die Beträge der komplexen Strukturformfaktoren $|F_{hkl}|$ und die relativen Intensitäten bzgl. des (10 $\bar{1}$ 1)-Reflexes zusammengefasst.

Bei der 30 nm Saatschicht ist ausschließlich der (0002)-Reflex zu beobachten, dessen Intensität im Vergleich zu den Intensitäten der Nanostäbchen der Probe A2 sehr gering ist. Bei der Probe A2 hat im Gegensatz zum simulierten ZnO-Pulver der ZnO (0002)-Reflex die höchste Intensität. Die relativen Intensitäten aller gemessenen ZnO Proben sind ebenfalls im Anhang Tabelle A.3 zusammengefasst, wobei diese wie bei den simulierten Intensitäten bzgl. des (10 $\bar{1}$ 1)-Reflexes normiert sind. Ausgehend von den relativen Intensitäten zeigen die gemessenen ZnO-Kristalle eine Vorzugsorientierung, was auf das Kristallwachstum der Nano-

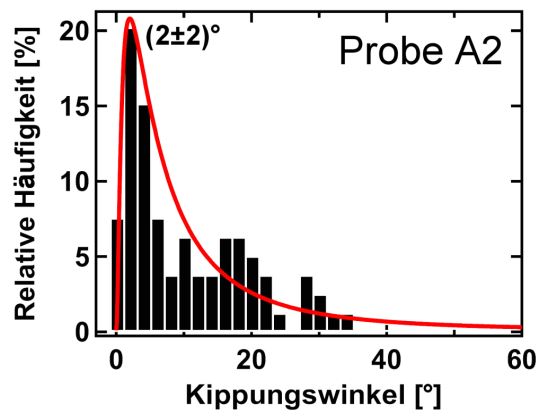


Abbildung 6.9: Winkelverteilung von ZnO Stäbchen der Probe A2. Bei einem Winkel von 0° stehen die Stäbchen senkrecht zum Substrat. Rot dargestellt ist die Kurve einer logarithmischen Normalverteilung.

stäbchen entlang der $\{0001\}$ -Facette zurückzuführen ist. Da neben dem (0002) -Reflex weitere Beugungsreflexe messbar sind, stehen die Nanostäbchen der Probe A2 allerdings nicht senkrecht zur Substratoberfläche.

Anhand von Querschnittsaufnahmen im REM wurden die Verkippungen der ZnO-Nanostäbchen zur Substratoberfläche extrahiert und in einem Histogramm (siehe Abbildung 6.9) zusammengefasst. In dem Histogramm bedeutet eine Verkippung von 0°, dass die Nanostäbchen senkrecht zur Substratoberfläche stehen, wohingegen bei einer Verkippung von 90° das Stäbchen auf der Oberfläche liegt. Für die Probe A2 zeigt das Histogramm, dass ein großer Teil der ZnO-Stäbchen um $2^\circ \pm 2^\circ$ gekippt ist, und somit annähernd senkrecht zur Substratoberfläche steht. Da auch Stäbchen vorhanden sind die bis zu 35° gekippt sind, zeigt das Röntgendiffraktogramm der Probe A2 (Abbildung 6.8) neben dem (0002) -Reflex weitere Beugungsreflexe.

Für eine Optimierung der Nanostäbchen für die Solarzelle, sollte die Dichte der Stäbchen auf dem Substrat einstellbar sein. In Kapitel 4.1 ist beschrieben, dass die Dichte an Keimen, von denen die ZnO-Nanostäbchen wachsen, sich mit der Stromdichte bei einer galvanostatischen Abscheidung beeinflussen lässt. Experimente, um diesen Zusammenhang auf Molybdän mit einer ZnO-Saatschicht zu untersuchen, haben ergeben, dass sich die Dichte nicht beeinflussen lässt. Die Saatschicht selber bietet somit die Keime an, von denen die ZnO-Nanostäbchen wachsen.

Für den folgenden Abschnitt wurde untersucht, ob die ZnO-Nanostäbchen ohne eine Saatschicht wachsen und ob die Dichte mit einer galvanostatischen Abscheidung von ZnO-Keimen beeinflusst wird.

6.4 Abscheidung von ZnO als Nanostäbchen auf Molybdän ohne Saatschicht

Da bei Abscheidungen von ZnO-Nanostäbchen auf einer Saatschicht, die Dichte der Stäbchen mit einer galvanostatischen Abscheidung von ZnO-Keimen nicht steuerbar ist, wird in diesem Abschnitt die Abscheidung direkt auf Molybdän durchgeführt. Abbildung 6.10 zeigt ein Zyklovoltogramm zwischen -0,9 und -1,7 V, das mit Molybdän ohne eine Saatschicht aufgenommen wurde. Dieses ist mit dem Zyklovoltogramm mit Saatschicht vergleichbar (Abbildung 6.4), jedoch ist die ermittelte Schwellenspannung mit -1,23 V leicht geringer.

Zur Untersuchung der galvanostatischen Abscheidung von ZnO-Keimen zur Beeinflussung der Dichte der ZnO-Nanostäbchen wurde die Probenreihe B mit Stromdichten zwischen -0,2 und -0,9 mA/cm² ZnO-Keime 40 Sekunden galvanostatisch abgeschieden. Im Anschluss wurden die ZnO-Keime 1800 Sekunden potentiostatisch bei 1,2 V zu ZnO-Nanostäbchen gewachsen. Die Arbeitsbereiche der Probenreihe B mit sieben Proben sind in Abbildung 6.10 grün dargestellt. Proben die bei Stromdichten < -0,9 mA/cm² hergestellt wurden, zeigten, dass sich das Molybdän vom Glas während der Abscheidung der ZnO-Keime löst. Die Prozessparameter, sowie die übertragene Ladung Q während des Prozesses und die daraus berechnete effektive Dicke d^* ohne Einberechnung von 40% Verlusten (siehe Abschnitt 6.3) sind in Tabelle 6.2 (Probenserie B) zusammengefasst.

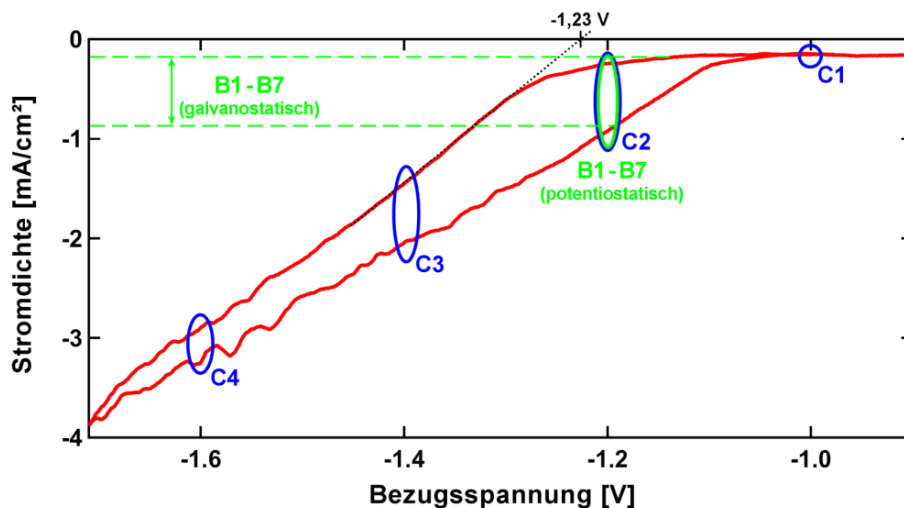


Abbildung 6.10: Zyklovoltogramm mit Zink-/Ammoniumnitrat-Lösung auf Molybdän ohne ZnO-Saatschicht mit einer Pt-Bezugselektrode. Eingezeichnet sind die Arbeitsbereiche für die Probenreihen B & C.

Im Anschluss wird wie in Abschnitt 6.3 die Abhängigkeit des Stäbchenwachstums von der potentiostatischen Spannung untersucht, wofür die Probenreihe C mit 4 Proben hergestellt wurde. Bei allen 4 Proben ging eine galvanostatische Abscheidung mit $j = 0,35 \text{ mA/cm}^2$ wie bei der Probe B4 voraus. Die Spannungen bei der die Abscheidung von der Probenreihe C hergestellt wurden, sind in Abbildung 6.10 blau dargestellt, sowie in Tabelle 6.3 mit der übertragene Ladung Q während des Prozesses und die daraus berechnete effektive Dicke d^* ohne Einberechnung von 40% Verlusten zusammengefasst.

6.4.1 Abhängigkeit der Nanostäbchendichte von der galvanostatischen Abscheidung von ZnO-Keimen

Die zeitlichen Spannungsverläufe während der galvanostatischen Abscheidung von ZnO-Keimen der Probenserie B sind in Abbildung 6.11 dargestellt. Zusätzlich sind zwei Verläufe dargestellt, bei denen der Strom für 80 s konstant gehalten wurde. Da für die Abscheidung auf der Arbeitselektrode eine negative Spannung angelegt wird, wird eine negative Überspannung beobachtet, die unabhängig von der Stromdichte nach spätestens 20 s erreicht wird.

Eine Abhängigkeit zwischen der Stromdichte und der Zeit bis zum Erreichen der maximalen Überspannung, wie es Isaev et al. [88, 89] beschrieben haben, wird anhand dieser Ergebnisse nicht bestätigt. Es zeigt sich, dass selbst bei gleichen Stromdichten der Prozess mit unterschiedlicher Geschwindigkeit verläuft. Als Beispiel wird auf die Proben B1 und B6 und auf die analog dazu präparierten Proben (B1* & B6*), die 80 s einen konstanten Strom erfahren haben, hingewiesen.

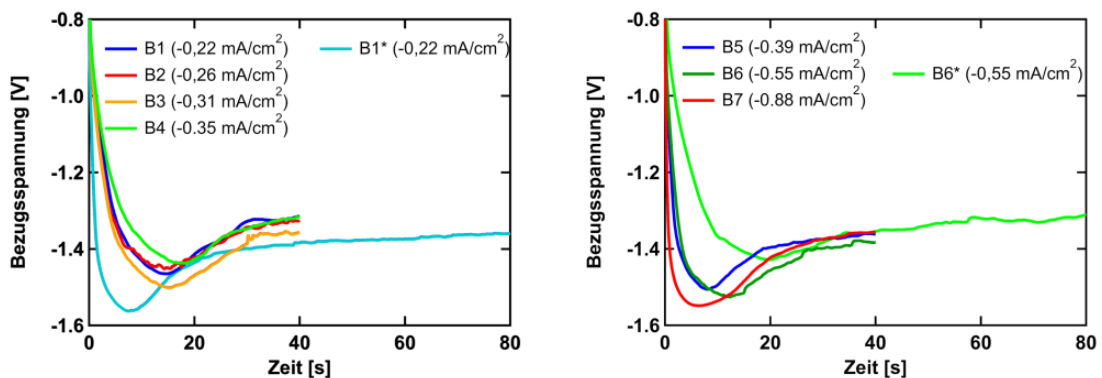


Abbildung 6.11: Zeitliche Verläufe der Bezugsspannung bei der galvanostatischen Abscheidung von ZnO Keimen auf Molybdänsubstraten für die Proben B1-B7 (40 s) sowie für zwei Proben, bei denen der Prozess 80 s durchgeführt wurde (B1* & B6*).

Tabelle 6.2: Probenserie zur Untersuchung der galvanostatischen Abscheidung auf Proben ohne Saatschicht mit Stromdichten j_{galv} zwischen $-0,22 \text{ mA/cm}^2$ und $-0,88 \text{ mA/cm}^2$ für jeweils 40 Sekunden. Die anschließende Bezugsspannung U_B bei der potentiostatischen Abscheidung beträgt für alle Proben $-1,2 \text{ V}$ (1800 s). Q ist die Ladung, die während des kompletten Prozesses geflossen ist, Q_{galv} ist die Ladung, die nur während der galvanostatischen Abscheidung geflossen ist. d^* ist die effektive Schichtdicke des abgeschiedenen ZnO berechnet aus Q und $\rho_{Stäb}$ ist die Dichte an Nanostäbchen auf dem Substrat.

Probe	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
$j_{galv} \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right]$	-0,22	-0,26	-0,31	-0,35	-0,39	-0,55	-0,88
$U_B \text{ [V]}$	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2	-1,2
$Q \text{ [C]}$	1,09	1,16	1,10	1,32	1,10	1,24	1,21
$Q_{galv} \text{ [C]}$	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072	0,100	0,160
$d^* \text{ [\mu m]}$	0,18	0,19	0,18	0,21	0,18	0,20	0,19
$\rho_{Stäb} \text{ [\mu m}^{-2}\text{]}$	$6,0 \pm 0,6$	$5,9 \pm 0,7$	$7,6 \pm 0,8$	$9,9 \pm 0,9$	$9,6 \pm 0,8$	$7,0 \pm 0,6$	$2,7 \pm 0,5$

Probe B1 erreicht die maximale Überspannung nach 14s und B1* nach 8s. B6 erreicht die maximale Überspannung nach 12s und B6* nach 20s. Die Proben B1* und B6* zeigen, dass nach 40s die Änderung der Spannung minimal ist, und nach [88, 89] keine neuen Keime gebildet werden. Aus dem Grund sind für Proben A1 bis A7 die galvanostatischen Abscheidungen nach 40s beendet.

Weiterführende Experimente bestätigen, dass längere Zeiten keinen Einfluss auf die Anzahl der Keime haben. Den Einfluss von kürzeren Zeiten zu untersuchen ist auf Grund der Streuung in der Prozessgeschwindigkeit schwierig, da es eine große Unsicherheit gibt, wo auf der Kurve der Prozess abgebrochen wird.

Abbildung 6.12 zeigt repräsentativ ZnO Keime, die auf Molybdän nach den Parametern der Probe B4 abgeschieden wurden. Die Abbildung zeigt zum Einen die Struktur der Molybdänoberfläche, die eine Rauigkeit aufweist. Die ZnO-Keime mit Größen zwischen 30 und 150 nm sind auf der Oberfläche des Substrates nicht homogen verteilt. Anhand der größeren Keime lässt sich nicht ermitteln ob sich die Keime in den Mulden oder an den Spitzen der Oberflächenrauigkeit bilden. Bei den kleinen Keimen, ist allerdings eine Tendenz zu erkennen, dass sie sich stärker an den Spitzen der Rauigkeit bilden. Untersuchungen mit einer Kelvin-Sonde haben eine Rauigkeit von 2 nm der Mo-Oberfläche, sowie eine Austrittsarbeit von $(4,3 \pm 0,01) \text{ eV}$ ergeben. Die geringen Schwankungen der Austrittsarbeit lassen sich nicht mit der Oberflächenrauigkeit korrelieren.

Abbildung 6.13(a) zeigt die gewachsenen Stäbchen der Proben B4 und Abbildung 6.13(b) die von B7. Wie bereits bei den Keimen beschrieben, sind die ZnO-

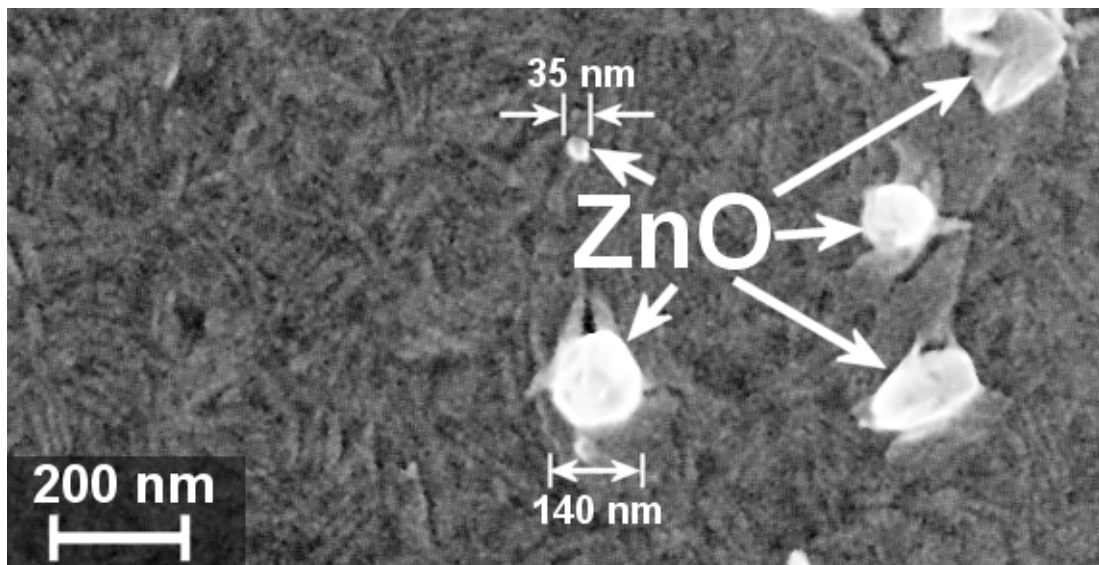


Abbildung 6.12: REM Aufnahmen in der Draufsicht von ZnO-Keimen (hell) aufgebracht auf Molybdän.

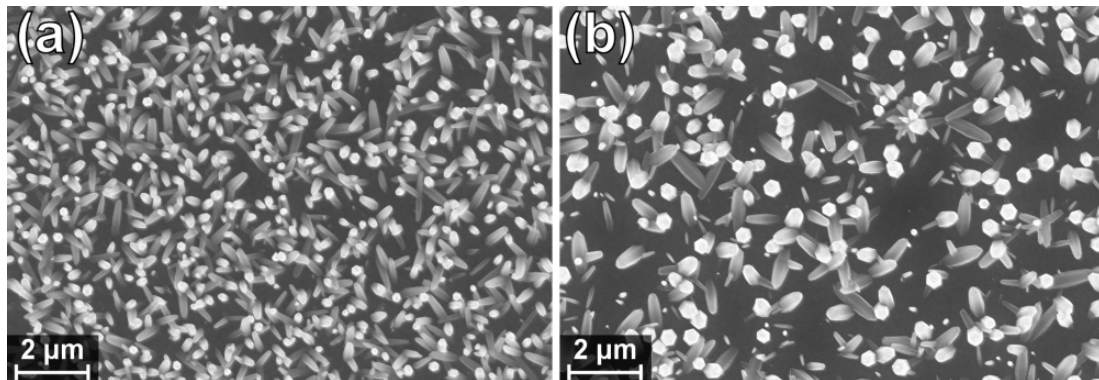


Abbildung 6.13: REM Aufnahmen in gleicher Vergrößerung von ZnO-Nanostäbchen aufgewachsen auf Mo beschichtetem Glas. Die Nanostäbchen sind mit Stromdichten von (a) $-0,35 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ (Probe B4) und (b) $-0,88 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ (Probe B7) galvanostatisch (40 s) und mit einer Bezugsspannung von $-1,2 \text{ V}$ (1800 s) potentiostatisch gewachsen.

Nanostäbchen auf der Oberfläche nicht homogen verteilt, so dass auf der Oberfläche Bereiche zu erkennen sind, an denen keine Nanostäbchen gewachsen sind. Vergleichbare Aufnahmen wurden für alle Proben gemacht, von denen die Dichte an Nanostäbchen auf der Substratoberfläche $\rho_{\text{st\u00e4b}}$ bestimmt wurde. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst und in Abbildung 6.14 in Abh\u00e4ngigkeit von der Stromdichte dargestellt.

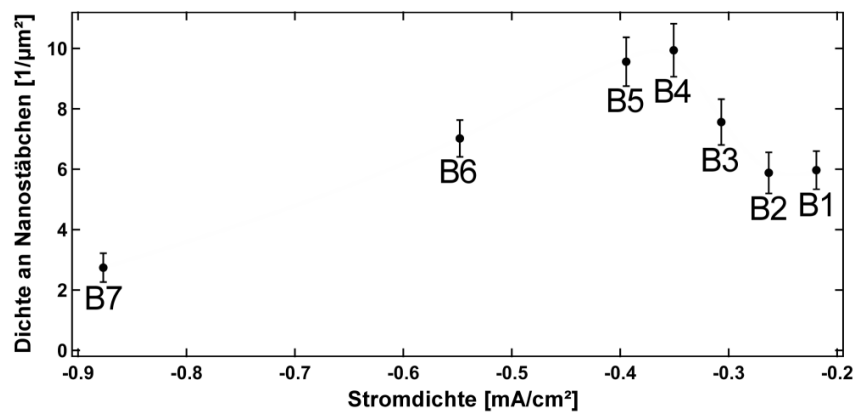


Abbildung 6.14: Abhängigkeit der Nanostäbchendichte auf Molybdänsubstraten von der Stromdichte während der galvanostatischen Abscheidung (40 s). Die Nanostäbchen sind im Anschluss bei einer Bezugsspannung von $-1,15$ V potentiostatisch für 1800 s gewachsen. Die Dichten der Nanostäbchen wurden aus REM Aufnahmen bestimmt.

Mit höherem Betrag der Stromdichte steigt die Dichte an Nanostäbchen bis zu einem Maximum von etwa 10 Stäbchen pro μm^2 bei $-0,35 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ (Probe B4) an. Bei weiterem Anstieg der Stromdichte fällt die Dichte an Nanostäbchen wieder ab. Wenn davon ausgegangen wird, dass bei der potentiostatischen Abscheidung nur die Keime zu Stäbchen wachsen, spiegelt die Dichte an Stäbchen die Dichte an Keimen wieder. Demnach kann für ZnO, das auf Mo beschichtetem Glas abgeschieden ist, der theoretische Zusammenhang nicht bestätigt werden, dass mit erhöhter Stromdichte die Anzahl an Keimen steigt [86–91]. Die Dichte an Keimen steigt lediglich bis zu einem Maximum.

Prinzipiell wird eine größere Stromdichte, durch eine größere angelegte Spannung und somit durch eine erhöhte elektrische Feldstärke verursacht. Die Bildung der Doppelschicht ist ein Prozess, der dem entgegenwirkt und die gemessene Bezugsspannung ausgleicht, so dass diese unabhängig von der Stromdichte in etwa gleich sind (Abbildung 6.11). Dennoch erhält man durch höhere Stromdichten beim Einschaltvorgang zunächst eine höhere Dichte an Feldlinien. Damit erhöht sich, wie von Gamburg [91] beschrieben, die Dichte an Punkten, auf denen die ZnO-Keime beim Einschaltvorgang abgeschieden werden.

Die Abbildungen mit dem REM zeigen allerdings, dass die Saatpunkte inhomogen aufgebracht sind. Da die Molybdänoberfläche nach der KPFM-Messung elektrisch gesehen homogen ist, findet sich die Ursache für die inhomogene Verteilung der Stäbchen und der Abfall der Stäbchendichte bei hohen Spannungen in der Oberflächenrauigkeit. Abbildung 6.15 veranschaulicht den Effekt für unterschiedliche Feldstärken auf der Molybdänoberfläche. Bei einer geringen Feldstärke mit einer geringen Dichte an Feldlinien bewirkt die Oberflächenrauigkeit, dass die Feldli-

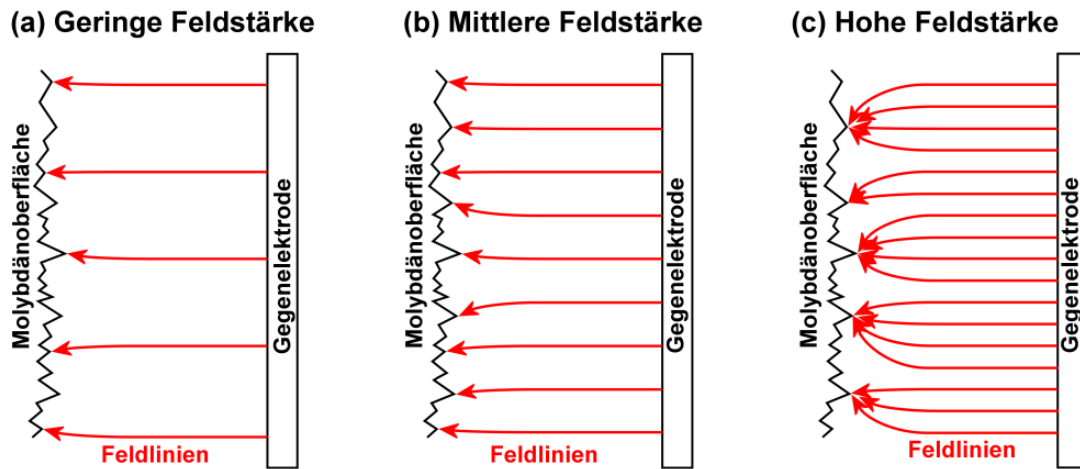


Abbildung 6.15: Schematische Darstellung über den Zusammenhang zwischen der Feldstärke bzw. der Feldliniendichte und der Dichte an ZnO-Keimen auf der rauhen Molybdänoberfläche bei der galvanostatischen Abscheidung der ZnO-Keime.

nien an den Spitzen auf der Molybdänoberfläche treffen, wodurch es zur einer Verbiegung der Feldlinien kommt. Bei einer Erhöhung der Feldstärke und damit der Feldliniendichte (Abbildung 6.15 (b)) erhöht sich die Anzahl an Orten, auf die die Feldlinien treffen. Bei hohen Feldstärken (Abbildung 6.15 (c)) käme es schließlich zu starken Feldlinienverbiegungen, so dass es weniger Punkte auf der Substratoberfläche gibt, auf die die Feldlinien treffen und an denen ZnO Keime entstehen, was zu einer geringeren Dichte an Nanostäbchen führt.

Die effektiven Dicken d^* , die aus der übertragenen Ladung bei der Abscheidung berechnet wurden, sind in Tabelle 6.2 für die Probenserie B eingetragen. Die berechneten Werte zeigen, dass die abgeschiedene Menge an ZnO für alle Proben in einem Bereich kleiner als 14% übereinstimmt. Die geflossene Ladung bei der galvanostatischen Abscheidung Q_{galv} nimmt linear mit der Stromdichte zu. Die Schwankung der abgeschiedenen Menge rührt von Schwankungen der Stromdichten, und damit von der Menge an übertragener Ladung, beim potentiostatischen Wachstum der Keime zu Nanostäbchen her.

Da die Gesamtmenge des Zinkoxids für alle Proben in etwa gleich ist, bedeutet es im Gegenzug, dass bei einer höheren Dichte an Stäbchen, diese kleiner sind. Die REM Aufnahmen (Abbildung 6.13) zeigen bei Probe B4 dünnere Stäbchen als bei Probe B7 mit einer kleinen Dichte an Stäbchen. Aus allen Aufnahmen der Probenserie B wurden die Durchmesser der Stäbchen extrahiert und ein Histogrammen erstellt (Abbildung 6.16). Für die Proben B1 bis B6 lässt sich jeweils eine Gaußverteilung annehmen (rote Kurven in Abbildung 6.16), mit der der mittlere

Durchmesser der Stäbchen bestimmt wurde. Bei der Probe B7 ist die Verteilung der Stäbchen in einem großen Bereich verteilt, so dass dort keine Gaußverteilung mehr angenommen werden kann. Es wurden alle Stäbchendurchmesser gemittelt und die entsprechende Standardabweichung berechnet. Der Durchmesser in Abhängigkeit von der Stromdichte j_{galv} zeigt, dass bei der Probe B4 mit der höchsten Dichte an Stäbchen, die Durchmesser am kleinsten sind.

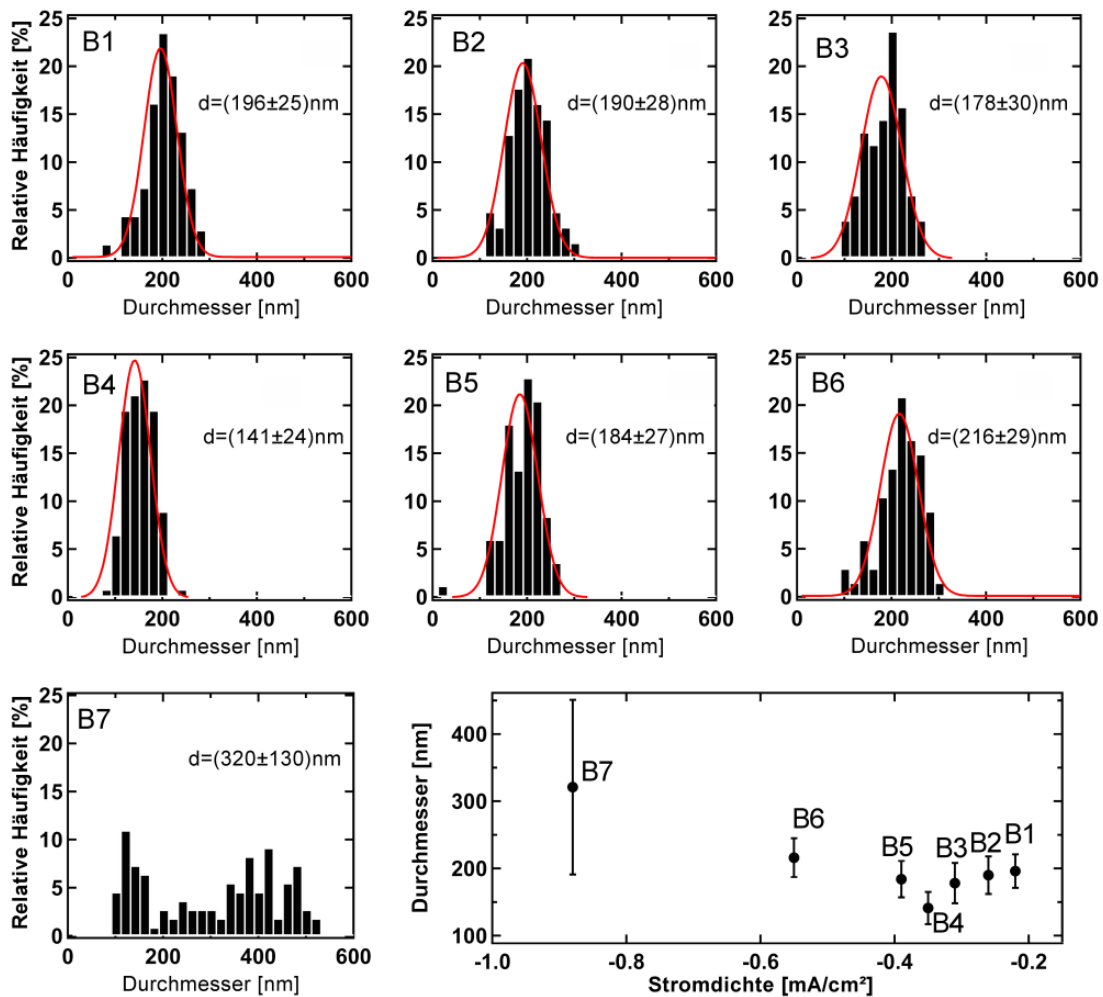


Abbildung 6.16: Histogramme der Verteilung der Durchmesser von ZnO Stäbchen gewachsen mit unterschiedlichen Dichten an Nanostäbchen für die Proben B1-B7, sowie ein Diagramm der Durchmesser in Abhängigkeit von der Stromdichte bei der galvanostatischen Abscheidung der ZnO Keime. Die roten Kurven zeigen Gaußkurven zur Bestimmung des mittleren Durchmessers.

6.4.2 Potentiostatisches ZnO-Wachstum auf galvanostatisch abgeschiedenen ZnO-Keimen

Das potentiostatische Wachstum von ZnO aus den galvanostatisch abgeschiedenen ZnO-Keimen erfolgt, wie bei der Probenserie A (Abschnitt 6.3) mit Spannungen zwischen -1 V und $-1,6\text{ V}$ für 1800 s. Die galvanostatische Abscheidung der Keime erfolgte für alle Proben bei einer Stromdichte von $j_{galv} = -0,35 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$ für 40 s wie bei der Probe B4. Die Proben B4 und C2 wurden somit mit den gleichen Prozessparametern hergestellt. Die verwendeten Prozessparameter, die übertragene Ladung während der Abscheidung und die daraus berechnete effektive Dicke d^* sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Die Abbildung 6.17 zeigt Aufnahmen mit einem REM von den Probenserien C. Sie zeigen die abgeschiedenen Strukturen in der Draufsicht und im Querschnitt an einer Bruchkante. Probe C1 zeigt nach der Abscheidung bei -1 V (Abbildung 6.17(a)) ausschließlich rudimentäre Ansätze von Nanostäbchen, die mit den ZnO-Keimen (siehe Abbildung 6.12) vergleichbar sind. Probe C2 zeigt nach Abscheidung bei $-1,2\text{ V}$ (Abbildung 6.17(b)) ZnO-Nanostäbchen mit einem mittleren Durchmesser von $(182 \pm 24)\text{ nm}$ und einer mittleren Länge von $(572 \pm 56)\text{ nm}$. Diese sind aus Histogrammen bestimmt worden, die in Abbildung 6.18 dargestellt sind und aus den REM Aufnahmen extrahiert wurden. Für den Durchmesser wird eine Gaußverteilung angenommen und für die Länge eine logarithmische Normalverteilung. Die Dichte der Stäbchen beträgt wie in Abschnitt 6.4.1 beschrieben 10 Stäbchen pro μm^2 .

Bei weiterer Erhöhung der Spannung erhöhet sich die Wachstumsgeschwindigkeit in alle Richtungen, so dass die Breite und die Länge der Stäbchen zu nehmen und sie sich berühren (Probe C3, Abbildung 6.17(c)). Die Länge sowie der Durchmesser der Stäbchen haben sich in etwa verdoppelt, was dazu führt, dass

Tabelle 6.3: Probenserie zur Untersuchung der potentiostatisch aufgewachsenen ZnO-Nanostäbchen ohne Saatschicht, die auf ZnO Keimen (galvanostatisch mit $j_{galv} = -0,35\text{ mA/cm}^2$ für 40 s) für Bezugsspannung zwischen $-1,0\text{ V}$ und $-1,6\text{ V}$ (1800 s) gewachsen wurden. Q ist die Ladung die während des kompletten Prozesses geflossen ist und d^* ist die effektive Schichtdicke des abgeschiedenen ZnO berechnet aus Q .

Probe	C1	C2 (\cong B4)	C3	C4
$j_{galv} \left[\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right]$	-0,35	-0,35	-0,35	-0,35
$U_B \text{ [V]}$	-1,0	-1,2	-1,4	-1,6
$Q \text{ [C]}$	0,50	1,31	8,37	26,03
$d^* \text{ [\mu m]}$	0,08	0,21	1,36	4,28

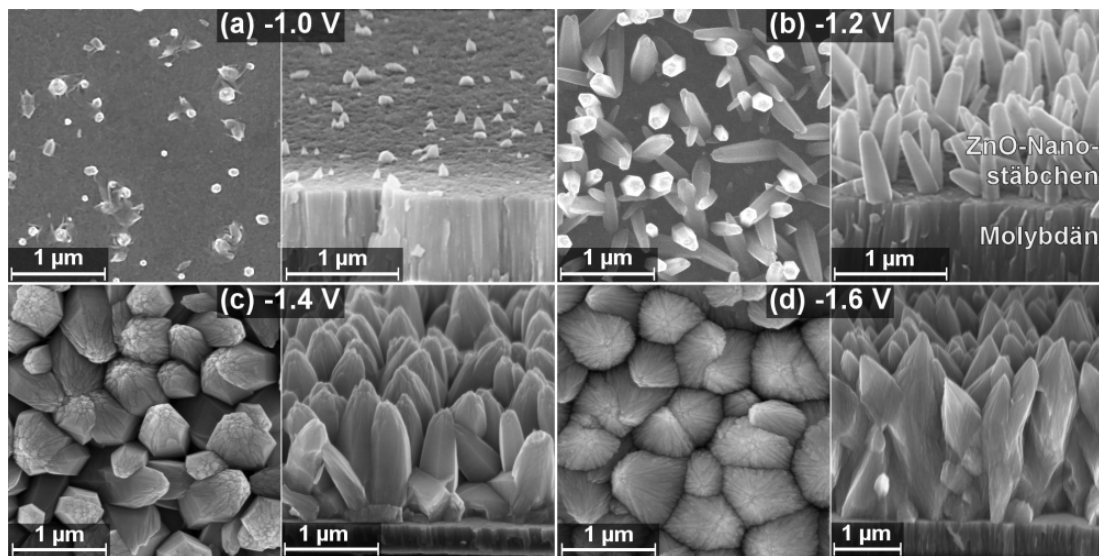


Abbildung 6.17: Aufnahmen mit einem REM von ZnO aufgewachsen auf Molybdän ohne ZnO-Saatschicht für Bezugsspannungen von (a) $-1,0$ V (Probe C1), (b) $-1,2$ V (Probe C2), (c) $-1,4$ V (Probe C3) und (d) $-1,6$ V (Probe C4). Die Aufnahmen zeigen die Strukturen jeweils in der Draufsicht und im Querschnitt von einer Bruchkante.

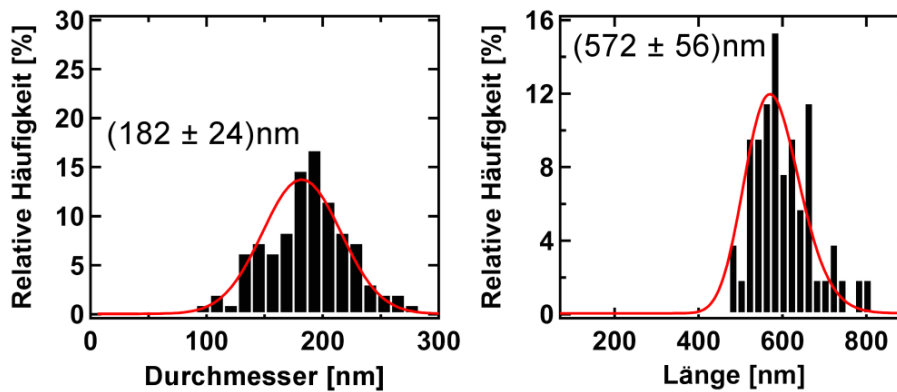


Abbildung 6.18: Durchmesser- und Längenverteilung von ZnO-Stäbchen der Probe C2. Rot dargestellt sind für die Durchmesser eine Gaußverteilung und für die Längen eine logarithmischen Normalverteilung.

das Molybdän komplett bedeckt ist.

Bei der Probe C4 ($-1,6$ V; Abbildung 6.17(d)) hat der Durchmesser so weit zugenommen, dass die Stäbchen ineinander verschlungen sind und eine kompakte Schicht mit einer Schichtdicke von etwa $2,5$ µm bilden. Die Oberflächenrauigkeit

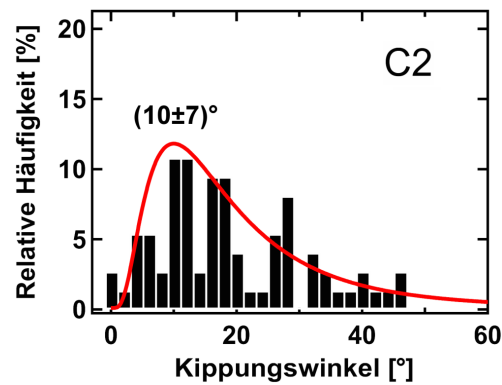


Abbildung 6.19: Winkelverteilung von ZnO Stäbchen der Probe C2 rot dargestellt ist die Kurve einer logarithmischen Normalverteilung.

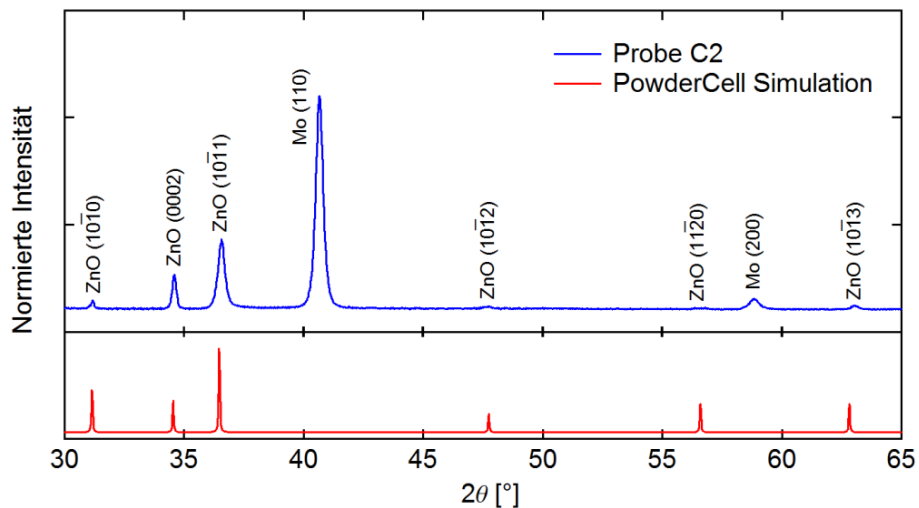


Abbildung 6.20: Am Mo (110) Signal normierte Röntgendiffraktogramme von den ZnO-Nanostäbchen der Probe C2 und ein mit PowderCell simulierte Diffraktogramm von ZnO-Pulver.

dieser Schicht beträgt 0,3 μm .

Insgesamt zeigt die Probenserie C das gleiche Verhalten wie die Probenserie A (Abschnitt 6.3), dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Stäbchen sowohl in der Länge als auch in der Breite mit der Spannung zunimmt. Die geringere Stäbchendichte der Probe C2 hat die Folge, dass die Stäbchen größer sind als bei der Probe A2, bei einer etwa gleichen Menge an übertragener Ladung und damit an abgeschiedenem ZnO.

Wie bei der Probe A2 lässt sich für die Probe C2 ebenfalls aus den REM Aufnahmen ein Histogramm zur Verkipfung erstellen (Abbildung 6.19), aus dem eine durchschnittliche Verkipfung von $(10 \pm 7)^\circ$ bestimmt wird.

In Abbildung 6.20 sind Röntgendiffraktogramme von den ZnO Nanostäbchen auf Molybdän der Probe C2 und das simulierte Diffraktogramm von ZnO Pulver dargestellt. Die relativen Intensitäten der ZnO-Beugungsreflexe der Probe C2 sind in Tabelle A.3 zusammengefasst. Die stärkere Verkipfung der Stäbchen bei der Probe C2 im Vergleich zur Probe A2 (2°) macht sich ebenfalls in den Röntgendiffraktogrammen bemerkbar (Abbildungen 6.8 und 6.20). Der intensivste ZnO-Reflex ist nicht mehr der $\{0002\}$ -Reflex sondern der $\{10\bar{1}1\}$ -Reflex.

6.5 Zusammenfassung zu elektrochemisch gewachsenen ZnO-Nanostäbchen auf Molybdän

ZnO-Nanostäbchen lassen sich erfolgreich bei einer Bezugsspannung von 1,2 V (mit einer Pt-Bezugselektrode) abscheiden. Bei höheren Bezugsspannungen nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit zu, so dass die Stäbchen nicht nur in die Länge schneller wachsen, sondern auch ihre Durchmesser zunehmen. Die Abscheidung von ZnO-Nanostäbchen auf einer Saatschicht, wie es von Chen et al. [69] zuvor auf FTO-Substraten demonstriert wurde, zeigt, dass sich dadurch Nanostäbchen wachsen lassen, die zu einem großen Teil senkrecht zur Substratoberfläche stehen. Mit einer Saatschicht lässt sich allerdings nicht die Dichte der Stäbchen (140 Nanostäbchen auf einem μm^2) beeinflussen, so dass eine Optimierung der Dichte für die Anwendung in einer Solarzelle nicht möglich ist.

Werden die ZnO-Nanostäbchen ohne eine Saatschicht auf dem Molybdän abgeschieden, lässt sich die Dichte durch eine galvanostatische Abscheidung von ZnO-Keimen beeinflussen. Die Anzahl der Keime ist abhängig von der Stromdichte während der Abscheidung. Auf Molybdän hat sich gezeigt, dass sich durch diese Methode eine maximale Dichte von 10 Nanostäbchen auf einem μm^2 erreichen lässt, und dass die Stromdichte nicht beliebig erhöht werden kann um die Anzahl der Keime zu erhöhen. Die aufgewachsenen ZnO-Nanostäbchen zeigen allerdings auch, dass die Stäbchen stärker gekippt sind, und nicht senkrecht auf dem Substrat stehen.

Das Maximum von 10 Nanostäbchen auf einem μm^2 zeigt, dass sich durch eine galvanostatische Abscheidung von Keimen die Dichte der Stäbchen innerhalb eines kleinen Fensters steuern lässt und sich dennoch eine große Lücke bis zur Abscheidung auf einer aufgesputterten Saatschicht auftut, die nicht erreicht wird. Um diese Lücke zu schließen muss eine alternative Technik verwendet werden, die

6.5 Zusammenfassung zu elektrochemisch gewachsenen ZnO-Nanostäbchen auf Molybdän

die Keime auf dem Substrat aufbringt. Nach Fu et al. [148, 149] ist es möglich mittels der Sprühpyrolyse ZnO-Nanopunkte abzuscheiden und deren Größe und Dichte auf der Substratoberfläche zu kontrollieren. Nutzt man diese Nanopunkte als ZnO-Keime von denen ZnO-Nanostäbchen wachsen, lässt sich die Dichte der Nanostäbchen durch die Dichte der Nanopunkte steuern.

Kapitel 7

Cu₃SnS₄-Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

Aus ZnS und Cu_xSnS_y lässt sich bei einer thermischen Behandlung ($T > 300\text{ °C}$) Cu₂ZnSnS₄ herstellen [61, 62, 150]. Das ZnS dient dabei als Zn-Quelle, wohingegen für diese Arbeit ZnO als Alternative untersucht wurde. ZnO, das als strukturiertes Substrat in Form von ZnO-Nanostäbchen verwendet wurde, dient als Zn-Quelle. Dabei gilt, dass zur Bildung von 1 Mol Cu₂ZnSnS₄ jeweils 1 Mol Cu₃SnS₄ und ZnO benötigt wird. Die Dichte der Ausgangsmaterialien (Cu₃SnS₄: $4,56\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$; ZnO: $5,61\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$) und deren Molmassen (Cu₃SnS₄: $437,61\frac{\text{g}}{\text{mol}}$; ZnO $81,39\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) ermöglichen es ein Volumenverhältnis von $\frac{V_{\text{Cu}_3\text{SnS}_4}}{V_{\text{ZnO}}} = 6,62$ zu bestimmen, bei dem das gesamte ZnO und Cu₃SnS₄ zur Bildung von Cu₂ZnSnS₄ verwendet wird. Da nach der thermischen Behandlung ZnO als Nanostäbchen weiterhin vorhanden sein soll, muss das Verhältnis $\frac{V_{\text{Cu}_3\text{SnS}_4}}{V_{\text{ZnO}}}$ kleiner als 6,62 sein um einen Überschuss an ZnO zu haben.

Cu₃SnS₄-Nanokristalle wurden auf ZnO-Nanostäbchen mittels Tauchbeschichtung aufgebracht und bei Raumtemperatur getrocknet (Probe CTS-RT). Da diese Probe nicht thermisch behandelt wurde, ist sie repräsentativ als Ausgangszustand aller untersuchten Proben, die für Kapitel 8 thermisch behandelt wurden, um die Bildung von Kesterit und Fremdphasen zu untersuchen.

REM-Aufnahmen ermöglichten es die Morphologie zu untersuchen, um das Volumenverhältnis zwischen Cu₃SnS₄ und ZnO zu bestimmen. Weiterhin wurde die chemische Zusammensetzung mittels EDX und die Kristallphasen mittels Röntgendiffraktometrie und Ramanspektroskopie untersucht.

