

Berichte aus der Physik

Torsten Schwarz

**On the nano-scale characterization
of kesterite thin-films**

Shaker Verlag
Aachen 2015

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

Copyright Shaker Verlag 2015

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-3726-5

ISSN 0945-0963

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

ZUSAMMENFASSUNG

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe, Kesterit) wird als polykristallines Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen verwendet. Die Herstellung von CZTSe-Dünnschichten wird jedoch durch die Bildung von Sekundärphasen erschwert. Deren genauer Einfluss auf die Zelleffizienz ist allerdings noch nicht ausreichend verstanden. Dies liegt daran, dass die Identifizierung und Charakterisierung dieser Sekundärphasen auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit mit CZTSe wesentlich erschwert wird und z.B. mit konventionellen Methoden wie der Röntgendiffraktometrie nicht zuverlässig ist. In dieser Arbeit wurden daher die Atomsondentomographie (APT) und Methoden der Transmissionselektronenmikroskopie verwendet, um kompositionelle Fluktuationen und Phasenbildung im Nanometerbereich zu untersuchen, die die Eigenschaften der Absorberschicht bestimmen.

APT-Messungen zeigen, dass unabhängig von den Wachstumsbedingungen (Cu-arm, Cu-reich, oder Zn-reich) die Komposition von einzelnen CZTSe-Körnern nahezu identisch ist. Sie ist Cu-arm mit $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}]) \approx 0.8$ und fast stöchiometrisch im $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$ -Verhältnis mit ~ 1 .

Nur wenige Nanometer große Cu-Sn-Se-Verbindungen konnten in der Raumladungszone identifiziert werden, die zu einem Versagen von Solarzellen führen, die Cu-reich gewachsen und anschließend in einer SnSe-Atmosphäre wärmebehandelt worden sind.

Zudem konnten zum ersten Mal kompositionelle Fluktuationen an CZTSe-Korngrenzen (KG) quantifiziert werden. Vor der Wärmebehandlung (500 °C) der CZTSe-Schichten sind die KG Cu-angereichert und danach entweder Zn-angereichert oder dekoriert mit Na und K. Mögliche Effekte auf die Zelleffizienz wurden dargelegt.

Ein komplexes nanoskaliges Netzwerk aus ZnSe wurde identifiziert, wobei ZnSe mit Cu und Sn dotiert ist. Es tritt als Barriere für Elektronen und Löcher auf und reduziert somit deren Mobilität. Dies kann als mögliche Ursache für den hohen Serienwiderstand bei tiefen Temperaturen der untersuchten Solarzellen angesehen werden. Weiterhin trägt dieses Netzwerk auf Grund seiner großen Grenzfläche zum CZTSe zu Rekombinationen bei, die den Sättigungsstrom erhöhen. Vorläufige Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT) zeigen, dass die Cu- und Sn-Dotierung von ZnSe zur Bildung von energetisch flachen Cu_{Zn} - und tiefen Sn_{Zn} -Fehlstellen führt. Der Akzeptor Cu_{Zn} hat die geringste Bildungsenthalpie von allen möglichen Defekten in ZnSe und könnte zu einer p-Dotierung führen.

Darüber hinaus konnten durch APT-Messungen zwei neue metastabile Phasen mit einer Komposition von $\text{Cu}_2\text{Zn}_5\text{SnSe}_8$ und $\text{Cu}_2\text{Zn}_6\text{SnSe}_9$ in CZTSe-Dünnschichten entdeckt werden, die mittels Ko-Verdampfung bei 320 °C gewachsen worden sind. DFT-Rechnungen sagen deren Existenz ebenfalls voraus und zeigen eine Bandlücke von 1.1 eV für beide Phasen. Mögliche Auswirkungen auf die Zelleffizienz wurden diskutiert.

ABSTRACT

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe, kesterite) is used as a polycrystalline absorber material for thin-film solar cells. However, the fabrication of CZTSe thin-films is impeded by the formation of secondary phases. Their influence on the cell efficiency is poorly understood. This is because identification and characterization of secondary phases is extremely challenging due to their similar structure with CZTSe. Thus, quantification by conventional X-ray diffractometry is not reliable. Therefore, atom probe tomography (APT) and methods of transmission electron microscopy were used in order to investigate compositional fluctuations and phase formation at the nanoscale, which determine the properties of the absorber layer.

APT measurements reveal that independent of the growth conditions (Cu-poor, Cu-rich, or Zn-rich) the composition of single CZTSe grains is nearly identical in all CZTSe films. It is Cu-poor ($[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}]) \approx 0.8$) and almost stoichiometric in the $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$ ratio (~ 1).

Cu-Sn-Se compounds, which are only a few nanometers in size, were identified in the space charge region of absorber films which were prepared by Cu-rich conditions and subsequent annealing in a SnSe atmosphere. The presence of Cu-Sn-Se compounds leads to a failure of solar cells made from this absorber film.

Moreover, for the first time compositional fluctuations at CZTSe grain boundaries (GB) were quantified. Before annealing of the CZTSe thin-films at 500 °C the CZTSe GBs are Cu-enriched. After annealing the CZTSe GBs are either Zn-enriched or decorated by Na and K impurities. Possible effects on the cell performance were discussed.

A complex nanosized network of interconnected ZnSe was detected, where ZnSe is doped with Cu and Sn. It acts as a barrier for electrons and holes and hence reduces their mobility. This can be the reason for the occurrence of a high series resistance at low temperature of the studied solar cells. Furthermore, due to its large interface area the ZnSe/CZTSe interface contributes to the recombination activity, which increases the saturation current. Preliminary density functional theory (DFT) calculations exhibit that Cu and Sn doping of ZnSe leads to the formation of energetically shallow Cu_{Zn} and deep Sn_{Zn} antisites. Cu_{Zn} antisites acting as acceptors have the lowest formation energy and might lead to p-type doping of ZnSe.

Furthermore, by using APT two novel phases of $\text{Cu}_2\text{Zn}_5\text{SnSe}_8$ and $\text{Cu}_2\text{Zn}_6\text{SnSe}_9$ composition were identified in CZTSe thin-films, which were prepared by co-evaporation at 320 °C. DFT calculations also predict their existence and reveal a band gap of 1.1 eV for both phases. Possible consequences for the cell performance were presented.