7.1 Morphologie von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen

Um das Volumenverhältnis zwischen den ZnO-Nanostäbchen und den Cu_3SnS_4 -Nanokristallen zu bestimmen wurden REM-Aufnahmen der Nanostäbchen nach dem elektrochemischen Aufwachsen und nach der Beschichtung mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen aufgenommen. In Abbildung 7.1(a) sind die unbeschichteten ZnO-Nanostäbchen an einer Bruchkante gezeigt, die mit einer Saatschicht auf Fluor dotiertem SnO_2 ($\text{SnO}_2:\text{F}$ bzw. FTO) aufgewachsen wurden. Das FTO weist für die späteren thermischen Behandlungen (vor allem im reaktiven H_2S -Gas) eine hohe Stabilität auf [151] und beteiligt sich nicht an chemischen Reaktionen. Der mittlere Durchmesser der Nanostäbchen, der aus den REM-Aufnahmen bestimmt wurde, beträgt 78 nm, die mittlere Länge 400 nm und die Dichte 76 Stäbchen pro μm^2 . Das Verhältnis zwischen dem Volumen der Stäbchen und dem Volumen des freien Raums beträgt damit $\frac{V_{\text{FR}}}{V_{\text{ZnO}}} = 1,7$.

Abbildung 7.1(b) zeigt ebenfalls an einer Bruchkante die Nanostäbchen, die mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen in einem Tauchbeschichtungsverfahren (siehe Kapitel 4.3) beschichtet wurden (Probe CTS-RT). Die Nanokristalle füllen die Zwischenräume auf und bedecken die Nanostäbchen mit einer 300 nm dicken Schicht. Schematisch sind die bedeckten Nanostäbchen in Abbildung 7.1(c) dargestellt. Das Volumenverhältnis zwischen den Nanokristallen und den Nanostäbchen beträgt $\frac{V_{\text{Cu}_3\text{SnS}_4}}{V_{\text{ZnO}}} = 3,7$, wenn sie den gesamten Zwischenraum ausfüllen und die Stäbchen mit 300 nm bedecken. Das entspricht 1 mol Cu_3SnS_4 und 1,8 mol ZnO. Nicht mit einbezogen in dem berechneten Verhältnis ist der Zwischenraum der nicht mit Nanokristallen aufgefüllt ist wenn die Nanostäbchen zu eng stehen. Zudem ist das gesamte Volumen nicht ausschließlich mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen gefüllt, sondern auch mit den umgebenen Liganden und zurückgebliebenem Lösungsmittel unbekannter Menge (siehe Kapitel 4.2).

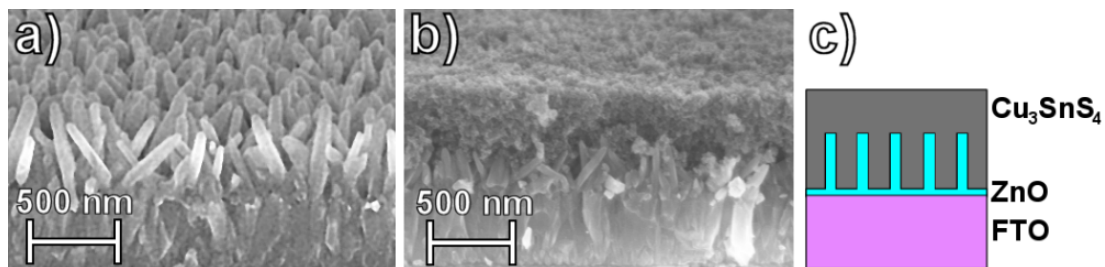


Abbildung 7.1: REM Aufnahmen am Querschnitt (a) von ZnO-Nanostäbchen auf FTO (b) ZnO-Nanostäbchen auf FTO beschichtet mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen und (c) eine schematische Darstellung von ZnO-Nanostäbchen auf FTO beschichtet mit Cu_3SnS_4 .

7.2 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen

Für die thermodynamischen Simulationen im anschließenden Kapitel wird daher gerundet von 1 mol Cu_3SnS_4 und 2 mol ZnO ausgegangen. Durch diesen Überschuss an ZnO wird bei einer thermischen Behandlung nicht das gesamte ZnO benötigt, um aus Cu_3SnS_4 die Verbindung $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ zu erhalten.

7.2 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen

Für diesen Abschnitt wurde die thermisch unbehandelte Probe CTS-RT mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Die ermittelten Elementkonzentrationen der Probe CTS-RT dienen dabei als Ausgangszustand für eine thermische Behandlung bis 550°C , da keine Referenzspektren vorhanden sind, die dieses Schichtsystem beschreiben (weitere Informationen zur Analysemethode finden sich in Kapitel 5.2).

Die Elementverteilung am Querschnitt, die bei einer Beschleunigungsenergie von 10 keV aufgenommen wurde, ist für die Probe CTS-RT in Abbildung 7.2(a) dargestellt. Die rot gestrichelten Linien zeigen zum Einen die Grenze zur Oberfläche der Probe (obere Linie) und die Grenze zum FTO Substrat (untere Linie) an. Zur Bestimmung der Elementkonzentration am dargestellten Querschnitt wurde an jedem Bildpunkt ein Spektrum aufgenommen (Beispielspektrum ist in Abbildung A.2 dargestellt). Die Einzelspektren wurden anschließend entlang des Querschnittes integriert um die dargestellte Elementverteilung zu berechnen. Diese zeigt von

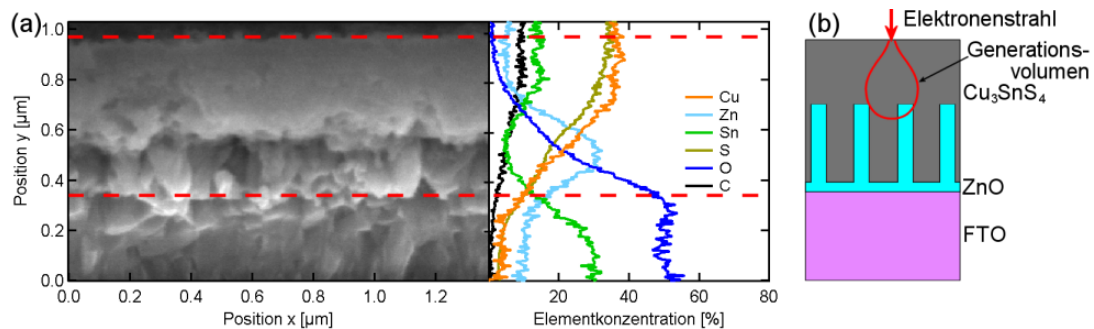


Abbildung 7.2: (a) Extrahierte Elementkonzentration über den Querschnitt aus energiedispersiver Röntgenspektroskopie im REM von ZnO Nanostäbchen gewachsen auf FTO und beschichtet mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen. Die roten gestrichelten Linien markieren die Grenze zum FTO-Substrat, bzw. zur Oberfläche. (b) Schematische Darstellung eines Querschnittes von ZnO-Nanostäbchen bedeckt mit Cu_3SnS_4 mit rot eingezeichnetem Generationsvolumen bei einer Beschleunigungsenergie von 10 keV.

der Oberfläche aus beginnend eine relativ hohe Konzentration an Cu und S (jeweils ca. 35 %) der Cu_3SnS_4 -Nanokristalle. über den Bereich der ZnO-Nanostäbchen weisen sie einen Gradienten auf, da sich die Nanokristalle auch zwischen den Stäbchen befinden. Die Konzentration im FTO beträgt jeweils ca. 3 %, was auf das Generationsprofil der Röntgenstrahlung zurückzuführen ist (siehe Kapitel 5.2). Die Sn Konzentration der Nanokristalle beträgt an der Oberfläche ca. 13 %, nimmt zunächst ab und erreicht bei den ZnO-Nanostäbchen ein Minimum von 5 %. Zum FTO nimmt die Konzentration des Sn wieder auf bis zu 30 % zu. Die Kohlenstoffkonzentration der Nanokristallliganden (siehe Kapitel 4.2) beträgt ca. 10 % und nimmt analog zu Cu und S zum FTO Substrat ab, wo es nicht mehr messbar ist. Die Zinkkonzentration beträgt an der Oberfläche ca. 5 % und nimmt bis zu einem Maximum von etwa 30 % im Bereich der ZnO-Nanostäbchen zu. Zum FTO Substrat nimmt die Konzentration wieder ab und fällt auf ca. 8 %. Dass sowohl in der Nanokristallschicht, als auch im FTO Zn messbar ist, ist auf das Generationsprofil der Röntgenstrahlung zurückzuführen (siehe Kapitel 5.2). Die Sauerstoffkonzentration zeigt ausgehend von der Oberfläche einen Gradienten bis zum FTO-Substrat auf, in dem die Konzentration bei ca. 50 % liegt.

Um lokale Schwankungen in der Elementverteilung auszugleichen wurde ein energiedispersives Spektrum (siehe im Anhang Abbildung A.2) auf einer ca. $1000 \mu\text{m}^2$ großen Fläche in der Draufsicht aufgenommen. Da das Spektrum mit einer Beschleunigungsenergie von $E_B = 10 \text{ keV}$ aufgenommen wurde, wurden auf Grund der Generationstiefe (siehe Kapitel 5.2) hauptsächlich Röntgenquanten in der oberen Nanokristallschicht generiert. Abbildung 7.2(b) veranschaulicht das schematisch am Querschnitt, in dem das Generationsvolumen für einen festen Einstrahlort rot dargestellt ist. Das Generationsvolumen reicht bis zu den ZnO-Nanostäbchen, so dass die charakteristische Röntgenstrahlung von Zn messbar ist. Die Röntgenquanten von Sn stammen zudem ausschließlich von den Cu_3SnS_4 -Nanokristallen und nicht vom FTO-Substrat.

Aus dem aufgenommenen Spektrum (Abbildung A.2) berechnet die Software „Noran-System-Seven“ folgende Elementkonzentrationen für CTS-RT: Cu= 29,1 %, Sn= 11,7 %, S= 28,2 %, Zn= 12,8 %, O= 7,3 %, C= 11 % (die Werte aller untersuchten Proben ohne Einbeziehung des Kohlenstoffanteils sind in Tabelle A.2 zusammengefasst). Diese Werte decken sich weitgehend mit den Werten, die im oberen Bereich des Querschnittes bestimmt wurden.

7.3 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen

Um die Kristallphasen des Ausgangsmaterials der Proben, die für das anschließende Kapitel untersucht wurden zu bestimmen, wurden zunächst die Kristallphasen mittels Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie in der Probe CTS-RT untersucht.

Das Röntgendiffraktogramm der Probe CTS-RT (Abbildung 7.3) zeigt den Hauptreflex (1 1 2) der Cu_3SnS_4 -Nanokristalle bei $2\theta = 28,5^\circ$ und die ZnO-Reflexe (0 0 2) bei $2\theta = 34,4^\circ$ und (1 0 1) bei $2\theta = 36,3^\circ$. Die Beugungswinkel aller Reflexe von CTS-RT sind im Anhang in Tabelle A.4 zusammengefasst.

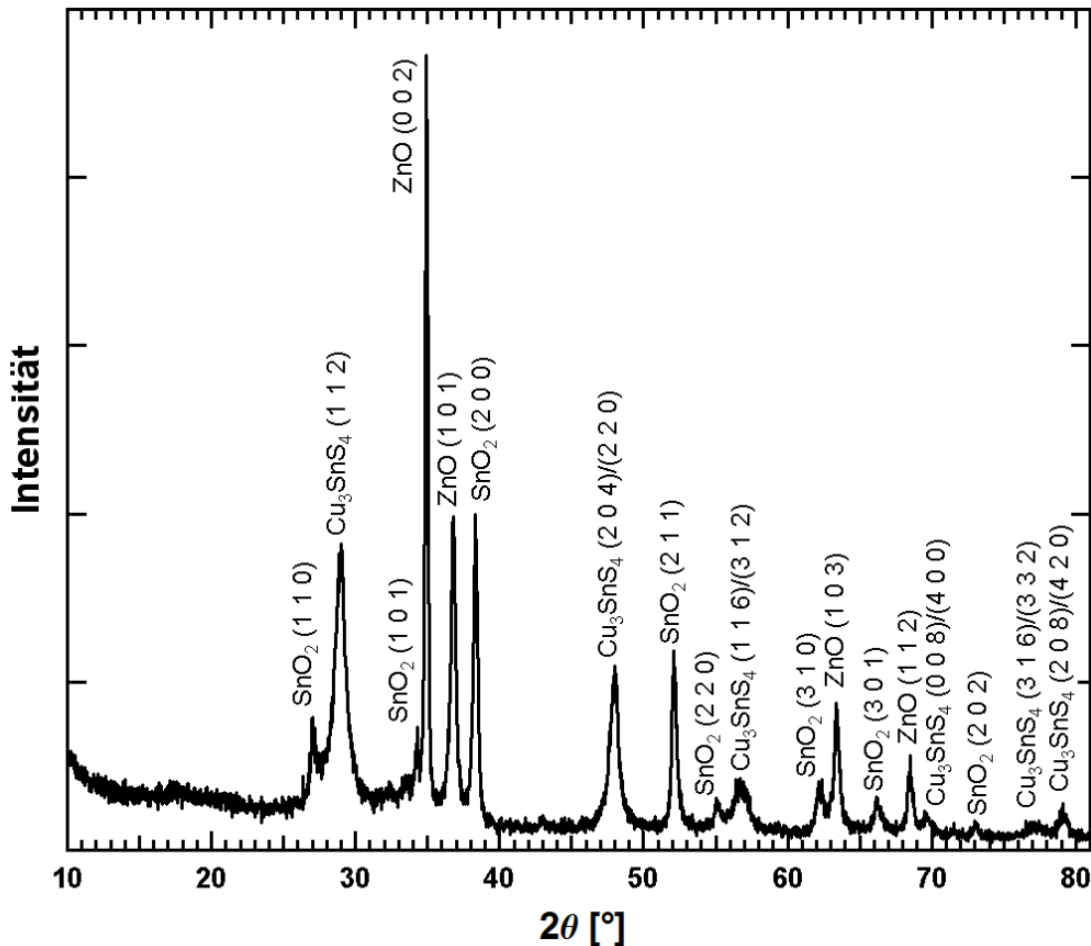


Abbildung 7.3: Röntgendiffraktogramm von ZnO Nanostäbchen beschichtet mit Cu_3SnS_4 Nanokristallen

Eine weitere Methode die Proben auf Phasen zu untersuchen ist die Ramanspektroskopie. Das aufgenommene Ramanspektrum von CTS-RT ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Die schwarze Kurve ist ein angefitteter Verlauf der sich aus der Summe der rot dargestellten Lorentzfunktionen ergibt.

Die Intensitäten der Ramanmoden der Probe CTS-RT heben sich nur schwach vom Untergrund ab. Das Spektrum ist mit der Superposition von vier Lorentzfunktionen mit Frequenzen von $265,4\text{ cm}^{-1}$, $292,6\text{ cm}^{-1}$, $323,0\text{ cm}^{-1}$ und $349,2\text{ cm}^{-1}$ angefittet. Diese Frequenzen bestätigen bereits experimentell bestimmte Frequenzen für Cu_3SnS_4 [152]. Die Halbwertsbreiten der Moden sind mit bis zu 30 cm^{-1} groß. Die geringe Intensität sowie die Breite der Signale lassen sich auf die Größe der 12 nm großen Cu_3SnS_4 -Nanokristalle zurückführen.

Weitere Ramanmessungen an FTO sowie ZnO-Nanostäbchen aufgewachsen auf FTO zeigen bei einer Anregungsenergie von $1,55\text{ eV}$ keine Signale.

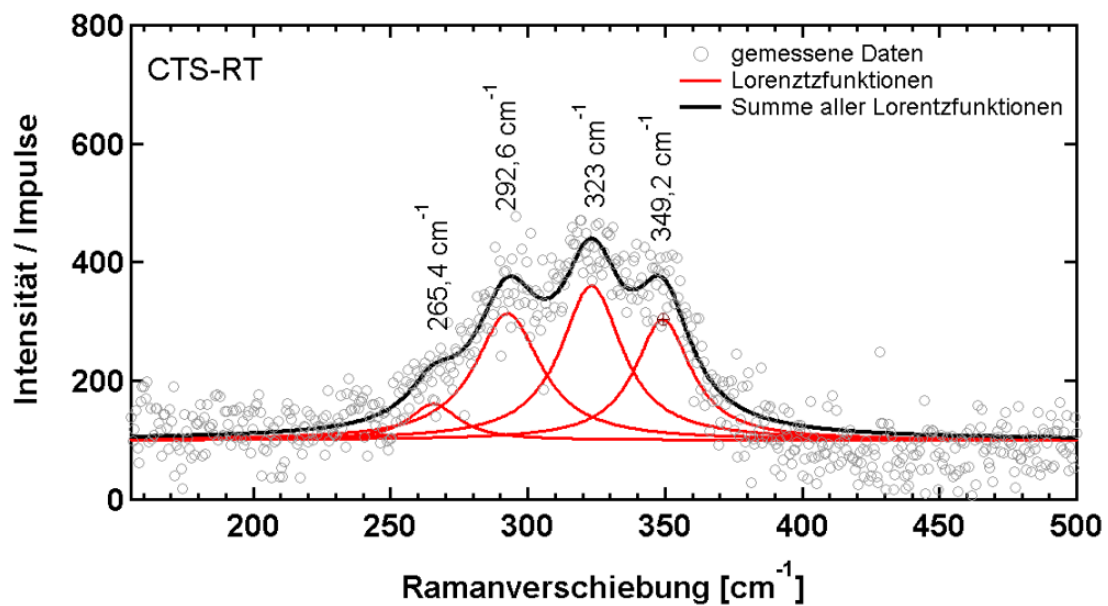


Abbildung 7.4: Stokes-Ramanspektrum von der Probe CTS-RT, aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Anregungsenergie von $1,55\text{ eV}$. Die grauen Kreise sind die gemessenen Daten. Rot dargestellt sind einzelne Lorentzfunktionen, deren Summe das an die Messung angepasste Spektrum entspricht (schwarz).

Kapitel 8

Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

In der Literatur ist bekannt, dass aus ZnS und Cu_xSnS_y bei einer thermischen Behandlung ($T > 300\text{ °C}$) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ entsteht [61, 62, 150]. Diese Reaktion wird durch das reaktive Schwefelwasserstoffgas gefördert [61, 62].

Erfolgt die Reaktion in selenhaltiger Atmosphäre entsteht $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bzw. wenn auch Schwefel bei der Reaktion beteiligt ist die Mischphase $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ [61, 62].

Bereits in Vorexperimenten mit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen wurde beobachtet, dass ZnS Phasen bei einer thermischen Behandlung entstehen. Nach der waren Behandlung die Nanostäbchen nicht mehr vorhanden. Der daraus folgende Ansatz ist ZnO-Nanostäbchen als Zinkquelle zu verwenden um aus Cu_3SnS_4 -Nanokristallen die Kesteritphasen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bzw. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ herzustellen. Gleichzeitig dürfen die Nanostäbchen sich nicht vollständig zersetzen um ihre Funktion als strukturiertes Substrat beizubehalten.

Zunächst werden in diesem Kapitel die Ergebnisse thermodynamischer Simulationen gezeigt, die Cu_3SnS_4 und ZnO als Ausgangsverbindungen haben. Damit ist theoretisch betrachtet, ob sich aus ZnO und Cu_3SnS_4 bei Temperaturen bis zu 600 °C die Kesteritphasen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bzw. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bilden.

Für die darauf folgenden Experimente wurden Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen aufgebracht (analog zur Probe CTS-RT aus Kapitel 7) und thermisch ($T \leq 550\text{ °C}$) behandelt. Während der thermischen Behandlung wurden die Proben entweder H_2S -haltiger oder selenhaltiger Atmosphäre ausgesetzt.

Um zu überprüfen, ob die Verbindungen, die in der Simulation vorausgesagt wurden, entstanden sind, wurden die Proben nach der thermischen Behandlung analysiert. Ihre chemische Zusammensetzung wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) im Rasterelektronenmikroskop untersucht und die entstanden Kristallphasen mittels der Röntgenbeugung und der Ramanspektroskopie identifiziert.

8.1 Thermodynamische Simulation von chemischen Reaktionen zwischen ZnO und Cu_3SnS_4

Im Folgenden werden die Ergebnisse der thermodynamischen Simulationen mit der Software ChemSage [153] gezeigt. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise der Software haben die Entwickler Eriksson und Hack veröffentlicht [153]. Über die Minimierung der Gibbs-Energie ermöglicht ChemSage Aussagen über mögliche Phasen bei einer thermischen Reaktion von ZnO mit Cu_3SnS_4 zu treffen. Dazu werden üblicherweise aus einer Datenbank die Ausgangsmaterialien und ihre thermodynamischen Eigenschaften (Standardbildungsenthalpie ΔH_F° , Entropie ΔS und spezifische Wärmekapazität c_p) eingelesen, um temperaturabhängig die Phasenbildung zu berechnen.

Da Phasen wie Cu_3SnS_4 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ nicht in der Datenbank vorhanden waren, wurden die Werte für die Bildungsenthalpie, die Entropie und die Koeffizienten a , b , c und d für die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität c_p ($c_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^6T^{-2} + d \cdot 10^{-6}T^2$) aus binären Verbindungen abgeschätzt. Die Abschätzung der Werte für Cu_3SnS_4 erfolgt als Beispiel durch die Addition der Werte von $3 \times \text{CuS}$ und $1 \times \text{SnS}$. Der Bildungsenthalpie ΔH_F° wird weiterhin ein Aufschlag von 8 % hinzugefügt um die Verbindung zu stabilisieren, da sie sonst direkt wieder in die binären Verbindungen dissoziiert. Die Werte der binären Verbindungen (CuS , Cu_2S , ZnS , SnS , CuSe , Cu_2Se , ZnSe , SnSe ; entnommen aus Metallurgical Thermochemistry von Kubaschewski und Alcock [154]) und die abgeschätzten Werte für die ternäre Verbindung (Cu_3SnS_4) und die quaternären ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$) Verbindungen sind in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Für die Simulation der thermischen Reaktionen zwischen den Ausgangsmaterialien ZnO mit 1 mol und Cu_3SnS_4 mit 2 mol wurde (siehe in Kapitel 7 kleinstes Verhältnis von $\frac{\text{ZnO}}{\text{CTS}}$) der Temperaturbereich der Simulation (ca. zwischen 25 °C und 600 °C) und der Druck (1 bar) eingegeben. Für die Simulation der thermischen Behandlungen mit H_2S bzw. Selen wurden diese weiterhin zu den Ausgangsmate-

8.1 Thermodynamische Simulation von chemischen Reaktionen zwischen ZnO und Cu₃SnS₄

Tabelle 8.1: Werte der Bildungsenthalpie ΔH_F^o , der Entropie ΔS und der Koeffizienten zur Berechnung der spezifischen Wärmekapazität $c_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^6T^{-2} + d \cdot 10^{-6}T^2$. Die Werte der binären Verbindungen sind aus [154] entnommen. Die Werte der ternären Verbindung Cu₃SnS₄ und der quaternären Verbindungen Cu₂ZnSnS₄ und Cu₂ZnSnSe₄ sowie dem Mischkristall Cu₂ZnSn(S,Se)₄ sind aus Addition der Werte der binären Verbindungen abgeschätzt (mit 8% Aufschlag bei ΔH_F^o).

	ΔH_F^o [J]	$\Delta S[\frac{J}{K}]$	a	b	c	d	c_p (RT)
CuSe	-41840	78,241	54,810	/	/	/	54,810
Cu ₂ Se	-65270	129,704	58,576	77,404	/	/	81,642
ZnSe	-170297	77,659	50,166	5,774	/	/	51,887
SnSe	-88700	89,538	46,652	19,958	/	/	52,599
CuS	-53718	66,526	44,350	11,046	/	/	47,642
Cu ₂ S	-79549	117,230	52,837	78,754	/	/	76,306
SnS	-107947	76,986	35,690	31,296	-0,377	/	40,771
ZnS	-205016	57,739	49,246	5,272	-0,485	/	45,356
Cu ₃ SnS ₄	-290629	276,564	168,740	64,434	-0,377	/	183,696
Cu ₂ ZnSnS ₄	-454031	267,777	173,636	58,660	-0,862	/	181,410
Cu ₂ ZnSnS ₃ Se	-430327	282,506	181,083	51,366	-0,575	/	189,919
Cu ₂ ZnSnS ₂ Se ₂	-412061	295,728	190,037	42,196	-0,431	/	197,758
Cu ₂ ZnSnSSe ₃	-393795	308,950	198,991	33,026	-0,287	/	205,597
Cu ₂ ZnSnSe ₄	-370091	323,679	206,438	25,732	/	/	214,106

rialien mit einem Überschuss von 5 mol hinzugefügt, da diese als Quellen in den durchgeführten Experimenten nicht erschöpft waren. Die Simulation geht weiterhin davon aus, dass alle Ausgangsstoffe homogen miteinander vermischt sind. Von der Simulation nicht berücksichtigt sind geometriebedingte Abhängigkeiten (z.B. die Nanostrukturen) und damit verbunden Diffusionsprozesse, die für eine Vermischung der Ausgangsmaterialien notwendig sind um eine chemische Reaktion zu bewirken. Von der Simulation wird zum Einen die Aktivität a der auftretenden Verbindungen berechnet, die die Abweichung des chemischen Potentials μ_i im Gesamtsystem zum chemischen Potential μ_i^o bei Standardbedingungen (Verbindung in Reinstform) unter Einbeziehung der Temperatur T und der Rydbergkonstante R beschreibt:

$$a = e^{\frac{\mu_i - \mu_i^o}{R \cdot T}} \quad (8.1)$$

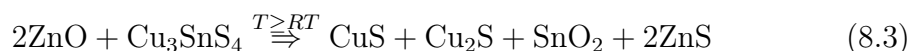
Das chemische Potential μ_i berechnet sich wiederum aus der Gibbs-Energie G , die die Simulationssoftware bei den Berechnungen minimiert:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G(T, P, n_j)}{\partial n_i} \right) \quad (8.2)$$

Dabei ist p der Druck im System, n_i die Stoffmenge der Verbindung für die μ_i berechnet wird und n_j die Stoffmenge aller Systemkomponenten außer n_i . Die Stoffmengen aller Verbindungen werden ebenfalls von der Simulationssoftware ausgegeben. Nach der Simulationssoftware ist die Stoffmenge größer Null und somit die Verbindung stabil, wenn die Aktivität den Wert 1 hat. Bei einer Aktivität < 1 zerfällt die Verbindung, bzw. beteiligt sich bei einer chemischen Reaktion zu einer neuen stabilen Verbindung.

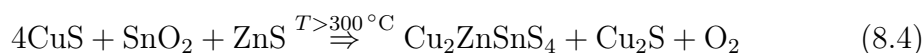
8.1.1 Simulation der thermischen Reaktionen zwischen ZnO und Cu_3SnS_4

Für diesen Abschnitt wurde eine thermodynamische Simulation mit 2 mol ZnO und 1 mol Cu_3SnS_4 ohne H_2S und Selen durchgeführt. Abbildung 8.1 zeigt die Ergebnisse in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 600°C . Die Aktivität der auftretenden Feststoffe (Abbildung 8.1(a)) zeigt das Cu_3SnS_4 und ZnO bereits bei Raumtemperatur instabil sind. über den gesamten Temperaturbereich stabil sind $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS, SnO_2 und Cu_2S . CuS ist bis 350°C stabil. Die Menge der entstandenen Verbindungen als Feststoff (Abbildung 8.1(b)) zeigt, dass Cu_3SnS_4 in Kontakt mit ZnO bereits bei Raumtemperatur in Cu_2S (1 mol), CuS (1 mol) und SnS_2 (1 mol) dissoziiert (ohne ZnO bleibt Cu_3SnS_4 stabil). Gleichzeitig tauscht SnS_2 die Schwefelatome mit den Sauerstoffatomen von ZnO, so dass sich SnO_2 (1 mol) und ZnS (2 mol) bilden.



Ergänzende Simulationen mit mehr als 2 mol ZnO haben gezeigt, dass das ZnO stabil ist, da es nicht genügend SnS vom Cu_3SnS_4 gibt, an das es die Sauerstoffatome abgibt, um ZnS zu bilden.

Obwohl das $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ über den gesamten Temperaturbereich stabil ist, bildet es sich erst ab ca. 300°C aus den zuvor entstandenen Verbindungen (Abbildung 8.1(b)). Die Menge an $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ erreicht ein Maximum bei ca. 350°C .



8.1 Thermodynamische Simulation von chemischen Reaktionen zwischen ZnO und Cu_3SnS_4

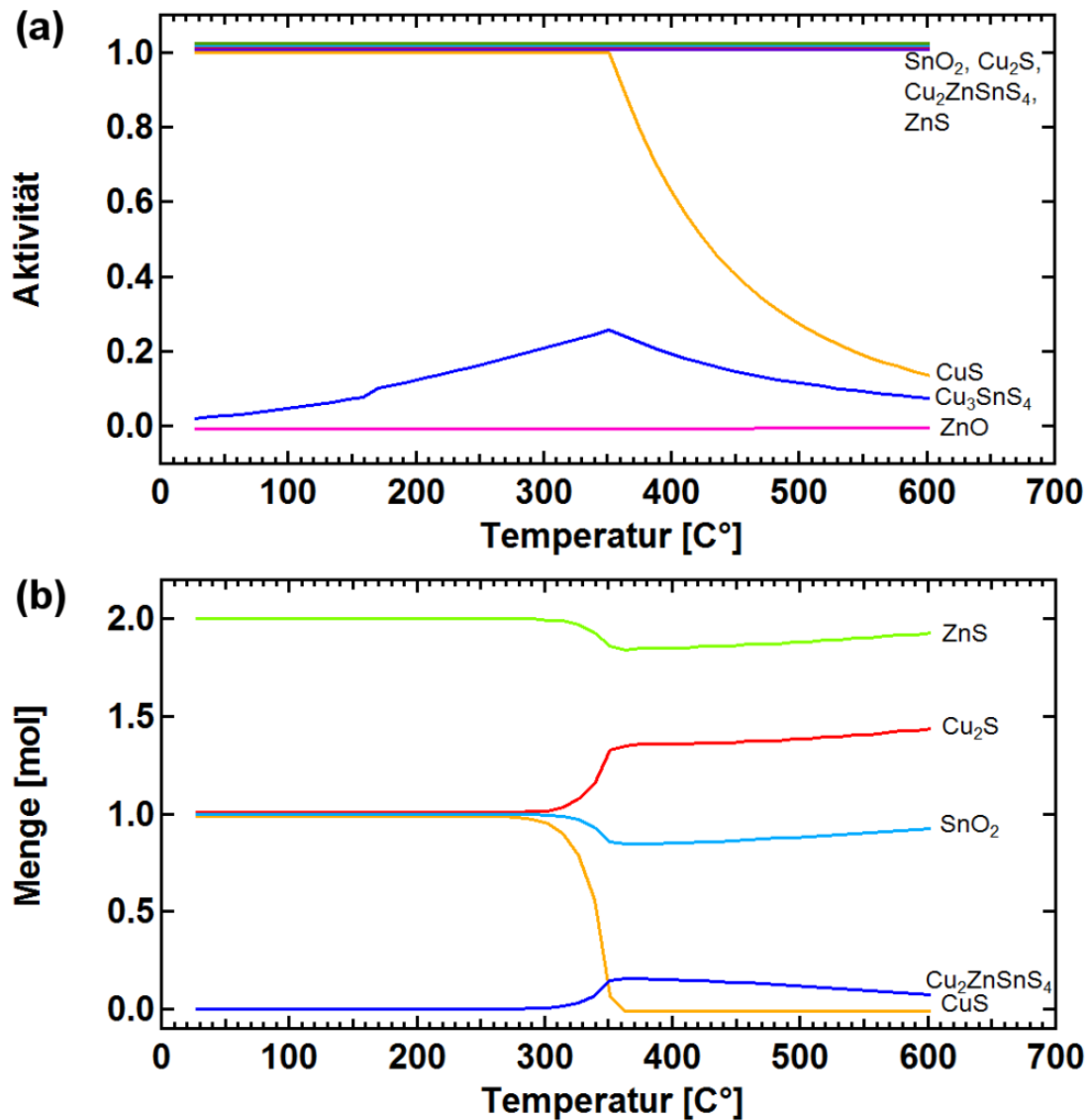


Abbildung 8.1: Aktivität(a) und Menge(b) auftretender Phasen als Feststoffe bei thermischen Behandlungen von Cu_3SnS_4 (1 mol) und ZnO (2 mol) in einem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 600 °C bei einem Druck von $p = 1$ bar.

Bei höheren Temperaturen zerfällt das $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ wieder in die binären Komponenten. Der gasförmige Sauerstoff, der sich bei Reaktion 8.4 bildet und bei dieser Simulation im System bleibt, wird zur Bildung von SnO_2 während des Zerfalls von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ verwendet.

Gleichzeitig zur Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ baut sich die Menge an CuS ab, da es sich zu Cu_2S umwandelt und ein Schwefel-Atom bereitstellt. Die Simulationen

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

zeigen, dass der Schwefel nicht als Feststoff im System verbleibt, sondern in die Gasphase übergeht.



Für Kapitel 7 wurde das verwendete System mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen ohne thermische Behandlung ($T = RT$) bereits untersucht und keine Dissoziierung von Cu_3SnS_4 in binäre Verbindungen beobachtet. Da ein Kontakt zwischen ZnO und Cu_3SnS_4 für die Dissoziierung notwendig ist, wird die beschriebene Reaktion (Gleichung 8.3) nur an der Grenzfläche erwartet, wobei eine Kristallisierung der binären Verbindungen nicht zwingend ist. Demnach ist für die Dissoziierung der Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen die Diffusion der Materialien ineinander notwendig. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist zudem temperaturabhängig und bei Raumtemperatur so gering, dass der Zeitraum (ca. 2-3 Wochen) zwischen Probenherstellung und aller Untersuchungen zu gering ist, um eine Änderung zu identifizieren. Zusätzlich sind die Nanokristalle weiterhin von Liganden umgeben, die eine schützende Schicht bilden und ebenfalls der Dissoziierung entgegenwirken.

Weiterführende Simulationen mit H_2S , bei denen von den hier entstandenen binären Verbindungen und deren Mengen bei unterschiedlichen Temperaturen ausgegangen wird, zeigen, dass das H_2S die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ verstärkt. Parallel zum $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ entstehen ebenfalls ZnS, CuS und Cu_2S . Die Ergebnisse der temperaturabhängigen thermodynamischen Simulationen zwischen Cu_3SnS_4 , ZnO und H_2S werden im folgenden Abschnitt betrachtet.

8.1.2 Simulation der thermischen Reaktionen zwischen ZnO, Cu_3SnS_4 und H_2S

Thermodynamische Simulationen zeigen, dass Cu_3SnS_4 in Kontakt mit ZnO zu binären Verbindungen dissoziiert. Bei $T > 300^\circ\text{C}$ bildet sich dennoch eine geringe Menge an $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Für die hier folgenden Simulationsergebnisse wurde zusätzlich zu Cu_3SnS_4 und ZnO das Gas H_2S in die Simulation eingebracht, das die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ fördert.

Die Aktivität der auftretenden Phasen als Feststoffe ist in Abbildung 8.2(a) dargestellt. Die Simulation zeigt wie im Abschnitt 8.1.1 ohne H_2 -Gas, dass Cu_3SnS_4 und ZnO bereits bei Raumtemperatur nicht stabil sind. Stabil sind hingegen bei Raumtemperatur ZnS, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CuS und SnS_2 . Ab ca. 110°C wird

8.1 Thermodynamische Simulation von chemischen Reaktionen zwischen ZnO und Cu_3SnS_4

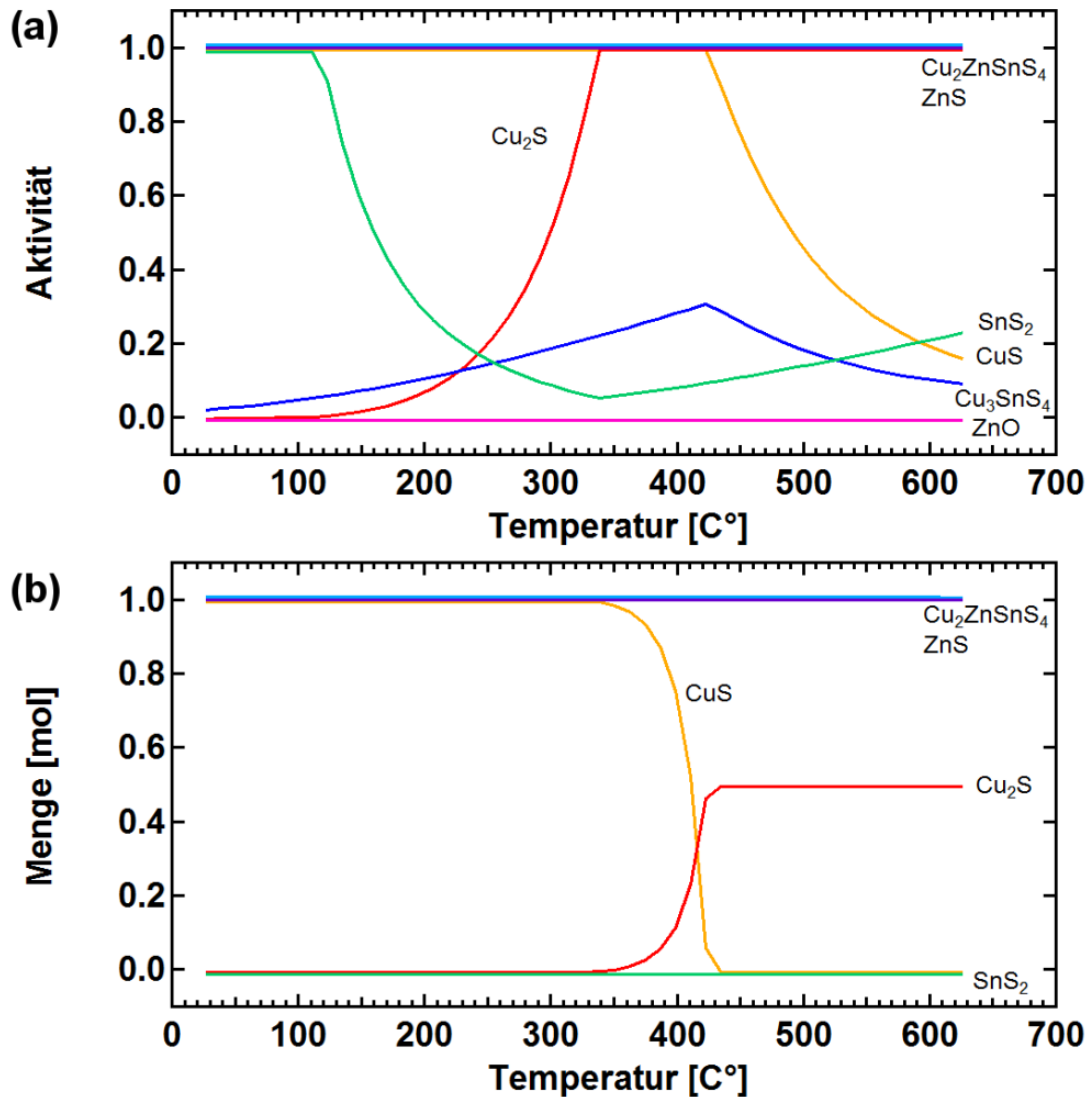


Abbildung 8.2: Aktivität(a) und Menge(b) auftretender Phasen als Feststoffe bei thermischen Behandlungen von Cu_3SnS_4 (1 mol) und ZnO (2 mol) mit H_2S -Gas (5 mol) in einem Temperaturbereich zwischen 25 und 600 °C bei einem Druck von $p = 1$ bar.

SnS_2 instabil, so dass die Aktivität abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Aktivität von Cu_2S zu und wird bei ca. 340 °C stabil. Das CuS bleibt mit H_2S im Gegensatz zur Behandlung ohne H_2S auch bei Temperaturen größer als 350 °C stabil. Erst ab ca. 420 °C wird das CuS instabil. Die Menge der stabilen Phasen als Feststoffe sind in Abbildung 8.2(b) dargestellt. ZnS und $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sind über den kompletten Temperaturbereich stabil und zeigen eine konstante Menge von jeweils 1 mol auf. Das CuS ist zwischen Raumtemperatur und 340 °C ebenfalls mit 1 mol vertre-

ten. Bei höheren Temperaturen nimmt die Menge ab, so dass beim Erreichen der instabilen Temperatur von ca. 420°C kein CuS vorhanden ist. Parallel zur Abnahme der Menge an CuS nimmt die Menge an Cu_2S zu, die bei 420°C ein Wert von $0,5\text{ mol}$ erreicht. Diese Umwandlung von CuS zu Cu_2S ist mit Gleichung 8.5 bereits im Abschnitt 8.1.1 beschrieben. Das SnS_2 , das ebenfalls als stabile Phase bis 110°C auftritt, ist mit einer Menge von $0,136\text{ mmol}$ verschwindend gering. Das Ausgangsmaterial Cu_3SnS_4 baut Zn vom ZnO mit H_2S Einfluss schon bei Raumtemperatur unter Abgabe von Cu in seine Verbindung ein, so dass sich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CuS, ZnS und H_2O bilden:



Die Simulationen zeigen weiterhin, dass keine Sauerstoffverbindungen als Feststoffe bei einer thermischen Behandlung mit H_2S -Gas vorliegen. Das ZnO, das nicht zur Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ verwendet wird, wandelt sich zu ZnS um. Der frei gewordene Sauerstoff bindet sich an den Wasserstoff von H_2S und bildet Wasser:



Die Ergebnisse der Simulation zeigen, dass sich das H_2S -Gas positiv auf die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ auswirkt, so dass bereits bei Raumtemperatur das gesamte Cu_3SnS_4 mit ZnO umgewandelt wird. Gleichzeitig wird CuS gebildet und das uberschussige ZnO, das nicht zur Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ verwendet wird, wird durch das H_2S -Gas in ZnS umgewandelt.

Durch das H_2S bleiben $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und ZnS auch bei höheren Temperaturen so stabil, dass sich deren Menge nicht ändert. Das CuS hingegen wandelt sich in einem Temperaturbereich zwischen 340 und 420°C zu Cu_2S um, dass für $T > 420^\circ\text{C}$ konstant im System verbleibt.

8.1.3 Simulation der thermischen Reaktionen zwischen ZnO, Cu_3SnS_4 und Selen

Die maximalen Wirkungsgrade von Solarzellen mit Kesterit Absorbern, werden mit dem Mischkristall $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ erreicht. Für diesen Abschnitt wurden Simulationen durchgeführt, bei denen untersucht wurde, ob durch Selen im simulierten System aus ZnO und Cu_3SnS_4 die Bildung der Mischverbindung $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ möglich ist. Da experimentell kein H_2Se -Gas zur Verfügung steht,

8.1 Thermodynamische Simulation von chemischen Reaktionen zwischen ZnO und Cu₃SnS₄

wurde elementares Selen gewählt, dass bei einer thermischen Behandlung ($T > 200\text{ °C}$) in die Dampfphase übergeht (siehe Kapitel 4.6.2).

Für die Simulation wurden neben 1 mol Cu₃SnS₄ und 2 mol ZnO weiterhin 5 mol Selen als Feststoff hinzugefügt. Die Ergebnisse der thermodynamischen Simulationen zeigen in diesem Abschnitt die Aktivität und die molare Menge der auftretenden Feststoffe in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 600 °C (unterhalb von 200 °C lieferte die Simulation keine Ergebnisse).

Die Aktivität der ternären Cu₃SnS₄ und quaternären Verbindungen Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSnSe₄ und der Mischverbindung Cu₂ZnSn(S,Se)₄ sind in Abbildung 8.3(a) dargestellt. Die Aktivität von Selen als Feststoff und aller binären Verbindungen sind in Abbildung 8.3(b) und die Stoffmenge aller aktiven Verbindungen als Feststoff sind in Abbildung 8.3(c) gezeigt.

Die dargestellten Aktivitäten in Abbildung 8.3(a) zeigen, dass im ganzen Temperaturbereich nur Cu₂ZnSnS₄ stabil ist. Die Mischverbindung Cu₂ZnSn(S,Se)₄ und Cu₂ZnSnSe₄ sind nicht stabil. Als weitere stabile Phasen zeigen die Simulationsergebnisse (Abbildung 8.3(b)) SnO₂, Se (bis 360 °C), CuS (bis 350 °C), CuSe (bis 520 °C), Cu₂Se (ab 530 °C), ZnS (bis 510 °C) und ZnSe (ab 490 °C).

Auf Grund der Skalierung ist die Menge an Selen als Feststoff mit 4 mol im gezeigten Diagramm (Abbildung 8.3(c)) bei $T < 360\text{ °C}$ nicht dargestellt. Ab etwa 240 °C nimmt die Menge an Feststoff ab, da das Selen in die Dampfphase übergeht (siehe dazu auch Abbildung 4.13(b)), so dass es bei 380 °C nur noch als Selen-Dampf vorliegt.

Wie bereits in Abschnitt 8.1.1 beschrieben dissoziiert das Cu₃SnS₄ in Kontakt mit ZnO. Da hier ebenfalls Se mitbeteiligt ist entsteht bei niedrigen Temperaturen ($T = 200\text{ °C}$) neben CuS, ZnS, SnO₂ auch CuSe:



Ab ca. 290 °C nimmt die Menge an CuSe zu. Die Zunahme an CuSe erfolgt durch den Austausch des S-Atoms in CuS mit Se. Gleichzeitig mit der Zunahme des CuSe nimmt ebenfalls die Menge an Cu₂ZnSnS₄ zu, das sich aus CuS, ZnS und SnO₂ analog zu Gleichung 8.4 bildet:



Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

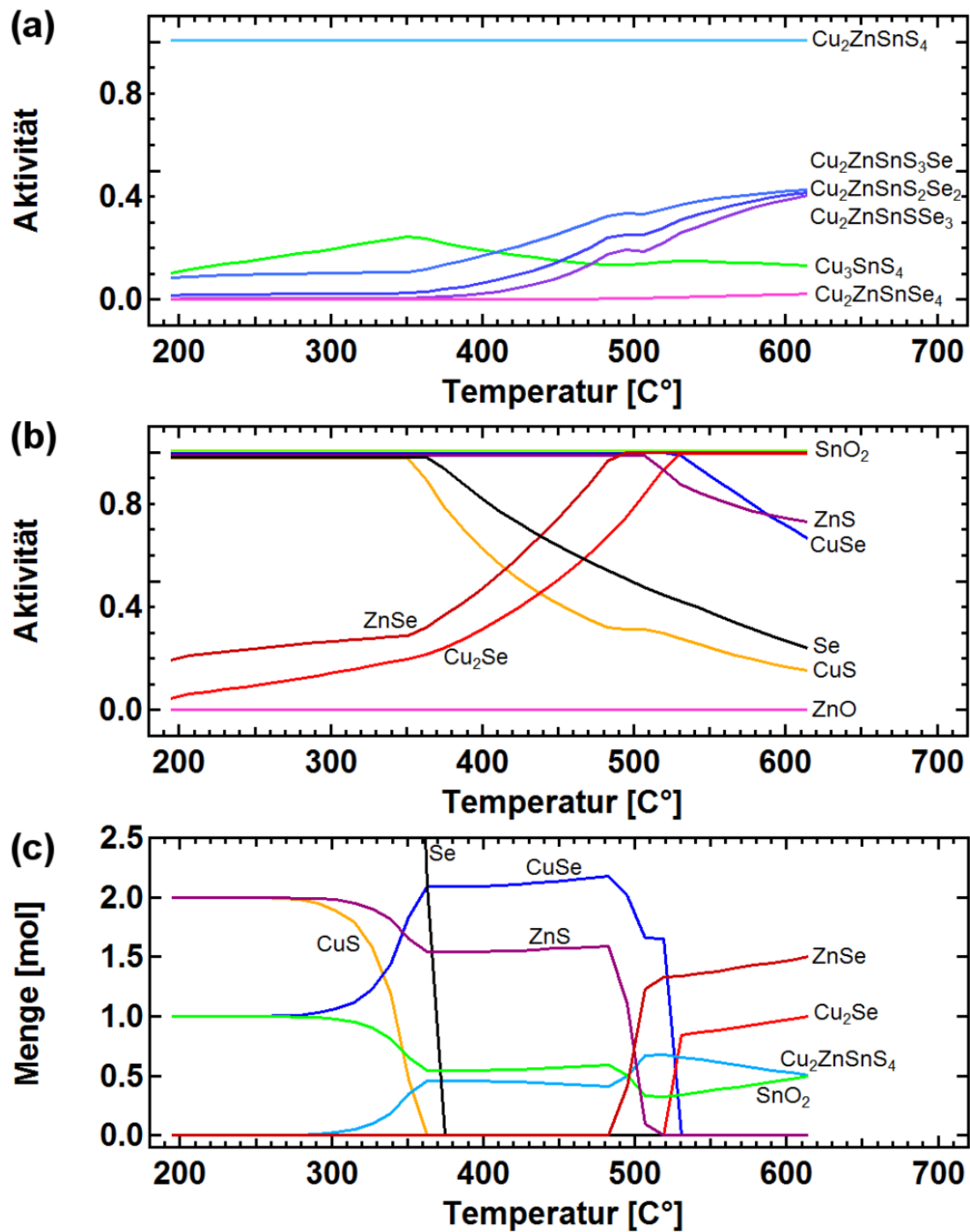


Abbildung 8.3: Aktivität ternärer und höherer Verbindungen (a) und binärer Verbindungen (b), und die Menge (c) auftretender fester Phasen bei thermischen Behandlungen von Cu_3SnS_4 (1 mol) und ZnO (2 mol) mit Selen (20 mol) in einem Temperaturbereich zwischen 200 und 600 °C bei einem Druck von $p = 1$ bar.

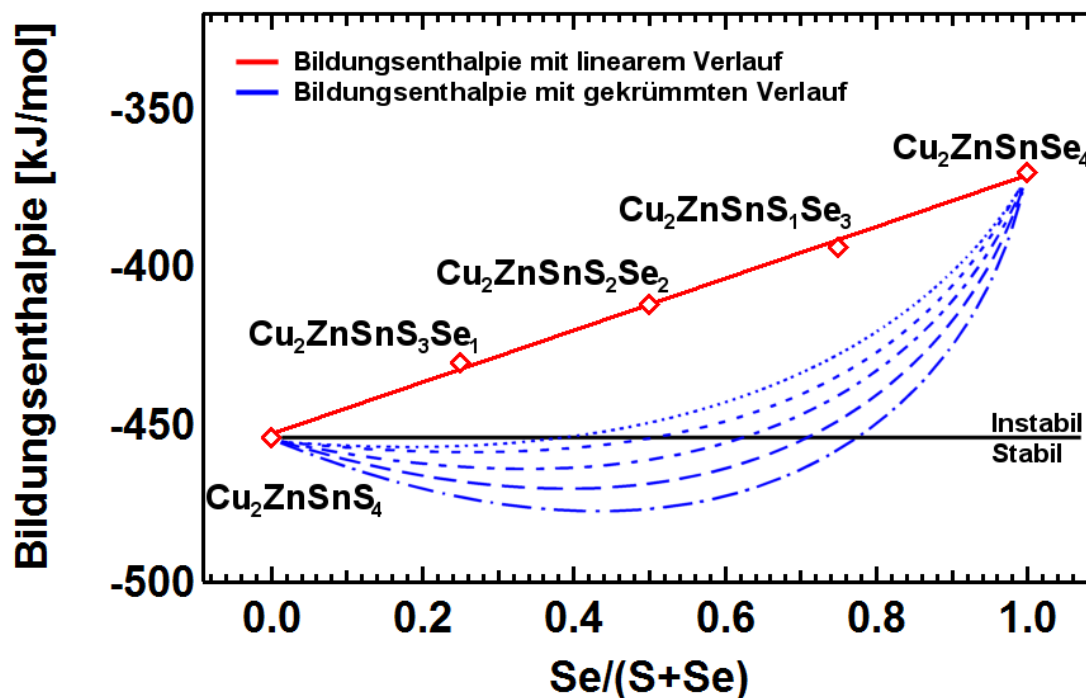


Abbildung 8.4: Linearer Verlauf der für die Simulation angenommenen Bildungsenthalpien von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, dem Mischkristall $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (rot) (siehe Tabelle 8.1). Beispielhaft skizzierte Verläufe der Bildungsenthalpie mit einer Krümmung (blau).

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur nimmt die Menge an CuSe , ZnS und SnO_2 leicht zu, was auf einen leichten Zerfall von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ zurückzuführen ist. Ab 480°C nimmt die Menge an $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ wieder zu und erreicht bei ca. 520°C ihr Maximum. Dieser Anstieg ist auf das instabil werdende ZnS zurückzuführen, das sich gleichzeitig in ZnSe umwandelt. Das ZnSe holt sich das Se -Atom zum Einen aus dem Selen-Dampf aber auch vom CuSe , da das Cu zur Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ verwendet wird.

Ab 520°C bildet sich aus dem instabil werdenden CuSe weiterhin Cu_2Se . Dessen Menge sowie die von ZnSe und SnO_2 nimmt im weiterem Temperaturverlauf zu, da das $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ zu höheren Temperaturen zerfällt.

In Kapitel 2.2 ist beschrieben, dass sich die S -Atome in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ durch Se -Atome in einer selenreichen Atmosphäre umtauschen lassen, da die Differenz der Bildungsenthalpie zu $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ gering ist [34]. Abbildung 8.4 zeigt den linearen Verlauf der Bildungsenthalpien (rot) für $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, der Mischverbindung $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, die für die hier verwendeten Simulationen ab-

geschätzt worden sind (siehe auch Tabelle 8.1). Den Simulationen zu Folge ist die Bildungsenthalpiedifferenz zu hoch, damit sich aus $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ in selenreicher Atmosphäre $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bildet.

Weiterhin beschreiben Chen et al. [34], dass der Verlauf der Bildungsenthalpie nicht linear ist, sondern eine Krümmung aufweist. Die blauen Verläufe in Abbildung 8.4 skizzieren beispielhaft die Bildungsenthalpie mit einer Krümmung, wobei als Fixpunkte die für die Simulationen angenommenen Bildungsenthalpien von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ verwendet wurden. Die schwarz eingezeichnete Linie markiert die Grenze zwischen einer stabilen und instabilen Verbindung. Welche Verbindungen von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ stabil sind, ist somit von der Krümmung abhängig. Weiterhin ist die Verbindung mit der kleinsten Bildungsenthalpie, die Stabilste.

Die Simulationen zeigen, dass es nicht möglich ist aus Cu_3SnS_4 , ZnO und Selen die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ zu erhalten. Da allerdings keine Krümmung im Verlauf der Bildungsenthalpie einberechnet ist, wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels experimentell untersucht ob sich $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ bildet.

8.2 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung

Die Simulationen haben gezeigt, dass $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bei einer thermischen Behandlung von Cu_3SnS_4 und ZnO entsteht. Vor der Entstehung des $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ findet allerdings ein Zerfall von Cu_3SnS_4 statt, der bei Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nur an der Grenzfläche erwartet wird. Für eine Umwandlung der gesamten Cu_3SnS_4 -Nanokristalle ist es somit notwendig, dass ZnO aus den Nanostäbchen in die nanokristalline Cu_3SnS_4 -Schicht gelangt. Da sich dafür die Zn-Atome bewegen müssen, und die Teilchenbewegung temperaturabhängig ist, sind thermische Behandlungen notwendig um dies zu ermöglichen.

Weiterhin haben die Simulationen gezeigt, dass H_2S die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ unterstützt. Die Simulation mit Selen zeigt, dass $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nicht gebildet wird.

Für diesen Abschnitt wurden Proben aus Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen, wie sie in Kapitel 7 beschrieben sind, thermisch bei 350°C , 450°C und 550°C einmal mit H_2S -Gas (Proben: CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450, CTS- H_2S -

8.2 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung

550) und einmal mit Selen-Dampf (Proben: CTS-Se-350, CTS-Se-450 CTS-Se-550) behandelt. Es wurde zum Einen die Diffusion von ZnO in die nanokristalline Cu_3SnS_4 -Schicht untersucht, indem die chemische Zusammensetzung der behandelten Proben mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie untersucht wurden. In Kombination mit REM-Aufnahmen zur Untersuchung der Morphologie wurde weiterhin untersucht, ob lokal Verbindungen zu finden sind, die laut den Simulationen entstehen.

8.2.1 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 350 °C, 450 °C & 550 °C in H_2S -Gas

Auf Grundlage der Simulationen ist zu erwarten, dass bei einer homogenen Vermengung von ZnO und Cu_3SnS_4 die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS und CuS bzw. Cu_2S entstehen. Bei Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen ist eine homogene Vermengung nur möglich wenn eine Diffusion der Materialien ineinander stattfindet.

Um zu untersuchen ob Zink aus dem Zinkoxid in die Nanokristallschicht gelangt und ob eine chemische Reaktion stattfindet, wurden Proben(präpariert wie Probe CTS-RT (Kapitel 7)) thermisch bei 350 °C, 450 °C und 550 °C mit H_2 -Gas behandelt.

Um zu untersuchen ob die ZnO-Nanostäbchen, die mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen beschichtet sind, nach der thermischen Behandlung weiterhin vorhanden sind, wurden REM-Aufnahmen von den Proben CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450 und CTS- H_2S -550 am Querschnitt an einer Bruchkante aufgenommen. Abbildung 8.5 zeigt die Aufnahmen der Probe CTS- H_2S -350 und CTS- H_2S -450. Bei beiden Proben sind Nanostäbchen zu beobachten. Die Nanokristalle der Cu_3SnS_4 -Schicht in CTS-350- H_2S -350 sind nach der thermischen Behandlung mit einem Durchmesser von ca. 35 nm angewachsen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das verbliebene Lösungsmittel und die Liganden bei der thermischen Behandlung die Probe größtenteils verlassen haben, so dass die Nanokristalle sich miteinander verbinden und grokere Kristalle bilden.

Die Probe CTS- H_2S -450 zeigt Kristalle in der oberen Schicht die im Schnitt etwa 50 nm groß sind. Zwischen den Kristallen und den Nanostäbchen ist in einem Bereich von ca. 180 nm eine kompaktere Schicht zu beobachten.

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

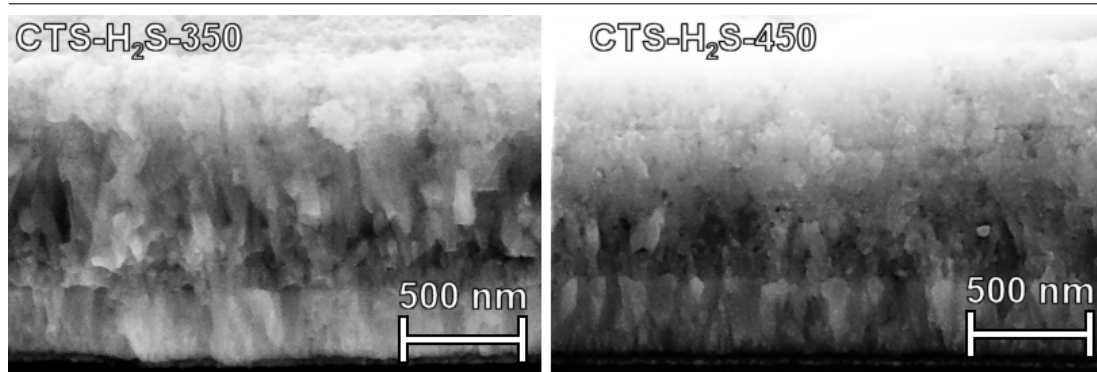


Abbildung 8.5: REM-Aufnahmen von CTS-H₂S-350 und CTS-H₂S-450 am Querschnitt an einer Bruchkante.

Eine REM-Aufnahme des Querschnittes der Probe CTS-H₂S-550 ist in Abbildung 8.6(a) abgebildet. An diesem Querschnitt sind die ZnO-Nanostäbchen nicht sichtbar. Zu sehen ist eine kompakte Schicht (ca. 300 nm), die bereits bei CTS-H₂S-450 beobachtet wurde, aber hier bis zum FTO-Substrat reicht. Auf dieser befindet sich eine kleinkristalline Schicht (ca. 300 nm). Die Durchmesser dieser Kristalle betragen im Schnitt etwa 60 nm und sind somit fünffach so groß wie die Cu_3SnS_4 -Nanokristalle. Auf der Oberfläche der Schichten befinden sich Körner, die einen Durchmesser von mehr als 1 μm aufweisen (Abbildung 8.6 (b)). Die ortsaufgelöste EDX-Messung zeigt, dass diese Körner aus einem hohen Anteil aus Kupfer und Schwefel bestehen ($\text{Cu} = 51,8\%$, $\text{Sn} = 0,7\%$, $\text{S} = 38,8\%$, $\text{Zn} = 8,7\%$). Wird von der Simulation ausgegangen (Abschnitt 8.1.2), bei der $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS und Cu_2S entstehen, bestehen die Körner aus 2% $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 22% ZnS und 76% Cu_2S .

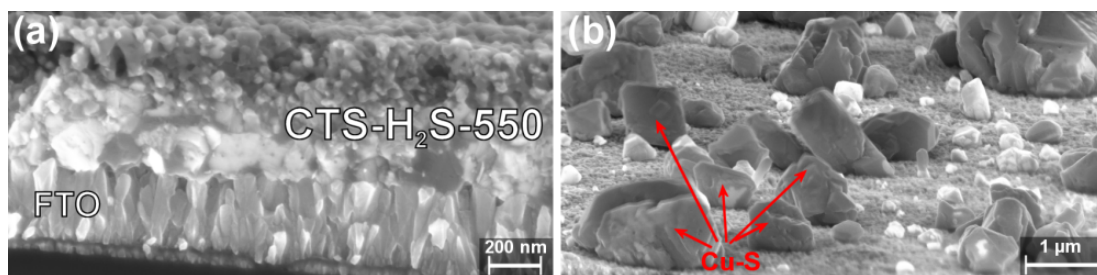


Abbildung 8.6: REM Aufnahmen vom (a) Querschnitt und (b) von der Oberfläche von ZnO Nanostäbchen beschichtet mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen, die bei 550 $^\circ\text{C}$ in $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ -Atmosphäre thermisch behandelt wurden.

8.2 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO -Nanostäbchen nach thermischer Behandlung

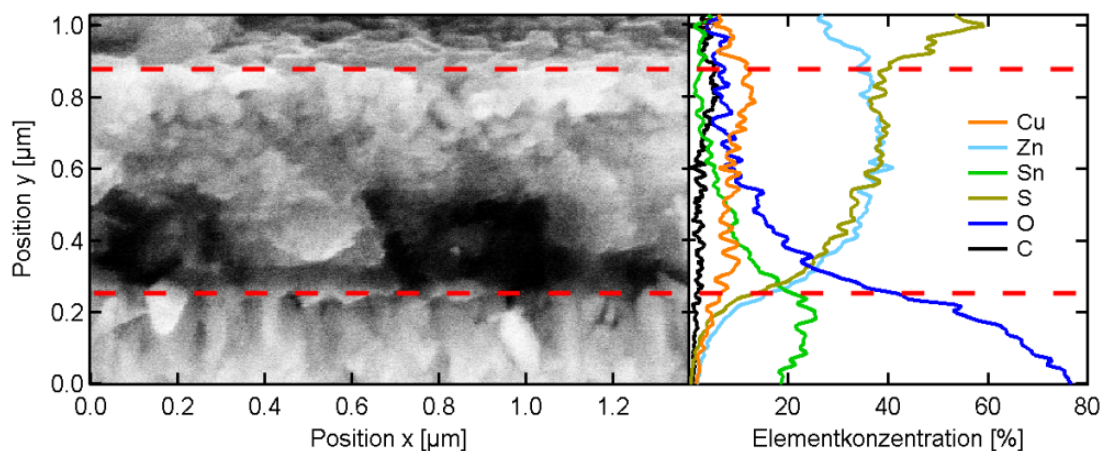


Abbildung 8.7: Extrahierte Elementkonzentration über den Querschnitt aus energie-dispersiver Röntgenspektroskopie im REM von ZnO -Nanostäbchen beschichtet mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen, die bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ in H_2S -Gas thermisch behandelt wurden (Probe CTS- H_2S -550). Die roten gestrichelten Linien markieren die Grenze zum FTO-Substrat, bzw. zur Oberfläche.

Die Körner auf der Oberfläche von CTS- H_2S -550 zeigen bereits, dass Zn bei der thermischen Behandlung bis an die Oberfläche diffundiert. Um die Verteilung der Elemente in der Probe zu untersuchen, wurden die Elementkonzentrationen der orts aufgelösten EDX-Messung am Querschnitt extrahiert (Abbildung 8.7). In Abbildung 8.7 befindet sich links eine REM-Aufnahme des untersuchten Querschnitts und rechts die Elementverteilung über diesen. Die obere gestrichelte rote Linie markiert das Ende der Bruchkante. Oberhalb der Linie wird die Oberfläche gemessen. An dieser Stelle befinden sich keine der in Abbildung 8.6(b) gezeigten Körner auf der Oberfläche. Die untere gestrichelte rote Linie markiert den Beginn des FTO-Substrates. $0,15\text{ }\mu\text{m}$ oberhalb dieser Linie wird ein Anstieg der Zinn und der Sauerstoffkonzentration dem FTO-Substrat zugeordnet. Der Zinnanteil ist mit 2% in der oberen kleinkristallinen Schicht gering und steigt zum FTO-Substrat bis auf 20% an. Bis 150 nm vor dem FTO beträgt die Zinnkonzentration 10% . Bei der Sauerstoffkonzentration verhält es sich ähnlich. In der oberen Schicht beträgt diese ca. 5% und nimmt zur FTO Grenze auf fast 40% zu. 150 nm vor dem FTO beträgt die Sauerstoffkonzentration 20% . Der Kupferanteil beträgt in der oberen porösen Schicht etwa 12% und in der unteren kompakteren Schicht etwa 8% . Die Zinkkonzentration ist mit 30 bis 40% über beide Schichten verteilt. Direkt an der Oberfläche fällt diese zu Gunsten von Schwefel ab, der eine Konzentration von 60% erreicht. In beiden Schichten beträgt der Schwefelanteil, wie beim Zink, 30 bis 40% . Der Kohlenstoffanteil von den Liganden ist in der oberen porösen Schicht mit etwa 5% leicht erhöht. Im unteren kompakteren Bereich liegt

dieser zwischen 1 und 2 %.

Der Vergleich der Elementverteilung zwischen der thermisch in H_2S -Gas behandelten Probe und der Unbehandelten (siehe Abbildung 7.2) zeigt eine Diffusion von Zn an die Oberfläche. Die Sauerstoffkonzentration der Probe CTS- H_2S -550 hingegen zeigt einen Gradienten der dem FTO zugeordnet wird. Das Zink ist somit nicht mehr in einer Verbindung mit Sauerstoff. Die homogene Schwefelverteilung von der Oberfläche bis zum Substrat deutet darauf hin, dass sich das Zink in einer Verbindung mit Schwefel befindet. Nach Reaktionsgleichung 8.7 wandelt sich das ZnO in der H_2S -Atmosphäre in ZnS um, so dass der Sauerstoff als Verbindung mit Wasserstoff (Wasser) die Probe als Gas verlässt.

Wird angenommen, dass der Sauerstoff nur vom FTO-Substrat stammt und das gesamte ZnO, wie von der Simulation beschrieben, für die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und ZnS verwendet wird, besteht die Schicht zu ca. 13 % aus $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und zu 87 % aus ZnS. Daraus lässt sich berechnen, dass vor der thermischen Behandlung das Verhältnis zwischen ZnO und Cu_3SnS_4 ca. 8 mol zu 1 mol betrug. Der Cu-Anteil im Querschnitt ist dabei nicht groß genug um das erwartete Cu_2S zu erhalten, das nach der Simulation ebenfalls entsteht. Da bereits in den Körnern auf der Oberfläche Cu_2S identifiziert wurde, lässt darauf schließen, dass sich Cu_2S bei der thermischen Behandlung auf der Oberfläche sammelt.

Um die präparierten Proben CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450 und CTS- H_2S -550 miteinander in ihren chemische Zusammensetzungen zu vergleichen, wurde in der Draufsicht auf einer Fläche von ca. $1000 \mu\text{m}^2$ jeweils ein energiedispersives Röntgenspektrum aufgenommen (Abbildung A.3). Aus diesen Spektren wurden die Elementkonzentrationen berechnet, die zusammengefasst für alle Proben in Tabelle A.2 zu finden sind. Die Informationstiefe ist bei diesen Messungen auf ca. 400 nm beschränkt, womit das FTO-Substrat nicht mit vermessen wird.

Abbildung 8.8 zeigt die Elementkonzentrationen, die für die Proben CTS-RT, CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450 und CTS- H_2S -550 ermittelt wurden. Die thermische Behandlung mit Schwefelwasserstoff bewirkt schon bei 350°C einen Anstieg der Schwefelkonzentration um ca. 10 % (ca. 30 % in CTS-RT), und behält einen Wert von über 40 % für CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450 und CTS- H_2S -550. Der Verlauf der Zinkkonzentration zeigt, dass bereits bei 350°C Zink in die obere nanokristalline Cu_3SnS_4 -Schicht gelangt, und dies mit steigender Temperatur gefördert wird, so dass bei CTS- H_2S -550 40 % Zink in den oberen Schichten vorhanden ist. Der Sauerstoffanteil hingegen fällt für alle thermisch behandelten Proben auf unter 2 % ab. Die chemischen Reaktionen, die mit den Gleichungen 8.7 & 8.6 die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und ZnS aus Cu_3SnS_4 und ZnO beschreiben, finden somit auch bei einer Temperatur von 350°C und 450°C statt. Der Anstieg des Zink bewirkt, dass der Kupfer sowie Zinn Anteil stetig abfallen.

8.2 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO -Nanostäbchen nach thermischer Behandlung

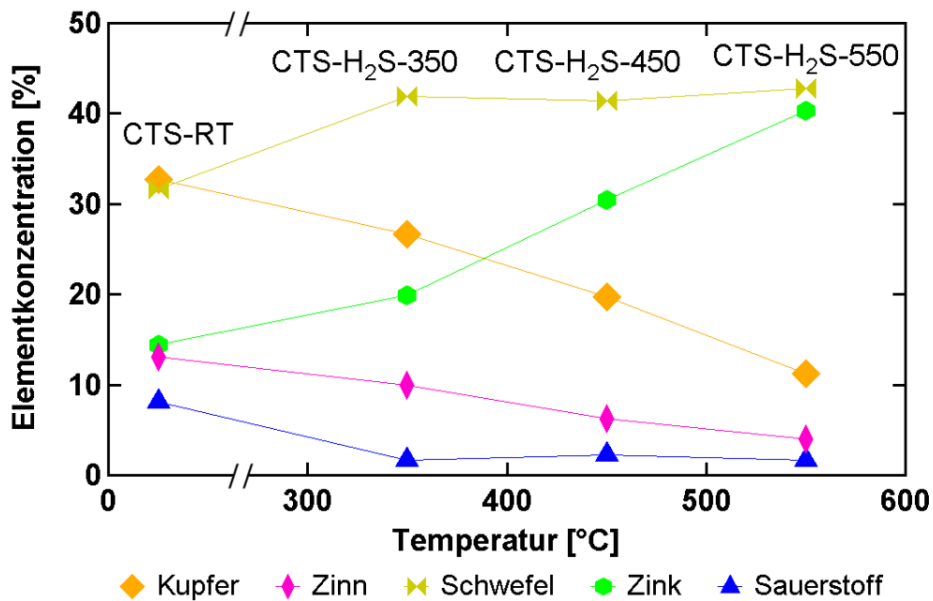


Abbildung 8.8: Elementkonzentrationen von den Proben CTS-RT, CTS-H₂S-350, CTS-H₂S-450 und CTS-H₂S-550 bestimmt aus EDX-Messungen im REM ($E_B = 10 \text{ keV}$) von der Draufsicht einer ca. $1000 \mu\text{m}^2$ großen Fläche.

In Kapitel 5.2 ist beschrieben, dass zur exakten Bestimmung der Elementkonzentrationen Vergleichsspektren mit bekannten Konzentrationen vorhanden sein müssen, die das zu untersuchende System beschreiben. Da solche Spektren nicht vorhanden sind, wird in dieser Arbeit angenommen, dass die ermittelten Konzentrationsverhältnisse in der Probe CTS-RT zwischen Cu und Sn ($\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Sn}]} = 2,5$), bzw. zwischen Zn und O ($\frac{[\text{Zn}]}{[\text{O}]} = 1,8$) den Verhältnissen in den Verbindungen Cu_3SnS_4 und ZnO entsprechen. Tabelle 8.2 zeigt die Verhältnisse aus den ermittelten Elementkonzentrationen sowie die kalibrierten Werte.

In der Tabelle ist zu sehen, dass das Verhältnis $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Sn}]}$ nach der thermischen Behandlung größer wird, somit der Cu-Anteil ansteigt, bzw. der Sn-Anteil geringer wird. Die thermodynamischen Simulationen (Abschnitt 8.1) zeigen hingegen, dass die Mengen an Cu und Sn nicht geringer werden. Die Probe CTS-H₂S-550 zeigt im Querschnitt (Abbildung 8.7), dass sowohl Cu, als auch Sn gleichmäßig bis zum Rückkontakt verteilt sind. Durch die limitierte Informationstiefe (ca. 400 nm) der EDX-Messung, kann jedoch daraus geschlossen werden, dass das Sn bei der thermischen Behandlung mehr zum Substrat diffundiert, bzw. gleichzeitig das Cu zur Oberfläche. Letzteres wird durch die Cu-S-Körner auf der Oberfläche bestätigt, die bei der Probe CTS-H₂S-550 identifiziert wurden (Abbildung 8.6).

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

Tabelle 8.2: Verhältnisse der Elementkonzentrationen $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]$, $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$ und $[\text{Zn}]/[\text{O}]$ für die thermisch unbehandelte Probe CTS-RT und der in H_2S -Gas behandelten Proben (CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450, CTS- H_2S -550), sowie die kalibrierten Konzentrationsverhältnisse, wenn die berechneten Verhältnisse von CTS-RT auf die Verhältnisse von Cu_3SnS_4 und ZnO kalibriert sind.

Probe	CTS-RT	CTS-H2S		
Temp. [°C]	RT	350	450	550
Konzentrationsverhältnisse				
$[\text{Cu}]/[\text{Sn}]$	2,5	2,7	3,1	2,7
$[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$	1,1	2,0	4,8	9,8
$[\text{Zn}]/[\text{O}]$	1,8	12,5	13,8	25,2
kalibrierte Konzentrationsverhältnisse				
$[\text{Cu}]/[\text{Sn}]$	3,0	3,2	3,7	3,3
$[\text{Zn}]/[\text{O}]$	1,0	7,1	7,9	14,3

Das Verhältnis $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]}$, das nicht kalibriert ist, da es kein bekanntes Anfangsverhaltnis gibt, zeigt, dass mit zunehmender Temperatur das Zn stärker in die oberen Schichten diffundiert. Das Verhältnis $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{O}]}$ zeigt, dass mit der thermischen Behandlung in H_2S -Gas der Sauerstoff nur noch minimal in der Probe vorhanden ist. Der Sauerstoff, der auf Grund des H_2S seine Bindung mit Zink verliert und an Wasserstoff gebunden wird (Reaktionsgleichung 8.7), verlässt als Wasser die Probe. Dennoch ist die Differenz der Verhältnisse zwischen 350 °C und 450 °C (0,8) kleiner als zwischen 450 °C und 550 °C (6,4). Das deutet darauf hin, dass bei CTS- H_2S -350 und CTS- H_2S -450 weiterhin ZnO vorhanden ist, wohingegen es bei CTS- H_2S -550 unwahrscheinlich ist.

Um zu überprüfen ob die Bildung der hier angenommenen Phasen ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS und Cu_2S), die aus der Simulation ermittelt wurden, in den Proben CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450 und CTS- H_2S -550 entstanden sind, wurden die Kristallphasen mittels Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 8.3.1 presentiert.

8.2.2 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 350° , 450° & 550°C in Selen-Dampf

Auf Grundlage der Simulationen ist zu erwarten, dass bei einer homogenen Vermengung von ZnO, Cu_3SnS_4 und Selen die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnSe, Cu_2Se und SnO_2 bei einer thermischen Behandlung über 450°C entstehen. Bei Temperaturen bis 450°C sind ZnS statt ZnSe sowie CuSe und CuS statt Cu_2Se möglich. Bei Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen ist eine homogene Vermengung nur möglich wenn eine Diffusion der Materialien ineinander stattfindet. Der Einbau von Selen kann ebenfalls nur funktionieren, wenn das Selen als Dampf von außen in das präparierte Schichtsystem diffundiert (siehe Kapitel 4.6.2).

Um zu untersuchen ob Zink aus dem Zinkoxid in die Nanokristallschicht und Selen in das Schichtsystem gelangen, damit eine chemische Reaktionen stattfinden, wurden Proben (präpariert wie Probe CTS-RT (Kapitel 7)) thermisch bei 350°C , 450°C und 550°C mit Selen-Dampf behandelt.

Um zu untersuchen, ob die ZnO-Nanostäbchen, die mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen beschichtet sind, nach der thermischen Behandlung weiterhin vorhanden sind, wurden REM-Aufnahmen von den Proben CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550 am Querschnitt an einer Bruchkante aufgenommen. Die REM-Aufnahmen der Proben CTS-Se-350 und CTS-Se-450, die bei 350°C bzw. 450°C in Selen-Dampf thermisch behandelt wurden, sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Beide Proben unterscheiden sich dabei nicht von der Probe CTS-RT (Abbildung 7.1). Es sind bei beiden die Nanostäbchen zu erkennen, die mit Nanokristallen bedeckt sind. Eine Vergrößerung der Nanokristalle wie bei der thermischen Behandlung mit H_2S -Gas wird nicht beobachtet.

Eine REM-Aufnahme von CTS-Se-550 ist in Abbildung 8.10 gezeigt. Die thermische Behandlung in Selen-Dampf bewirkt, dass sich eine Schicht (ca. 520 nm) aus großen Körnern auf der Oberfläche bildet, wo sich bei der Probe CTS-RT, CTS-Se-350 und CTS-Se-450 die Nanokristallschicht befindet. Unterhalb der Schicht befinden sich kleine Kristalle, die in ihrer Größe den Cu_3SnS_4 -Nanokristallen entsprechen. ZnO Nanostäbchen sind nicht erkennbar.

Die Elementkonzentration aus orts aufgelösten EDX-Messungen am Querschnitt ist in Abbildung 8.11 von CTS-Se-550 dargestellt. Die untere rot gestrichelte Linie markiert die Grenze zum FTO Substrat. Die obere rot gestrichelte Linie markiert die Grenze zur Oberfläche.

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO -Nanostäbchen

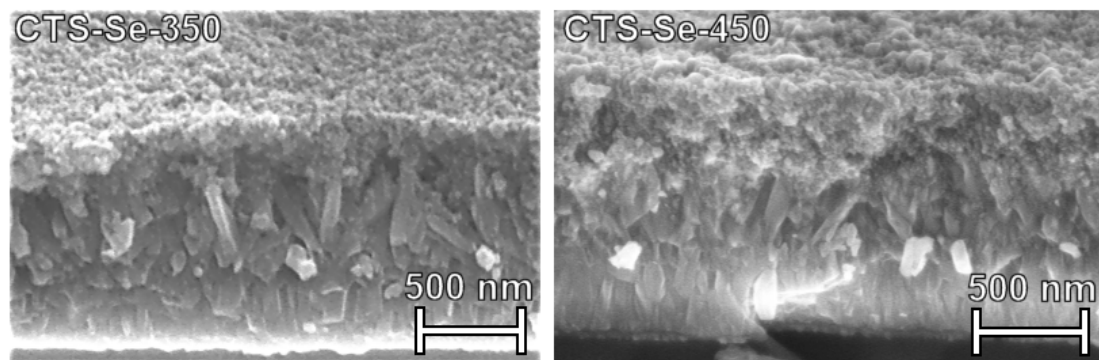


Abbildung 8.9: REM-Aufnahmen von CTS-Se-350 und CTS-Se-450 am Querschnitt an einer Bruchkante.

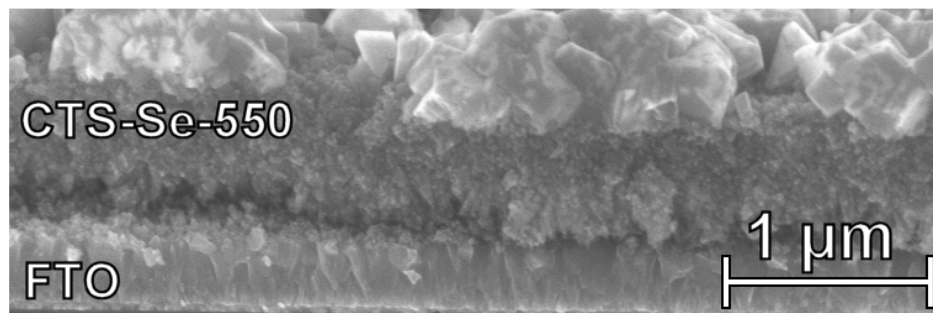


Abbildung 8.10: REM-Aufnahme des Querschnitts von ZnO -Nanostäbchen beschichtet mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen, die bei 550 °C in Selen-Dampf thermisch behandelt wurden (Probe CTS-Se-550).

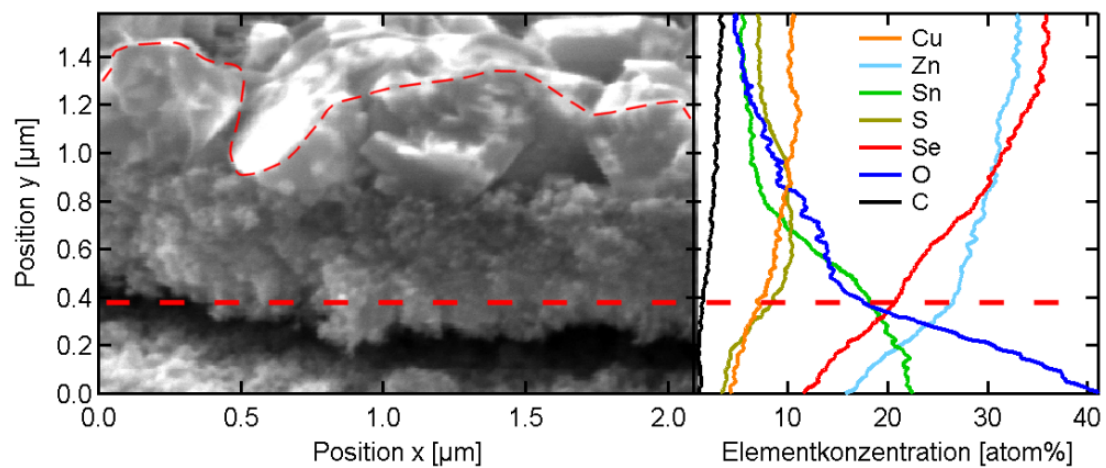


Abbildung 8.11: Elementkonzentration über den Querschnitt von CTS-Se-550, extrahiert aus energiedispersiver Röntgenspektroskopie im REM. Die roten gestrichelten Linien markieren die Grenze zum FTO-Substrat, bzw. zur Oberfläche.

8.2 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung

Diese Messung zeigt, dass das Selen das komplette Schichtsystem bis zum FTO durchdringt. Das Zink von den Nanostäbchen verteilt sich mit etwa 30 % ebenfalls auf beide Schichten. Cu, Sn und S von den Cu_3SnS_4 -Nanokristallen sind in der oberen kristallinen Schicht mit unter 10 % vertreten. In der unteren Schicht steigt die Sn Konzentration an, wobei dies ab ca. 150 nm vor dem FTO aus einer Überlagerung des Sn-Signals vom FTO-Substrat herrührt (siehe in Kapitel 5.2 die Beschreibung des Informationsvolumens). Die Elementkonzentration des Schwefels steigt bei der unteren klein kristallinen Schicht leicht auf etwa 10 % an und fällt zum FTO Substrat wieder ab. Die Elementverteilung des Sauerstoffs zeigt eine hohe Konzentration von 40 % beim FTO Substrat, die zur klein kristallinen Schicht hin stark abnimmt. In der klein kristallinen Schicht liegt der Sauerstoffanteil zwischen 10 und 15 % und fällt bis zur Oberfläche auf etwa 5 % ab. Der Kohlenstoffanteil liegt im kompletten Querschnitt unter 5 % und nimmt von der Oberfläche zum FTO langsam ab.

Nach der thermischen Behandlung findet eine Diffusion von Zink in die oberen Schichten statt, so dass es homogen von der Oberfläche bis zum FTO-Substrat verteilt ist. Da die Sauerstoffkonzentration erst zum FTO hin stark zunimmt, befindet sich das Zn nicht mehr in einer Verbindung mit Sauerstoff. Die hohe Konzentration an Selen deutet auf die Verbindung ZnSe hin. In der thermodynamischen Simulation (Abschnitt 8.1) wird davon ausgegangen, dass sich Se gleichmäßig in der Probe befindet. Im Experiment kommt die Probe allerdings nur mit Se in der Dampfphase in Kontakt. Die Ergebnisse zeigen somit, dass das Se in der Dampfphase in die Probe eindringt und bis zum Substrat gelangt, und damit die Möglichkeit hat bei chemischen Reaktionen teilzunehmen. Dies ist möglich, da bei 550 °C der Selen-Dampf zum größten Teil aus kleinen Se_2 -Molekülen besteht (siehe Kapitel 4.6.2). Größere Se-Moleküle (z.B. Se_6) durchdringen dabei schwerer die Schichten.

Nach der Simulation mit Selen (Abschnitt 8.1.3) bilden sich bei einer thermischen Behandlung von Cu_3SnS_4 und ZnO die Verbindungen ZnSe, Cu_2Se , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, und SnO_2 . Ausgehend von den homogen verteilten Elementkonzentrationen am Querschnitt lässt sich so bestimmen, dass die entstandenen Schichten in CTS-Se-550 aus 72 % ZnSe, 13 % Cu_2Se , 10 % $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und 5 % SnO_2 bestehen. Daraus lässt sich berechnen, dass vor der thermischen Behandlung das Verhältnis zwischen ZnO und Cu_3SnS_4 ca. 8 mol zu 1 mol betrug. Dieses Verhältnis deckt sich mit dem Verhältnis, dass bereits bei der Probe CTS- H_2S -550 ermittelt wurde (siehe Abschnitt 8.2.1).

Um die präparierten Proben CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550 miteinander in ihren chemischen Zusammensetzungen zu vergleichen, wurde in der Drauf-

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

sicht auf einer Fläche von ca. $1000 \mu\text{m}^2$ jeweils ein energiedispersives Röntgenspektrum aufgenommen (Abbildung A.4). Aus diesen Spektren wurden die Elementkonzentrationen berechnet, die zusammengefasst für alle Proben in Tabelle A.2 zu finden sind. Die Informationstiefe ist bei diesen Messungen auf ca. 400 nm beschränkt, womit das FTO-Substrat nicht mit vermessen wird.

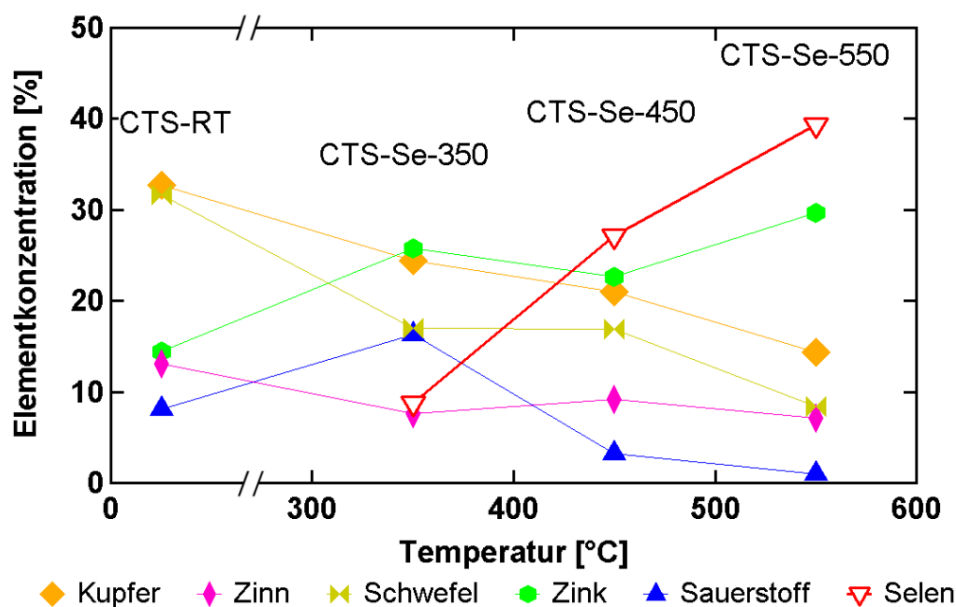


Abbildung 8.12: Elementkonzentrationen von den Proben CTS-RT, CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550 bestimmt aus EDX-Messungen im REM von der Draufsicht einer ca. $1000 \mu\text{m}^2$ großen Fläche. Die Beschleunigungsenergie beträgt $E_B = 10 \text{ keV}$.

Abbildung 8.12 zeigt den Verlauf der Elementkonzentrationen für die Proben CTS-RT, CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550. Die thermische Behandlung mit Selendampf bewirkt, dass das Selen in die Schichten eindringt und die Konzentration mit zunehmender Temperatur etwa 40 % bei Probe CTS-Se-550 erreicht. Gleichzeitig nimmt die Schwefelkonzentration und die Kupferkonzentration ab. Die Zinkkonzentration nimmt mit der Temperatur tendenziell ebenfalls zu. Bei CTS-Se-350 nimmt die Sauerstoffkonzentration parallel mit dem Zink zu. Das lässt darauf schließen, dass ZnO von den Nanostäbchen in die nanokristalline Schicht gelangt. Bei CTS-Se-450 fällt die Sauerstoffkonzentration auf ca. 3 % ab. Die Zinn Konzentration ist bei allen drei thermisch behandelten Proben niedriger als bei CTS-RT, ist jedoch unabhängig von der Temperatur nahezu konstant.

8.2 Chemische Zusammensetzung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO -Nanostäbchen nach thermischer Behandlung

Tabelle 8.3: Verhältnisse der Elementkonzentrationen $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]$, $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$ und $[\text{Zn}]/[\text{O}]$ für die thermisch unbehandelte Probe CTS-RT und der in Se-Dampf behandelten Proben (CTS-Se-350, CTS-Se-450, CTS-Se-550), sowie die kalibrierten Konzentrationsverhältnisse, wenn die berechneten Verhältnisse von CTS-RT auf die Verhältnisse von Cu_3SnS_4 und ZnO kalibriert sind.

Probe	CTS-RT	CTS-Se		
Temp. [°C]	RT	350	450	550
Konzentrationsverhältnisse				
$[\text{Cu}]/[\text{Sn}]$	2,5	3,2	2,3	2,0
$[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$	1,1	3,3	2,5	4,1
$[\text{Zn}]/[\text{O}]$	1,8	1,6	7,1	29,7
kalibrierte Konzentrationsverhältnisse				
$[\text{Cu}]/[\text{Sn}]$	3,0	3,8	2,8	2,4
$[\text{Zn}]/[\text{O}]$	1,0	0,9	4,0	16,9

Tabelle 8.3 zeigt die Verhältnisse der Elementkonzentrationen $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Sn}]}$, $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]}$ und $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{O}]}$ für die Proben die in Selen-Dampf thermisch behandelt wurden, sowie für die Probe CTS-RT. Weiterhin sind kalibrierte Konzentrationen in der Tabelle aufgeführt, wenn angenommen wird, dass die Verhältnisse aus den ermittelten Elementkonzentrationen von CTS-RT den Verhältnissen der Verbindungen Cu_3SnS_4 und ZnO zugeordnet werden. Da bei der EDX-Messung von der Oberfläche eine Informationstiefe von ca. 400 nm vorliegt, zeigen die Verhältnisse von $\frac{[\text{Cu}]}{[\text{Sn}]}$ mit der Temperatur, dass bei 350 °C zunächst eine erhohnte Cu-Konzentration an der Oberfläche vorhanden ist. Bei höheren Temperaturen wird die Cu-Konzentration geringer. Da nach den thermodynamischen Simulationen (Abschnitt 8.1) das Cu und auch das Sn die Proben nicht verlassen, diffundiert das Kupfer bei höheren Temperaturen zum Substrat, da die Konzentration von Sn aus den Cu_3SnS_4 -Kristallen nahezu konstant bleibt. Dies deutet darauf hin, dass eine Dissoziation der Cu_3SnS_4 -Nanokristalle beim Kontakt mit ZnO stattfindet, wie es mit der Reaktionsgleichung 8.8 in der thermodynamischen Simulation beschrieben ist.

Das Konzentrationsverhältnis $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{Sn}]}$ zeigt, dass mit einer thermischen Behandlung eine Diffusion von Zn ermöglicht wird. Allerdings deutet das Verhältnis darauf hin, dass das Zn nicht ausschließlich zur Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ verwendet wird. Das Konzentrationsverhältnis $\frac{[\text{Zn}]}{[\text{O}]}$ zeigt, dass sich bei einer thermischen Behandlung bei 350 °C das Verhältnis nur minimal um 0,1 ändert. Dies lässt darauf schließen, dass bei dieser Temperatur das ZnO aus den Nanostäbchen in die Cu_3SnS_4 -Nanokristallschicht diffundiert und nicht komplett bei einer chemischen Reaktion teilnimmt. Bei höheren Temperaturen zeigt sich der Trend zu größeren Verhältnissen, so dass das ZnO stärker in die chemischen Reaktionen eingebunden

ist und sich der Sauerstoff vom Zink löst. Bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ ist das ZnO jedoch in den oberen 450 nm noch nicht komplett aufgelöst, da das Verhaltis bei der Probe CTS-Se-550 mehr als 4 mal größer ist.

Um zu überprüfen ob die hier angenommenen Verbindungen, die aus der Simulation (Abschnitt 8.1.3) ermittelt wurden, in den Proben CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550 entstanden sind, wurden diese mittels Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse werden in Abschnitten 8.4.1 presentiert.

8.3 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in H_2S -Gas

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass die thermische Behandlung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen mit H_2S -Gas eine Diffusion von Zn bis an die Oberfläche bewirkt. Die REM-Aufnahmen haben gezeigt, dass nach der Behandlung bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ und $450\text{ }^\circ\text{C}$ weiterhin ZnO-Nanostäbchen zu beobachten sind. Nach der Behandlung bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ wurden keine ZnO-Nanostäbchen gefunden. Auf Grund der homogenen Elementverteilung am Querschnitt lässt sich die Probe CTS- H_2S -550 weitgehend direkt mit der thermischen Simulation (Abschnitt 8.1.2) vergleichen. Nach der Simulation entstehen dabei $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS und Cu_2S .

Um die Kristallphasen in der Probe CTS- H_2S -550 zu identifizieren, wurden an ihr Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Da die Kristalle wie ZnS, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, und Cu_3SnS_4 nur über schwache Nebenreflexe oder über eine minimale Verschiebung der Reflexe sich voneinander unterscheiden lassen (siehe auch Kapitel 5.3), wurde die Probe CTS- H_2S -550 ergänzend mittels der Ramanspektroskopie untersucht.

Die Proben CTS- H_2S -350 und CTS- H_2S -450 wurden ebenfalls mittels Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie untersucht. Untersucht wurde dabei, ob nach der thermischen Behandlung bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ und $450\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ entsteht, während die ZnO-Nanostäbchen weiterhin vorhanden sind und sich nur zu einem Teil aufgelöst haben, um das Cu_3SnS_4 umzuwandeln.

8.3.1 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO -Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 550°C in H_2S -Gas

Laut Simulation entstehen bei einer thermischen Behandlung von Cu_3SnS_4 und ZnO mit H_2S bei 550°C die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS und Cu_2S . Um die Kristallphasen nach der thermischen Behandlung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO -Nanostäbchen mit H_2S -Gas bei 550°C zu bestimmen wurde von der Probe CTS- H_2S -550 ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Das bersichtsdiffraktogramm ist in Abbildung 8.13 zusammen mit dem Diffraktogramm von CTS-RT dargestellt. Beide sind am Maximum des SnO_2 (200)-Reflexes des Substrats

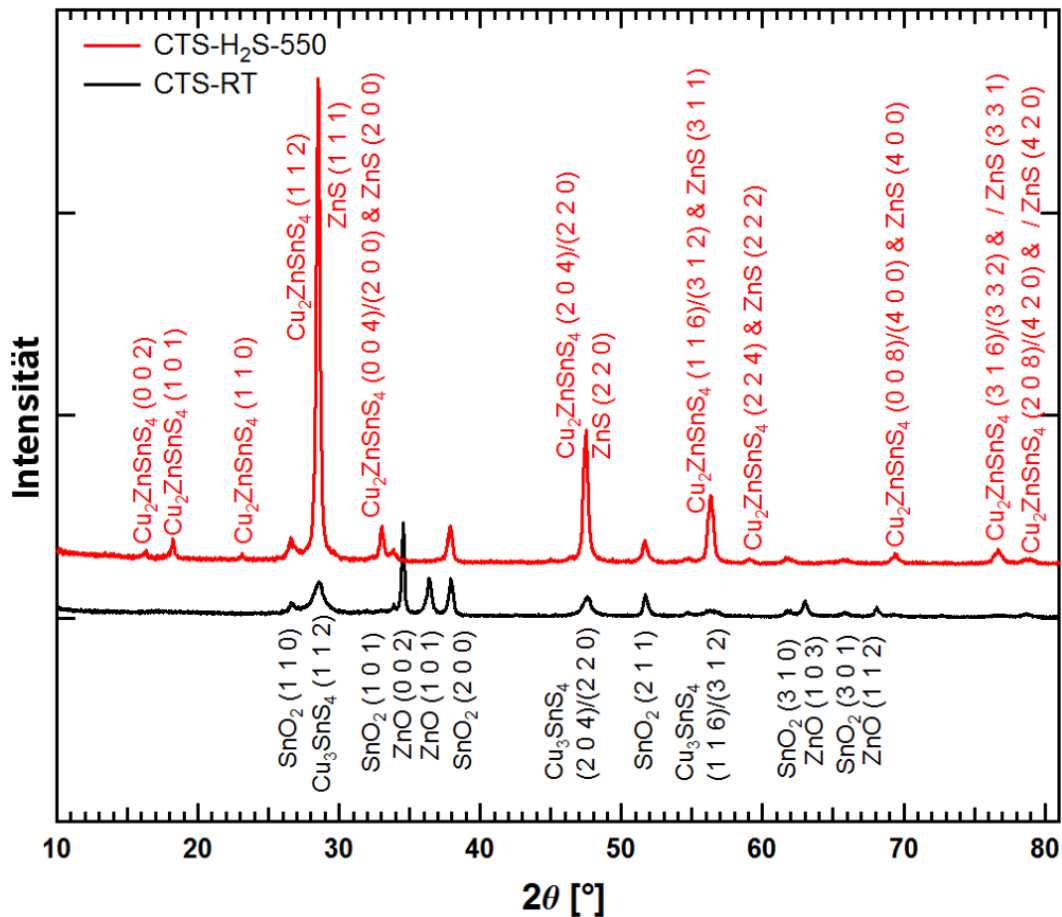


Abbildung 8.13: Röntgendiffraktogramm von ZnO -Nanostäbchen beschichtet mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen vor (schwarz) nach (rot) thermischer Behandlung bei 550°C in H_2S -Gas. Die Spektren sind am Maximum des SnO_2 (200)-Reflexes normiert.

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

normiert. Die Positionen aller Beugungsreflexe sowie deren relative Intensitäten bezuglich des SnO_2 (200)-Reflexes sind in den Tabellen A.4 und A.5 zusammengefasst.

Nach thermischer Behandlung wird eine Erhöhung der Intensität des Cu_3SnS_4 - (1 1 2)-Reflexes bei $2\theta = 28,5^\circ$ um das Fünffache festgestellt, sowie eine minimale Verschiebung zu $2\theta = 28,4^\circ$. Dies deutet auf die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bzw. ZnS hin.

In den Übersichtsspektren sind bei Beugungswinkeln kleiner 25° nach thermischer Behandlung drei Beugungsreflexe ($2\theta = 16,3^\circ$, $2\theta = 18,2^\circ$ & $2\theta = 23,1^\circ$) sichtbar. Die sind den charakteristischen Reflexen von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ zuzuordnen, und sind weder bei Cu_3SnS_4 noch ZnS vorhanden.

Abbildung 8.14 zeigt einen Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme im Bereich zwischen 32° und 39° . In diesem Bereich zeigt die Probe CTS-RT die Beugungsreflexe von ZnO, die bei der Probe CTS- H_2S -550 nicht mehr vorhanden sind. Das Ergebnis der Simulation, dass das Zink nach der thermischen Behandlung nicht in einer Verbindung mit Sauerstoff vorliegt (siehe Abschnitt 8.2.1) ist somit bestätigt. Bei $2\theta = 33^\circ$ zeigt sich zudem ein Beugungsreflex, der sowohl $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (0 0 4)/(2 0 0) als auch ZnS(2 0 0) zugeordnet wird.

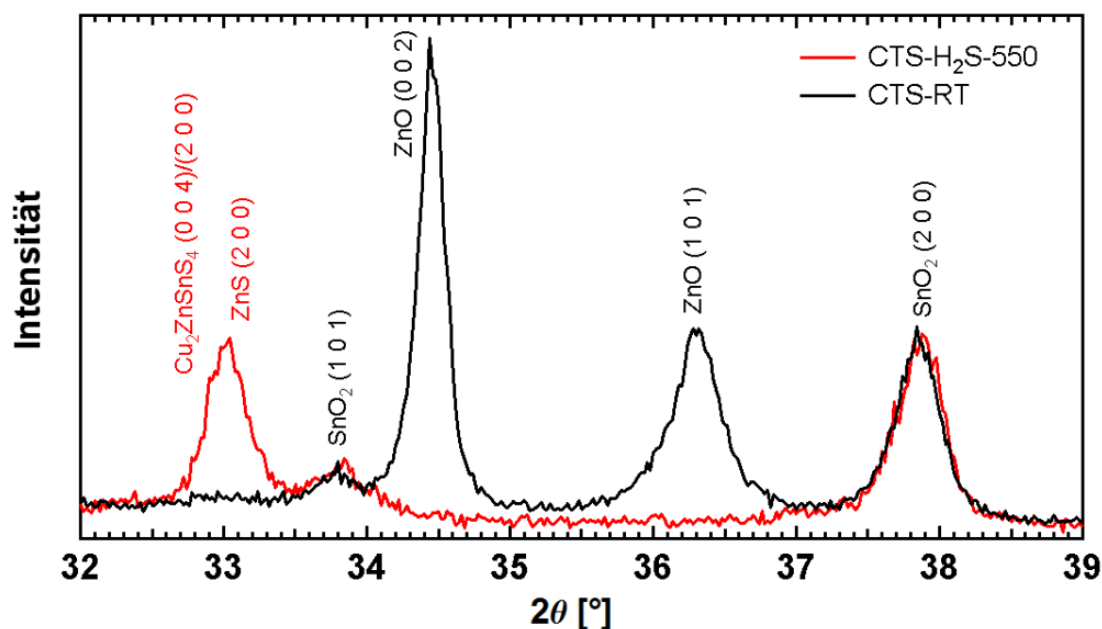


Abbildung 8.14: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 32° und 39° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT und CTS- H_2S -550.

8.3 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO -Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in H_2S -Gas

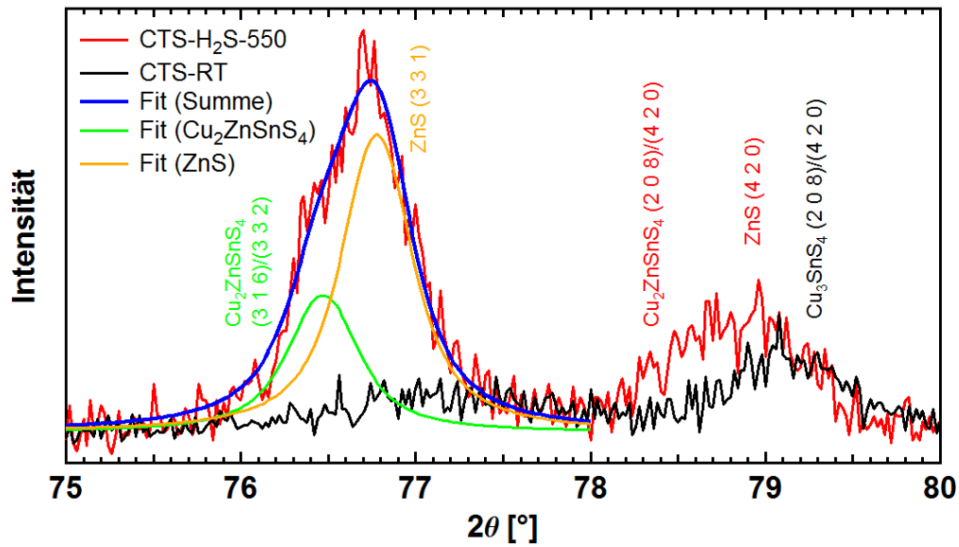


Abbildung 8.15: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 75 und 80° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT und CTS-H₂S-550. Das Diffraktogramm von CTS-H₂S-550 ist mittels zweier Voigts-Funktionen angefitet um die Intensitäten zwischen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und ZnS zu bestimmen.

In Kapitel 5.3 ist beschrieben, dass sich die Beugungsreflexe von ZnS minimal zu höheren Winkeln von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - verschoben haben. Diese Differenz erhöht sich mit höheren Beugungswinkeln, so dass in Abbildung 8.15 die Beugungsreflexe im Bereich zwischen 75° und 80° dargestellt sind. Vor der thermischen Behandlung ist lediglich ein Cu_3SnS_4 -Reflex ((208)/(420)) bei 79,1° messbar, wohingegen nach der thermischen Behandlung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und ZnS bei 78,8° und bei 76,7° messbar sind. Beim Letzteren zeigt der Beugungsreflex eine Schulter bei 76,4°. Diese Schulter ist dem $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (316)/(332)-Reflex zuzuordnen, wohingegen der intensivere Teil des Reflexes dem ZnS (331)-Reflex zuzuordnen ist. Diese Beugungsreflexe sind mit Voigt-Funktionen angefitet um ein Intensitätsverhältnis zueinander abzuschätzen. Mit der Software PowderCell, die die Beugungsreflexe theoretisch berechnet, erhält man ein Intensitätsverhältnis von $\frac{I_{\text{ZnS}}}{I_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4}} = 1,23$ bei einem Volumenverhältnis von $\frac{V_{\text{ZnS}}}{V_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4}} = 1$. Das Intensitätsverhältnis der beiden angefiteten Kurven beträgt $\frac{I_{\text{ZnS}}}{I_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4}} = 2,17$ was einem Volumenverhältnis von $\frac{V_{\text{ZnS}}}{V_{\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4}} = 1,77$ entspricht. Das wiederum entspricht einem molaren Verhältnis von 7 mol ZnS zu 1 mol $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Daraus lässt sich schließen, dass das Verhältnis zwischen ZnO und Cu_3SnS_4 vor der thermischen Behandlung 8 mol zu 1 mol betrug. Das entspricht dem Überschuss an ZnO, der auch bei den EDX-Messungen an der Probe CTS-H₂S-550 ermittelt wurde.

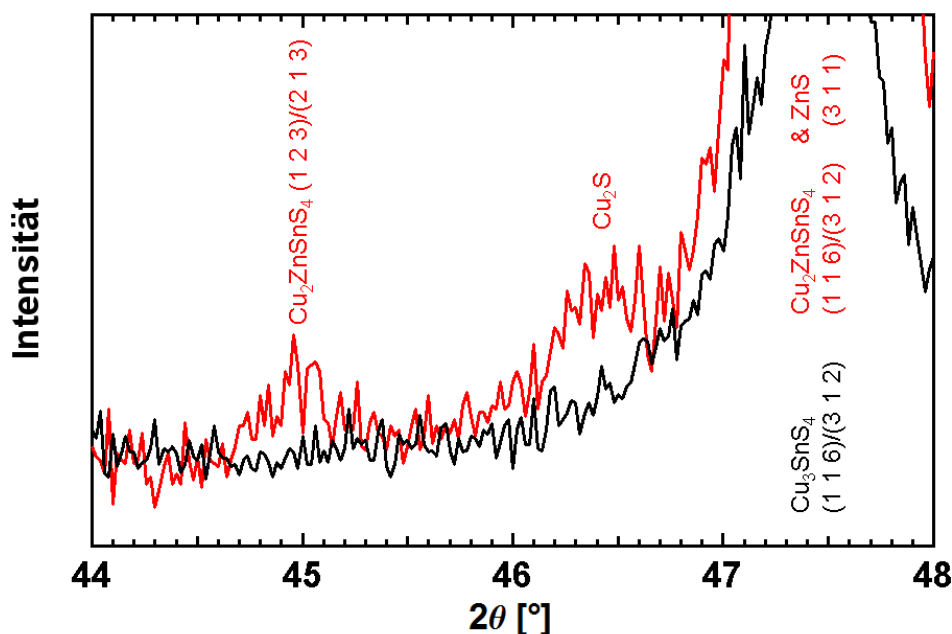


Abbildung 8.16: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 44° und 48° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT und CTS- H_2S -550

Von Cu_2S wird nur ein Beugungsreflex bei $2\theta = 46,5^\circ$ sichtbar. Abbildung 8.16 stellt den Bereich zwischen 44° und 48° vergrößert dar. Weitere Beugungsreflexe vom Cu_2S sind zu schwach um sich vom Untergrund abzuheben. Dennoch wird bestätigt, dass sich Cu_2S bildet, das nach Reaktionsgleichung 8.6 & 8.5 neben $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ entsteht und bei den EDX-Messungen auf der Oberfläche identifiziert wurde.

Abbildung 8.17 zeigt das Ramanspektrum der Probe CZTS-550, aufgenommen bei Raumtemperatur. Die gemessenen Daten sind durch die grauen Kreise dargestellt. Die schwarze Kurve ist angefitet an die Messung und ergibt sich aus der Summe der rot dargestellten Lorentzfunktionen.

Das berechnete Spektrum ist mit sechs Lorentzkurven angepasst, deren Frequenzen 266 cm^{-1} (25 cm^{-1}), $291,4\text{ cm}^{-1}$ (17 cm^{-1}), $310,4\text{ cm}^{-1}$ (28 cm^{-1}), $341,3\text{ cm}^{-1}$ (9 cm^{-1}), $369,1\text{ cm}^{-1}$ (17 cm^{-1}) und $378,7\text{ cm}^{-1}$ (8 cm^{-1}) sind. Die Frequenzen in Klammern sind die Halbwertsbreiten der Lorentzkurven. Das dargestellte Spektrum zeigt Ramanmoden von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Die Hauptmode bei $341,3\text{ cm}^{-1}$ wird primär der theoretischen A Mode bei $335,2\text{ cm}^{-1}$ zugeordnet, und ist damit um 6 cm^{-1} vom theoretischen Wert verschoben. Die gemessene Mode kann allerdings auch aus einer Überlagerung aus der A-Mode mit einer B(TO)-Mode und einer B(LO)-Mode resultieren.

8.3 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in H_2S -Gas

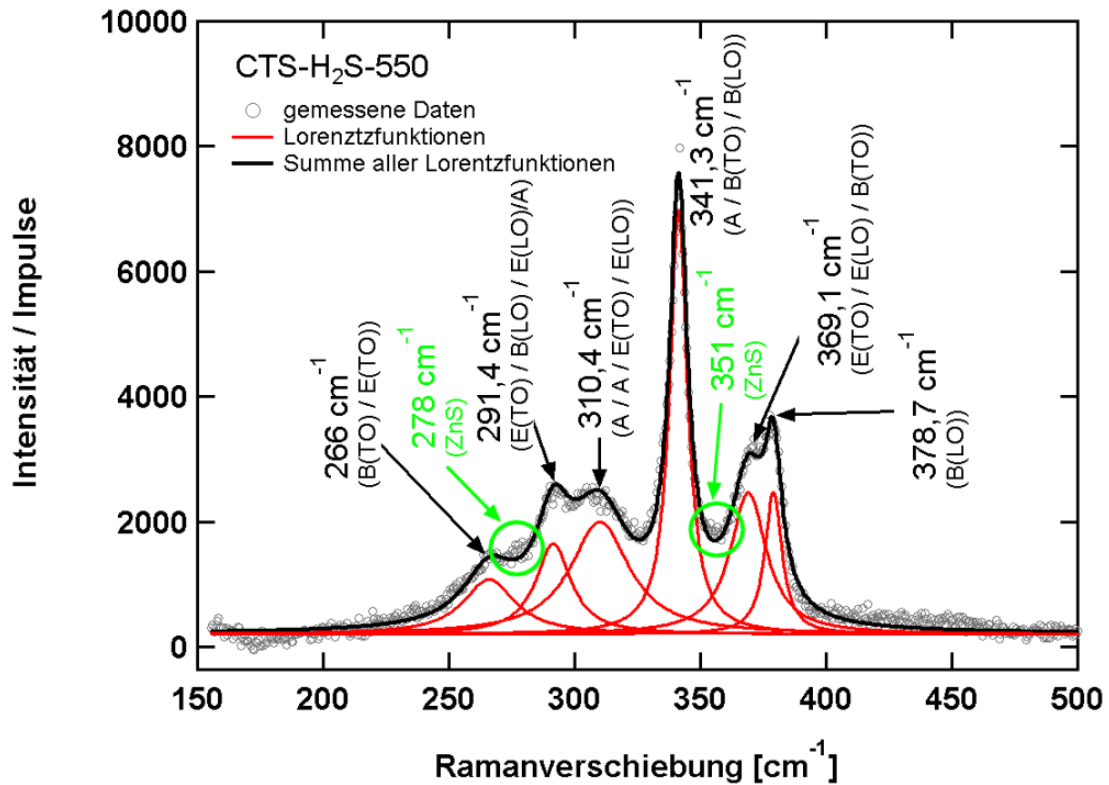


Abbildung 8.17: Stokes-Ramanspektrum von der Probe CTS- H_2S -550, aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Anregungsenergie von 1,55 eV. Die grauen Kreise sind die gemessenen Daten. Rot dargestellt sind einzelne Lorentzfunktionen, deren Summe dem an die Messung angepassten Spektrum entspricht (schwarz). In das Spektrum nicht mit einberechnet ist ZnS (grün markiert), das sich durch eine Abweichung zwischen gemessenen und angepasstem Spektrum bemerkbar macht.

Auch die weiteren gemessenen Moden können sich aus der Superposition mehrerer Moden ergeben. Die ermittelten Modenfrequenzen, sowie deren Halbwertsbreiten und die möglichen theoretischen Moden die mittels Superposition das gemessene Signal verursachen, sind in Tabelle A.9 zusammengefasst. Dabei müssen die Ramanmoden nicht wie die A-Mode bei 341 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben sein. Beim mehratomigen Einheitskristall, wie es bei Kesterit der Fall ist, sind je nach Mode andere Atome bei der Schwingung beteiligt. Somit verursacht eine erhöhte Anzahl von Zn statt Sn Atomen eine Erhöhung der Frequenz für einen Teil der Moden, wobei sie für den anderen Teil das Gegenteil bewirkt.

Die angefittete Kurve weist bei 278 cm^{-1} und bei 351 cm^{-1} eine Abweichung von der gemessenen Kurve auf, deren Ursache Fremdphasen sind. In Abschnitt 8.2.1

ist gezeigt, dass die hier untersuchten Schichten einen hohen Zinkanteil aufweisen, wobei die Röntgendiffraktogramme gezeigt haben, dass ZnO nicht mehr vorhanden ist und neben $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ in ZnS umgewandelt wurde. Das ZnS liefert auf Grund seiner schwachen Aktivität bei einer Anregungsenergie von 1,55 eV nur einen kleinen Beitrag zum Spektrum, der allerdings in den Abweichungen erkennbar ist. In Tabelle A.8 im Anhang sind alle Fremdphasen und deren Ramanmoden, die im Stande sind einen Beitrag zu liefern, zusammengefasst.

Ramanmoden mit kleineren Ramanverschiebungen als das identifizierte Signal bei 266 cm^{-1} sind nicht messbar. Die theoretischen Moden (Tabelle A.6) unterhalb von 150 cm^{-1} sind nicht messbar, weil ab dort die Rayleighstreuung des Lasers messbar wird und eventuelle Moden überlagert.

Weiterhin nicht messbar ist Cu_2S , das nach der thermodynamischen Simulation entsteht, und auch mit der Röntgenbeugung nachgewiesen wurde. Cu_2S hat bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm eine Ramanmode bei 475 cm^{-1} [155]. Da in der Literatur kein Wert für eine Anregung mit höheren Wellenlängen auffindbar ist, wird in dieser Arbeit angenommen, dass Cu_2S bei der hier verwendeten Anregungsenergie nicht ramanaktiv ist.

Mittels der Röntgenbeugung wurde festgestellt, dass sich das ZnO vollständig aufgelöst hat und nach Reaktionsgleichung 8.7 in ZnS umgewandelt wurde. Somit sind keine ZnO-Nanostäbchen vorhanden. Der hohe Anteil an Zn, der in den EDX-Messungen festgestellt wurde, führt zudem zum Ergebnis, dass ZnS als Hauptbestandteil in den Schichten vorliegt. Sowohl die Röntgenbeugung als auch die Raman spektroskopie bestätigen, dass sich zusätzlich zum ZnS $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ gebildet hat und bestätigen die aus der thermodynamischen Simulation resultierende Reaktionsgleichung 8.6, da ebenfalls Cu_2S mit der Röntgenbeugung festgestellt wurde.

8.3.2 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ & $450\text{ }^\circ\text{C}$ in H_2S -Gas

Zur Identifizierung der Kristallphasen in den thermisch bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ und $450\text{ }^\circ\text{C}$ behandelten Proben wurden von CTS- H_2S -350 und CTS- H_2S -450 Röntgendiffraktogramme aufgenommen. Vergrößerte Ausschnitte dieser Diffraktogramme sind in den Abbildungen 8.18, 8.19 und 8.20 zusammen mit den Diffraktogrammen der Proben CTS-RT und CTS- H_2S -550 dargestellt. Alle Diffraktogramme sind am SnO_2 (200)-Reflex normiert um eine Vergleichbarkeit zu erzielen. Die Beugungs-

8.3 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO -Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in H_2S -Gas

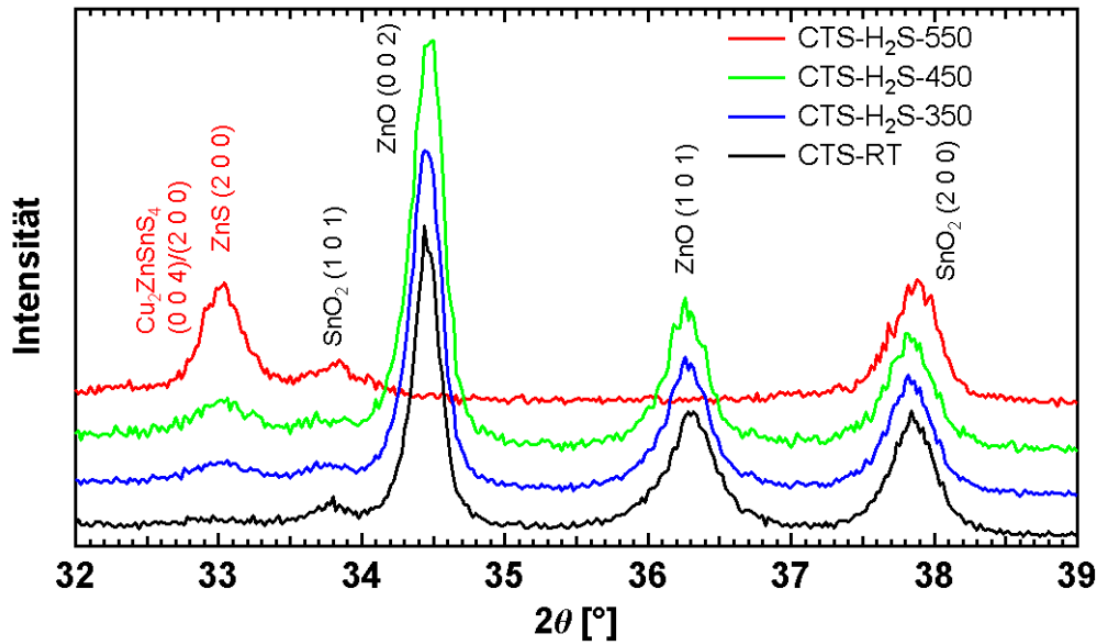


Abbildung 8.18: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 32° und 39° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT, CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450 und CTS- H_2S -550.

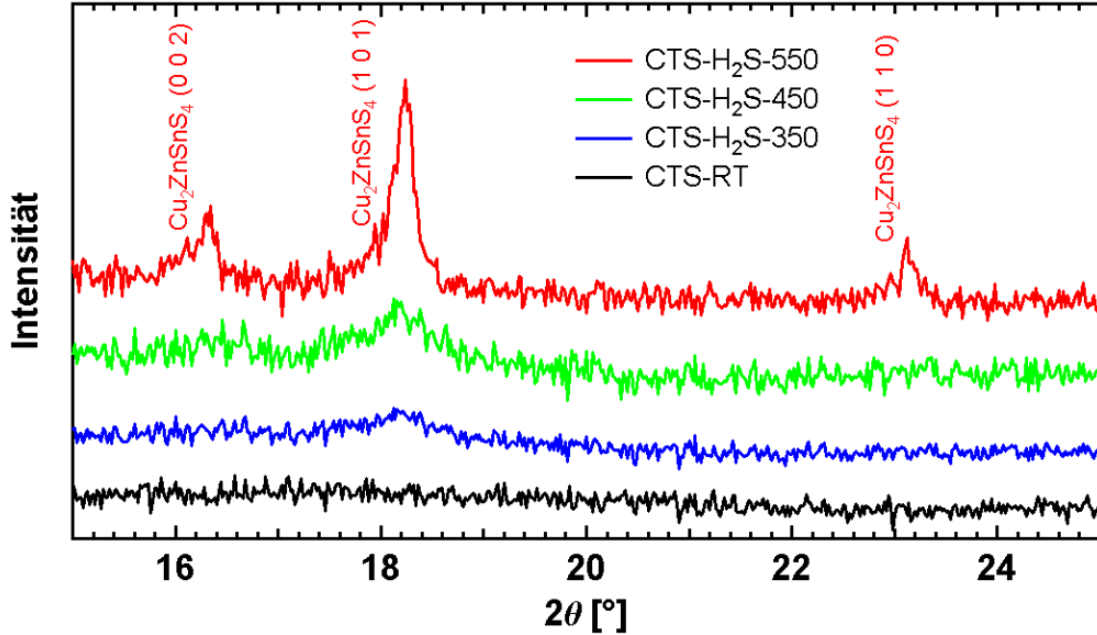


Abbildung 8.19: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 15° und 25° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT, CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450 und CTS- H_2S -550.

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

winkel aller Reflexe und die relativen Intensitäten bezuglich des SnO_2 (200)-Reflexes sind in den Tabellen A.4 und A.5 zusammengefasst.

Die Entwicklung der ZnO-Reflexe sind in Abbildung 8.18 vergrößert in einem Ausschnitt zwischen 32° und 39° gezeigt. Die Intensität von ZnO ist nach der thermischen Behandlung bei 350°C und 450°C stabil. Gleichzeitig wird bei einem Beugungswinkel von ca. 33° beobachtet, dass die Intensität des $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnS}$ -Beugungsreflexes mit der Temperatur zunimmt.

Die charakteristischen Beugungsreflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (Abbildung 8.19) bestätigen, dass sich bereits bei 350°C $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bildet wobei CTS- H_2S -350 und CTS- H_2S -450 nur einen schwachen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4(101)$ -Reflex zeigen.

Bei der Probe CTS- H_2S -550 wurde bei einem Beugungswinkel von ca. $76,5^\circ$ der $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4(316)/(332)$ -Reflex als Schulter am ZnS (331)-Reflex identifiziert. Diese Reflexe sind für die Proben CTS- H_2S -350 und CTS- H_2S -450 in Abbildung 8.20 dargestellt. Bei CTS- H_2S -350 heben sich die Reflexe nur minimal vom Untergrund ab. Bei CTS- H_2S -450 ist in dem gemessenen Reflex eine Asymmetrie zu beobachten, die darauf hindeutet, dass sich sowohl $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ als auch ZnS gebildet haben.

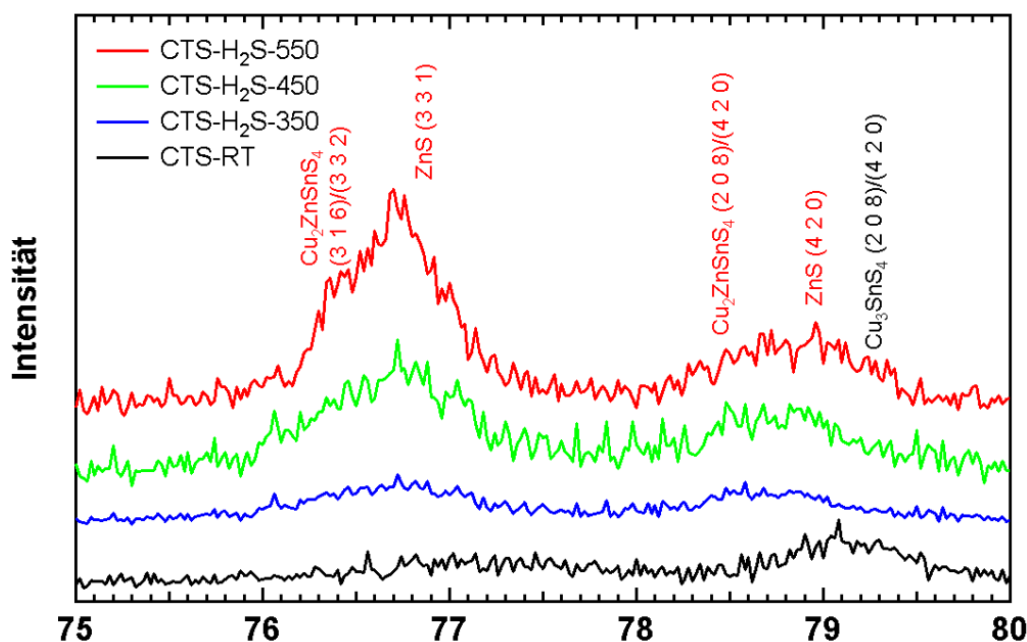


Abbildung 8.20: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 75° und 80° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT, CTS- H_2S -350, CTS- H_2S -450 und CTS- H_2S -550.

8.3 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in H_2S -Gas

Die Ramanspektren, die für die Proben CTS- H_2S -350 und CTS- H_2S -450 aufgenommen wurden, sind in Abbildung 8.21 neben den Proben CTS-RT und CTS- H_2S -550 dargestellt. Zur besseren Darstellung ist die CTS-RT Probe mit doppelter Intensität aufgetragen. Die grauen Kreise stellen dabei das gemessene Spektrum dar und die schwarze Linie die angefittete Kurve, die sich aus der Superposition der rot dargestellten Lorentzfunktionen ergibt.

Das Ramanspektrum von CTS- H_2S -350 bestätigt, dass sich nach der thermischen Behandlung bereits bei 350°C $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bildet. Es bauen sich somit Zink-Atome aus den ZnO-Nanostäbchen in das Cu_3SnS_4 ein und bilden damit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Die deutlich höhere Intensität der Moden im Vergleich zu den Moden der Cu_3SnS_4 -Nanokristalle ist auf einen Anstieg des Volumens der $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -Kristalle zurückzuführen. Bei 350°C wird somit ein entscheidender Teil des Lösungsmittels und der Liganden von den Kristallen entfernt, so dass die Nanokristalle sich verbinden und größere Kristallite bilden.

Bei der Betrachtung der Hauptmode ist zu erkennen, dass bei höheren Temperaturen die Maximumsintensitat ansteigt, wobei sich gleichzeitig die Halbwertsbreite verringert. Die Gesamtintensität der Mode ändert sich dadurch nicht. Gleichzeitig wird eine Verschiebung der Hauptmode beobachtet, die sich von $338,7\text{ cm}^{-1}$ zu $341,3\text{ cm}^{-1}$ verschiebt. Die Halbwertsbreite reduziert sich dabei von $17,7\text{ cm}^{-1}$ auf $9,2\text{ cm}^{-1}$. Die Verringerung der Halbwertsbreite lässt sich auf größere $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Kristalle zurückführen. Einen zusätzlichen Einfluss auf die Halbwertsbreite haben Verspannungen in den Kristalliten durch den Einbau von Zink. Bei höheren Temperaturen bauen sich die Zinkatome besser in die Nanokristalle ein, so dass weniger Verspannungen vorhanden sind und die Halbwertsbreite sich verringert. Der Abbau der Verspannungen wird mit der Verschiebung der A-Mode zu größeren Frequenzen bestätigt. Die Diskretisierung aller weiteren Moden mit der Temperatur bekräftigt weiterhin diesen Sachverhalt.

Wie bei CTS- H_2S -550 (siehe Abschnitt 8.3.1) deutet sich ZnS als Kristallphase, auf Grund der geringen Intensität bei einer Anregungsenergie von $1,55\text{ eV}$, nur durch eine Differenz zwischen der angefitteten Kurve und dem gemessenem Spektrum bei 351 cm^{-1} an.

In H_2S -Atmosphäre bildet sich bereits bei 350°C $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ aus Cu_3SnS_4 -Nanokristallen und ZnO-Nanostäbchen. Dabei sind die Nanostäbchen nach einer thermischen Behandlung von 450°C weiterhin so stabil, dass sie sich nicht vollständig auflösen. In Kombination mit den REM-Aufnahmen und den EDX-Messungen kann daher angenommen werden, dass sich zunächst die oberen Enden der Nanostäbchen auflösen und zu ZnS umgewandelt werden. Die vollständige Auflösung der Nanostäbchen, auf Grund einer zu hohen Diffusion, erfolgt somit bei einer Temperatur zwischen 450°C und 550°C .

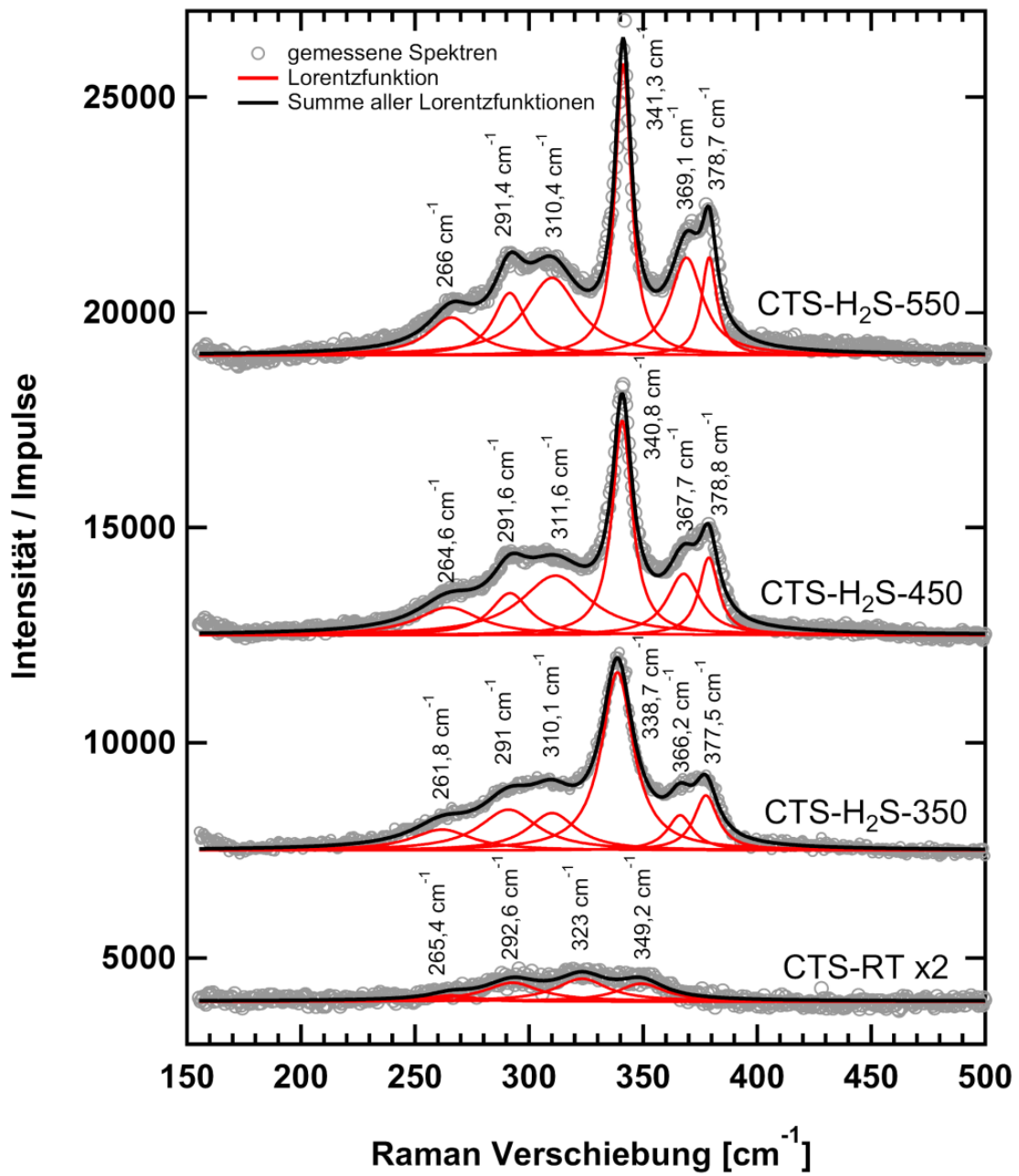


Abbildung 8.21: Gemessene Ramanspektren von CTS (mit doppelter Intensität dargestellt), CTS-H₂S-350, CTS-H₂S-450 und CTS-H₂S-550 sind dargestellt durch graue Kreise. Schwarz dargestellt sind die Superpositionen aus Lorentzkurven (rot) die an das Spektrum angepasst sind.

8.4 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in Selen-Dampf

In Abschnitt 8.2.2 ist gezeigt, dass die thermische Behandlung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen mit Selen-Dampf eine Diffusion von Zn bis an die Oberfläche bewirkt. Die REM-Aufnahmen haben gezeigt, dass nach der Behandlung bei 350 °C und 450 °C weiterhin ZnO-Nanostäbchen zu beobachten sind. Nach der Behandlung bei 550 °C wurden keine ZnO-Nanostäbchen gefunden. Auf Grund der homogenen Elementverteilung am Querschnitt lässt sich die Probe CTS-Se-550 weitgehend direkt mit der thermischen Simulation (Abschnitt 8.1.3) vergleichen. Nach der Simulation entstehen dabei $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnSe und Cu_2Se und SnO_2 . Nach der Simulation ist die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ bzw. $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nicht möglich, wobei in Abschnitt 8.1.3 ebenfalls beschrieben ist, dass die Verbindungen möglich sind, da für die Simulationen nur ein linearer Verlauf der Bildungsenthalpie ΔH_F° angenommen wurde.

Um die Kristallphasen in der Proben CTS-Se-550 zu identifizieren, wurden an ihnen Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Da die Kristalle wie ZnSe und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sowie $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und Cu_3SnS_4 nur über schwache Nebenreflexe oder sich nur über eine minimale Verschiebung der Reflexe voneinander unterscheiden lassen (siehe auch Kapitel 5.3), wurde die Probe CTS-Se-550 ergänzend mittels der Ramanspektroskopie untersucht.

Die Proben CTS-Se-350 und CTS-Se-450 wurden ebenfalls mittels Röntgenbeugung und Ramanspektroskopie untersucht. Untersucht wurde dabei, ob nach der thermischen Behandlung bei 350 °C und 450 °C $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bzw. $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ entstehen während die ZnO-Nanostäbchen weiterhin vorhanden sind und sich nur zu einem Teil aufgelöst haben. Bei diesen Temperaturen zeigt die Simulation, dass statt ZnSe und Cu_2Se die Verbindungen ZnS und CuSe vorhanden sind. Bei 350 °C ist weiterhin auch CuS möglich.

8.4.1 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei 550 °C in Selen-Dampf

Laut Simulation entstehen bei einer thermischen Behandlung von Cu_3SnS_4 und ZnO mit Se bei 550 °C die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnSe und Cu_2Se und SnO_2 . Um die Probe CTS-Se-550 auf entstandene Kristallphasen zu untersuchen wurde

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

ein Röntgendiffraktogramm und ein Ramanspektrum aufgenommen. Das Röntgendiffraktogramm der Probe CTS-Se-550 ist in Abbildung 8.22 mit dem Röntgendiffraktogramm von CTS-RT in der Übersicht dargestellt. Da das Substrat aus $\text{SnO}_2\text{:F}$ besteht und der Anteil des SnO_2 , der sich nach den Simulationen bildet, nach Abschnitt 8.2.2 mit 5% gering ist, macht es sich bei den aufgenommenen Röntgendiffraktogrammen nicht bemerkbar. Daher sind beide Röntgendiffraktogramme am SnO_2 (200)-Reflex normiert. Die Positionen aller Beugungsreflexe sowie deren relative Intensitäten bezuglich des SnO_2 (200)-Reflexes sind in den Tabellen A.4 und A.5 zusammengefasst.

Nach der thermischen Behandlung befinden sich neben dem $\text{Cu}_3\text{SnS}_4(1\ 1\ 2)$ -Reflex ($2\theta = 28,5^\circ$) ein Beugungsreflex bei $2\theta = 27,4^\circ$, der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bzw. ZnS zugeordnet wird. Die Intensität dieses Reflexes ist ca. fünffach so stark wie der Cu_3SnS_4 -Reflex vor der thermischen Behandlung.

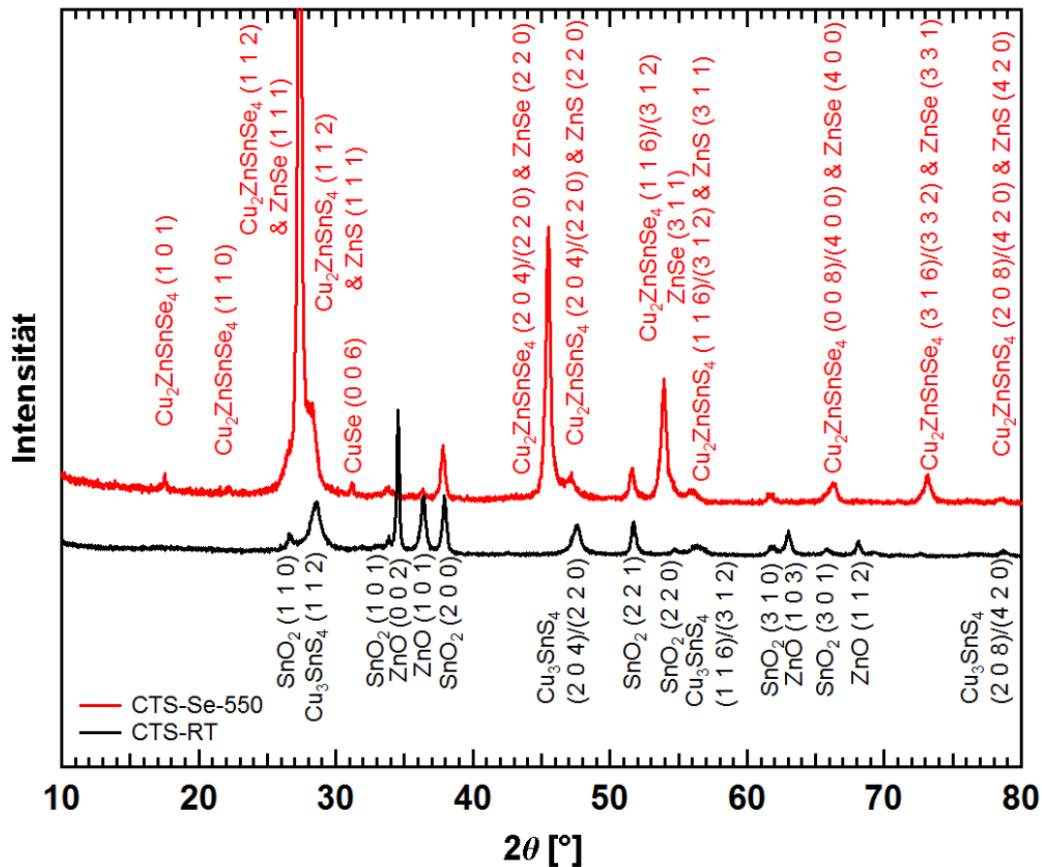


Abbildung 8.22: Röntgendiffraktogramm von ZnO-Nanostäbchen beschichtet mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen vor (schwarz) und nach (rot) thermischer Behandlung bei 550°C in Selen-Dampf. Die Spektren sind am Maximum des SnO_2 (200)-Reflexes normiert.

8.4 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in Selen-Dampf

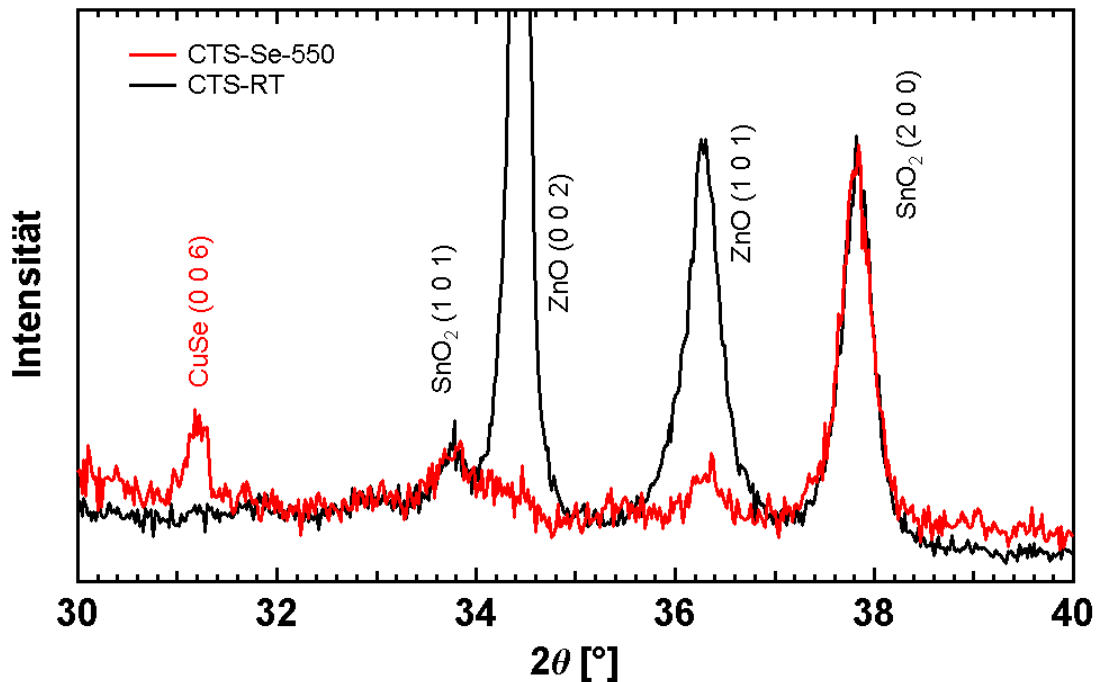


Abbildung 8.23: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 30° und 40 der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT und CTS-Se-550

Die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, das nach der Simulation nicht vorhanden sein sollte, wird durch die charakteristischen Nebenreflexe bei $2\theta = 17,5^\circ$ ((110)-Reflex) und $2\theta = 22,2^\circ$ ((101)-Reflex) bestätigt. Die charakteristischen Reflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sind nicht sichtbar.

Die Beugungsreflexe des ZnO sind vergrößert in Abbildung 8.23 im Bereich zwischen 30° und 40° dargestellt. Die Intensität beider ZnO Reflexe ist nach der thermischen Behandlung stark abgefallen, allerdings nicht vollkommen verschwunden. Die Intensität des ZnO (101)-Reflexes ist bei CTS-Se-550 auf ein Fünftel abgefallen.

Bei $2\theta = 31,2^\circ$ zeigt sich CuSe in der Klockmannitstruktur mit seinem zweitintensivsten Reflex (60 % zum Hauptreflex [107]). Der Hauptreflex sowie alle weiteren Reflexe sind überlagert von den $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und ZnSe Reflexen.

Abbildung 8.24 zeigt den $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (316)/(332)-Reflex sowie den (331)-Reflex von ZnSe. Der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -Reflex, der zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zu ZnSe verschoben ist, zeigt sich am ZnSe als Schulter. Der (004)-Reflex des ZnO liefert bei der Probe CTS-Se-550 keinen Beitrag, da dessen Intensität wie die der anderen ZnO Reflexe sich nach der thermischen Behandlung verringert

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

und ausgehend von der Intensität in der Probe CTS-RT im Rauschen untergeht. Die Beugungsreflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und ZnSe sind mit Voigtfunktionen angefittet um ein Intensitätsverhältnis zu bestimmen. Das theoretische Intensitätsverhältnis bei gleichem Volumenanteil ($\frac{V_{\text{ZnSe}}}{V_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4}} = 1$) beträgt $\frac{I_{\text{ZnSe}}}{I_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4}} = 1,92$ (bestimmt mit der Software PowderCell). Das Intensitätsverhältnis der beiden angefitzten Kurven beträgt $\frac{I_{\text{ZnSe}}}{I_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4}} = 5,78$, was einem Volumenverhältnis von $\frac{V_{\text{ZnSe}}}{V_{\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4}} = 3$ entspricht. Aus dem Volumenverhältnis brechnet sich dabei ein Verhältnis von 13 mol ZnSe zu 1 mol $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, dass auf ein Verhältnis von 14 mol ZnO zu 1 mol Cu_3SnS_4 vor der thermischen Behandlung schließen lässt. Dieser berschuss an ZnO ist allerdings etwa doppelt so groß als der berschuss, der sich aus den EDX-Messungen berechnet.

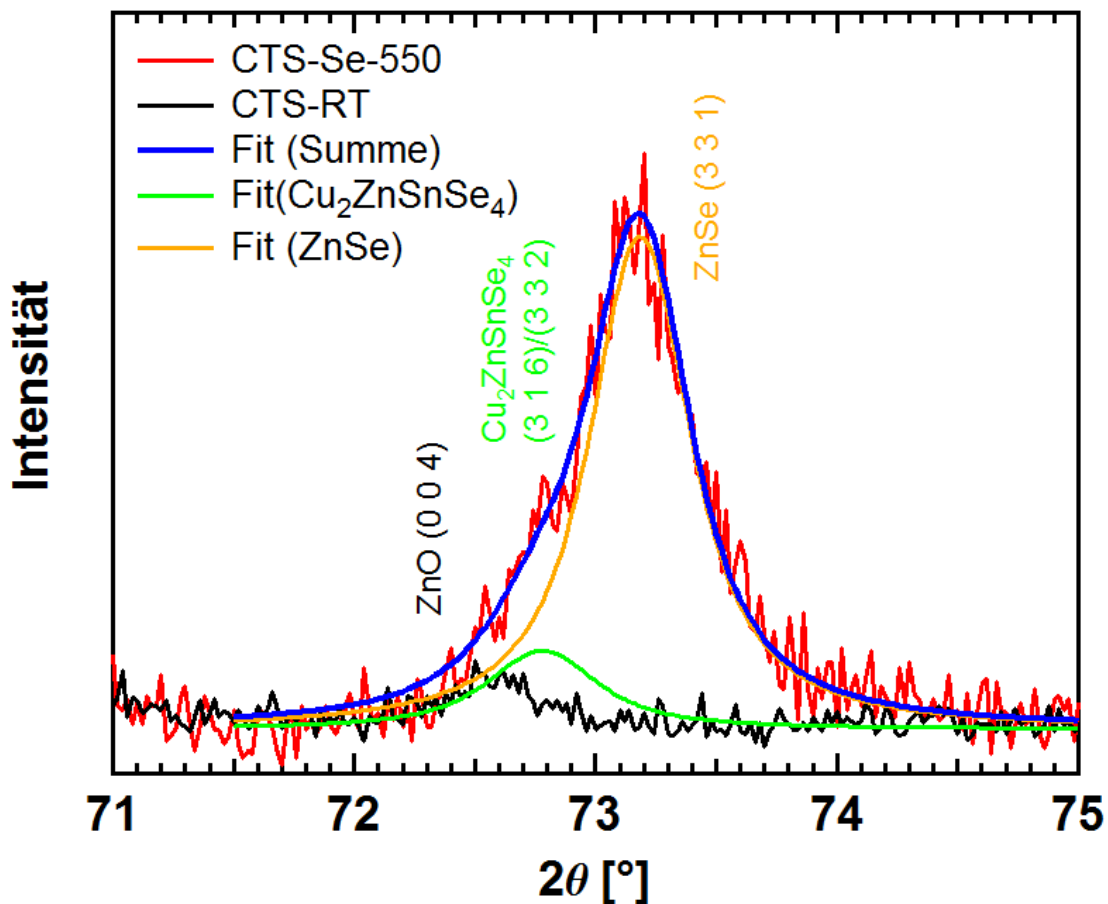


Abbildung 8.24: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 71 und 75° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT und CTS-Se-550. Das Diffraktogramm von CTS-Se-550 ist mittels zweier Voigts-Funktionen angefittet um die Intensitäten zwischen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und ZnSe zu bestimmen.

8.4 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in Selen-Dampf

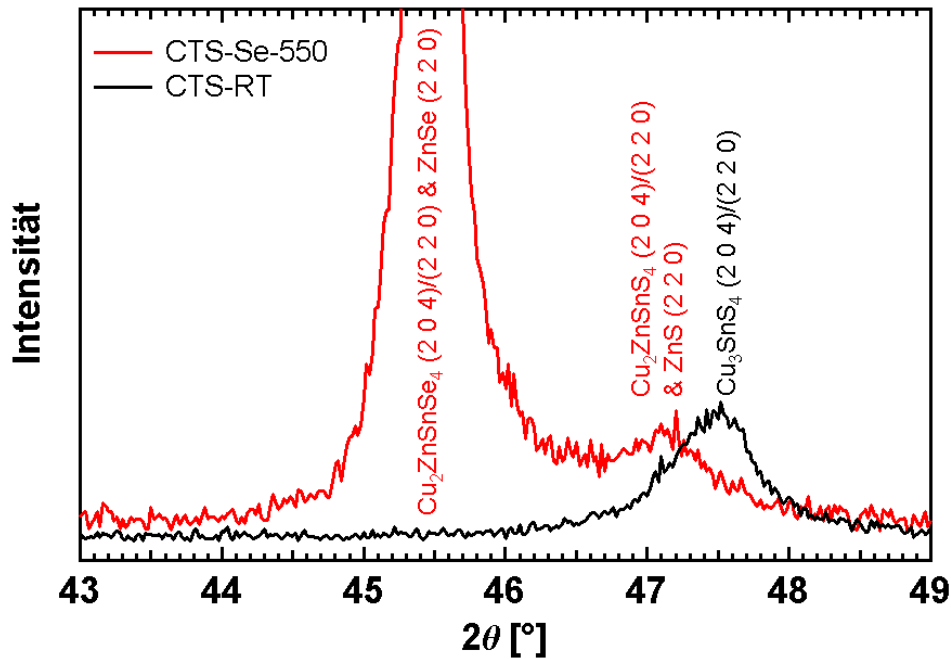


Abbildung 8.25: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 43 und 49° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT und CTS-Se-550.

Die Simulation zeigt allerdings, dass sich nur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bildet. Das detektierte $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ lässt allerdings darauf schließen, dass sich ebenfalls die Mischphase $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ bildet. Abbildung 8.25 stellt zwischen 43° und 49° die Beugungsreflexe der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (2 0 4)/(2 2 0)-, ZnSe (2 2 0)-, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (2 0 4)/(2 2 0)-, ZnS (2 2 0)- und Cu_3SnS_4 (2 0 4)/(2 2 0)- Reflexe vergrößert dar. Es zeigt sich, dass neben $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und ZnSe ebenfalls $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und ZnS in den Schichten vorhanden sind. Deren Intensität ist allerdings um ein Vielfaches geringer als vom $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und ZnSe , so dass die charakteristischen Reflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ im Rauschen untergehen. Im Bereich zwischen diesen Reflexen lässt sich auf Grund einer leicht erhöhten Intensität, die nicht der Überlagerung der Reflexe zuzuordnen ist, schlussfolgern, dass ebenfalls $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ in den Schichten mit unterschiedlichem Schwefel zu Selen Verhältnissen vorhanden ist.

Dies wiederum erklärt den etwa doppelt so großen Überschuss von ZnO zu Cu_3SnS_4 vor der thermischen Behandlung der sich aus dem Verhältnis zwischen ZnSe und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ergibt. Werden zusätzlich zum $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ die Verbindungen $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nicht mit einbezogen, reduziert sich der ZnO Überschuss, der vor der thermischen Behandlung in der Probe war.

Abbildung 8.26 zeigt das gemessene Ramanspektrum von CTS-Se-550, sowie als

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

schwarze Kurve den angefitteten Verlauf aus der Superposition von Lorentzfunktionen. Die Lorentzfunktionen, die dem Kesterit zugeordnet sind, sind rot, von ZnSe blau und ZnS grün. Es sind sowohl die Moden von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ als auch die Moden von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ vorhanden. Die Intensität dieses Spektrums ist allerdings um den Faktor 5 kleiner als bei der Probe CTS- H_2S -550 (Abbildung 8.17). Die A-Mode des $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ liegt bei etwa 334 cm^{-1} und ist im Vergleich zu der Probe CTS- H_2S -550 zu kleineren Wellenzahlen verschoben und hat mit $17,7\text{ cm}^{-1}$ eine fast doppelt so große Halbwertsbreite. Auch die Halbwertsbreiten der übrigen Ramanmoden von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ sind deutlich verbreitert und verschoben. Die Raman A-Mode von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ liegt bei ca. 198 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von 22 cm^{-1} . Weitere Moden von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ liegen bei etwa 176 cm^{-1} und 235 cm^{-1} . Die Ursache der breiten Signale findet sich in der Größe der Kristalle. Dies spiegelt sich somit in den Ramanspektren durch die breiteren Signale und deren Verschiebung wieder. Eine Verschiebung der $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ A-Mode zu kleineren Frequenzen wird zusätzlich durch einen geringen Schwefelgehalt im Mischkristall $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ verstärkt, das in der Röntgenbeugung ebenfalls identifiziert wurde, was auf den kleineren Volumenanteil von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ im $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ zurückzuführen ist.

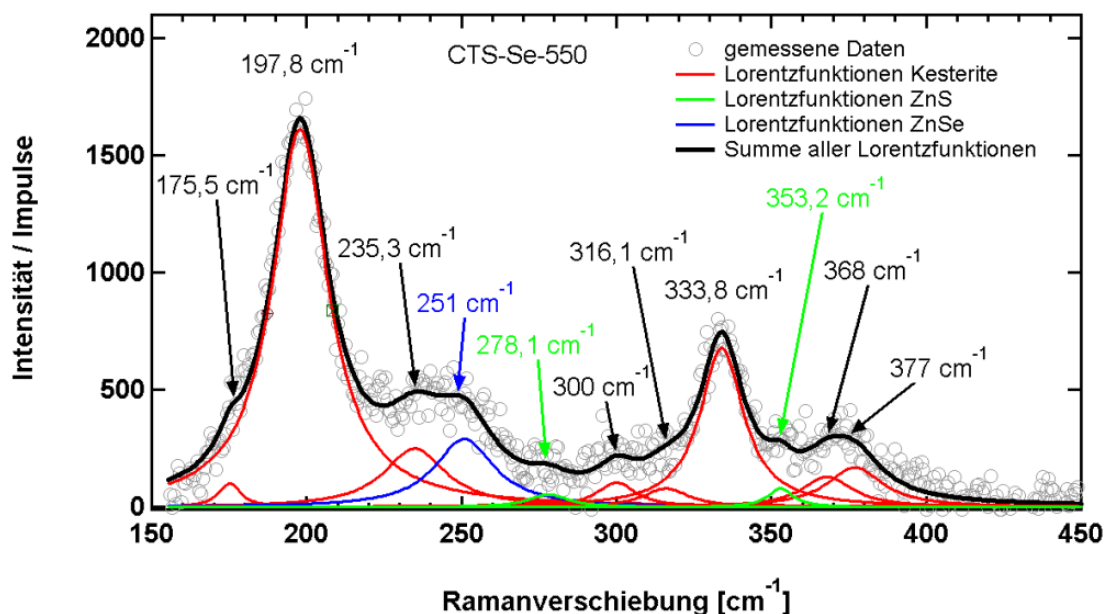


Abbildung 8.26: Stokes-Ramanspektrum von Probe CTS-Se-550, aufgenommen bei Raumtemperatur mit einer Anregungsenergie von $1,55\text{ eV}$. Die grauen Kreise sind die gemessenen Daten. Rot dargestellt sind einzelne Lorentzfunktionen, deren Summe dem an die Messung angepassten Spektrum entspricht (schwarz).

8.4 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in Selen-Dampf

Wie bei der Probe CTS- H_2S -550 können die ermittelten Ramanmoden wieder aus der Überlagerung mehrerer theoretisch möglichen Moden (Tabellen A.6 & A.7) resultieren. Dennoch lassen sich für CTS-Se-550 drei Ramansignale detektieren, die ZnSe (251 cm^{-1}) bzw. ZnS (278 cm^{-1} & 353 cm^{-1}) zugeordnet werden. Deren Intensitäten sind im Vergleich zu denen von Kesterit klein, was auf die geringe Ramanaktivitat bei Anregung mit dem langwelligeren Laser zurückzuführen ist. Dennoch haben sie einen merklichen Einfluss, der bei CTS- H_2S -550 (von ZnS) nicht so stark ist, da dort die Signale des Kesterits deutlich stärker sind.

Sowohl die Röntgenbeugung als auch die Ramanspektroskopie bestätigen, dass sich ZnSe bildet, wie es bei der thermodynamischen Simulation (Abschnitt 8.1.3) beschrieben wurde. Gleichzeitig zeigen die Röntgendiffraktogramme, dass das ZnO nicht vollständig umgewandelt wurde, aber nach den REM-Aufnahmen auch nicht mehr als Nanostäbchen in der Probe CTS-Se-550 vorliegt.

Weiterhin beobachtet wird die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, die laut den Simulationen nicht möglich sind, sondern nur $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Eine Ursache für den Unterschied zwischen Simulation und Experiment ist der für die Simulation angenommene lineare Verlauf der Bildungsenthalpie (Abbildung 8.4). Mit einem angenommenen gekrümmten Verlauf sind abhängig von der Stärke der Krümmung auch Verbindungen der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Phase möglich. Das erklärt allerdings nicht warum auch reines $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bei der Röntgenbeugung identifiziert wurde, da trotz eines gekrümmten Verlaufs der Bildungsenthalpie das $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nicht stabil ist. In dem untersuchten System werden allerdings lokale Schwankungen der Zusammensetzung während der thermischen Behandlung erwartet, da sowohl Zn aus dem ZnO in die nanokristalline Cu_3SnS_4 -Schicht, als auch Se_x ins gesamte Schichtsystem diffundiert. Dies bewirkt, dass bei hohen Konzentrationen an CuSe und SnO_2 (aus dissoziiertem Cu_3SnS_4) und ZnSe (aus umgewandeltem ZnO) sich $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bildet, da lokal kein Schwefel vorhanden ist.

8.4.2 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ & $450\text{ }^\circ\text{C}$ in Selen-Dampf

Die thermische Behandlung bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ mit Selen-Dampf hat gezeigt, dass ZnO-Nanostäbchen mit Cu_3SnS_4 -Nanokristallen dazu genutzt werden um $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zu bilden. Da die Nanostäbchen im REM nicht mehr sichtbar waren, und das aufgenommene Röntgendiffraktogramm nur schwa-

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

che ZnO-Reflexe gezeigt hat wurden ebenfalls die Proben CTS-Se-350 und CTS-Se-450 auf ihre Kristallphasen mit der Röntgenbeugung und der Ramanspektroskopie untersucht. Bei diesen Proben haben die REM-Aufnahmen weiterhin ZnO-Nanostäbchen gezeigt, so dass untersucht wurde ob sich bei niedrigeren Temperaturen auch $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ gebildet haben. Die aufgenommenen Röntgendiffraktogramme sind in den Abbildungen 8.27 - 8.30 in Ausschnitten vergrößert dargestellt. Alle Diffraktogramme sind dabei am SnO_2 (200)-Reflex normiert. Die Positionen aller Reflexe und deren relative Intensität bzgl. des SnO_2 (200)-Reflex sind in den Tabellen A.4 und A.5 zusammengefasst.

Die Beugungsreflexe der ZnO-Nanostäbchen sind in Abbildung 8.27 in einem Ausschnitt zwischen 30° und 40° vergrößert dargestellt. Die thermischen Behandlungen bei 350°C und 450°C beeinflussen die Intensität der ZnO Reflexe nicht. Der Beugungsreflex des CuSe, der bei CTS-Se-550 bei $33,1^\circ$ identifiziert wird, tritt für CTS-Se-350 und CTS-Se-450 nicht auf.

Die charakteristischen Beugungsreflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ wurden für CTS-Se-550 bei $17,5^\circ$ und $22,2^\circ$ identifiziert. Abbildung 8.28 stellt den Bereich zwischen 15°

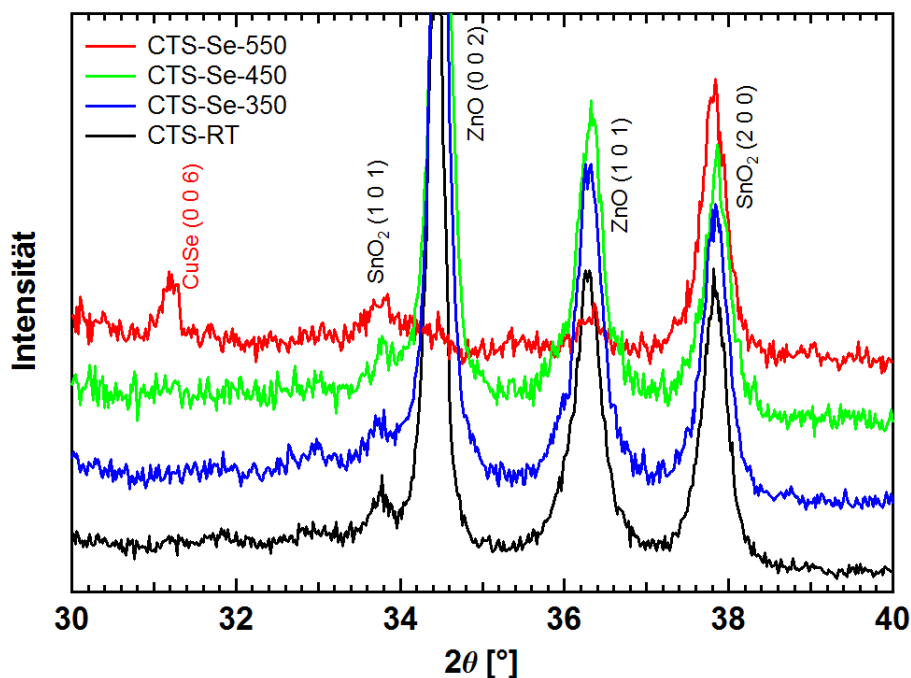


Abbildung 8.27: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 30° und 40° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT, CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550.

8.4 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in Selen-Dampf

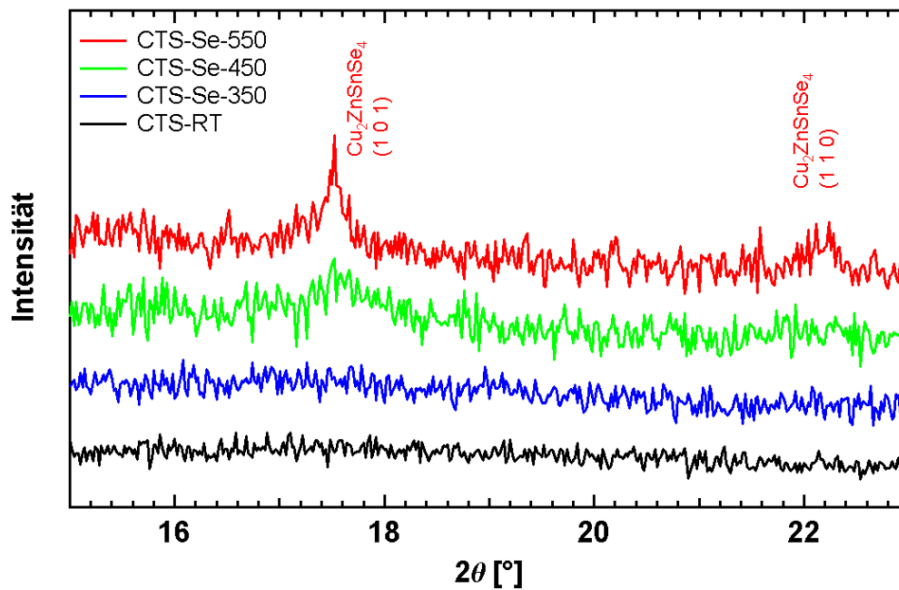


Abbildung 8.28: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 15 und 23° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT, CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550.

und 23° vergrößert dar. Bei der Probe CTS-Se-350 sind keine Beugungsreflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ zu identifizieren. Bei CTS-Se-450 hebt sich hingegen leicht der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (1 0 1)-Reflex vom Untergrund ab.

Die (2 0 4)/(2 2 0)-Reflexe von Cu_3SnS_4 , $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sowie die (2 2 0)-Reflexe von ZnS und ZnSe sind in Abbildung 8.29 vergrößert dargestellt. Die Probe CTS-Se-350 zeigt neben dem Cu_3SnS_4 -Reflex eine Schulter, die auf die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bzw. ZnS hindeutet. Die Probe CTS-Se-450 zeigt neben dem Reflex von Cu_3SnS_4 einen Reflex bei ca. 45,5° der $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bzw. ZnSe zugeordnet wird. Zwischen Cu_3SnS_4 und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ wird in einem Bereich von 2° konstruktive Röntgenbeugung beobachtet. Diese wird von der Mischphase $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ verursacht, wobei der Beugungswinkel abhängig vom Schwefel zu Selen Verhältnis ist. Erst nach der thermischen Behandlung bei 550 °C nimmt die Intensität des $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ /ZnSe-Reflexes deutlich zu, wobei auch dort die Mischphase $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ beobachtet wird.

Bei der Probe CTS-Se-550 ist neben dem ZnSe (3 3 1)-Reflex eine Schulter zu beobachten, die dem $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (3 1 6)/(3 3 2)-Reflex zugeordnet wird. Abbildung 8.30 vergrößert diesen Reflex im Bereich zwischen 71° und 75° für die Proben CTS-Se-350 und CTS-Se-450 zusammen mit CTS-RT und CTS-Se-550.

Kapitel 8. Thermisch behandelte Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen

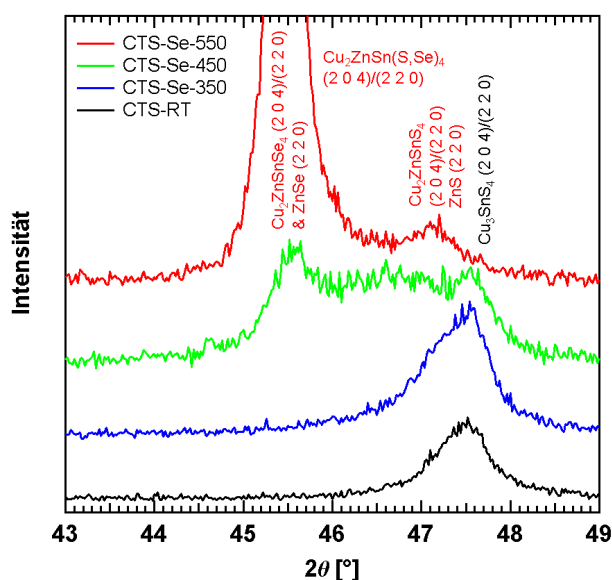


Abbildung 8.29: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 43 und 49° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT, CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550.

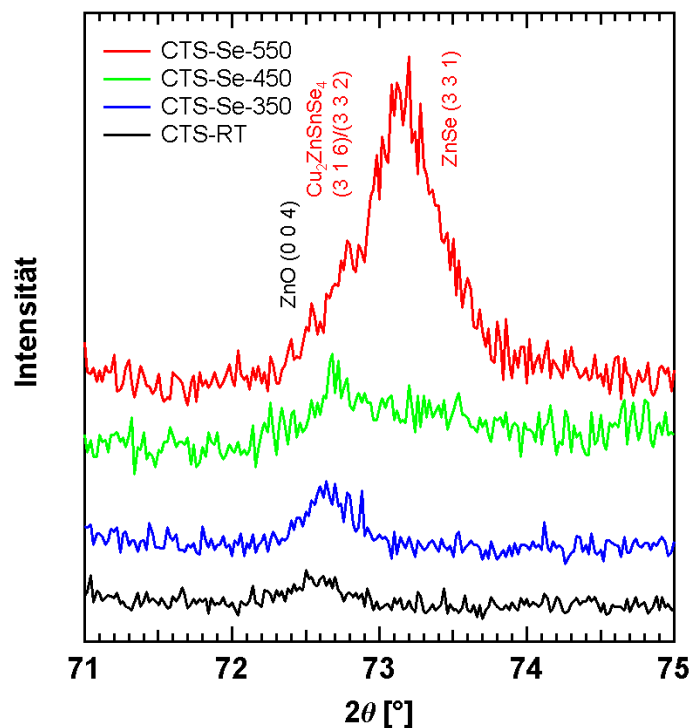


Abbildung 8.30: Vergrößerter Ausschnitt zwischen 71 und 75° der Röntgendiffraktogramme von CTS-RT, CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550.

8.4 Kristallphasen von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen nach thermischer Behandlung in Selen-Dampf

Die Reflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und ZnSe heben sich dabei erst bei der Probe CTS-Se-450 leicht vom Untergrund ab, wobei sich diese zum Teil mit dem ZnO (004)-Reflex überlagern. Die Breite deutet allerdings darauf hin, dass sich sowohl $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ als auch ZnSe gebildet haben.

Die gemessenen Ramanspektren (graue Kreise) von CTS-Se-350 und CTS-Se-450 sind neben den Spektren von CTS-RT und CTS-Se-550 in Abbildung 8.31 gezeigt. Die schwarze Kurve ist an die gemessenen Spektren mittels Superposition von Lorentzkurven (rot) angefitet. Nach der thermischen Behandlung bei 350°C zeigen sich zwei neue Ramanmoden bei $199,6\text{ cm}^{-1}$ und $234,1\text{ cm}^{-1}$, wobei sich die Moden wie bei der Probe CTS-RT nur schwach vom Untergrund abheben. Die Mode bei $199,6\text{ cm}^{-1}$ wird der A-Mode von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ zugeordnet. Die Mode bei $234,1\text{ cm}^{-1}$ resultiert dabei aus der Überlagerung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ B- und E-Moden, sowie einer Mode, die von ZnSe verursacht wird.

Bei $348,7\text{ cm}^{-1}$ scheint eine Mode des Cu_3SnS_4 an Intensität zu zunehmen, wobei dies durch $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ verursacht wird, das sich bei CTS-Se-350 gebildet hat, und erst bei der Probe CTS-Se-450 deutlich zum Vorschein kommt. Wie die Moden des $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nehmen auch die Intensitäten der Moden von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bei CTS-Se-450 zu. Durch die schwachen Intensitäten lassen sich bis auf die A-Moden von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ alle weiteren Moden nicht eindeutig zuordnen.

Die Ramanspektren zeigen, dass sich schon nach einer thermischen Behandlung bei 350°C $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ gebildet hat. Die Menge ist allerdings so gering, dass im Ramanspektrum nur ein schwaches Signal identifiziert wird und nicht ausreichend ist, damit ein eindeutiger Beugungsreflex im Röntgendiffraktogramm beobachtet wird. Erst nach der thermischen Behandlung bei 450°C werden die Reflexe von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sichtbar, wobei ebenfalls $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und die Mischphase $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ beobachtet werden. Die bessere Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bei höheren Temperaturen ist auch auf die Zusammensetzung des Selen-Dampfes zurückzuführen (siehe Kapitel 4.6), das bei höheren Temperaturen einen höheren Anteil an Se_2 -Molekülen aufweist, das besser die Schichten durchdringt, um bei einer chemischen Reaktionen zwischen Cu_3SnS_4 und ZnO mitzuwirken. Aus den thermischen Behandlungen lässt sich ebenfalls schlussfolgern, dass in einem Temperaturbereich zwischen 450°C und 550°C das nahezu komplette Auflösen der ZnO-Nanostäbchen erfolgt.

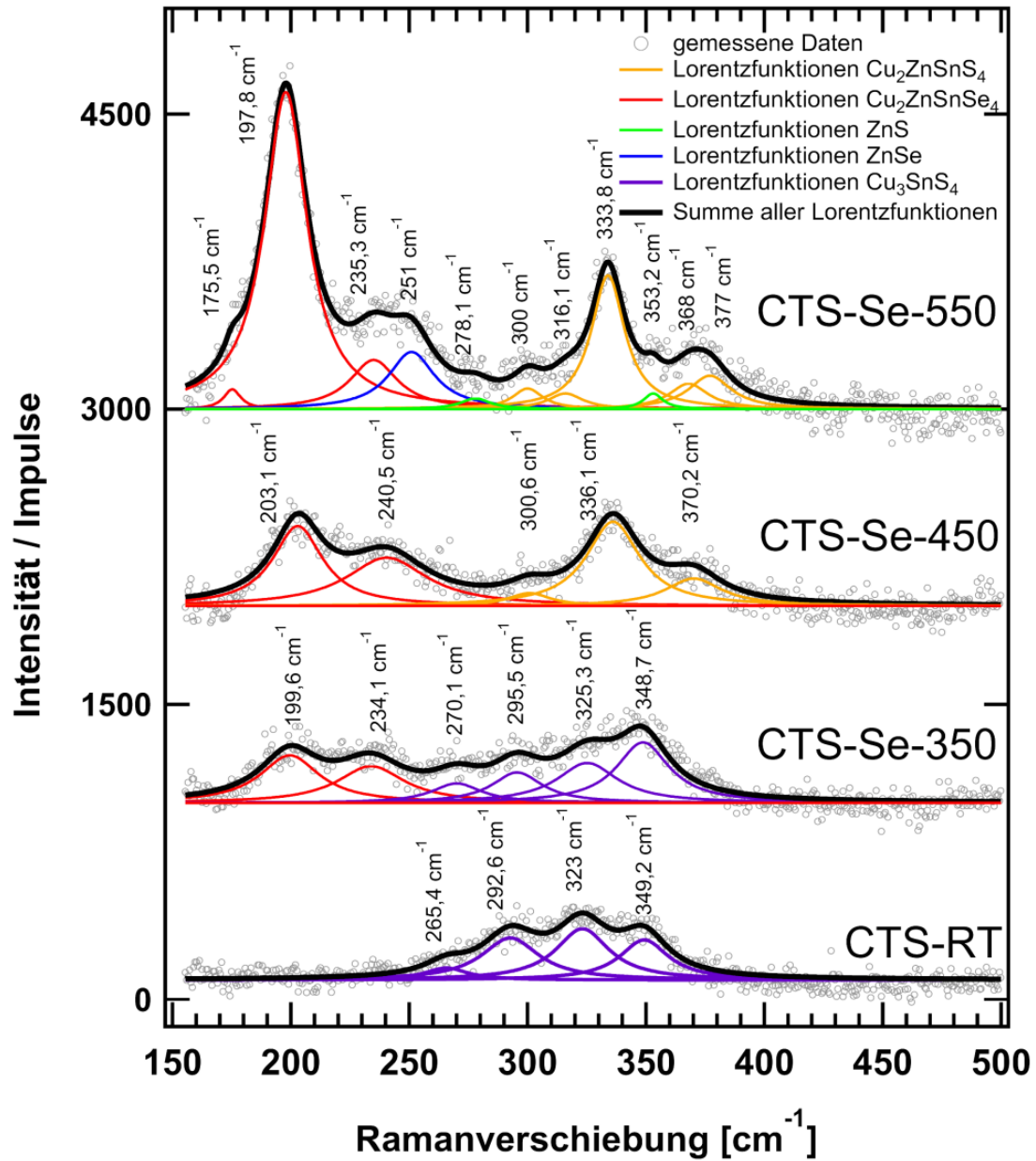


Abbildung 8.31: Gemessene Ramanspektren von CTS (mit doppelter Intensität dargestellt), CZTS-350, CZTS-450 und CZTS-550 sind dargestellt durch graue Kreise. Schwarz dargestellt sind die Superpositionen aus Lorentzkurven (rot) die an das Spektrum angepasst sind.

8.5 Zusammenfassung der thermischen Behandlung von Cu₃SnS₄-Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen

Für dieses Kapitel wurde untersucht ob sich aus Cu₃SnS₄-Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen Cu₂ZnSnS₄ bei einer thermischen Behandlung mit H₂S-Gas, bzw. Cu₂ZnSn(S,Se)₄ bei einer thermischen Behandlung mit Selen-Dampf bildet. Die Proben wurden mit einem Überschuss an ZnO hergestellt, so dass sich dabei nur ein Teil des Zinks aus den Nanostäbchen in die Nanokristalle einbaut und nach der thermischen Behandlung weiterhin ZnO-Nanostäbchen vorhanden sind.

Thermodynamische Simulationen mit abgeschätzten Bildungsenthalpien zeigen, dass sich aus den Ausgangsstoffen (Cu₃SnS₄ und ZnO) Cu₂ZnSnS₄ bildet. Wird in der Simulation H₂S mit verwendet, wird die Bildung von Cu₂ZnSnS₄ gefördert. Mit Selen statt H₂S zeigt die Simulation auf Grund einer linear abgeschätzten Bildungsenthalpie (bzgl. des Selen zu Schwefel Verhältnisses), dass sich weder Cu₂ZnSn(S,Se)₄ noch Cu₂ZnSnSe₄ bilden. Dabei hat sich nach den experimentellen Untersuchungen gezeigt, dass die angenommene lineare Bildungsenthalpie nicht korrekt ist, sondern sie gekrümmt sein müsste, da in den untersuchten Proben Cu₂ZnSn(S,Se)₄ identifiziert wurde. Da weiterhin auch Cu₂ZnSnSe₄ identifiziert wurde, wird angenommen, dass in den untersuchten Proben lokale Schwankungen der Zusammensetzung während der thermischen Behandlung vorherrschten, die es ermöglichten Cu₂ZnSnSe₄ zu bilden.

Alle durchgeführten thermischen Behandlungen zeigen, dass die ZnO-Nanostäbchen bei der Bildung von Cu₂ZnSnS₄, Cu₂ZnSn(S,Se)₄ bzw. Cu₂ZnSnSe₄ aus Cu₃SnS₄-Nanokristallen teilnehmen, indem sich ZnO von den Stäbchen löst und in die nanokristalline Cu₃SnS₄-Schicht diffundiert. Dort nimmt das ZnO an chemischen Reaktionen teil, so dass sich die zuvor genannten Verbindungen bilden. Für beide hergestellten Probenserien nimmt die Menge an gebildetem Cu₂ZnSnS₄ bzw. Cu₂ZnSnSe₄ mit der Temperatur zu, was sowohl durch die Intensität der Beugungsreflexe, als auch durch die Intensität der Ramanmoden belegt wird. Beim direkten Vergleich der Ramanspektren zwischen den Proben CTS-H₂S-550 und CTS-Se-550 zeigt sich allerdings, dass die Moden nach der Behandlung mit H₂S-Gas etwa 5-fach intensiver sind. Das wiederum korreliert mit den thermodynamischen Simulationen, die ebenfalls zeigen, dass sich Cu₂ZnSnS₄ mit H₂S besser bildet als mit Se.

Zusätzlich bilden sich bei beiden Proben auch weitere Phasen wie ZnS und ZnSe bzw. Cu₂S und CuSe. Die beiden Cu-Verbindungen entstehen als Nebenprodukt der Kesteritverbindungen aus Cu₃SnS₄. Die beiden Zn-Verbindungen verbleiben

in den Proben, da sich während der thermischen Behandlung bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ die Nanostäbchen komplett auflösen und das überschüssige Zn nicht weiter für die Bildung der Kesteritverbindungen genutzt werden kann.

Die thermischen Behandlungen bei niedrigeren Temperaturen zeigen hingegen, dass sich das Auflösen der ZnO-Nanostäbchen durch die Temperatur kontrollieren lässt und diese nach der Behandlung weiterhin auf dem Substrat zu finden sind. Die Experimente zeigen allerdings auch, dass die Temperatur Einfluss auf die Bildung der Kesteritverbindungen hat. Im Selen-Dampf haben sich bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ nur minimal die Kesteritverbindungen gebildet, was auch darauf zurückzuführen ist, dass ZnO zwar in die nanokristalline Cu_3SnS_4 -Schicht diffundiert, dort allerdings nicht mit den Nanokristallen reagiert. H_2S -Gas fördert hingegen eine Reaktion so dass bei der Probe CTS- H_2S -350 vor allem im Ramanspektrum intensive Ramanmoden von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ beobachtet wurden.

Da auch nach $450\text{ }^\circ\text{C}$ Nanostäbchen auf dem Substrat verbleiben, befindet sich zwischen $450\text{ }^\circ\text{C}$ und $550\text{ }^\circ\text{C}$ eine kritische Temperatur bei der die Auflösung der Nanostäbchen soweit ansteigt, dass sie nicht mehr vorhanden sind. Bei Temperaturen kleiner als $550\text{ }^\circ\text{C}$ befindet sich somit ein idealer Temperaturbereich, in dem sich nur soviel ZnO aufgelöst hat um aus Cu_3SnS_4 die Kesteritverbindungen herzustellen mit dem Vorteil eines strukturierten Substrates.

Kapitel 9

Molybdänoxid als Barriere auf Zinkoxid

Eine thermische Behandlung von Cu_3SnS_4 -Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen ermöglichen die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$. Da die Nanostäbchen als Zinkquelle dienen, lösen sich diese bei hohen Temperaturen ($T > 450^\circ\text{C}$) vollständig auf. Um die Beteiligung der ZnO-Nanostäbchen bei einer thermischen Behandlung vor einer chemischen Reaktion zu vermeiden, müssen diese geschützt werden. Dazu bietet sich MoO_3 an, wobei die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ alternativ aus Cu_3SnS_4 - und ZnS-Nanokristallen erfolgt.

Für dieses Kapitel wurden 20 nm Molybdänoxid mit der physikalischen Gasphasenabscheidung (siehe Kapitel 4.4) und mit der Sprühpyrolyse (siehe Kapitel 4.5) auf planarem ZnO aufgebracht. Das ZnO mit einer Schichtdicke von 100 nm wurde mittels Kathodenzerstäubung auf Molybdänsubstraten abgeschieden. Weiterhin wurde Molybdänoxid mit unterschiedlichen Schichtdicken auf ZnO-Nanostäbchen aufgebracht, die mittels elektrochemischer Abscheidung auf Molybdän gewachsen wurden (siehe Kapitel 6).

Für Abschnitt 9.1 wurde mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht in welchem Oxidationszustand sich das abgeschiedene Molybdänoxid (MoO_2 : Molybdän(IV)-oxid; MoO_3 : Molybdän(VI)-oxid) befindet. Weiterhin wurde untersucht ob eine vollständige Bedeckung der Substrate mit Molybdänoxid vorhanden ist.

Anschließend (Abschnitt 9.2) wurde untersucht, ob das Molybdänoxid bei einer thermischen Behandlung bei 550°C in H_2S -Gas das ZnO vor einer Umwandlung in ZnS schützt.

9.1 Phasenbestimmung und Bedeckung von Molybdänoxid auf Zinkoxid

XPS-Übersichtsspektren von aufgedampftem MoO_3 auf ZnO und gesprühtem $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ auf ZnO sind in Abbildung 9.1 gezeigt. Die Emissionslinien wurden mit den Röntgenquanten der $\text{Mg K}\alpha$ -Linie angeregt. Im Spektrum sind die Photoemissionslinien von Zn (2p & 3p), O (1s), Mo (3p & 3d) und C (1s) zu sehen. Zusätzlich sind bei $E_{\text{Bin}} \approx 743 \text{ eV}$ und bei $E_{\text{Bin}} \approx 266 \text{ eV}$ Linien messbar, die Elektronen mit kinetischen Energien von 511 eV und 988 eV zugeordnet werden (berechnet mit Gleichung 5.4). Dabei handelt es sich um Auger-Elektronen aus Sauerstoff-Atomen (O(KLL)) und Zink-Atomen (Zn(LMM)) [156].

Das Vorhandensein von Zn mit einer darüber liegenden Schicht Molybdänoxid lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen: entweder ist die Molybdänoxidschicht nicht geschlossen, oder das Zn diffundiert an die Oberfläche [157, 158]. In den folgenden Abschnitten 9.1.1 & 9.1.2 werden diese Möglichkeiten näher diskutiert. Dazu wurden aus den aufgenommenen Spektren die Emissionslinien von Elektronen aus den $\text{Mo}3d_{3/2}$, $\text{Mo}3d_{5/2}$, $\text{Zn}2p_{3/2}$, O1s und C1s Orbitalen betrachtet. Weiterhin wurde untersucht ob nach der Abscheidung des Molybdänoxid MoO_3 oder MoO_2 vorliegt. Die Abscheidparameter für das aufgedampfte Molybdänoxid sind in Tabelle A.13 und das für das gesprühte Molybdänoxid in Tabelle A.14 im Anhang zusammengefasst.

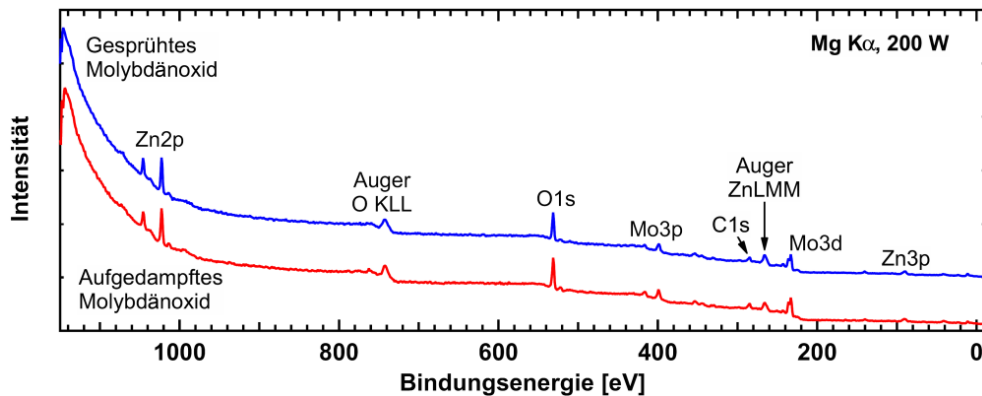


Abbildung 9.1: XPS-Übersichtsspektrum einer nicht geschlossenen Schicht MoO_3 aufgedampft auf ZnO -Nanostäbchen. Die Emissionslinien wurden mit den Röntgenquanten der $\text{Mg K}\alpha$ -Linie angeregt.

9.1.1 Molybdänoxid auf planarem Zinkoxid

Emissionslinien von den Mo3d Orbitalen der Molybdänoxidschichten, die mittels der PVD (Probe: PVD-1) und der Sprühyrolyse (Probe: SP-1) aufgebracht wurden, zeigt Abbildung 9.2. Die gemessenen Spektren (angeregt mit der Mg $K\alpha$ Strahlung) sind durch die grauen Kreise dargestellt. Die durchgezogenen schwarzen Linien sind berechnete Spektren, die sich mittels Superposition von Voigt-Funktionen (rot) ergeben. Da bei dem Mo3d Orbital eine Spin-Bahn-Aufteilung stattfindet, gilt als Bedingung für die Voigt-Funktionen, dass das Intensitätsverhältnis von 2:3 zwischen $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ eingehalten werden muss.

Das Spektrum der Mo3d-Emissionslinien von PVD-1 (Abbildung 9.2(a)), zeigt ausschließlich die Emissionslinien von MoO_3 bei 232,9 eV ($\text{Mo}3d_{5/2}$) und 236 eV ($\text{Mo}3d_{3/2}$).

Das Spektrum von SP-1 (Abbildung 9.2 (b)), zeigt die Emissionslinien von MoO_2 und MoO_3 . Die Linien von MoO_2 zeigen sich mit Bindungsenergien von 230,1 eV ($\text{Mo}3d_{5/2}$) und 232,9 eV ($\text{Mo}3d_{3/2}$). Überlappend dazu sind die Emissionslinien von MoO_3 mit Bindungsenergien von 232,9 eV ($\text{Mo}3d_{5/2}$) und 235,9 eV ($\text{Mo}3d_{3/2}$) messbar. Das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Materialien beträgt $\frac{I_{\text{MoO}_3}}{I_{\text{MoO}_2}} = 0,77$. Diese Schicht aus MoO_2 und MoO_3 wird im weiteren Verlauf als MoO_x bezeichnet.

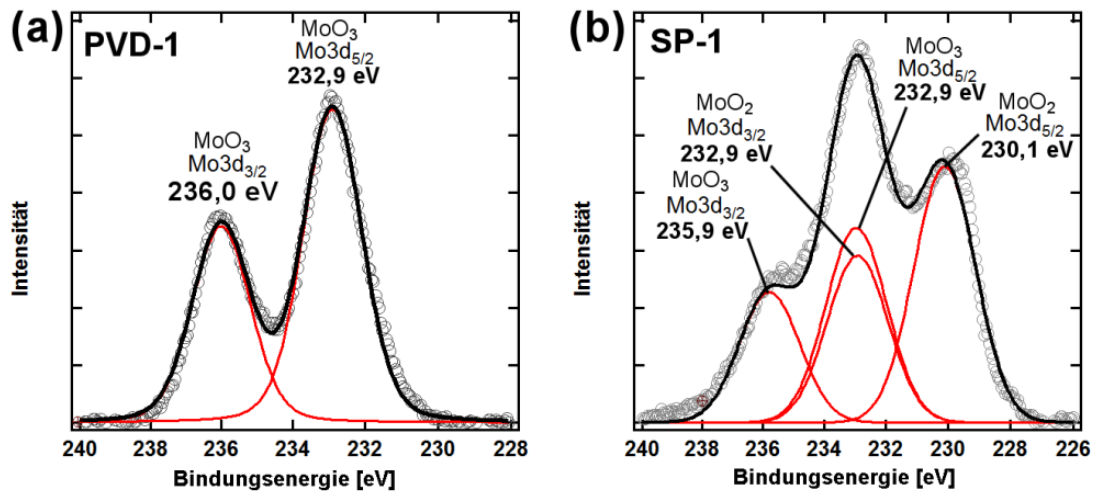


Abbildung 9.2: Spektren der Mo3d-Emissionslinien von PVD-1 (a) und SP-1 (b). Die Spektren wurden mit der Mg $K\alpha$ -Linie angeregt.

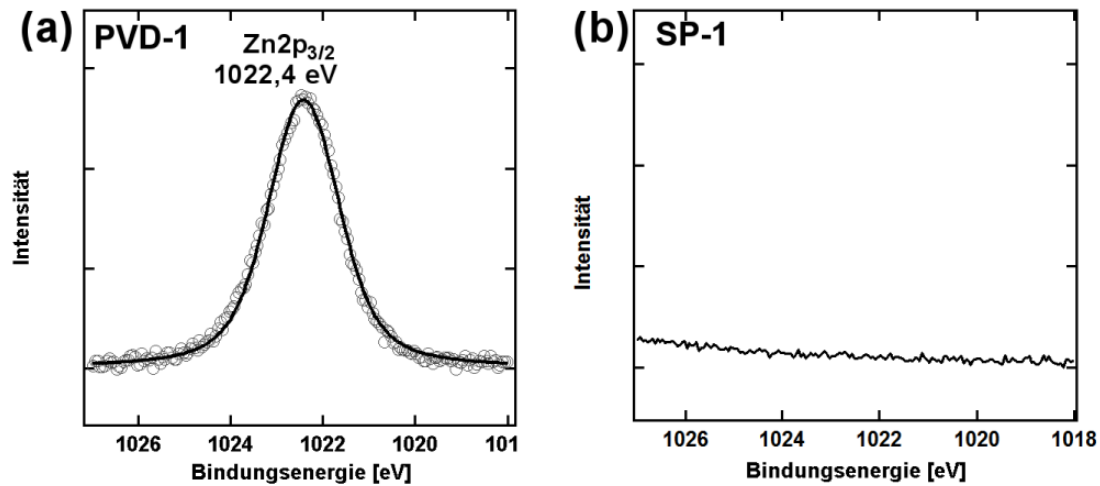


Abbildung 9.3: Spektren der Zn $2p_{3/2}$ -Emissionslinie von PVD-1 (a) und SP-1 (b). Die Spektren wurden mit der Mg $K\alpha$ -Linie angeregt.

Um die Geschlossenheit der Molybdänoxidschichten zu prüfen, wurden die Emissionsspektren der Zn $2p_{3/2}$ -Linie aufgenommen (Abbildung 9.3). Die gesprühte Schicht (Abbildung 9.3(b)) ist komplett geschlossen, da kein Zn Signal messbar ist.

Bei der Probe PVD-1 ist die Zn $2p_{3/2}$ -Linie messbar, womit diese entweder nicht geschlossen ist oder eine Zinkdiffusion an die Oberfläche während der Abscheidung stattfindet. Um dies zu näher zu untersuchen wurden Proben mit 20 nm, 40 nm sowie 120 nm aufgedampftem Molybdänoxid (abgeschieden mit den gleichen Prozessparametern wie die Probe PVD-1) mittels hochenergetischer Röntgenstrahlung vom Elektronenspeicherring BESSY mit bis zu 6000 eV untersucht. Aus den gemessenen Spektren wurden unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren das Intensitätsverhältnis zwischen der Zn $2p_{3/2}$ -Linie und der Mo $2p_{3/2}$ -Linie für die jeweilige Schichtdicke und Anregungsenergie berechnet. Die berechneten Werte sind im Diagramm in Abbildung 9.4(a) zusammengefasst. Die roten viereckigen Marker zeigen die Verhältnisse, die für eine Anregungsenergie von 6000 eV berechnet wurden und die blauen dreieckigen Marker, die Verhältnisse, die für niedrigere Anregungsenergien (2100 eV bzw. 3000 eV) berechnet wurden. Bei einer Schichtdicke von 20 nm ist die relative Intensität von Zink bei 6000 eV auf Grund der höheren Informationstiefe stärker. Mit höheren Schichtdicken nimmt die Intensität von Zink ab. Allerdings sind bei den Proben mit 40 nm und 120 nm dickem MoO $_3$ die relativen Intensitäten von Zink bei einer größeren Anregungsenergie kleiner als bei kleinen Anregungsenergien, was auf eine höhere Zinkkonzentration an der Oberfläche schließen lässt.

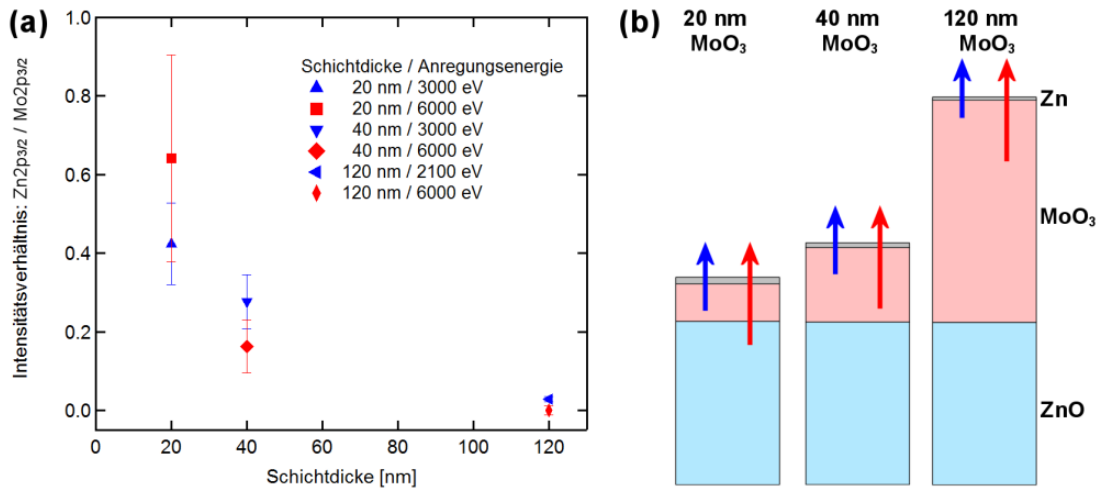


Abbildung 9.4: (a) Intensitätsverhältnis von Zn_{2p_{3/2}} und Mo_{2p_{3/2}} in Abhängigkeit der Schichtdicke d_{quarz} von aufgedampftem MoO₃ auf planarem ZnO. Die ausgewerteten Emissionslinien wurden mit Synchrotronstrahlung angeregt. (b) Veranschaulichung der untersuchten Schichten mit einer Zn-Schicht an der Oberfläche, die die Diffusion von Zn an die Oberfläche vereinfacht. Die blauen Pfeile stellen die Informationstiefe für eine Anregungsenergie von 3000 eV (bzw. 2100 eV bei 120 nm MoO₃) und die roten Pfeile für 6000 eV dar.

Das Zink diffundiert während der Abscheidung von MoO₃ an die Oberfläche des Molybdänoxids. Dies lässt sich mit der Temperatur des Molybdänoxiddampfes während der Abscheidung erklären. Beim Kondensieren auf dem ZnO gibt der Dampf thermische Energie ab, so dass Zinkatome aus dem ZnO gelöst werden und sich durch die Molybdänoxidschicht bewegen.

Abbildung 9.4(b) veranschaulicht die untersuchten MoO₃-Schichten auf ZnO. Das Zink, das in die MoO₃-Schicht diffundiert, wird mit einer dünnen Schicht Zn an der Oberfläche vereinfacht. Bei dieser wird ausgehend von den Messergebnissen angenommen, dass mit höherer MoO₃ Dicke die Schichtdicke des Zink an der Oberfläche dünner wird. Die Informationstiefen für eine Anregungsenergie von 3000 eV (bzw. 2100 eV bei 120 nm MoO₃) sind mit blauen Pfeilen dargestellt und eine Anregungsenergie von 6000 eV mit roten Pfeilen. Diese Pfeile veranschaulichen, dass bei einer 20 nm dicken MoO₃-Schicht bei kleiner Anregungsenergie die Emissionselektronen hauptsächlich aus der MoO₃-Schicht und aus der oberen Zn-Schicht stammen. Bei höherer Anregungsenergie ist die Informationstiefe hoch genug damit auch Elektronen aus der ZnO-Schicht zum Zinksignal beitragen. Bei den höheren MoO₃-Schichtdicken (40 nm & 120 nm), reicht die Informationstiefe bei einer hohen Anregungsenergie jedoch nicht aus um Elektronen aus der

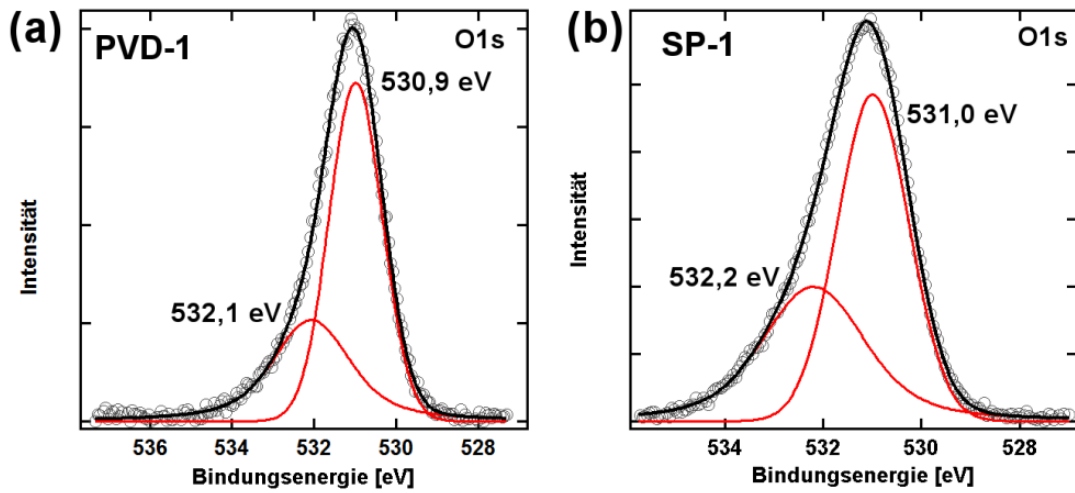


Abbildung 9.5: Spektren der O1s-Emissionslinie von PVD-1 (a) und SP-1 (b). Die Spektren wurden mit der Mg $K\alpha$ -Linie angeregt.

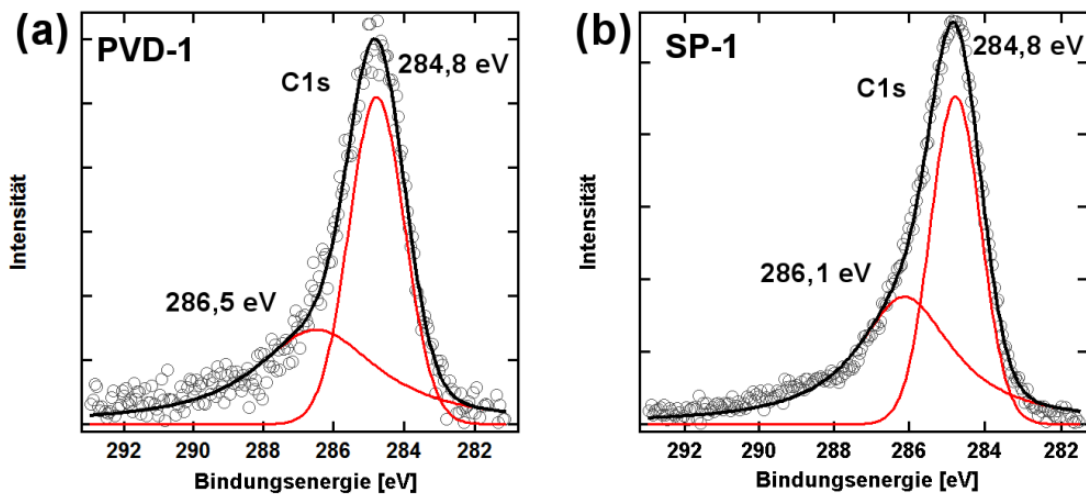


Abbildung 9.6: Spektren der C1s-Emissionslinie von PVD-1 (a) und SP-1 (b). Die Spektren wurden mit der Mg $K\alpha$ -Linie angeregt.

ZnO-Schicht zu messen, so dass die relative Intensität der Zn-Elektronen zu den Mo-Elektronen abnimmt.

Für beide Proben ist neben der O1s-Linie von Molybdänoxid eine weitere Linie messbar (Abbildung 9.5). Diese wird der Kontamination von der Probenoberfläche (z.B. Wasser) zugeordnet. Bei PVD-1 befinden sich die Emissionslinien

bei 530,9 eV (MoO_3) und 532,1 eV (Wasser). Deren Intensitätsverhältnis beträgt $\frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{MoO}_3}} = 0,55$. Bei SP-1 sind die Sauerstoffemissionslinien bei 532,2 eV (Wasser) und 531,0 eV (MoO_x) messbar. Das Intensitätsverhältnis beträgt $\frac{I_{\text{H}_2\text{O}}}{I_{\text{MoO}_x}} = 0,71$. Weitere Kontamination, die auf der Oberfläche adsorbiert, sind Kohlenwasserstoffe, die in den Emissionsspektren die C1s-Emissionslinie zeigen (Abbildung 9.6). Bei PVD-1 (284,8 eV, 286,5 eV) und SP-1 (284,8 eV, 286,1 eV) (Abbildung 9.6(b)&(c)) wurden jeweils zwei Bindungsenergien bestimmt. Aus dem Vergleich beider Proben lassen sich allerdings keine Rückschlüsse ziehen, ob die Kohlenstoffkontamination bei SP-1 vom Acac des Ausgangsstoffes $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ stammt.

Zusammenfassend zeigen die Spektren der aufgesprühten Molybdänoxidschichten eine geschlossene Schicht mit einer Mischung aus MoO_2 und MoO_3 . Die aufgedampfte MoO_3 Schicht ist ebenfalls geschlossen, allerdings diffundiert während der Abscheidung Zn aus dem ZnO an die Oberfläche. Auf beiden Proben befindet sich zudem eine Kontamination von Wasser und Kohlenwasserstoffen, die vom Transport der Proben in Luft herrührt.

9.1.2 Molybdänoxid auf Zinkoxid-Nanostäbchen

Mit beiden Abscheidetechniken wurde das Molybdänoxid mit unterschiedlichen Dicken auf ZnO-Nanostäbchen aufgebracht. Die Prozessparameter für die aufgedampften Schichten sind in Tabelle A.13 und für die gesprühten Schichten in Tabelle A.14 zusammengefasst.

Die Spektren der Emissionslinien von Mo3d sowie von Zn2p_{3/2} von aufgedampftem MoO_3 auf ZnO-Stäbchen (Proben: PVD-2, PVD-3 & PVD-4) sind in Abbildung 9.7 gezeigt. Mit zunehmender Schichtdicke d_{quarz} nimmt das Signal von den Mo3d Orbitalen zu. Auf die Intensität der Zinksignale hat dies keinen Einfluss. In Abschnitt 9.1.1 ist gezeigt, dass beim Aufdampfen von MoO_3 Zink an die Oberfläche diffundiert. Das dortige Zinksignal nimmt allerdings mit zunehmender Schichtdicke ab. Da sich auf REM-Aufnahmen an diesen dünnen Schichten nur schwer die Bedeckung der Nanostäbchen beobachten lassen, sind in Abbildung 9.7 (c) Stäbchen gezeigt, die mit einer Dicke von $d_{\text{quarz}} = 120$ nm beschichtet sind. Diese Aufnahme zeigt, dass das MoO_3 an den Spitzen der Stäbchen kondensiert, so dass sich eine Art „Haube“ bildet. Auf den Flanken der Stäbchen zeigt sich weiterhin eine „Schuppen“-Struktur. Diese ist allerdings immer nur auf einer Seite

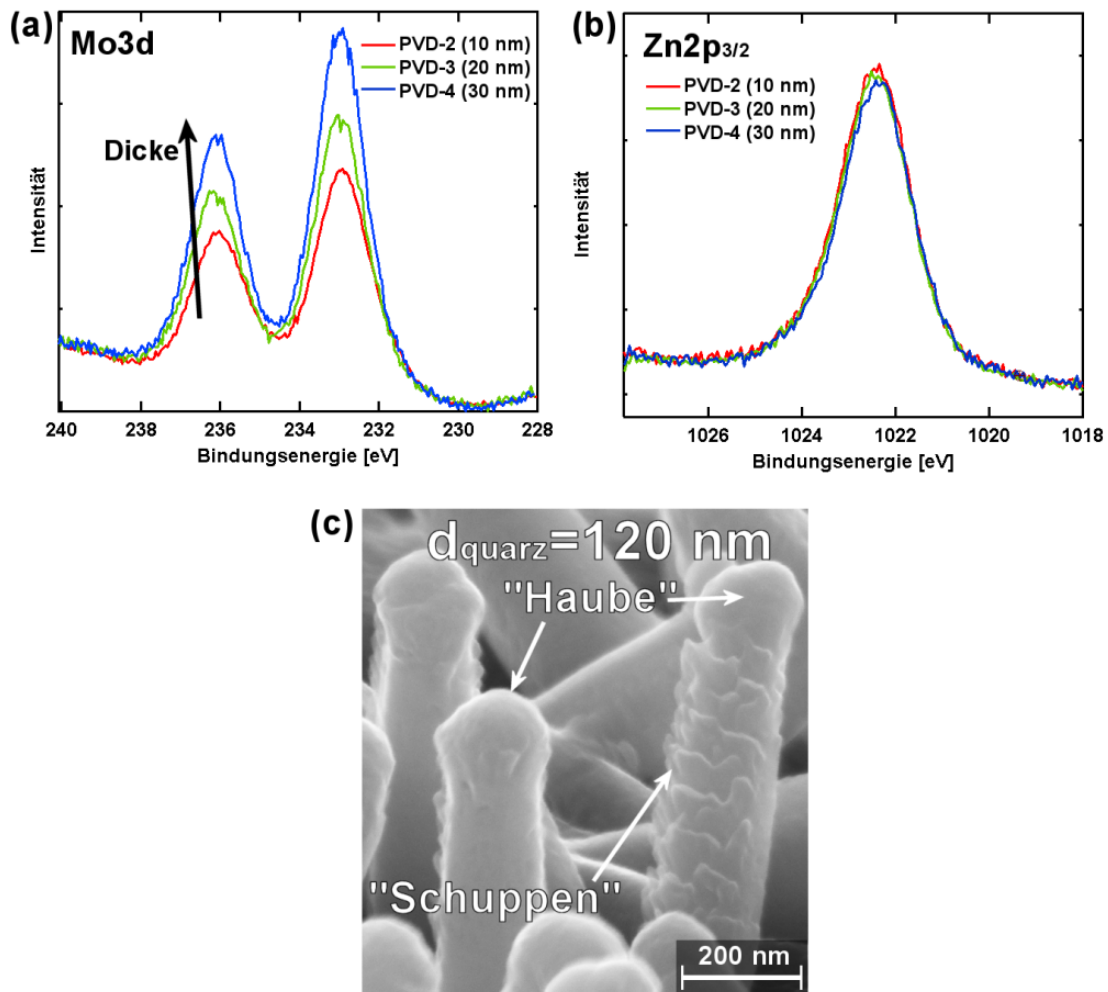


Abbildung 9.7: (a) Mo3d und (b) Zn2p_{3/2}-Spektren von aufgedampftem MoO₃ auf ZnO Nanostäbchen mit den Schichtdicken $d_{\text{quarz}} = 10$ nm, $d_{\text{quarz}} = 20$ nm und $d_{\text{quarz}} = 30$ nm sowie eine REM-Aufnahme (c) von Nanostäbchen mit aufgedampftem MoO₃ mit einer Schichtdicke $d_{\text{quarz}} = 120$ nm. Die Spektren sind mit der Mg K α -Linie angeregt.

von einem Stäbchen aufgewachsen. Die gegenüberliegende Seite zeigt keine Strukturen. Da die Stäbchen nicht immer senkrecht zur Substratoberfläche stehen (siehe Kapitel 6) zeigt eine Seite der Stäbchen somit zum Substrat und die gegenüberliegende vom Substrat weg. Letztere ist die Flanke auf der die Schuppen wachsen, da diese bei der Beschichtung in Richtung der Molybdänquelle zeigt. Die Schuppenstruktur resultiert aus der Rotation der Probe beim Aufdampfen, bei der die Proben sich zyklisch durch den Dampf hinein und hinaus bewegen. Die gekippte Stellung der Stäbchen bewirkt nun, dass die abgeschattete Seite

nicht

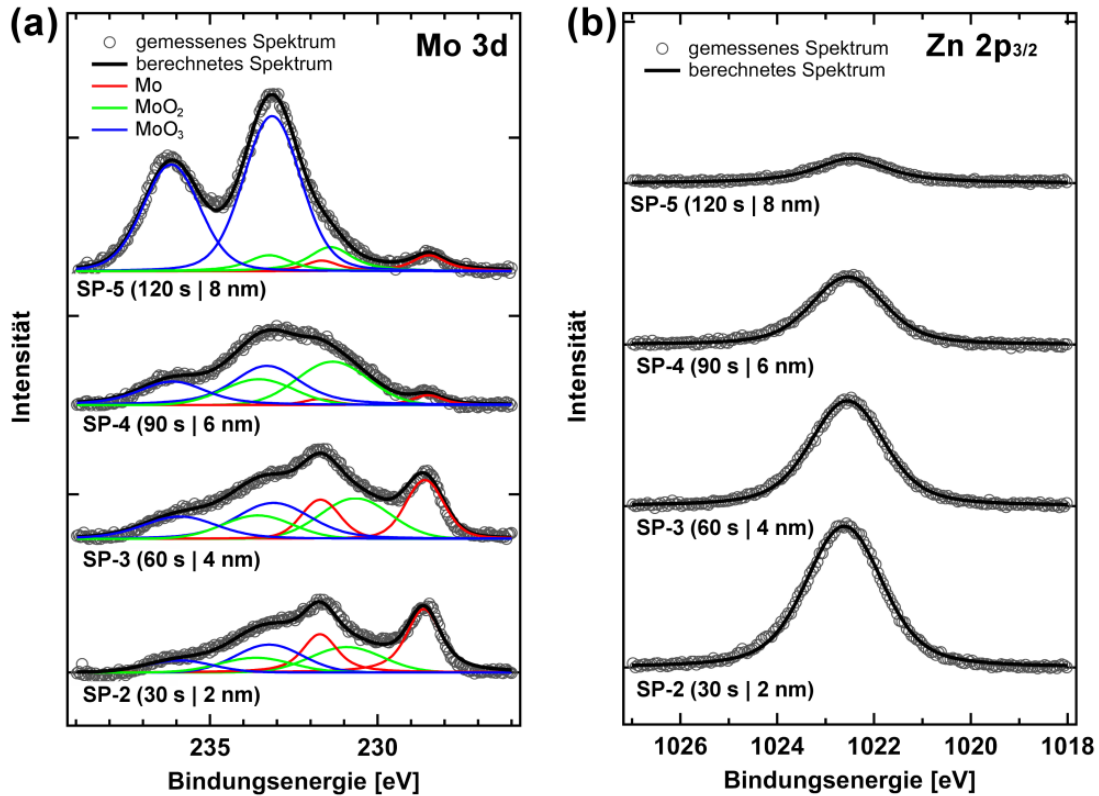


Abbildung 9.8: (a) Mo3d und (b) Zn2p_{3/2}-Spektren von gesprühtem Molybdänoxid auf ZnO Nanostäbchen mit Sprühzeiten zwischen 30 und 120 s. Die Spektren wurden mit der Mg K α -Linie angeregt.

beschichtet wird. Von dieser Seite treten die gemessenen Emissionselektronen bei der XPS-Messung aus, womit sich die Intensität der Emissionslinie nicht mit der Dicke ändert.

Abbildung 9.8 zeigt die Mo3d und Zn2p_{3/2} Emissionslinien für aufgesprühtes Molybdänoxid mit Sprühzeiten zwischen 30 und 120 s bei einer Substrattemperatur von 300 °C (Abscheiderate beträgt $(4 \pm 0,5)$ nm/min) auf ZnO-Nanostäbchen (Proben: SP-2, SP-3, SP-4 & SP-5). Die Spektren der Mo3d-Linien zeigen die Emissionslinien von MoO₂ (grün), MoO₃ (blau) sowie die Linien vom metallischen Molybdänsubstrat (rot), auf dem die Stäbchen aufgewachsen sind. Mit höheren Sprühzeiten nehmen die Intensitäten des Molybdänoxids insgesamt zu und die des Molybdänsubstrates ab. Für die Proben SP-2, SP-3 und SP-4 sind keine diskreten Linien von Molybdänoxid erkennbar, so dass die simulierten Spektren nur durch

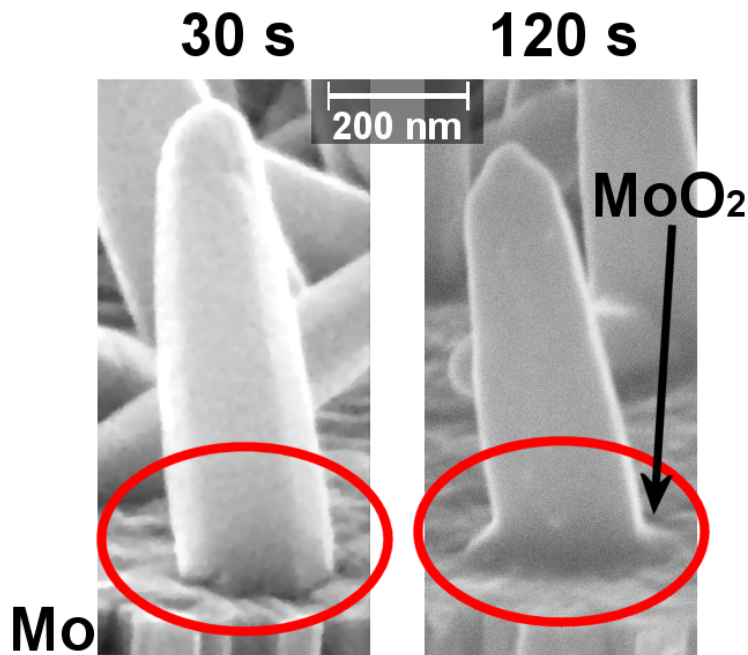


Abbildung 9.9: REM-Aufnahmen (c) von Nanostäbchen, die 30 s (links) und 120 s (rechts) mit Molybdänoxid besprüht sind.

Superposition breiter Linien (Halbwertsbreiten von 3 eV) möglich sind. Erst bei einer Sprühzeit von 120 s (SP-5) nimmt die Intensität der MoO₃-Linien zu, und wird mit Bindungsenergien von 233,1 eV (Mo3d_{5/2}) und 236,2 eV (Mo3d_{3/2}) eindeutig identifizierbar. Die Intensitätsverhältnisse zwischen den simulierten Linien sind in Tabelle A.15 zusammengefasst und zeigen, dass das Verhältnis zwischen MoO₂ und MoO₃ SP-2, SP-3 und SP-4 in etwa 1 ist wobei dies mit einer hohen Ungenauigkeit behaftet ist, da wie oben erwähnt die gemessenen Spektren keine diskreten Linien aufweisen. Bei Probe SP-5 hingegen zeigt sich MoO₃ als dominante Phase mit $\frac{I_{MoO_2}}{I_{MoO_3}} = 0,15$

Bereits in Abschnitt 9.1.1 ist beschrieben, dass die gesprühten Molybdänoxidschichten MoO₃ enthalten. Da der Ausgangsstoff MoO₂(Acac)₂ ist, von dem sich das Acac löst (siehe Kapitel 4.5) und MoO₂ übrig bleibt, muss sich das MoO₂ ein Sauerstoffatom nehmen um MoO₃ zu bilden. Dieses muss somit vom ZnO stammen, da für die Abscheidung mit wasserfreien Ausgangsstoffen gearbeitet wurde. Da das Intensitätsverhältnis bei einer 20 nm dicken Schicht auf planarem ZnO eine höhere Konzentration von MoO₂ aufweist, begrenzt sich die Bildung von MoO₃ somit auf den grenzflächennahen Bereich zwischen Zinkoxid und Molybdänoxid.

Das Signal von der $Zn2p_{3/2}$ Linie (Abbildung 9.8(b)) nimmt mit höheren Sprühzeiten ab. Nach 120 Sekunden sind die ZnO-Nanostäbchen noch nicht komplett geschlossen, bzw. ist die Schichtdicke nicht hoch genug damit die Elektronen vom $Zn2p_{3/2}$ -Orbital nicht mehr austreten können.

Abbildung 9.9 zeigt zwei Stäbchen, die auf Molybdän gewachsen sind. Auf der linken Abbildung ist ein Stäbchen der Probe SP-2 und auf der rechten Abbildung der Probe SP-5 gezeigt. An den Spitzen und an den Flanken lässt sich auf Grund der dünnen Schichten kein Unterschied erkennen. Am unteren Ansatz auf dem Molybdän (mit roten Ellipsen markiert) lassen sich das Stäbchen und das Molybdänsubstrat bei Probe SP-2 (Abbildung 9.9 links) unterscheiden. Bei Probe SP-5 verursacht das gesprühte Molybdänoxid einen weichen Übergang zwischen dem Stäbchen und dem Molybdän.

9.1.3 Zusammenfassung der Phasenbestimmung und Bedeckung von Molybdänoxid auf Zinkoxid

Ein Vergleich der beiden Abscheidemethoden von Molybdänoxid zeigt, dass bei der PVD reines MoO_3 auf den Proben abgeschieden wird. Bei der Sprühpyrolyse hingegen wird eine Mischung aus MoO_2 und MoO_3 auf die Proben aufgebracht. Beim Aufdampfen von MoO_3 hat sich auf den planaren Substraten allerdings gezeigt, dass durch die thermische Energie des MoO_3 -Dampfes Zink aus der ZnO-Schicht mobil wird, und an die Oberfläche des MoO_3 diffundiert. Auf den Nanostäbchen wurde weiterhin eine unvollständige Bedeckung der MoO_3 -Schicht beobachtet.

Das gesprühte Molybdänoxid zeigt auf dem planaren ZnO eine geschlossene Schicht, durch die kein Zn an die Oberfläche diffundiert ist. Auf den Nanostäbchen zeigen die Schichten eine homogene Bedeckung. Die Ergebnisse zeigen, dass das MoO_2 vom Ausgangsstoff $MoO_2(Acac)_2$ Sauerstoff aus der ZnO-Schicht benutzt um an der Grenzfläche MoO_3 zu bilden.

9.2 Thermische Behandlung mit H₂S-Gas von Molybdänoxid

Bei einer thermischen Behandlung mit H₂S-Gas von Cu₃SnS₄-Nanokristallen auf ZnO-Nanostäbchen bildet sich aus ZnO, das nicht für die Bildung von Cu₂ZnSnS₄ verwendet wird, ZnS, so dass sich die ZnO-Nanostäbchen auflösen (Siehe Kapitel 7). Um die Funktion vom aufgedampften MoO₃ und der gesprühten MoO₃/MoO₂-Schicht als Reaktionsbarriere zu untersuchen wurden die Proben PVD-1 und SP-1 im reaktiven H₂S-Gas für 30 Minuten thermisch bei 550 °C behandelt (siehe Kapitel 4.6.1 für Details zur thermischen Behandlung). Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden die beiden Proben zur besseren Unterscheidbarkeit zum vorangegangenen Abschnitt als PVD-1_{H₂S} und SP-1_{H₂S} bezeichnet. Die Oberfläche der behandelten Schichten wurde mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht um den Einfluss der thermischen Behandlung auf das Molybdänoxid zu untersuchen. Die Auswirkung auf das darunter liegende ZnO wurde mit der Röntgenbeugung analysiert.

Bei $T > 650\text{ °C}$ haben Untersuchungen von Feldmann et al. [159] ergeben, dass sich mit H₂S-Gas MoO₃ in MoS₂ umwandelt. Das ternäre Phasendiagramm des Mo-O-S-Systems, die Feldmann et al. [159] aus ihren Experimenten erstellt haben, ist in Abbildung 9.10 dargestellt. In ihren Experimenten wurde zunächst MoO₃ mit H₂S-Gas zu MoO_{3-x} reduziert um die Sublimation von MoO_{3-x} bei Temperaturen $T > 650\text{ °C}$ auszunutzen [159],

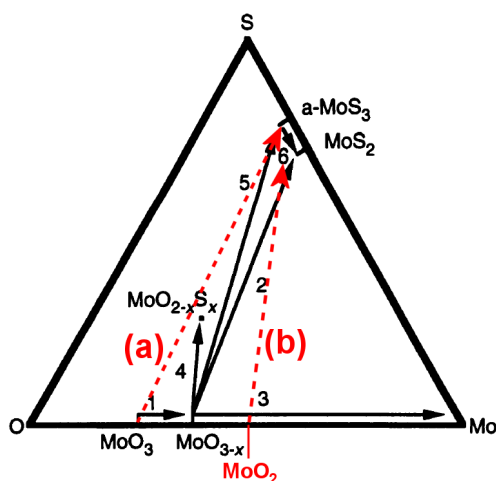


Abbildung 9.10: Ternäres Phasendiagramm des Mo-O-S-Systems entnommen aus der Arbeit von Feldmann et al.[159]. Rot dargestellt sind die angenommenen Phasenumwandlungen von (a) MoO₃ bzw. (b) MoO₃ zu a-MoS₃ bei 550 °C.

um das Molybdänoxid in der Gasphase zu haben (Nr. 1 in Abbildung 9.10). Das MoO_{3-x} Gas wird mit H₂S-Gas zu Molybdänsulfid umgewandelt, dass sich auf einem Substrat als Feststoff ablagert.

Bei Prozesstemperaturen mit $T < 800\text{ °C}$ bildet sich amorphes MoS₃ (a-MoS₃) (Nr. 5 in Abbildung 9.10), was sich bei XRD-Messungen in einem breiten Reflex an der Position des 002-Reflexes von MoS₂ ($2\theta = 14,4^\circ$)[160] bemerkbar macht. Für $T > 800\text{ °C}$ wandelt sich das a-MoS₃ in MoS₂ (Nr. 6 in Abbildung 9.10) bzw. das MoO_{3-x} in MoS₂ (Nr. 2 in Abbildung 9.10) um.

Für die thermisch ($T = 550\text{ °C}$) mit H₂S behandelten Proben in dieser Arbeit werden die Phasenübergänge (a) und (b) angenommen, die als rote gestrichelte Linien in Abbildung 9.10 eingezeichnet sind. Sie zeigen eine Umwandlung von (a) MoO₃ in a-MoS₃ bzw. (b) MoO₂ in a-MoS₃.

Die Bindungsenergien der Mo3d und S2s-Elektronen von MoS₂ und a-MoS₃ sind in Tabelle A.12 zusammengefasst. Die Bindungsenergie der Mo3d Elektronen lässt sich für die beiden Materialien nicht unterscheiden. Die Bindungsenergie der S2s-Elektronen hingegen ist für a-MoS₃ geringer (a-MoS₃: $E_{\text{Bin-S2s}} = 225,7\text{ eV}$; MoS₂: $E_{\text{Bin-S2s}} = (227,0 - 227,4)\text{ eV}$).

Ebenfalls in der Tabelle A.12 eingetragen sind die Bindungsenergien für ZnS. Hier zeigt sich, dass die Bindungsenergien der S2s Elektronen die gleichen Energien besitzen wie a-MoS₃.

9.2.1 Thermisch mit H₂S-Gas behandeltes Molybdänoxid auf Zinkoxid

Die Emissionslinien der Mo3d-Elektronen sowie die Emissionslinie der S2s-Elektronen von PVD-1_{H₂S} und SP-1_{H₂S} sind in Abbildung 9.11 gezeigt.

Bei PVD-1_{H₂S} (Abbildung 9.11 (a)) ist kein Molybdänoxid identifizierbar. Neben den Mo3d-Elektronen von a-MoS₃ (Mo3d_{3/2}: $E_{\text{Bin}} = 232,4\text{ eV}$; Mo3d_{5/2}: $E_{\text{Bin}} = 229,2\text{ eV}$) sind die S2s-Elektronen bei $E_{\text{Bin}} = 226,2\text{ eV}$ messbar. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem S2s- und dem Mo3d- Orbitalen von a-MoS₃ beträgt $\frac{I_{\text{S2s}}}{I_{\text{Mo3d}}} = 1,1$.

Bei SP-1_{H₂S} (Abbildung 9.11 (c)) ist ebenfalls kein Molybdänoxid messbar. Die Intensitäten der Mo3d Elektronen von a-MoS₃ (Mo3d_{3/2}: $E_{\text{Bin}} = 233,0\text{ eV}$; Mo3d_{5/2}: $E_{\text{Bin}} = 229,4\text{ eV}$) sind sehr gering und heben sich nur leicht vom Untergrund ab. Das Intensitätsverhältnis zu den ebenfalls messbaren S2s Elektronen ($E_{\text{Bin}} = 226,6\text{ eV}$) beträgt $\frac{I_{\text{S2s}}}{I_{\text{Mo3d}}} = 16,4$.

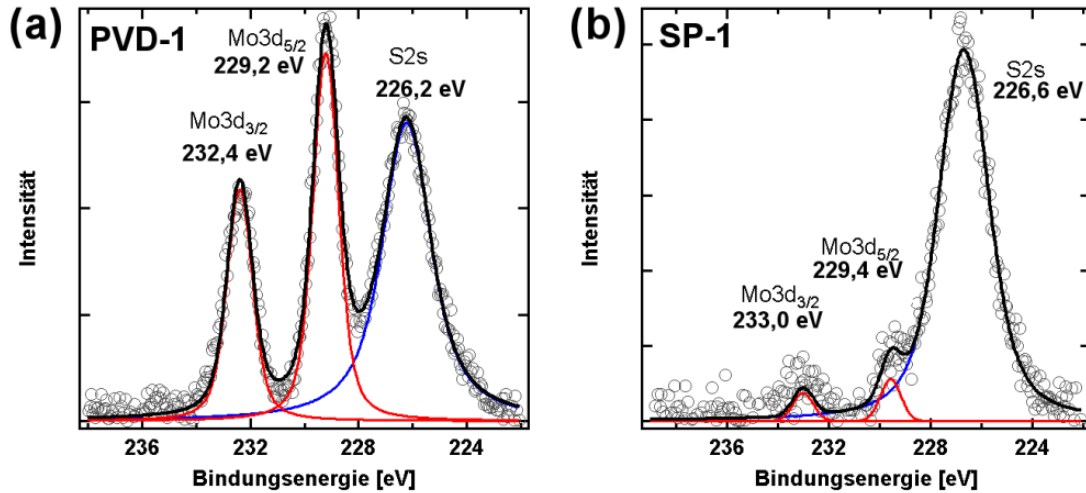


Abbildung 9.11: Spektren der Mo3d-Emissionslinien von PVD-1 (a) und SP-1 (b) nach thermischer Behandlung in H_2S -Gas. Die Spektren sind mit der Mg $K\alpha$ -Linie angeregt.

Die Emissionslinien der Mo3d-Orbitale zeigen, dass durch die thermische Behandlung mit H_2S -Gas eine Umwandlung von Molybdänoxid in Molybdänsulfid stattfindet. Da bei PVD-1 bereits Zn an der Oberfläche vorhanden ist (siehe Abschnitt 9.1.1) wird auf Grund der Ergebnisse aus Kapitel 8 erwartet, dass sich dieses in ZnS umwandelt, das einen Beitrag zur Intensität der S2s-Linie liefert. Das höhere Intensitätsverhältnis $\frac{I_{\text{S2s}}}{I_{\text{Mo3d}}}$ von $\text{SP-1}_{\text{H}_2\text{S}}$ deutet darauf hin, dass der Schwefel ebenfalls in einer weiteren Verbindung als nur mit Molybdän vorliegt. Die Spektren der $\text{Zn}2p_{3/2}$ -Elektronen (Abbildung 9.12) bestätigen, dass sowohl für $\text{PVD-1}_{\text{H}_2\text{S}}$ und $\text{SP-1}_{\text{H}_2\text{S}}$ an der Oberfläche Zn vorhanden ist. Für beide Proben lassen sich auf Grund der Bindungsenergie nicht unterscheiden ob das Zink in einer Verbindung mit Sauerstoff oder Schwefel vorliegt. Die Emissionslinien der O1s-Elektronen bestätigen für $\text{PVD-1}_{\text{H}_2\text{S}}$ (Abbildung 9.13(a)) und für $\text{SP-1}_{\text{H}_2\text{S}}$ (Abbildung 9.13(b)), dass das Zink nicht in einer Verbindung mit Sauerstoff vorliegt. Die gemessenen O1s-Elektronen werden von der Kontamination der Oberfläche verursacht, (z.B. Wasser) da die Proben in Luft transportiert wurden.

Die XPS-Messungen belegen, dass sowohl bei $\text{PVD-1}_{\text{H}_2\text{S}}$, als auch bei $\text{SP-1}_{\text{H}_2\text{S}}$ Molybdänoxid in Molybdänsulfid bei der thermischen Behandlung umgewandelt wird. Bei $\text{SP-1}_{\text{H}_2\text{S}}$ bewirkt zudem eine Diffusion von Zink aus der ZnO-Schicht an die Oberfläche ein Zn-Signal. Die Emissionslinien der O1s-Elektronen bestätigen, dass weder ZnO noch Molybdänoxid bei beiden Proben vorhanden sind. Das hohe Intensitätsverhältnis $\frac{I_{\text{S2s}}}{I_{\text{Mo3d}}} = 1,1$ bei $\text{SP-1}_{\text{H}_2\text{S}}$ weist zusammen mit dem Zn-Signal

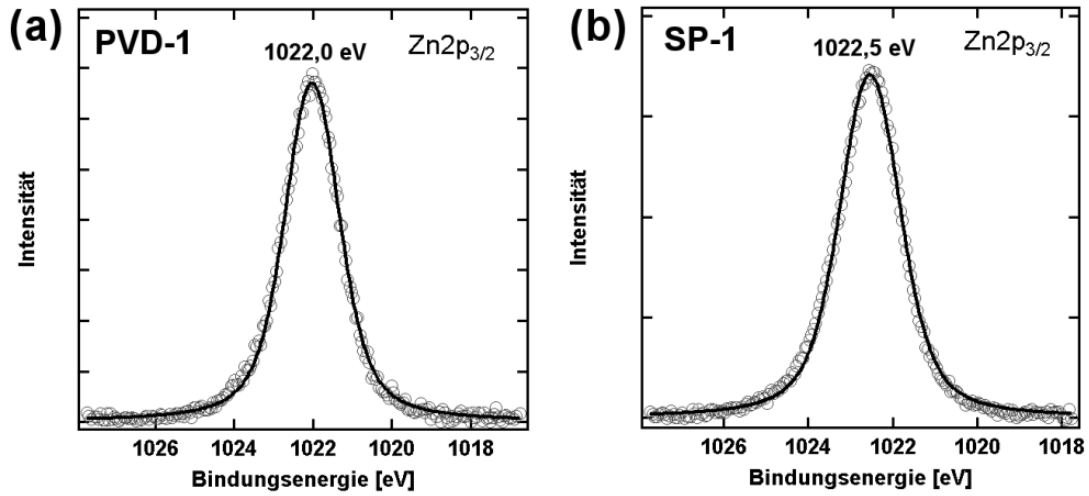


Abbildung 9.12: Spektren der Zn2p_{3/2}-Emissionslinien von PVD-1 (a) und SP-1 (b) nach thermischer Behandlung in H₂S-Gas. Die Spektren wurden mit der Mg K α -Linie angeregt.

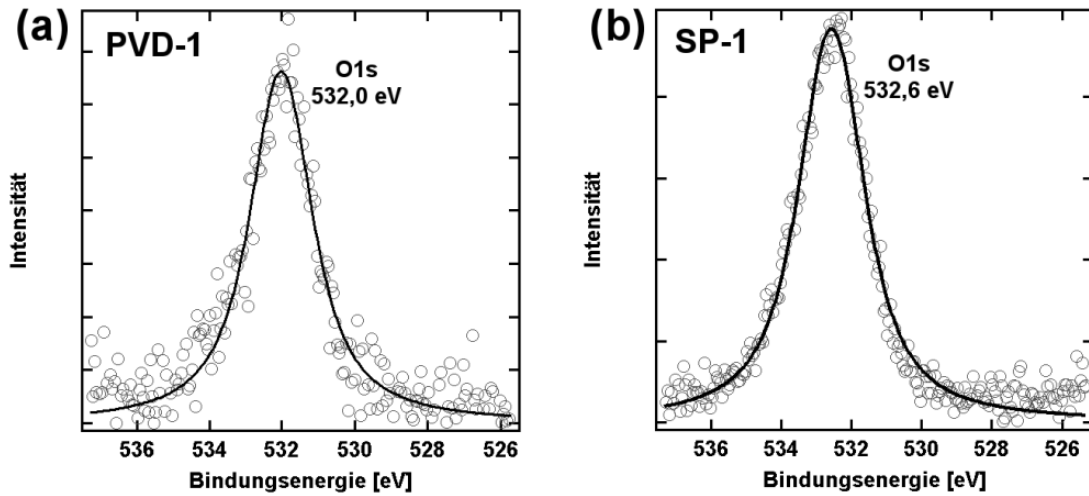


Abbildung 9.13: Spektren der O1s-Emissionslinien von PVD-1 (a) und SP-1 (b) nach thermischer Behandlung in H₂S-Gas. Die Spektren wurden mit der Mg K α -Linie angeregt.

auf einen höheren Anteil von ZnS an der Oberfläche hin als bei PVD-1_{H₂S}.

Zur Untersuchung der Phasen der Schichten unterhalb des umgewandelten Molybdänoxids zu Molybdänsulfid wurden Röntgendiffraktogramme (Abbildung 9.14) der Proben PVD-1 und SP-1 sowohl vor als auch nach thermischer Behandlung

erstellt. Bei PVD-1 sind vor der thermischen Behandlung nur Beugungsreflexe vom ZnO und Mo-Substrat messbar, jedoch keine von der MoO₃-Schicht. Nach der thermischen Behandlung zeigt PVD-1_{H₂S} den Beugungsreflex von a-MoS₃ und die vollständige Umwandlung von ZnO in ZnS.

Vor der thermischen Behandlung zeigt SP-1 einen schwachen Beugungsreflex von MoO₂ und die Beugungsreflexe vom darunter liegenden ZnO und Mo-Substrat. Nach der thermischen Behandlung zeigt SP-1_{H₂S} kein MoO₂, aber auch kein a-MoS₃. Das ZnO ist nach der thermischen Behandlung weiterhin identifizierbar, wobei sich ein Teil zu ZnS umgewandelt hat. Die Intensität der ZnO-Reflexe reduziert sich dabei um 25 %.

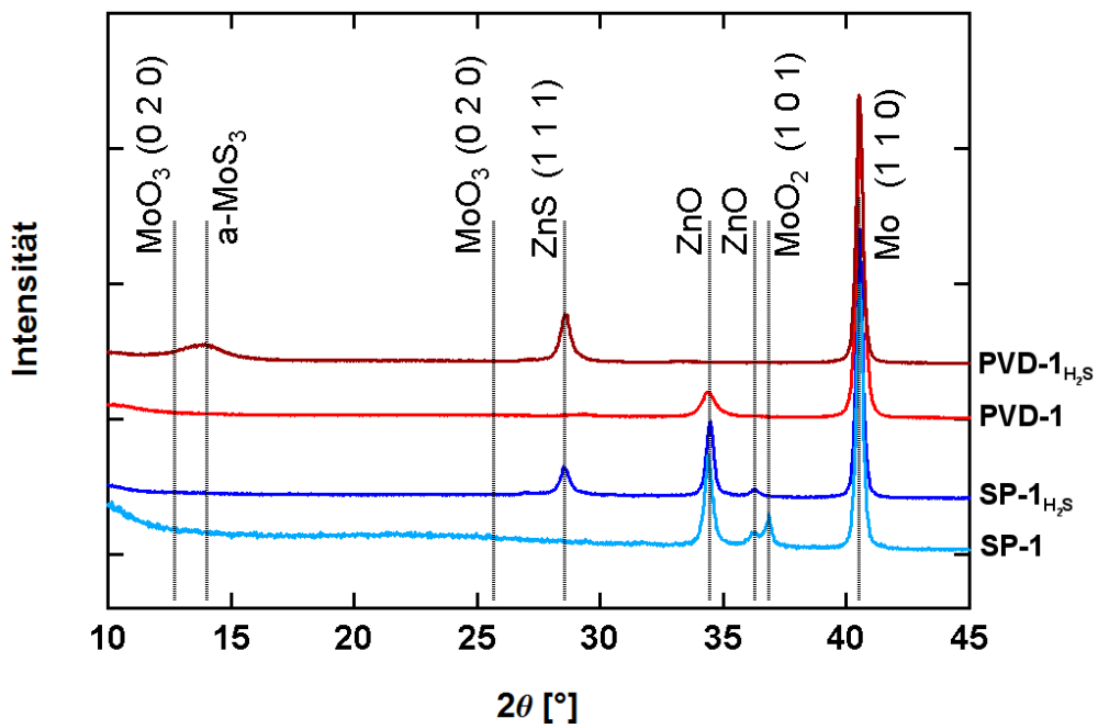


Abbildung 9.14: Röntgendiffraktogramme vor und nach thermischer Behandlung bei 550 °C mit H₂S-Gas von 20 nm Molybdänoxid auf planarem ZnO.

9.2.2 Diskussion und Zusammenfassung der thermische Behandlung von Molybdänoxid mit H₂S-Gas

Eine thermische Behandlung in H₂S-Gas für 30 Minuten bei 550 °C zeigt bei den XPS-Untersuchungen eine Umwandlung von MoO₃ (Probe PVD-1) bzw. einer Mischung aus MoO₂ und MoO₃ (Probe SP-1) in α-MoS₃. Die thermische Behandlung bewirkt bei der Probe SP-1 zudem eine Diffusion von Zn an die Oberfläche. Da bei PVD-1 bereits bei der Abscheidung von MoO₃ eine Diffusion stattfindet und Zn an der Oberfläche vorhanden ist (siehe Abschnitt 9.1.1), lässt sich keine Aussage über eine weitere Diffusion machen.

Die Röntgenbeugung zeigt für beide Proben eine Umwandlung des darunterliegenden ZnO in ZnS. Bei der aufgedampften Schicht wird das ZnO komplett umgewandelt, wohingegen bei der gesprühten Schicht nur ein Teil umgewandelt wird. Der aufgedampften MoO₃ Schicht gelingt es nicht die Umwandlung von ZnO in ZnS zu hemmen, wobei die Voraussetzung dazu bereits bei der Abscheidung von MoO₃ geschaffen wird. Da beim Aufdampfen ein Teil des Zn in die MoO₃ diffundiert, ist die Schichtdicke des ZnO nach der Beschichtung kleiner als vor der Beschichtung (<100 nm). Der Vergleich der Intensitäten der ZnO-Reflexe zwischen SP-1 und PVD-1 vor der thermischen Behandlung (Abbildung 9.14) zeigt, dass die Intensität bei PVD-1 etwa ein Drittel von SP-1 beträgt. Da die Temperatur der thermischen Behandlung ausreichend hoch für eine weitere Diffusion von Zn ist, wird die Schichtdicke des ZnO weiter reduziert. Das ZnO weist damit keine ausreichende Schichtdicke auf, um nicht vollständig umgewandelt zu werden.

Bei der aufgespritzten Molybdänoxidschicht, bei der keine Diffusion von Zn an die Oberfläche bei der Abscheidung beobachtet wird, beträgt die Schichtdicke vor der thermischen Behandlung weiterhin 100 nm. Bei einer thermischen Behandlung zeigt sich, dass so eine Umwandlung von ZnO zu ZnS nicht komplett verhindert wird, allerdings hemmt die MoO₂/MoO₃-Schicht diese Umwandlung.

Kapitel 10

Zusammenfassung

Nanostrukturen ermöglichen durch Lichtstreuung in einer Solarzelle die Menge an absorbiertem Licht zu erhöhen. In dieser Arbeit wurden ZnO-Nanostäbchen verwendet, auf denen $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ als Lichtabsorber aufgebracht wurde. Im Vergleich zu einem planaren Schichtsystem vergrößert sich durch die Nanostäbchen die Grenzfläche zwischen $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ und ZnO. In der Solarzelle resultiert aus der vergrößerten Grenzfläche eine höhere Grenzflächenrekombination der generierten Ladungsträger. Um im Gegenzug die Rekombination im Volumenmaterial zu reduzieren, lässt sich die Schichtdicke des $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ verringern. Auf Grund der Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger von 300 nm, wurde die Schichtdicke des $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ in dieser Arbeit auf 300 nm beschränkt.

Die ZnO-Nanostäbchen wurden in einem vakuumfreien Verfahren elektrochemisch auf leitfähigen Substraten (hier molybdänbeschichtetes Glas) gewachsen. Die Substrate wurden dabei zuvor wie von Chen et. al [69] (verwendetes Substrat: $\text{SnO}_2:\text{F}$ auf Glas) beschrieben mit einer geschlossenen ZnO Schicht (Saatschicht) bedeckt. Aus dieser wuchsen die ZnO-Nanostäbchen. Auf molybdänbeschichtetem Glas wurde dies ebenfalls mit einer Dichte von 140 Nanostäbchen auf einem μm^2 erreicht. Diese Dichte ließ sich von den Prozessparametern (Strom und Spannung während der Abscheidung) nicht beeinflussen und war von der Saatschicht vorgegeben. Mit der potentiostatischen Abscheidenspannung U_B (konstante Spannung vs. Pt-Referenz über den Abscheidezeitraum) ließ sich hingegen die Wachstumsgeschwindigkeit der Nanostäbchen kontrollieren. Die Nanostäbchen wurden mit höherer Spannung bei konstanter Abscheidezeit länger aber auch dicker. Bei $U_B \leq -1,4 \text{ V}$ berührten sich die Nanostäbchen und bildeten eine geschlossene Schicht.

Ohne Saatschicht ließ sich die Dichte der Stäbchen mit der Stromdichte eines galvanostatischen (konstanter Strom) Prozesses kontrollieren. Bei diesem Prozess bildeten sich lokal auf der Substratoberfläche verteilt ZnO-Cluster (ZnO-Keime) aus denen im Anschluss die ZnO-Nanostäbchen wuchsen. Im Widerspruch zur Literatur ließ sich die Dichte an ZnO-Keimen und damit die Dichte an ZnO-Nanostäbchen auf Molybdän durch die Erhöhung der Stromdichte nur bedingt erhöhen. Es wurde eine maximale Dichte von 10 Nanostäbchen auf einem μm^2 erreicht.

Auf diesen Substraten mit ZnO-Nanostäbchen wurden vakuumfrei in einem Tauchverfahren Cu_3SnS_4 -Nanokristalle ($d = 12 \text{ nm}$) abgeschieden, die als Präkursor für einen Absorber aus $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ dienen.

Thermodynamische Simulationen zeigten, dass für $T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$ eine chemische Reaktion zwischen Cu_3SnS_4 und ZnO stattfindet und nur die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (ohne Selen) möglich ist. Simulationen zwischen ZnO, CTS und H_2S ergaben die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ mit den Sekundärverbindungen ZnS, CuS und Cu_2S . Simulationen zwischen ZnO, CTS und Se zeigten die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ mit weiteren Sekundärphasen wie ZnSe, CuSe und Cu_2Se , jedoch kein $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Dies war auf die angenommene lineare Bildungsenthalpie des $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Systems für unterschiedliche Selen zu Schwefel Verhältnisse ($0 \leq \frac{\text{Se}}{\text{Se}+\text{S}} \leq 1$) zurückgeführt worden, bei der $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ die stabilste Verbindung darstellte.

Experimentell wurden Cu_3SnS_4 -Nanokristalle auf ZnO-Nanostäbchen thermisch bis $550 \text{ }^\circ\text{C}$ in H_2S - oder Selen-Atmosphäre behandelt. Durch die Temperatur der thermischen Behandlung wurde ein Wechselwirkungsprozess kontrolliert, der Zn aus den Nanostäbchen zu den Cu_3SnS_4 -Nanokristallen brachte, um eine chemische Reaktion zu ermöglichen. Für $T > 450 \text{ }^\circ\text{C}$ bewirkte die Wechselwirkung das komplette Auflösen der Nanostäbchen.

Mit der thermischen Behandlungen in H_2S -Atmosphäre wurde die Simulation bestätigt. Es bildete sich $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ZnS und Cu_2S . In Selen-Atmosphäre wurde die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sowie die Sekundärphasen ZnS, ZnSe und CuSe festgestellt. Diese Ergebnisse widersprachen der thermodynamischen Simulation, bei der sowohl die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ als auch von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nicht möglich war. Die Ursache des Widerspruchs war auf die angenommene lineare Bildungsenthalpie bezüglich des Selen zu Schwefel Verhältnisses im $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -System zurückzuführen. Ein gekrümmter Verlauf der Bildungsenthalpie hingegen ermöglicht theoretisch den Einbau von Selen ins $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Weiterhin bewirken auch lokale Schwankungen der Zusammensetzung die Bildung von $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Diese Schwankungen werden z.B. durch das Herauslösen von Zn aus dem ZnO für eine chemische Reaktion mit Cu_3SnS_4 und durch das Eindringen von Selen aus der Selen-Atmosphäre

in das Schichtsystem verursacht.

Alternativ zu ZnO-Nanostäbchen lassen sich ZnS-Nanokristalle als Zn-Quelle verwenden, die den Cu_3SnS_4 -Nanokristallen beizumengen ist. Bei einer thermischen Behandlung dieser Nanokristallmischung auf ZnO-Nanostäbchen müssen allerdings die Nanostäbchen vor einer chemischen Reaktion geschützt werden. Für diese Arbeit wurde untersucht, ob MoO_3 als Reaktionsbarriere das ZnO schützt, da es auch in Polymersolarzellen eine stabilisierende Wirkung hat [53].

Es wurde gezeigt, dass sich das MoO_3 der PVD nicht als Reaktionsbarriere eignete. Zum Einen bewirkte die thermische Energie des MoO_3 -Dampfes das Zn des ZnOs in die MoO_3 -Schicht nachgewiesen wurde. Zum Anderen wurde nachgewiesen, dass sich keine geschlossene MoO_3 -Schicht auf der Oberfläche bildete. Daraus resultierte, dass bei einer thermische Behandlung bei 550°C in H_2S -Atmosphäre das MoO_3 keine Wirkung als Reaktionsbarriere aufwies. Das MoO_3 wurde in amorphes Molybdänsulfid ($\alpha\text{-MoS}_3$) und das gesamte ZnO in ZnS umgewandelt. Das Molybdänoxid der Sprühpyrolyse von $\text{MoO}_2(\text{Acac})_2$ zeigte, dass primär MoO_2 abgeschieden wurde. An der Grenzschicht zum ZnO band das MoO_2 Sauerstoff vom ZnO an sich und bildete dabei MoO_3 . Auf den ZnO-Nanostäbchen ermöglichte die Sprühpyrolyse eine geschlossene Schicht auf der Oberfläche der Nanostäbchen abzuscheiden. Nach einer thermischen Behandlung bei 550°C in H_2S -Atmosphäre von aufgesprühtem Molybdänoxid wurde eine Umwandlung von Molybdänoxid in $\alpha\text{-MoS}_3$ beobachtet. Da weiterhin ZnO identifizierbar war, wurde die Wirkung des MoO_3 als Reaktionsbarriere nachgewiesen.

Diese Arbeit zeigt somit, dass es möglich ist $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, das als Absorber für eine Solarzelle dienen soll, auf ZnO-Nanostäbchen aufzubringen. Der notwendige Schritt um eine $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Solarzelle auf ZnO-Nanostäbchen zu realisieren, ist zu ermitteln, ob sich zwischen den ZnO-Nanostäbchen und der $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ -Schicht (mit und ohne MoO_3 als Barrierschicht) ein sperrender oder ein ohmscher Kontakt bildet. Nur so lässt sich eine Schichtstruktur für einen neuen Type an Solarzelle entwickeln.

Kapitel A

Anhang

A.1 SCAPS-SimulationDaten

Tabelle A.1: Simulationsparameter der 1D-SCAPS-Simulation. (Die Werte für ZnO sind der Beispielsimulation für eine CuInGaSe₂-Solarzelle entnommen, die der Software beilag)

Schicht	CZTS [161]	i-ZnO [54–59]	MoO ₃
Schichtdicke [μm]	2	0,1	0,02
E_g [eV]	1,5	3,4	1,95 [44]
χ_e [eV]	4,5	4,55	2,3 - 6,7 [162–166]
ϵ/ϵ_0	10	10	12 [167]
μ_e [cm ² /Vs]	100	50	1100 [168]
μ_h [cm ² /Vs]	25	20	20
N_C [cm ⁻³]	$2,0 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^{18}$
N_V [cm ⁻³]	$1,8 \cdot 10^{19}$	$9 \cdot 10^{18}$	$9 \cdot 10^{18}$
$N_{d,a}$ [cm ⁻³]	a: $5 \cdot 10^{15}$	d: $5 \cdot 10^{17}$	d: $2 \cdot 10^{18}$ [169]

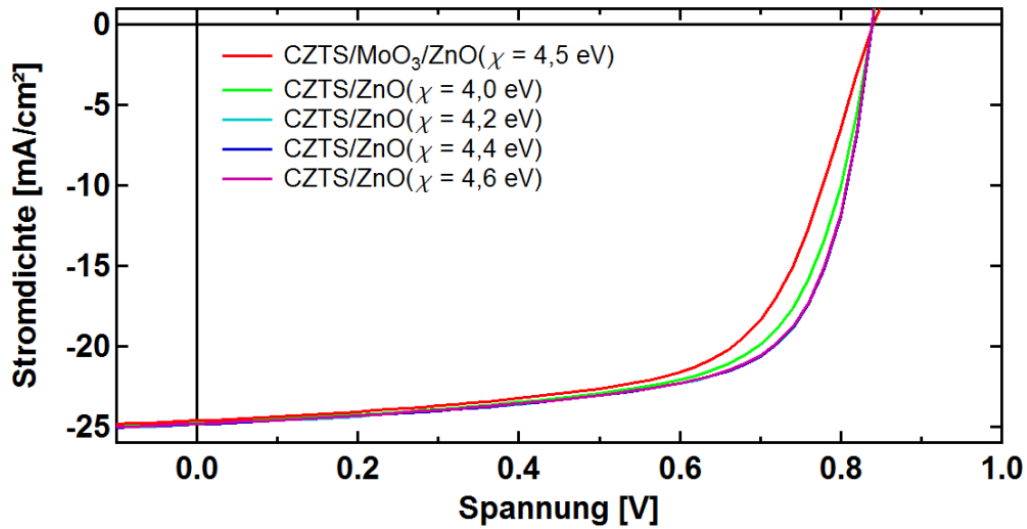


Abbildung A.1: Simulationsergebnisse für eine Solarzelle mit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{MoO}_3/\text{ZnO}$ mit den Parametern aus Tabelle A.1 und einer Solarzelle mit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnO}$ für eine Variation der Elektronenaffinität von ZnO zwischen 4,0 eV und 4,6 eV. Über 4,6 eV waren keine Simulationen möglich.

A.2 EDX-Spektren

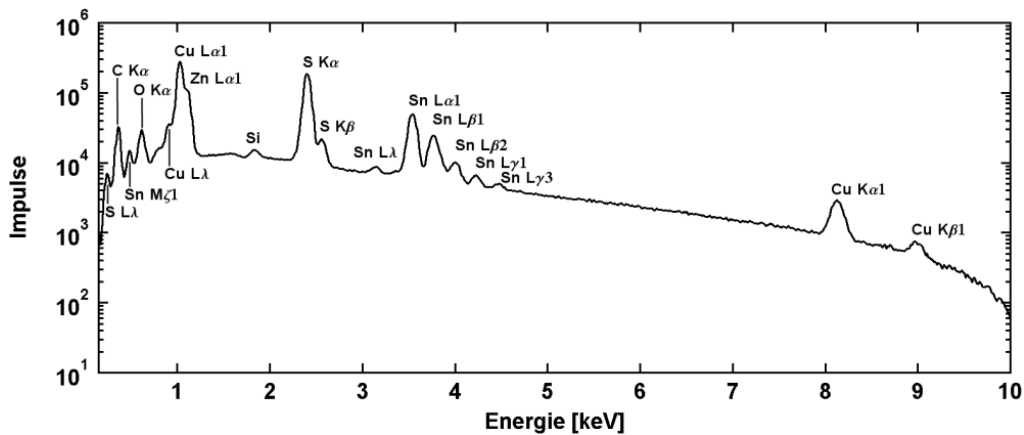


Abbildung A.2: Energiedispersives Röntgenspektrum aufgenommen in einem REM für die Probe CTS-RT von der Draufsicht auf ca. $1000 \mu\text{m}^2$ integriert. Das Si Signal rührt vom Si-Detektor her, in dem durch hochenergetische Röntgenquanten charakteristische Röntgenquanten von Si angeregt werden.

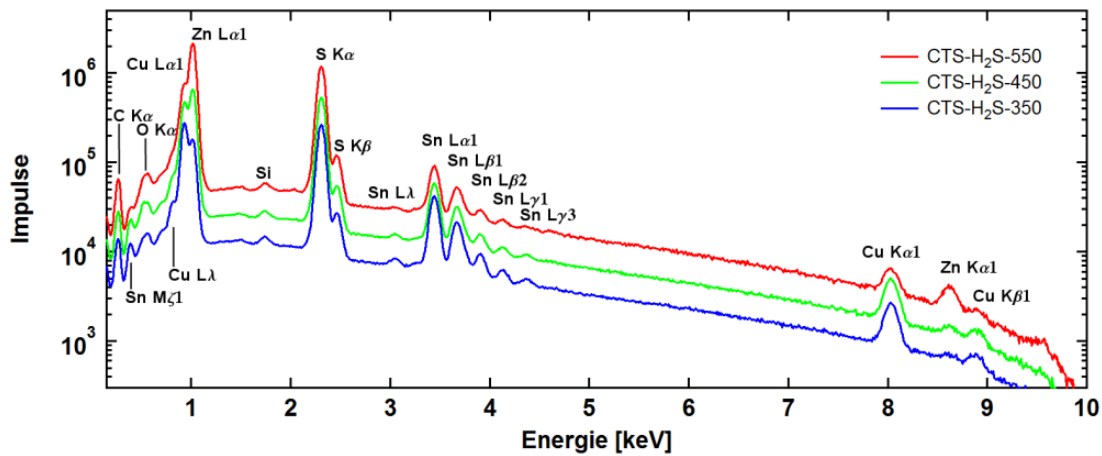


Abbildung A.3: Energiedispersive Röntgenspektren aufgenommen in einem REM für die Proben CTS-H₂S-350, CTS-H₂S-450 und CTS-H₂S-550 von der Draufsicht auf ca. 1000 μm^2 integriert. Das Si Signal rührt vom Si-Detektor her, in dem durch hochenergetische Röntgenquanten charakteristische Röntgenquanten von Si angeregt werden.

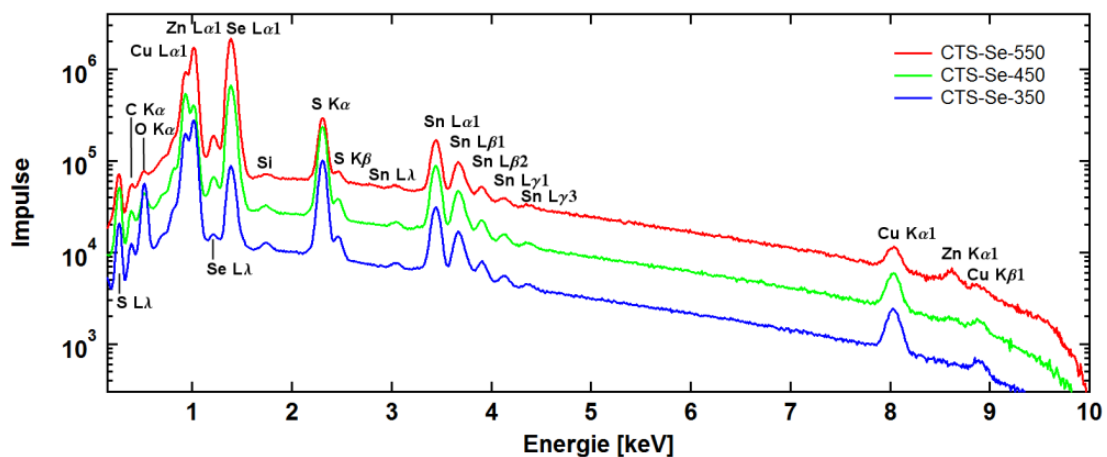


Abbildung A.4: Energiedispersive Röntgenspektren aufgenommen in einem REM für die Proben CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550 von der Draufsicht auf ca. 1000 μm^2 integriert. Das Si Signal rührt vom Si-Detektor her, in dem durch hochenergetische Röntgenquanten charakteristische Röntgenquanten von Si angeregt werden.

Tabelle A.2: Elementkonzentration extrahiert aus Energiedispersiven Spektren, die von der Draufsicht aufgenommen sind, für die unbehandelte Probe CTS-RT und für die in H₂-Gas bzw. Se-Dampf thermisch behandelten Proben.

Probe	CTS-RT	CTS-H2S			CTS-Se		
Temp. [°C]	RT	350	450	550	350	450	550
	Elementkonzentration [%]						
Kupfer	32,7	26,6	19,7	11,2	24,4	21,0	14,3
Zinn	13,1	9,9	6,3	4,1	7,7	9,1	7,3
Schwefel	31,6	41,9	41,4	42,8	17,0	16,9	8,4
Zink	14,4	20,0	30,4	40,3	25,8	22,7	29,7
Sauerstoff	8,2	1,6	2,2	1,6	16,3	3,2	1,0
Selen	/	/	/	/	8,8	27,1	39,3
Konzentrationsverhältnisse							
[Cu]/[Sn]	2,5	2,7	3,1	2,7	3,2	2,3	2,0
[Zn]/[Sn]	1,1	2,0	4,8	9,8	3,3	2,5	4,1
[Zn]/[O]	1,8	12,5	13,8	25,2	3,2	2,3	2,0
kalibrierte Konzentrationsverhältnisse							
[Cu]/[Sn]	3,0	3,2	3,7	3,3	3,8	2,8	2,4
[Zn]/[O]	1,0	7,1	7,9	14,3	0,9	4,0	16,9

A.3 XRD-Daten

Tabelle A.3: Experimentell bestimmte Beugungswinkel 2θ , Beträge der Strukturfaktor F_{hkl} von ZnO in der Wurtzitstruktur, simulierte relative Intensitäten $I_{\text{sim}}^{\text{rel}}$ sowie gemessene relative Intensitäten von ZnO-Nanostäbchen mit und ohne Saatschicht.

h k l	2θ [°]	$ F_{hkl} $	$I_{\text{sim}}^{\text{rel}}$ [%]	$I_{\text{A2}}^{\text{rel}}$ [%]	$I_{\text{C2}}^{\text{rel}}$ [%]
1 0 $\bar{1}$ 0	31,1	31,08	50,39	79,39	9,62
0 0 0 2	34,6	50,46	37,26	363,92	32,98
1 0 $\bar{1}$ 1	36,5	35,74	100	100	100
1 0 $\bar{1}$ 2	47,7	22,5	21,74	25,78	9,03
1 1 $\bar{2}$ 0	56,4	48,91	34,38	13,87	4,90
1 0 $\bar{1}$ 3	63,0	38,34	33,43	52,31	8,57

Tabelle A.4: Gemessene 2θ Beugungsreflexe der Proben CTS-RT, CTS-H₂S-350, CTS-H₂S-450, CTS-H₂S-550, CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550. Die Kristallphasen wurden mit der ICDD-Datenbank [107] identifiziert.

Kristall (hkl)	CTS-RT	CTS-H ₂ S-			CTS-Se-		
		350	450	550	350	450	550
CZTS (0 0 2)				16,3			
CZTSe (1 0 1)					17,5		17,5
CZTS (1 0 1)		18,1	18,1	18,2			
CZTSe (1 1 0)							22,2
CZTS (1 1 0)				23,1			
SnO ₂ (1 1 0)	26,5	26,6	26,6	26,5	26,6		
CZTSe (1 1 2)						27,5	
ZnSe (1 1 1)							27,4
CTS (1 1 2)							
CZTS (1 1 2)	28,5	28,5	28,5	28,4	28,3	28	28,2
ZnS (1 1 1)							
CZTS (1 0 3)				29,6			
ZnO (1 0 0)		30,4	30,4				
CuSe (0 0 6)							31,2
CTS (2 0 0)/(0 0 4)							
CZTS (2 0 0)/(0 0 4)		33,1	33,1	33,1			
ZnS (2 0 0)							
SnO ₂ (1 0 1)	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8	33,8
ZnO (0 0 2)	34,4	34,5	34,5		34,5	34,5	34,5
ZnO (1 0 2)	36,3	36,3	36,3		36,3	36,3	36,3
SnO ₂ (2 0 0)	37,8	37,8	37,8	37,8	37,8	37,8	37,8
CZTS (1 2 3)/(2 1 3)				45			
CZTSe (2 2 0)						45,6	
ZnSe (2 2 0)							45,5
C _x S _y			46,4	46,5			
CTS (2 2 0)/(2 0 4)							
CZTS (2 0 4)/(2 2 0)	47,5	47,4	47,5	47,5	47,5	47,5	47,1
ZnS (2 2 0)							
SnO ₂ (2 1 1)	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6	51,6
SnO ₂ (2 2 0)	54,8					53,9	53,9
CTS (1 1 6)/(3 1 2)							
CZTS (1 1 6)/(3 1 2)	56,3	56,3	56,3	56,3	56		55,9
ZnS (3 1 1)							
CTS (2 2 4)							
CZTS (2 2 4)			59,1	59,1			
ZnS (2 2 2)							
SnO ₂ (3 1 0)	61,7	61,7	61,7	61,7	61,7		
ZnO (1 0 3)	62,9	62,9	62,9		62,9	62,9	
SnO ₂ (3 1 0)	65,7	65,7	65,7	65,7			
CZTSe (0 0 8)/(4 0 0)							66,3
ZnSe (4 0 0)							
ZnO (1 1 2)	68	68	68		68	68	
CTS(0 0 8)/(4 0 0)							
CZTS(0 0 8)/(4 0 0)	69,5		69,3	69,4			
ZnS(4 0 0)							
CZTSe (2 0 8)/(4 2 0)							73,2
ZnSe (4 2 0)							
CTS (3 1 6)/(3 3 2)							
CZTS (3 1 6)/(3 3 2)		76,7	76,7	76,7			
ZnS 331							
CTS (2 0 8)/(4 2 0)							
CZTS (2 0 8)/(4 2 0)	79,1	78,7	78,8	78,8	78,6	78,5	78,6
ZnS (4 2 0)							

Tabelle A.5: Relative Intensitäten der Beugungsreflexe aus Tabelle A.4 der Proben CTS-RT, CTS-H₂S-350, CTS-H₂S-450, CTS-H₂S-550, CTS-Se-350, CTS-Se-450 und CTS-Se-550, die bezüglich des SnO₂ (200)-Reflexes normiert sind.

Kristall (<i>hkl</i>)	CTS-RT	CTS-H ₂ S-			CTS-Se-		
		350	450	550	350	450	550
CZTS (0 0 2)				0,3			
CZTSe (1 0 1)					0,6		0,6
CZTS (1 0 1)		0,5	0,6	0,6			
CZTSe (1 1 0)							0,3
CZTS (1 1 0)				0,3			
SnO ₂ (1 1 0)	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9		
CZTSe (1 1 2)						3,8	13,9
ZnSe (1 1 1)							
CTS (1 1 2)							
CZTS (1 1 2)	1,8	7,1	8,2	9,0	3,1	5,8	4,7
ZnS (1 1 1)							
CZTS (1 0 3)				0,3			
ZnO (1 0 0)		0,5	0,4				
CuSe (0 0 6)							0,3
CTS (2 0 0)/(0 0 4)							
CZTS (2 0 0)/(0 0 4)		0,6	0,6	0,8			
ZnS (2 0 0)							
SnO ₂ (1 0 1)	0,3	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
ZnO (0 0 2)	1,3	2,1	2,0		1,9	1,7	0,2
ZnO (1 0 2)	1,2	1,1	1,1		1,1	1,2	0,2
SnO ₂ (2 0 0)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
CZTS (1 2 3)/(2 1 3)				0,2			
CZTSe (2 2 0)						1,6	5,6
ZnSe (2 2 0)							
C _x S _y			0,3	0,2			
CTS (2 2 0)/(2 0 4)							
CZTS (2 0 4)/(2 2 0)	0,9	2,0	2,7	3,2	1,7	1,5	0,9
ZnS (2 2 0)							
SnO ₂ (2 1 1)	0,7	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7	0,7
SnO ₂ (2 2 0)	0,2	0,3				0,8	0,8
CTS (1 1 6)/(3 1 2)							
CZTS (1 1 6)/(3 1 2)	0,6	1,0	1,5	1,7	0,8	0,5	0,4
ZnS (3 1 1)							
CTS (2 2 4)							
CZTS (2 2 4)	0,3		0,2	0,2			
ZnS (2 2 2)							
SnO ₂ (3 1 0)	0,6	0,3	0,2	0,3	0,3		
ZnO (1 0 3)	0,3	0,7	0,3		1,0	0,9	
SnO ₂ (3 1 0)	0,3	0,6	0,3	0,3			
CZTSe (0 0 8)/(4 0 0)							0,1
ZnSe (4 0 0)							
ZnO (1 1 2)	0,2	0,4	0,3		0,8	0,8	
CTS (0 0 8)/(4 0 0)							
CZTS (0 0 8)/(4 0 0)	0,1	0,3	0,3	0,4			
ZnS (4 0 0)							
CZTSe (2 0 8)/(4 2 0)							0,7
ZnSe (4 2 0)							
CTS (3 1 6)/(3 3 2)							
CZTS (3 1 6)/(3 3 2)		0,4	0,5	0,5			
ZnS (3 3 1)							
CTS (2 0 8)/(4 2 0)							
CZTS (2 0 8)/(4 2 0)	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1
ZnS (4 2 0)							

A.4 Raman-Daten

Tabelle A.6: Berechnete [114] und experimentelle [123, 170–173] Schwingungen von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Die experimentellen Frequenzen sind mittels Ramanspektroskopie bestimmt.

Frequenz [cm^{-1}]	[114]	[170]	[123]	[171]	[172]	[173]
60 -80	E(TO) 79,2 E(LO) 79,2	66				
81-100	B(TO) 92,3 B(LO) 93,1	83 97	96			
101-120	E(TO) 101,4 E(LO) 101,4 B(TO) 104,2 B(LO) 104,3					
121-140						
141-160		143				
161-180	E(TO) 166,1 E(LO) 166,2 B(TO) 179,6 B(LO) 179,9	166	166			
181-200						
201-220						
221-240						
241-260		252		256-257	251-252	
261-280	B(TO) 269,1 B(LO) 285,1 E(TO) 278,2	272				
281-300	E(LO) 289,8	287	286	288	288-289	287
301-320	A 302,1 A 309 E(TO) 309,7 E(LO) 314,1					
321-340	B(TO) 332,7 B(LO) 336,1 A 335,2	337	337	339	337-338	338
341-360	E(TO) 341,4 E(LO) 353,2 B(TO) 354,8	347 353	352		352-354	368
361-380	B(LO) 366,4		370			

Tabelle A.7: Berechnete [114] und experimentelle [120, 121, 174] Schwingungen von $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. Die experimentellen Frequenzen sind mittels Ramanspektroskopie bestimmt.

Frequenz [cm^{-1}]	[114]	[121]	[120]	[174]
60 -80	E(TO) 60,6 E(LO) 60,6 B(TO) 74,4 B(LO) 74,6			
81-100	E(TO) 81 E(LO) 81 B(TO) 85,4 B(LO) 85,6			
101-120	E(TO) 159			
121-140				
141-160	E(LO) 159,1			
161-180	B(TO) 171,5 B(LO) 171,8	172	172	172
181-200	A 181 A 183,6 A 196,2	195	196	195
201-220	B(TO) 202,5 B(LO) 211,3 E(TO) 205,4 E(LO) 208,8 E(TO) 217,4 E(LO) 219,9			
221-240	B(TO) 223,4 B(LO) 226 E(TO) 223,6 E(LO) 231,9 B(TO) 231,1 B(LO) 236	232	232	231

Tabelle A.8: Ramanmoden vom Ausgangsmaterial Cu_3SnS_4 und möglichen Fremdphasen in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ und $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

Wellenzahl cm^{-1}	Cu_3SnS_4 [152]	Cu_2S [155]	CuSe [175]	Cu_2Se [176]	SnS [177]	ZnS [178]	ZnSe [179]
160 - 179						164	
180 - 199						192	
200 - 239			207		218		205
240 - 259							253
260 - 289	265		270	260		278	
290 - 309	295						
310 - 329	318						
330 - 349	348						
350 - 379						351	
380 - 600		475					

Tabelle A.9: Gemessene Modenfrequenzen für CZTS-550, deren Halbwertsbreiten und mögliche theoretische Moden nach Gürel et al. [114], deren Superposition die Signale verursachen.

	Ramanverschiebung [cm^{-1}]					
Messung	266	291	310	341	369	379
Halbwertsbreite	25	17	28	9	17	8
mögliche Superposition von theoretischen Moden [114]	B(TO) 269,1	E(TO) 278,2	A 302,1	B(TO) 332,7	E(TO) 341,4	B(LO) 366,4
	E(TO) 278,2	B(LO) 285,1	A 309	A 335,2	E(LO) 353,2	
		E(LO) 289,8	E(TO) 309,7	B(LO) 336,1	B(TO) 354,8	
		A 302,1	E(LO) 314,1			

A.5 XPS-Daten

Tabelle A.10: Tabellierte Werte des Photoionisations-Wirkungsquerschnitt entnommen aus [130] für die untersuchten Emissionslinien.

E_0	Photoionisations-Wirkungsquerschnitt σ [10^{-21}cm^2]					
	C1s	O1s	Zn2p _{3/2}	Mo3d _{5/2}	Mo3d _{3/2}	S2s
100	424	316	480,1	2811	1864	288
200	239,9	220,6	389,7	1738	1160	191,4
500	69,13	92,56	221,9	504,4	341	76,43
1000	18,09	32,53	103,20	120,50	82,35	27,56
1500	7,15	15,00	55,50	43,12	29,67	13,33
2000	3,50	8,09	32,91	19,19	13,27	7,54
3000	1,20	3,10	14,05	5,53	3,85	3,14
4000	0,54	1,49	7,10	2,13	1,50	1,61
5000	0,28	0,82	4,01	0,98	0,69	0,93

Tabelle A.11: Literaturwerte zu gemessene Bindungsenergien E_{Bin} in eV von Mo, MoO₃ MoO₂, ZnO und H₂O, MoS₂, a-MoO₃ und ZnS für das 1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3d_{3/2} und 3d_{5/2} Orbitale.

Mo	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	
[180]	231,1	228	
MoO ₃	O 1s	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}
[139]	530,4	235,5	232,4
[140]	530,3	235,7	232,5
[141]	531,6	235,6	232,5
[142]	530,7	235,8	232,7
[146]	530,5	235,6	232,4
[143]	529,9	236,1	233,0
[144]		235,8	232,7
[145]	530,2		232,5
MoO ₂	O 1s	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}
[139]	530,2	232,3	229,2
[140]	530,4	232,3	229,1
[141]	531,1	232,5	229,4
[142]	530,2	232,6	229,5
[143]	529,9	232,4	229,3
[144]		232,6	229,6
[145]	529,6		228,8
ZnO	O 1s	Zn 2p _{3/2}	
[181]	530,4	1021,5	
[182]	531,2	1021,8	
[183]	529,9	1021,2	
H ₂ O	O 1s		
[184]	538,0		
[185]	534,8		
[186]	535,1		

Tabelle A.12: Literaturwerte zu gemessene Bindungsenergien E_{Bin} in eV von Mo, MoO₃ MoO₂, ZnO und H₂O, MoS₂, a-MoO₃ und ZnS für das 1s, 2s, 2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3d_{3/2} und 3d_{5/2} Orbitale.

MoS ₂	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	S 2S	S 2p _{1/2}	S 2p _{3/2}
[187]	232,8	230,1	227,4	164,1	162,9
[144]	232,8	229,7		163,8	162,6
[188]	232,3	229,2			162,2
[189]		228,8			161,9
[139]		229,0			161,8
[141]		228,9			162,2
aMoS ₃	Mo 3d _{3/2}	Mo 3d _{5/2}	S 2S		
[190]	233,0	229,9	225,8		
ZnS	Zn 2p _{3/2}	S 2s	S 2p _{3/2}		
[191]	1021,9	225,8	161,5		
[183]	1021,7		162,0		
[192]	1020,8	225,1	161,2		
[193]	1021,2		161,6		

Tabelle A.13: Abscheideparamter für die Proben PVD-1, PVD-2, PVD-3 und PVD-4 mit aufgedampftem Molybdänoxid von einer MoO₃-Quelle

Probe	Substrat	T_{Substrat}	Abscheiderate	d_{quarz}
PVD-1	planares ZnO	RT	0,5 Å/s	20 nm
PVD-2	ZnO-Nanostäbchen	RT	0,5 Å/s	10 nm
PVD-3	ZnO-Nanostäbchen	RT	0,5 Å/s	20 nm
PVD-4	ZnO-Nanostäbchen	RT	0,5 Å/s	30 nm

Tabelle A.14: Abscheideparamter für die Proben SP-1, SP-2, SP-3 und SP-4 mit gesprühtem Molybdänoxid aus 20 mM MoO₂(Acac)₂ gelöst in Ethanol.

Probe	Substrat	T_{Substrat}	Sprühzeit	Schichtdicke
SP-1	planares ZnO	300 °C	300 s	20 nm
SP-2	ZnO-Nanostäbchen	300 °C	30 s	2 nm
SP-3	ZnO-Nanostäbchen	300 °C	60 s	4 nm
SP-4	ZnO-Nanostäbchen	300 °C	90 s	6 nm
SP-5	ZnO-Nanostäbchen	300 °C	120 s	8 nm

Tabelle A.15: Messergebnisse der Bindungsenergien E_{Bin} in eV und der Intensitätsverhältnisse von MoO_3 , MoO_2 , ZnO und H_2O , MoS_2 , $\alpha\text{-MoO}_3$ und ZnS für die 1s, 2s, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$ und $3d_{5/2}$ Orbitale.

Probe	Bindungsenergie [eV]					
	MoO_2		MoO_3		ZnO	MoO_x/ZnO
	$\text{Mo}3d_{3/2}$	$\text{Mo}3d_{5/2}$	$\text{Mo}3d_{3/2}$	$\text{Mo}3d_{5/2}$	$\text{Zn}2p_{3/2}$	O1s
PVD-1	/	/	236,0	232,9	1022,4	530,9
PVD-2	/	/	236,0	232,9	1022,4	531
PVD-3	/	/	236,1	233,0	1022,5	531
PVD-4	/	/	236,1	233,0	1022,4	531
SP-1	232,9	230,1	235,9	232,9	/	531
SP-2	233,6	230,9	235,9	233,2	1022,6	531,3
SP-3	233,6	230,7	235,9	233,1	1022,6	531,3
SP-4	233,5	231,3	236,1	233,3	1022,5	531,3
SP-5	233,2	231,4	236,1	233,1	1022,5	531,1

Proben	Intensitätsverhältnisse	
	$\frac{I_{\text{MoO}_2}}{I_{\text{MoO}_3}}$	$\frac{I_{\text{ZnO}}}{I_{\text{MoO}_2+\text{MoO}_3}}$
	PVD-1	0,00
PVD-2	0,00	0,42
PVD-3	0,00	0,37
PVD-4	0,00	0,23
SP-1	1,30	0,00
SP-2	0,96	1,14
SP-3	0,94	0,56
SP-4	0,93	0,32
SP-5	0,15	0,08

Literaturverzeichnis

- [1] N. S. P. E. Quarterly. 2014 Solar PV module production by technology (2013).
- [2] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla. Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%. *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters* (2014) 8(3):219–222.
- [3] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green and F. Ferrazza. 19.8 % efficient "honeycombtextured multicrystalline and 24.4 % monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters* (1998) 73(14):1991–1993.
- [4] B. A. Andersson. Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2000) 8(1):61–76.
- [5] C. Wadia, A. P. Alivisatos and D. M. Kammen. Materials Availability Expands the Opportunity for Large-Scale Photovoltaics Deployment. *Environmental Science & Technology* (2009) 43(6):2072–2077.
- [6] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics (88th Edition)*. CRC Press (2007).
- [7] D. E. P. und der Rat der Europäischen Union. Richtlinie 2002/95/EG des Europäischen Parlaments und des Rates. *Amtsblatt der Europäischen Union* (2003) L 37:19–23.
- [8] S. Schorr. Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films* (2007) 515:5985–5991.
- [9] S. Siebentritt and S. Schorr. Kesterites - a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2012) 20(5):512–519.

- [10] T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu and D. B. Mitzi. Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Solar Cells. *Advanced Energy Materials* (2013) 3(1):34–38.
- [11] M. T. Winkler, W. Wang, O. Gunawan, H. J. Hovel, T. K. Todorov and D. B. Mitzi. Optical designs that improve the efficiency of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ solar cells. *Energy Environ. Sci.* (2014) .
- [12] R. Könenkamp, L. Dloczik, K. Ernst and C. Olesch. Nano-structures for solar cells with extremely thin absorbers. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* (2002) 14(1-2):219–223.
- [13] T. Dittrich, A. Belaidi and A. Ennaoui. Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2011) 95(6):1527–1536.
- [14] C. D. Q. Zhang, X. Zhou and G. Cao. ZnO Nanostructures for Dye-Sensitized Solar Cells. *Advanced Materials* (2009) 21:4087–4108.
- [15] T. Deepak, G. Anjusree, S. Thomas, T. Arun, S. Nair and A. Nair. A review on materials for light scattering in dye-sensitized solar cells. *RSC Advance* (2014) 4(34):17615–17638.
- [16] R. Thankalekshmi, S. Dixit and A. Rastogi. Doping sensitive optical scattering in zinc oxide nanostructured films for solar cells. *Advanced Materials Letters* (2013) 4(1):9–14.
- [17] P.-P. Cheng, L. Zhou, J.-A. Li, Y.-Q. Li, S.-T. Lee and J.-X. Tang. Light trapping enhancement of inverted polymer solar cells with a nanostructured scattering rear electrode. *Organic Electronics* (2013) 14(9):2158–2163.
- [18] T. Kogure and Y. Bando. Formation of ZnO nanocrystallites on ZnS surfaces by electron beam irradiation. *Journal of Electron Microscopy* (1998) 47(2):135–141.
- [19] A. B. M. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, H. Kumano, I. Suemune, Y.-W. Ok and T.-Y. Seong. Growth and characterization of hypothetical zinc-blende ZnO films on GaAs(001) substrates with ZnS buffer layers. *Applied Physics Letters* (2000) 76(5):550–552.
- [20] S.-K. Kim, S.-Y. Jeong and C.-R. Cho. Structural reconstruction of hexagonal to cubic ZnO films on Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by annealing. *Applied Physics Letters* (2003) 82(4):562–564.

- [21] C. H. Bates, W. B. White and R. Roy. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science* (1962) 137(3534):993.
- [22] F. Decremps, J. Zhang and R. C. Liebermann. New phase boundary and high-pressure thermoelasticity of ZnO. *Europhysics Letters* (2000) 51(3):268.
- [23] G. Aminoff. Über Lauephotogramme und Struktur von Zinkit. *Zeitschrift für Kristallographie* (1921) 56:495–505.
- [24] D. Ginley, H. Hosono and D. Paine. *Handbook of Transparent Conductors*. Springer (2010).
- [25] W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong and Z.-W. Yin. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of Crystal Growth* (1999) 203(1-2):186–196.
- [26] R. K. Swank. Surface Properties of II-VI Compounds. *Physical Review* (1967) 153:844–849.
- [27] J. Marien. Field emission study of the specificity of zinc oxide polar surfaces (0001) and (000 $\bar{1}$). Work function and hydrogen adsorption. *physica status solidi (a)* (1976) 38(2):513–522.
- [28] H. Moormann, D. Kohl and G. Heiland. Work function and band bending on clean cleaved zinc oxide surfaces. *Surface Science* (1979) 80(0):261–264. The solid-vacuum interface V.
- [29] H. Moormann, D. Kohl and G. Heiland. Variations of work function and surface conductivity on clean cleaved zinc oxide surfaces by annealing and by hydrogen adsorption. *Surface Science* (1980) 100(2):302–314.
- [30] K. Jacobi, G. Zwicker and A. Gutmann. Work function, electron affinity and band bending of zinc oxide surfaces. *Surface Science* (1984) 141(1):109–125.
- [31] K. Ellmer, A. Klein and B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*. Springer Series in Materials Science. Springer (2007).
- [32] J. Scragg. *Copper Zinc Tin Sulfide Thin Films for Photovoltaics: Synthesis and Characterisation by Electrochemical Methods*. Springer (2011).
- [33] I. Olekseyuk, I. Dudchak and L. Piskach. Phase equilibria in the Cu₂S-ZnS-SnS₂ system. *Journal of Alloys and Compounds* (2004) 368:135–143.

- [34] S. Chen, A. Walsh, J.-H. Yang, X. G. Gong, L. Sun, P.-X. Yang, J.-H. Chu and S.-H. Wei. Compositional dependence of structural and electronic properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ alloys for thin film solar cells. *Phys. Rev. B* (2011) 83:125201.
- [35] S. Schorr. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2011) 95(6):1482–1488.
- [36] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh and S.-H. Wei. Crystal and electronic band structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($\text{X}=\text{S}$ and Se) photovoltaic absorbers: First-principles insights. *Applied Physics Letters* (2009) 94(4):041903.
- [37] B. J. Skinner. Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. *American Mineralogist* (1961) 46:1399–1411.
- [38] K. Suzuki, T. Kambara, K. Gondaira, K. Sato, K. Kondo and T. Teranishi. Low Symmetry Crystal Field Splitting of $^4\text{T}_1$ States of Co^{2+} in CuGaS_2 . *Journal of the Physical Society of Japan* (1975) 39(5):1310–1315.
- [39] L. Guen and W. Glaunsinger. Electrical, magnetic, and {EPR} studies of the quaternary chalcogenides $\text{Cu}_2\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_4$ prepared by iodine transport. *Journal of Solid State Chemistry* (1980) 35(1):10–21.
- [40] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh and M. C. Nichols. *Handbook of Mineralogy*. Mineralogical Society of America (2001).
- [41] M. Bouaziz, J. Ouerfelli, M. Amlouk and S. Belgacem. Structural and optical properties of Cu_3SnS_4 sprayed thin films. *physica status solidi (a)* (2007) 204(10):3354–3360.
- [42] C. Persson. Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$. *Journal of Applied Physics* (2010) 107(5):053710.
- [43] L. Brewer and R. Lamoreaux. The Mo-O system (Molybdenum-Oxygen). *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* (1980) 1(2):85–89.
- [44] D. O. Scanlon, G. W. Watson, D. J. Payne, G. R. Atkinson, R. G. Egdell and D. S. L. Law. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2 . *The Journal of Physical Chemistry C* (2010) 114(10):4636–4645.
- [45] D. Vogel, P. Krüger and J. Pollmann. Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors. *Physical Review B* (1996) 54:5495–5511.

- [46] D. C. Look, J. W. Hemsky and J. R. Sizelove. Residual Native Shallow Donor in ZnO. *Phys. Rev. Lett.* (1999) 82:2552–2555.
- [47] D. Abous-Ras. *Structural and chemical analyses of buffer layers in Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells*. Dissertation, ETH-Zürich (2005).
- [48] A. Oliva, O. Solís-Canto, R. Castro-Rodríguez and P. Quintana. Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques. *Thin Solid Films* (2001) 391(1):28–35.
- [49] I. L. Repins, B. J. Stanbery, D. L. Young, S. S. Li, W. K. Metzger, C. L. Perkins, W. N. Shafarman, M. E. Beck, L. Chen, V. K. Kapur, D. Tarrant, M. D. Gonzalez, D. G. Jensen, T. J. Anderson, X. Wang, L. L. Kerr, B. Keyes, S. Asher, A. Delahoy and B. Von Roedern. Comparison of device performance and measured transport parameters in widely-varying Cu(In,Ga) (Se,S) solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2006) 14(1):25–43.
- [50] J. Kavalakkatt, D. Abou-Ras, J. Haarstrich, M. Ronning, C. Nichterwitz, R. Caballero, T. Rissom, T. Unold, R. Scheer and H. W. Schock. Electron-beam-induced current at absorber back surfaces of Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells. *Journal of Applied Physics* (2014) 115:014504.
- [51] J. Kavalakkatt. *Elektrische Eigenschaften von Korngrenzen in Chalkopyritthalbleitern*. Diplomarbeit an der Technische Universität Berlin (2010).
- [52] C. Y. Jiang, X. W. Sun, D. W. Zhao, A. K. K. Kyaw and Y. N. Li. Low work function metal modified ITO as cathode for inverted polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2010) 94(10):1618–1621.
- [53] S. Chambon, L. Derue, M. Lahaye, B. Pavageau, L. Hirsch and G. Wantz. MoO₃ Thickness, Thermal Annealing and Solvent Annealing Effects on Inverted and Direct Polymer Photovoltaic Solar Cells. *Materials* (2012) 5(12):2521–2536.
- [54] A. Niemegeers and M. Burgelman. Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells. *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington DC* (1996) pages 901–904.
- [55] M. Burgelman, P. Nollet and S. Degraeve. Modelling polycrystalline semiconductor solar cells. *Thin Solid Films* (2000) 361-362(0):527–532.
- [56] S. Degraeve, M. Burgelman and P. Nollet. Modelling of polycrystalline thin film solar cells: new features in SCAPS version 2.3. *Proceedings of the 3rd*

- World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka* (2003) pages 487–490.
- [57] J. Verschraegen and M. Burgelman. Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in scaps. *Thin Solid Films* (2007) 515(15):6276–6279.
- [58] M. Burgelman and J. Marlein. Analysis of graded band gap solar cells with SCAPS. *Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia* (2008) pages 2151–2155.
- [59] K. Decock, S. Khelifi and M. Burgelman. Modelling multivalent defects in thin film solar cells. *Thin Solid Films* (2011) 519(21):7481–7484.
- [60] X. Lin, M. C. Steigert, A. Lux-Steiner and A. Ennaoui. One-step Solution-based Synthesis and Characterization of Kuramite Cu_3SnS_4 Nanocrystals. *RSC Advance* (2012) 2:9798.
- [61] X. Lin, J. Kavalakkatt, K. Kornhuber, S. Levchenko, M. C. Lux-Steiner and A. Ennaoui. Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film absorbers from ZnS and Cu_3SnS_4 nanoparticle precursors. *Thin Solid Films* (2013) 535:10–13.
- [62] X. Lin. *Solution-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_4$ thin films based on binary and ternary chalcogenide nanoparticle precursors and their application in solar cells*. Dissertation, Technische Universität Berlin (2013).
- [63] P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He and H.-J. Choi. Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties. *Advanced Functional Materials* (2002) 12(5):323–331.
- [64] T. Terasako and S. Shirakata. ZnO Nanowires Grown by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Using ZnCl_2 and H_2O as Source Materials and Their Growth Mechanisms. *Japanese Journal of Applied Physics* (2005) 44(46):L1410–L1413.
- [65] A. Umar, B. Karunakaran, E.-K. Suh and Y. B. Hahn. Structural and optical properties of single-crystalline ZnO nanorods grown on silicon by thermal evaporation. *Nanotechnology* (2006) 17(16):4072.
- [66] S. Muthukumar, H. Sheng, J. Zhong, Z. Zhang, N. Emanetoglu and Y. Lu. Selective MOCVD growth of ZnO nanotips. *IEEE Transactions on Nanotechnology* (2003) 2(1):50–54.

- [67] L. Vayssieres, K. Keis, S.-E. Lindquist and A. Hagfeldt. Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO. *The Journal of Physical Chemistry B* (2001) 105(17):3350–3352.
- [68] S. Peulon and D. Lincot. Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* (1998) 145(3):864–874.
- [69] J. Chen, L. A e, C. Aichele and M. C. Lux-Steiner. High internal quantum efficiency ZnO nanorods prepared at low temperature. *Applied Physics Letters* (2008) 92(16).
- [70] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Application*. John Wiley & Sons (1980).
- [71] W. Ludwig, W. Ohm, J.-M. Correa-Hoyos, Y. Zhao, M. C. Lux-Steiner and S. Gledhill. Electrodeposition parameters for ZnO nanorod arrays for photovoltaic applications. *physica status solidi (a)* (2013) 210(8):1557–1563.
- [72] Y. Tang, J. Chen, D. Greiner, L. Ael?, R. Baier, J. Lehmann, S. Sadewasser and M. C. Lux-Steiner. Fast Growth of High Work Function and High-Quality ZnO Nanorods from an Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry C* (2011) 115(13):5239–5243.
- [73] J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément. Effect of the Chemical Nature of the Anions on the Electrodeposition of ZnO Nanowire Arrays. *The Journal of Physical Chemistry C* (2008) 112(15):5736–5741.
- [74] J. Elias, R. Tena-Zaera and C. Lévy-Clément. Electrochemical deposition of ZnO nanowire arrays with tailored dimensions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2008) 621(2):171–177.
- [75] R. Tena-Zaera, J. Elias, C. Lévy-Clément, I. Mora-Ser o, Y. Luo and J. Bisquert. Electrodeposition and impedance spectroscopy characterization of ZnO nanowire arrays. *physica status solidi (a)* (2008) 205(10):2345–2350.
- [76] Datenblatt zu Zinknitrat.
URL <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=30&id=compound&cpid=1528>
- [77] M. Izaki and T. Omi. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction. *Applied Physics Letters* (1996) 68(17):2439–2440.

- [78] M. Izaki and T. Omi. Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films. *Journal of The Electrochemical Society* (1996) 143(3):L53–L55.
- [79] M. Izaki and T. Omi. Transparent Zinc Oxide Films Chemically Prepared from Aqueous Solution. *Journal of The Electrochemical Society* (1997) 144(1):L3–L5.
- [80] T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura and H. Yanagi. Electrodeposition of Inorganic/Organic Hybrid Thin Films. *Advance Functional Materials* (2009) 19:17–43.
- [81] Datenblatt zu Zinkhydroxid.
URL <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=30&id=compound&cpid=1529>
- [82] Datenblatt zu Zinkoxid.
URL <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=30&id=compound&cpid=496>
- [83] Datenblatt zu Wasser.
URL <http://www.periodensystem-online.de/index.php?el=1&id=compound&cpid=40>
- [84] R. S. Greeley, W. T. Smith, R. W. Stoughton and M. H. Lietzke. Elektromotiv Force Studies in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures. I. The Standard Potential of Silver-Silver Chloride Electrode. *The Journal of Physical Chemistry* (1960) 64(5):652–657.
- [85] GESTIS-Stoffdatenbank des Insituts für Arbeitsschutz der Deutschen gesetzlichen Unfallversicherung.
URL <http://gestis.itrust.de>
- [86] W. Schottky. Zur elektrolytischen Keimbildung von Silber auf Metallelektroden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* (1962) 31:40.
- [87] D. Kashchiev. Kinetics of the initial stage of electrolytic deposition of metals III. Galvanostatic conditions. *Thin Solid Films* (1975) 29:193–209.
- [88] V. A. Isaev and O. V. Grishenkova. Kinetics of electrochemical nucleation and growth. *Electrochemistry Communications* (2001) 3:500–504.

- [89] V. Isaev and O. Grishenkova. Galvanostatic nucleation and growth under diffusion control. *Journal of Solid State Electrochemistry* (2013) 17(6):1505–1508.
- [90] U. Hasse, S. Fletcher and F. Scholz. Nucleation-growth kinetics of the oxidation of silver nanocrystals to silver halide crystals. *Journal of Solid State Electrochemistry* (2006) 10(10):833–840.
- [91] Y. Gamburg. Some novel efforts to describe the nucleation and growth at electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry* (2013) 17(2):353–359.
- [92] D. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publications (1998).
- [93] J. Berkowitz, M. G. Inghram and W. A. Chupka. Polymeric Gaseous Species in the Sublimation of Molybdenum Trioxide. *The Journal of Chemical Physics* (1957) 26(4):842–846.
- [94] K. Chopra, S. Major and D. Pandya. Transparent conductors-A status review. *Thin Solid Films* (1983) 102(1):1 – 46.
- [95] A. Fiddes, K. Durose, A. Brinkman, J. Woods, P. Coates and A. Banister. Preparation of ZnO films by spray pyrolysis. *Journal of Crystal Growth* (1996) 159(1-4):210–213.
- [96] M. Bär, H.-J. Muffler, C.-H. Fischer and M. Lux-Steiner. ILGAR technology IV: ILGAR thin film technology extended to metal oxides. *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2001) 67(1-4):113–120.
- [97] T. Aarii and A. Kishi. Humidity controlled thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2006) 83(1):253–260.
- [98] G. Wozniak. *Zerstäubungstechnik: Prinzipien, Verfahren, Geräte*. Springer (2003).
- [99] Datenblatt zu Molybdenyl Acetylacetonat.
URL <http://www.chemindex.com/17524-05-9/>
- [100] W. Klement Jr, L. H. Cohen and G. C. Kennedy. Melting and freezing of selenium and tellurium at high pressures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1966) 27(1):171–177.

- [101] Y. Zhang, J. R. G. Evans and S. Yang. Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. *Journal of Chemical & Engineering Data* (2011) 56(2):328–337.
- [102] J. Berkowitz and W. A. Chupka. Equilibrium Composition of Selenium Vapor; the Thermodynamics of the Vaporization of HgSe, CdSe, and SrSe. *The Journal of Chemical Physics* (1966) 45(11):4289–4302.
- [103] D. Abous-Ras, M. Nichterwitz, M. J. Romero and S. S. Schmidt. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells (Kapitel 12)*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2011).
- [104] H. J. Leamy. Charge collection scanning electron-microscopy. *Journal of Applied Physics* (1982) 53(6):R51–R80.
- [105] I. Olekseyuk, L. Gulay, I. Dydchak, L. Piskach, O. Parasyuk and O. Marchuk. Single crystal preparation and crystal structure of the Cu₂Zn/Cd,Hg/SnSe₄ compounds. *Journal of Alloys and Compounds* (2002) 340(1-2):141–145.
- [106] H. Kirscher and B. Koppelhuber-Bitschnau. *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethoden, 5. Auflage*. vieweg (1994).
- [107] Datenbank des International Centre for Diffraction Data (ICDD). , Cu₂S 00-002-1284, Cu₉S₅ 00-026-0476, Cu₃₁S₁₆ 00-034-0660, CuSe 00-034-0171, Cu₃SnS₄ 00-033-501, ZnS 00-005-0566, Cu₂ZnSnS₄ 00-026-0575, Cu₂ZnSnSe₄ 04-010-6295, ZnO 00-036-1451, SnO₂ 00-041-1445, ZnSe 00-037-1463, CuSe 00-027-0185.
- [108] C. Hamaguchi. *Basic Semiconductor Physics*. Springer (2010).
- [109] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors, 3. Auflage*. Springer (2005).
- [110] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2007).
- [111] M. Grundmann. *The Physics of Semiconductors*. Springer (2006).
- [112] C. V. Raman and K. S. Krishnan. A New Type of Secondary Radiation. *Nature* (1928) 121:501–502.
- [113] C. V. Raman. A Change of Wave-length in Light Scattering. *Nature* (1928) 121:619.

- [114] T. Gürel, C. Sevik and T. Çağın. Characterization of vibrational and mechanical properties of quaternary compounds $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ in kesterite and stannite structures. *Physical Review B* (2011) 84:205201.
- [115] P. K. Sarswat, M. L. Free and A. Tiwari. Temperature-dependent study of the Raman A mode of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *physica status solidi b* (2011) 248(9):2170–2174.
- [116] C. C. Yang and S. Li. Size-Dependent Raman Red Shifts of Semiconductor Nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry B* (2008) 12:14193–14197.
- [117] I. H. Campbell and P. M. Fauchet. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communications* (1986) 58(10):739–741.
- [118] J. A. Steele, R. A. Lewis, M. Henini, O. M. Lemine and A. Alkaoud. Raman scattering studies of strain effects in (100) and (311)B $\text{GaAs}_{1-x}\text{Bi}_x$ epitaxial layers. *Journal of Applied Physics* (2013) 114(19).
- [119] T. Yu, Z. Ni, C. Du, Y. You, Y. Wang and Z. Shen. Raman Mapping Investigation of Graphene on Transparent Flexible Substrate: The Strain Effect. *The Journal of Physical Chemistry C* (2008) 112(33):12602–12605.
- [120] E. Mellikov, D. Meissner, M. Altosaar, M. Kauk, J. Krustok, A. Öpik, O. Volobujeva, J. Iljina, K. Timmo, I. Klavina, J. Raudoja, M. Grossberg, T. Varema, K. Muska, M. Ganchev, S. Bereznev and M. Danilson. CZTS Monograin Powders and Thin Films. *Advanced Materials Research* (2011) 222:8–13.
- [121] R. Djemour, M. Mousel, A. Redinger, L. Gütay, A. Crossay, D. Colombara, P. J. Dale and S. Siebentritt. Detecting ZnSe secondary phase in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ by room temperature photoluminescence. *Applied Physics Letters* (2013) 102(22):222108.
- [122] D. Nesheva, M. J. Šćepanović, Z. Aškrabić, S. and Levi, I. Bineva and Z. V. Popović. Raman Scattering from ZnSe Nanolayers. *ACTA PHYSICA POLONICA A* (2009) 116(1). Proceedings of the Symposium A of the European Materials Research, Warsaw, September 2008.
- [123] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, J. R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale and S. Siebentritt. In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications. *Applied Physics Letters* (2011) 98(18):181905.

- [124] J. Serrano, A. Cantarero, M. Cardona, N. Garro, R. Lauck, R. E. Tallman, T. M. Ritter and B. A. Weinstein. Raman scattering in β -ZnS. *Physical Review B* (2004) 69:014301.
- [125] W. G. Nilsen. Raman spectrum of Cubic Zns. *Physical Review B* (1969) 182(3):838–850.
- [126] D. Briggs and M. Seah. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons (1985).
- [127] A. Meisel, G. Leonhardt and R. Szargan. *X-Ray Spectra and Chemical Binding*. Springer Verlag (1989).
- [128] J. Moulder, W. Stickle, P. Sobol and K. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy - A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie USA (1992).
- [129] H. Wiedemann. *Synchrotron Radiation*. Springer (2003).
- [130] M. B. Trzhaskovskaya. Photoelectron Angular Distribution Parameters for Elements $Z = 1$ to $Z = 54$ in the Photoelectron Energy Range 100-5000 eV. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* (2001) 77:97–159.
- [131] A. Jablonski and H. Ebel. Comparison of Electron Attenuation Lengths and Escape Depths with Inelastic Mean Free Paths. *Surface and Interface Analysis* (1988) 11:627–632.
- [132] S. Tanuma, J. Powell and D. Penn. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths for 31 Materials. *Surface and Interface Analysis* (1988) 11:577–589.
- [133] D. R. Penn. Electron mean-free-path calculations using a model dielectric function. *Physical Review B* (1986) 35:482–486.
- [134] A. Jablonski, S. Tanuma and C. Powell. New universal expression for the electron stopping power for energies between 200 eV and 30 keV. *Surface and Interface Analysis* (2005) 38:76–83.
- [135] S. Tanuma, J. Powell and D. Penn. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. *Surface and Interface Analysis* (1991) 17:927–939.
- [136] S. Tougaard. QUASES-IMFP-TPP2M code for the calculation of the inelastic electron mean free path, Version 2.2. (2000-2002).
URL <http://www.quases.com>

- [137] H. Möning. *Hochenergie-Photoelektronenspektroskopie und winkelabhängige Röntgenemissionsspektroskopie zur tiefenabhängigen Untersuchung von polykristallinen Cu(In,Ga)Se₂-Schichten*. Dissertation, Freie Universität Berlin (2009).
- [138] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag (1995).
- [139] D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E. Tischer, F. R. Brown and D. M. Hercules. A surface spectroscopic study of molybdenum-alumina catalysts using x-ray photoelectron, ion-scattering, and Raman spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry* (1980) 84(22):2898–2906.
- [140] R. J. Colton, A. M. Guzman and J. W. Rabalais. Electrochromism in some thin-film transition-metal oxides characterized by x-ray electron spectroscopy. *Journal of Applied Physics* (1978) 49(1):409–416.
- [141] T. A. Patterson, J. C. Carver, D. E. Leyden and D. M. Hercules. A surface study of cobalt-molybdena-alumina catalysts using x-ray photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* (1976) 80(15):1700–1708.
- [142] B. Brox and I. Olefjord. ESCA Studies of MoO₂ and MoO₃. *Surface and Interface Analysis* (1988) 13(1):3–6.
- [143] F. Jahan and B. Smith. Investigation of solar selective and microstructural properties of molybdenum black immersion coatings on cobalt substrates. *Journal of Materials Science* (1992) 27(3):625–636.
- [144] L. Benoist, D. Gonbeau, G. Pfister-Guillouzo, E. Schmidt, G. Meunier and A. Levasseur. XPS analysis of lithium intercalation in thin films of molybdenum oxysulphides. *Surface and Interface Analysis* (1994) 22(1-12):206–210.
- [145] D. Sarma and C. Rao. XPES studies of oxides of second- and third-row transition metals including rare earths. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (1980) 20(1):25–45.
- [146] M. Anwar, C. Hogarth and R. Bulpett. Effect of substrate temperature and film thickness on the surface structure of some thin amorphous films of MoO₃ studied by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). *Journal of Materials Science* (1989) 24(9):3087–3090.
- [147] P.-C. Chang, C.-J. Chien, D. Stichtenoth, C. Ronning and J. G. Lu. Finite size effect in ZnO nanowires. *Applied Physics Letters* (2007) 90(11):113101.

- [148] Y. Fu. *Spray-ILGAR[®] deposition of controllable ZnS nanodots and application as passivation/point contact at the In₂S₃/Cu(In,Ga)(S,Se)₂ junction in thin film solar cells*. Dissertation, Freie Universität Berlin (2012).
- [149] Y. Fu, R. Sáez-Araoz, T. Koehler, M. Krueger, D. Abou-Ras, A. Steigert, I. Lauermann, U. Bloeck, M. C. Lux-Steiner and C.-H. Fischer. Self-Assembled, Stabilizer-Free ZnS Nanodot Films Using Spray-Based Approaches. *The Journal of Physical Chemistry C* (2013) 117(46):24632–24639.
- [150] S. Schorr, A. Weber, V. Honkimäki and H.-W. Schock. In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulphides. *Thin Solid Films* (2009) 517(7):2461–2464.
- [151] J. C. Sohn, S. E. Kim, Z. W. Kim, and Y. S. Yu. H₂S Gas Sensing Properties of SnO₂:CuO Thin Film Sensors Prepared by E-beam Evaporation. *Transactions on Electrical and Electronic Materials* (2009) 10(4):135–139.
- [152] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha. A study of ternary Cu₂SnS₃ and Cu₃SnS₄ thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics* (2010) 43(21):215403.
- [153] G. Eriksson and K. Hack. ChemSage - A computer program for the calculation of complex chemical equilibria. *Metallurgical Transactions B* (1990) 21(6):1013–1023.
- [154] O. Kubaschewski and C. Alcock. *Metallurgical thermochemistry*. Pergamon International Library. Pergamon Press (1979).
- [155] T. P. Mernagh and A. G. Trudu. A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals. *Chemical Geology* (1993) 103(1-4):113–127.
- [156] R. Yousefi, B. Kamaluddin, M. Ghoranneviss and F. Hajakbari. Auger and photoluminescence analysis of ZnO nanowires grown on AlN thin film. *Applied Surface Science* (2009) 255(15):6985–6988.
- [157] E. Nowak, G. Kühn, B. Schumann, R. Hesse and H. Sobotta. On the Chemical Mechanism of the Zinc Diffusion into GaAs from SiO₂ Spin-on Films. *Crystal Research and Technology* (1992) 27(4):503–508.
- [158] M. Bär, A. Ennaoui, J. Klaer, T. Kropp, R. Sáez-Araoz, S. Lehmann, A. Grimm, I. Lauermann, C. Loreck, S. Sokoll, H.-W. Schock, C.-H. Fischer, M. C. Lux-Steiner and C. Jung. Intermixing at the heterointerface between ZnS/Zn(S,O) bilayer buffer and CuInS₂ thin film solar cell absorber. *Journal of Applied Physics* (2006) 100(6):064911.

- [159] Y. Feldman, E. Wasserman, D. J. Srolovitz and R. Tenne. High-Rate, Gas-Phase Growth of MoS₂ Nested Inorganic Fullerenes and Nanotubes. *Science* (1995) 267:222–225.
- [160] D. W. Z. Wu and A. Sun. Surfactant-assisted fabrication of MoS₂ nanospheres. *Journal of Materials Science* (2010) 45:182–187.
- [161] N. Amin, M. Hossain, P. Chelvanathan, A. Uzzaman and K. Sopian. Prospects of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) solar cells from numerical analysis. In *Electrical and Computer Engineering (ICECE), 2010 International Conference on* (2010) pages 730–733.
- [162] K. J. Reynolds, J. A. Barker, N. C. Greenham, R. H. Friend and G. L. Frey. Inorganic solution-processed hole-injecting and electron-blocking layers in polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* (2002) 92(12):7556–7563.
- [163] C.-W. Chu, S.-H. Li, C.-W. Chen, V. Shrotriya and Y. Yang. High-performance organic thin-film transistors with metal oxide/metal bilayer electrode. *Applied Physics Letters* (2005) 87(19):193508.
- [164] H. You, Y. Dai, Z. Zhang and D. Ma. Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer. *Journal of Applied Physics* (2007) 101(2):026105.
- [165] M. Kröger, S. Hamwi, J. Meyer, T. Riedl, W. Kowalsky and A. Kahn. Role of the deep-lying electronic states of MoO₃ in the enhancement of hole-injection in organic thin films. *Applied Physics Letters* (2009) 95(12):123301.
- [166] J. Meyer, R. Khalandovsky, P. Görrn and A. Kahn. MoO₃ Films Spin-Coated from a Nanoparticle Suspension for Efficient Hole-Injection in Organic Electronics. *Advanced Materials* (2011) 23(1):70–73.
- [167] S. K. Deb and J. A. Chopoorian. Optical Properties and Color-Center Formation in Thin Films of Molybdenum Trioxide. *Journal of Applied Physics* (1966) 37(13):4818–4825.
- [168] S. Balendhran, J. Deng, J. Z. Ou, S. Walia, J. Scott, J. Tang, K. L. Wang, M. R. Field, S. Russo, S. Zhuiykov, M. S. Strano, N. Medhekar, S. Sriram, M. Bhaskaran and K. Kalantar-zadeh. Enhanced Charge Carrier Mobility in Two-Dimensional High Dielectric Molybdenum Oxide. *Advanced Materials* (2013) 25(1):109–114.

- [169] G. S. Nadkarni and J. G. Simmons. ac electrical properties an I-V characteristics of MoO₃ film under dc bias. *Journal of Applied Physics* (1972) 43(9):3741–3747.
- [170] X. Fontané, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, S. Schorr, V. O. Yukhymchuk, M. Y. Valakh, A. Pérez-Rodríguez and J. R. Morante. Vibrational properties of stannite and kesterite type compounds: Raman scattering analysis of Cu₂(Fe,Zn)SnS₄. *Journal of Alloys and Compounds* (2012) 539(0):190–194.
- [171] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé and A. F. da Cunha. Growth and Raman scattering characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Thin Solid Film* (2009) 517:2519–2523.
- [172] H. Yoo and J. Kim. Growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films using sulfurization of stacked metallic films. *Thin Solid Films* (2010) 518:6567–6572.
- [173] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi and S. Guha. Thermally evaporated Cu₂ZnSnS₄ solar cells. *Applied Physics Letters* (2010) 97:143508.
- [174] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong and J. H. Yun. Determination of band gap energy (E_g) of Cu₂ZnSnSe₄ thin films: On the discrepancies of reported band gap values. *Applied Physics Letters* (2010) 97(2):021905.
- [175] S. M. Peiris, T. T. Pearson and D. L. Heinz. Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition I. Deposition in Perchlorate Medium . *Journal of Chemical Physics* (1998) 109(2):634–636.
- [176] T. Tanaka, T. Sueishi, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, K. M. Yu and W. Walukiewicz. Existence and removal of Cu₂Se second phase in coevaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin films. *Journal of Applied Physics* (2012) 111(5):053522.
- [177] L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, T. G. Hibbert and K. C. Molloy. Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on Glass. *Chemistry of Materials* (1999) 11(7):1792–1799.
- [178] O. Brafman and S. S. Mitra. Raman Effect in Wurtzite- and Zinc-Blende-Type ZnS Single Crystals. *Physical Review* (1968) 171:931–934.
- [179] J. Wang, X. H. Liu, Z. S. Li, R. Z. Su, Z. Ling, W. Z. Cai, X. Y. Hou and X. Wang. Raman scattering characterization of the crystalline qualities of ZnSe films grown on S-passivated GaAs(100) substrates. *Applied Physics Letters* (1995) 67(14):2043–2045.

- [180] H.-M. Wu and S.-A. Chen. Dopant-polymer interaction: MoCl₅-doped polyacetylene. *Synthetic Metals* (1988) 26(3):225–236.
- [181] V. Nefedov, Y. Salyn, G. Leonhardt and R. Scheibe. A comparison of different spectrometers and charge corrections used in X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (1977) 10(2):121–124.
- [182] C. Battistoni, J. Dormann, D. Fiorani, E. Paparazzo and S. Viticoli. An XPS and Mössbauer study of the electronic properties of ZnCr_xGa_{2-x}O₄ spinel solid solutions. *Solid State Communications* (1981) 39(4):581–585.
- [183] B. Strohmeier and D. Hercules. Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and γ -alumina. *Journal of Catalysis* (1984) 86(2):266–279.
- [184] M. Lundholm, H. Siegbahn, S. Holmberg and M. Arbman. Core electron spectroscopy of water solutions. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* (1986) 40(2):163–180.
- [185] J. Russat. Characterization of polyamic acid/polyimide films in the nanometric thickness range from spin-deposited polyamic acid. *Surface and Interface Analysis* (1988) 11(8):414–420.
- [186] P. D. Schulze, S. L. Shaffer, R. L. Hance and D. L. Utley. Adsorption of water on rhenium studied by XPS. *Journal of Vacuum Science & Technology A* (1983) 1(1):97–99.
- [187] N. H. Turner and A. M. Single. Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra. *Surface and Interface Analysis* (1990) 15(3):215–222.
- [188] Z. Shuxian, W. Hall, G. Ertl and H. Knözinger. X-ray photoemission study of oxygen and nitric oxide adsorption on MoS₂. *Journal of Catalysis* (1986) 100(1):167–175.
- [189] I. Alstrup, I. Chorkendorff, R. Candia, B. S. Clausen and H. Topsøe. A combined X-Ray photoelectron and Mössbauer emission spectroscopy study of the state of cobalt in sulfided, supported, and unsupported Co-Mo catalysts. *Journal of Catalysis* (1982) 77(2):397–409.
- [190] M. L. Tang, D. C. Grauer, B. Lassalle-Kaiser, V. K. Yachandra, L. Amirav, J. R. Long, J. Yano, and A. P. Alivisatos. Structural and Electronic Study of an Amorphous MoS₃ Hydrogen-Generation Catalyst on a

- Quantum-Controlled Photosensitizer. *Angewandte Chemie International Edition* (2011) 50:10203–10207.
- [191] K. Laajalehto, I. Kartio and P. Nowak. XPS study of clean metal sulfide surfaces. *Applied Surface Science* (1994) 81(1):11–15.
- [192] D. W. Langer and C. J. Vesely. Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides. *Phys. Rev. B* (1970) 2:4885–4892.
- [193] A. Buckley, H. Wouterlood and R. Woods. The surface composition of natural sphalerites under oxidative leaching conditions. *Hydrometallurgy* (1989) 22(1-2):39–56.

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Veröffentlichungen

Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation

J. Kavalakkatt, X. Lin, K. Kornhuber, P. Kusch, A. Ennaoui, S. Reich, M. Ch. Lux-Steiner; $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ from Cu_xSnS_y nanoparticle precursors on ZnO nanorod arrays; *Thin Solid Films* 535 (2012) 380-383

K. Kornhuber, **J. Kavalakkatt**, X. Lin, M. Ch. Lux-Steiner and A. Ennaoui; In Situ Monitoring of Electrophoretic Deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Nanocrystals; *RSC Advances* 3 (2013) 5845-5850

X. Lin, S. Fengler, Th. Dittrich, **J. Kavalakkatt**, M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; Correlation between processing conditions of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ and modulated surface photovoltage; *Applied Physics Letters* 102 (2013) 143903

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, K. Kornhuber, D. Abou-Ras, S. Schorr, M. Ch. Lux-Steiner and A. Ennaoui; Synthesis of $\text{Cu}_2\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Se}_{1+x+2y}$ nanocrystals with wurtzite-derived structure; *RSC Advances* 2 (2012) 9894-9898

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, K. Kornhuber, S. Levchenko, M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; Structural and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film absorbers from ZnS and Cu_3SnS_4 nanoparticle precursors; *Thin Solid Films* 535 (2012) 10-13

E. Zillner, **J. Kavalakkatt**, B. Eckhardt, T. Dittrich, A. Ennaoui, M. Ch. Lux-Steiner; Formation of a heterojunction by electrophoretic deposition of CdTe/CdSe nanoparticles from an exhaustible source; *Thin Solid Films* 520 (2012) 5500-5503

J. Kavalakkatt, X. Lin, M. Ch. Lux-Steiner and A. Ennaoui; Next Generation of Low Cost Photovoltaic: New Concept with Designed Substrate/ ZnO-Nanorods/ Barrier/CZTS Structure; *Proceeding of 28th EU PVSEC* (2013) 2362-2365

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, M. Ch. Lux-Steiner and A. Ennaoui; Next Generation of Low Cost Photovoltaic with Cu-Zn-Sn-S Nanoparticle Inks: Correlation between Processing Conditions and Modulated Surface Photovoltage; *Proceeding of 28th EU PVSEC* (2013) 2259-2262

X. Lin and **J. Kavalakkatt** and M. Ch. Lux-Steiner and A. Ennaoui; Air-stable solution processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x, \text{Se}_{1-x})_4$ thin film solar cells: influence of ink precursors and preparation process; *MRS Proceedings* 1538 (2013) 107-114

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, M.Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; New Formulation of Copper Zinc Tin Sulfide Compounds: An Ink Precursors Route to Printed Photovoltaics; *Proceeding of 27th EU PVSEC* (2012) 2794-2797

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, M.Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; Thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) by annealing of monodisperse kesterite nanoparticle precursors; *Proceeding of 26th EU PVSEC* (2011) 2896-2899

Konferenzbeiträge:

J. Kavalakkatt, X. Lin, A. Steigert, P. Kusch, I. Lauermann, M. Rusu, A. Ennaoui, M. Ch. Lux-Steiner; Formation of Kesterite with Nano-Crystal Precursors on ZnO-Nanorod Arrays; MRS, San Francisco, Kalifornien (2013)

J. Kavalakkatt, X. Lin, M. Ch. Lux-Steiner and A. Ennaoui; Next Generation of Low Cost Photovoltaic: New Concept with Designed Substrate/ ZnO-Nanorods/ Barrier/CZTS Structure; 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, Frankreich (2013)

J. Kavalakkatt, X. Lin, K. Kornhuber, P. Kusch, A. Ennaoui, M. Ch. Lux-Steiner; $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ from Cu_xSnS_y nanoparticle precursors on ZnO nanorod arrays; EMRS, Straßburg, Frankreich (2012)

J. Kavalakkatt, B. Eckhardt, E. Zillner, A. Ennaoui, T. Dittrich, M. Ch. Lux-Steiner; Electrophoresis Deposition of CdSe, CdTe and CdSe/CdTe Layers from Nanoparticles in Solutions; MRS, San Fransisco, Carlifornia (2011)

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, M. Ch. Lux-Steiner and A. Ennaoui; Next Generation of Low Cost Photovoltaic with Cu-Zn-Sn-S Nanoparticle Inks: Correlation between Processing Conditions and Modulated Surface Photovoltage; 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Paris, Frankreich (2013)

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; Air-stable solution

processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ thin film solar cells: influence of ink precursors and preparation process MRS, San Francisco, Kalifornien (2013)

X. Lin, S. Fengler, T. Dittrich, **J. Kavalakkatt**, M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; High quality kesterite absorber from binary and ternary nanoparticle precursors for thin film solar cells; EMRS, Straßburg, Frankreich (2013)

K. Kornhuber, **J. Kavalakkatt**, X. Lin, P. Kusch, A. Ennaoui, M. Ch. Lux-Steiner; Influence of the sintering process on the structure of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystal thin films; DPG-Frühjahrstagung, Berlin, Deutschland (2012)

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, K. Kornhuber, S. Levenco, M. Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; Structural and Optical properties of ZnS , Cu_3SnS_4 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles and related thin film absorbers; EMRS, Straßburg, Frankreich (2012)

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, M.Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; New Formulation of Copper Zinc Tin Sulfide Compounds: An Ink Precursors Route to Printed Photovoltaics; 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany (2012)

X. Lin, **J. Kavalakkatt**, M.Ch. Lux-Steiner, A. Ennaoui; Thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) by annealing of monodisperse kesterite nanoparticle precursors; 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Deutschland (2011)

Weitere Veröffentlichungen

J. Kavalakkatt, D. Abou-Ras, J. Haarstrich, C. Ronning, M. Nichterwitz, R. Caballero, T. Rissom, T. Unold, H.W. Schock; Electron-Beam-Induced Current at Absorber Back Surfaces of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Thin-Film Solar Cells; *Journal of Applied Physics* 115 (2014) 014504

D. Abou-Ras, **J. Kavalakkatt**, M. Nichterwitz, N. Schaefer, S.Harndt, A. J. Wilkinson, K. Tsyrlin, H. Schulz, F. Bauer; Electron Backscatter Diffraction: An Important Tool for Analyses of Structure-Property Relationships in Thin-Film Solar Cells; *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society* 65 (2013) 1222-1228

A. Juma, **J. Kavalakkatt**, P. Pistor, B. Latzel, K. Schwarzburg, and T. Dittrich; Formation of a disorderd hetero-junction by diffusion of Cu^I from CuSCN into

In₂S₃ layers: A surface photovoltage study; *Phys. Status Solidi A*, 1-6 (2012)

D. Abou-Ras, J. Dietrich, **J. Kavalakkatt**, M. Nichterwitz, S.S. Schmidt, C.T. Koch, R. Caballero, J. Klaer, T. Rissom; Analysis of Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin-film solar cells by means of electron microscopy; *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1452-1462

S. Sadewasser, D. Abou-Ras, D. Azulay, R. Baier, I. Balberg, D. Cahen, S. Cohen, K. Gartsman, K. Ganesan, **J. Kavalakkatt**, W. Li, O. Millo, Th. Rissom, Y. Rosenwaks, H.-W. Schock, A. Schwarzman, T. Unold; Nanometer-scale electronic and microstructural properties of grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂; *Thin Solid Films* 519 (2011) 7341-7346

D. Abou-Ras, R. Caballero, **J. Kavalakkatt**, M. Nichterwitz, T. Unold, H.-W. Schock, S. Buecheler, A. N. Tiwari; Electron Backscatter Diffraction: Exploring the Microstructure in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ and CdTe Thin-Film Solar Cells; *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2010) 418-423

Konferenzbeiträge:

J. Kavalakkatt, D. Abou-Ras, M. Nichterwitz, R. Caballero, B. Marsen, T. Rissom, T. Unold and H.-W. Schock; Electrical properties of grain boundaries in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin films for solar cells; DPG-Frühjahrstagung, Regensburg, Deutschland (2010)

J. Kavalakkatt, D. Abou-Ras, M. Nichterwitz, R. Caballero, T. Rissom, T. Unold, J. Haarstrich, H. Metzner, C. Ronning, H.-W. Schock; Grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ thin films for solar cells analysed by means of EBSD, EBIC and CL measurements; EMRS, Straßburg, Frankreich (2010)

D. Abou-Ras, S. Schmidt, **J. Kavalakkatt**, M. Nichterwitz, H. Schulz, K. Tsyruilin, F. Bauer, C. T. Koch, B. Schaffer, M. Schaffer; Structure-property relationships in thin-film solar cells by electron microscopy; EMRS, Straßburg, Frankreich (2012)

J. Krammer, R. Sáez-Araoz, S. Harndt, T. Köhler, M. Krüger, **J. Kavalakkatt**, F. Hergert, A. Jasenek, T. Lavrenko, T. Walter, M. Ch. Lux-Steiner, Ch.-H. Fischer; Solar Cell Efficiencies towards 17 % from ILGAR[®] In₂S₃ Buffered Commercial Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Absorbers; Photovoltaic Technical Conference, Aix-en-Provence, Frankreich (2012)

M. Nichterwitz, **J. Kavalakkatt**, D. Abou-Ras, T. Unold, H.-W. Schock, R.

Scheer; Are grain boundaries in chalcopyrite thin film solar cells electronically active? - An EBIC study; BIAMS, Halle (Saale), Deutschland (2010)

D. Abou-Ras, S.S. Schmidt, **J. Kavalakkatt**, R. Caballero, C.A. Kaufmann, M. Nichterwitz, R. Scheer, T. Unold, C.T. Koch, B. Schaffer, J. Haarstrich, H. Metzner, C. Ronning, H.W. Schock; Effect of Cu content on Cu(In,Ga)Se₂ grain-boundary physics; 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spanien (2010)

D. Abou-Ras, S. S. Schmidt, **J. Kavalakkatt**, M. Nichterwitz, J. Haarstrich, C. T. Koch, B. Schaffer and P.-P. Choi; Grain-boundary physics in Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic absorbers revealed by means of various electron microscopy techniques; IMC17, Rio de Janeiro, Brazil (2010)

Danksagung

Das Anfertigen dieser Arbeit konnte ich nur durch das Mitwirken vieler Personen bewerkstelligen, denen ich hier meinen großen Dank aussprechen möchte.

Als erstes gilt mein Dank Prof. Martha Lux-Steiner, die zunächst meine Bewerbung für die Teilnahme als Betreuer an ihrer Sommeruniversität angenommen hat und mir anschließend ebenfalls die Möglichkeit gegeben hat in ihrem Institut am HZB diese Arbeit anzufertigen. Ich danke ihr für die sehr guten Ratschläge und Anregungen, die mich zum Denken angeregt haben und somit diese Arbeit weiter voran trieben. Nicht zuletzt danke ich ihr für die Begutachtung dieser Arbeit.

Außerdem danke ich Prof. Ludger Wöste für das Zweitgutachten und auch dafür, dass er mir seine Schülerexperimente, vor allem den einfach zu realisierenden Stickstofflaser, zeigte.

Ich danke meinem Arbeitsgruppenleiter Ahmed Ennaoui, der mich während der Doktorarbeit geführt und Ideen eingebracht und mit mir diskutiert hat. Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit, wobei ich vor allem Xianzhong Lin dafür danke, dass er die hier verwendeten Nanokristalle hergestellt hat. Ein großes Dankeschön geht an Niklas Brusten, der mir bei der Präparation einiger Proben behilflich war, da das mit einem gebrochenen Handgelenk nicht zu bewerkstelligen war.

Ich möchte mich bei Prof. Sebastian Fiechter für die Einführung in die Simulationssoftware ChemSage und für die hilfreichen Diskussionen über die Simulationsergebnisse bedanken.

Ich danke Jie Chen für die Einführung in die Herstellung der ZnO-Nanostäbchen. Dabei danke ich den Wiebkes, der Großen (Riedel) und der Kleinen (Ohm) sowie Ümit Aksünger für die Aufbringung der ZnO-Saatschichten.

Danke an Jo Klaer, Lars Steinkopf und allen die noch bei der Bereitstellung der Mo-Substrate mitgewirkt haben.

Danksagung

Ein Dank auch an Elisabeth Zillner für die Einführung zum Bedienen des Dip-Roboters. Vielen Dank an Martin Krüger für die Einführung und die super Betreuung am Rohofen. Weiterhin danke ich ihm sowie Tristan Köhler und Rodrigo Saéz für den Support bei der Sprühpyrolyse. Martin bekommt auch noch ein drittes Mal mein Dankeschön für die helfende rechte Hand bei den Wartungsarbeiten am XRD (als das besagte Handgelenk nichts machen konnte). Vielen Dank auch an Sven Wiesner für die Aufbringung des MoO_3 mit der PVD

Ich danke Iver Lauermann, Alexander Steigert, Bünyamin Ümsür und dem Rest der Analytikgruppe für die XPS- und HIKE-Messungen. Alex danke ich vor allem dafür, dass er mir auch kurzfristig Platz in der CISSY gemacht hat um meine Proben zu messen.

Ich danke meinem guten Freund Patryk Kusch dafür, dass er mir die Möglichkeit gab an der FU die Ramanmessungen durchzuführen, mir bei der Auswertung immer hilfreich bei Seite stand und für das Korrekturlesen der Arbeit. Für das Korrekturlesen danke ich auch meiner Frau Johanna und meiner Schwiegermutter Helga. Sophie Gledhill danke ich für das Korrekturlesen des Abstracts.

Ich danke Jörg Beckmann für seinen sehr guten Kurs zur Mikrocontroller-Programmierung, so dass ich mich auch abseits dieser Arbeit weiterbilden konnte. Auch danke ich ihm dafür, dass ich mir immer einen Lötkolben ausleihen konnte und dass ich immer den Zugang in seine kleine Werkstatt bekam.

Ich danke Johanna, Elisabeth, Susanna, Christoph, Dieter, Jörg, Amina, Daniel, Thomas, Iver, Tristan, Wiebke, Britta, Bettina, Natascha, Lin bei der Mitorganisation aller Sommeruniversitäten in Falera, bei denen ich mitmachen konnte. Dabei einen großen Dank an Thomas Dittrich, der meine damalige Bewerbung für die Sommeruni mit viel Freude unterstützt hat und mit mir direkt zu Prof. Lux-Steiner gegangen ist, als ich ihm vorschlug bei den Vorbereitungen zu Helfen und nach Falera mitzufahren und als Betreuer mitzuwirken.

Ich danke meiner Familie für ihre Unterstützung in all der Zeit. Meinen Eltern Jacob und Annie danke ich dafür, dass sie immer für mich da sind und an mich glauben. Ich danke meinem Bruder Rijo dafür, dass er mir schnell einen Laptop bereitgestellt hat, als mein Rechner während der Schreibphase den Geist aufgegeben hat. Meiner Schwester Ambily und ihrer Familie danke ich, dass ich bei ihnen immer eine sehr schöne Zwischenstation hatte, wo ich übernachten konnte, wenn ich auf Dienstreise war und in der Nähe von Heidelberg durchkam.

Vor allem danke ich meiner Frau Johanna für ihre Liebe und Stärke und unserer Tochter Anna, die unser Leben so sehr viel schöner gemacht hat.