

Angelika Pateter, BSc

**Herstellung von Kupferzinkzinnsulfid-Schichten für
photovoltaische Anwendungen**

MASTERARBEIT

Zur Erlangung des akademischen Grades
einer Diplom-Ingenieurin
der Studienrichtung Technische Chemie

erreicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer:

Assoc. Prof. DI Dr. Gregor Trimmel

Christian Doppler Labor für Nanokomposit-Solarzellen
Institut für Chemische Technologie von Materialien
Technische Universität Graz

2012

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....

(Unterschrift)

Kurzfassung

Die hervorragenden optischen und elektronischen Eigenschaften von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) und $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) führten dazu, dass das Interesse an diesen Materialien für den Einsatz als Absorberschichten in Dünnschichtsolarzellen stark anstieg.

Aufgrund dieser Tatsache beschäftigt sich diese Arbeit einerseits mit der Synthese von CZTS und $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTS/Se) Core-Shell Nanopartikeln und andererseits mit der Herstellung von CZTS Schichten aus Metallxanthaten für die Herstellung von CZTS Dünnschichtsolarzellen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine geeignete Synthesemethode zur Herstellung von löslichen CZTS Nanopartikeln mit definierter chemischer Zusammensetzung erarbeitet. Des Weiteren wurde der Reaktionsverlauf der verwendeten CZTS Nanopartikelsynthese genauer untersucht. Der Syntheseschritt zur Herstellung der CZTS/Se Core-Shell Nanopartikel gestaltete sich schwierig und es konnten keine definierten Core-Shell Nanopartikel erhalten werden. Die synthetisierten Nanopartikel wurden anschließend mit unterschiedlichen Analysemethoden wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rastertransmissionselektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (STEM-EDX), Röntgendiffraktometrie (XRD), Ramanspektroskopie sowie Transmissions- und Reflektionsmessungen analysiert.

Zur Herstellung von CZTS Schichten wurden Metallxanthatprecursorlösungen - mit unterschiedlichen Cu:Zn:Sn Verhältnissen - durch Sprühpyrolyse auf Substrate aufgebracht. Nach einem weiteren Tempersschritt wurden diese Schichten auf ihre chemische Zusammensetzung mittels Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (SEM-EDX) untersucht. Des Weiteren wurden zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der Schichten Absorptions-, Transmissions- und Reflektionsmessungen durchgeführt.

Nach der erfolgreichen Herstellung der CZTS Schichten wurden Solarzellen unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Aufbaumethoden hergestellt. Hier wurde besonders der Einfluss der Tempertemperatur und der chemischen Zusammensetzung der Schichten auf den Wirkungsgrad der Solarzellen untersucht.

Abstract

The beneficial optical and electronic characteristics of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) and $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) make them interesting materials for absorber layers in thin film solar cells.

This master thesis focuses on the synthesis of CZTS and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTS/Se) core-shell nanoparticles as well as on the fabrication of CZTS layers from metal xanthates for the application in CZTS thin film solar cells.

One part of this master thesis deals with synthesis methods for producing CZTS nanoparticles with defined chemical composition. Furthermore, the reaction process of the CZTS nanoparticle synthesis was also analyzed. The synthesis step for the preparation of CZTS/Se core-shell nanoparticles turned out to be difficult and, thus, no defined core-shell nanoparticles could be obtained. Different methods like transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDX), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and transmission and reflection measurements were used for analyzing the nanoparticles.

For the fabrication process of the CZTS layers, metal xanthate precursor solutions with different Cu:Zn:Sn ratios were deposited on substrates by spray pyrolysis. After an additional heat treatment, the layers were analyzed by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) to get their chemical compositions. Absorption, transmission and reflection measurements were used to obtain the optical properties of the layers.

After the successful preparation of CZTS layers, solar cells were built by two different methods. Additionally, the impact of the heat treatment at different temperatures and the chemical composition of the layers on the efficiency of the solar cells was analyzed.

Danksagung

Zu Beginn möchte ich mich bei Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Gregor Trimmel bedanken für die Möglichkeit, meine Diplomarbeit am Institut für Chemische Technologien von Materialien verfassen zu dürfen sowie für die Unterstützung während dieser Zeit. Des Weiteren bedanke ich mich bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. Franz Stelzer für die freundliche Aufnahme am Institut für Chemische Technologie von Materialien.

Ein besonderer Dank gilt auch Dipl. Ing. Dr. Thomas Rath für dessen Hilfestellung bei der Verfassung dieser Diplomarbeit sowie für die verständlichen Erklärungen und die kompetente Betreuung.

Ich möchte mich auch bei allen Institutskolleginnen und -kollegen für die freundliche Aufnahme, die angenehme Zeit und deren Hilfeleistungen bedanken.

Ich danke auch Dipl.-Ing. Wernfried Haas für die TEM-EDX Messungen, Birgit Kunert und Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Roland Resel für die XRD Analysen, Mag.phil. Dr. Boril Chernev für die Ramanmessungen und Dipl.-Ing. Dr.techn. Angelika Reichmann für die SEM-EDX Messungen. Auch gilt mein Dank der Christian Doppler Forschungsgesellschaft, dem Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend und der Isovoltaic AG für die finanzielle Unterstützung.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Freund Daniel Ederer für dessen Geduld und Unterstützung in allen Lebenslagen bedanken, sowie meiner Familie, welche mir während meines Studiums stets zur Seite stand.

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Solarzellenmaterialien	3
1.3	Kupferzinkzinnsulfid (CZTS).....	3
1.3.1	<i>Allgemeines</i>	3
1.3.2	<i>Methoden zur Herstellung von CZTS Schichten</i>	4
1.4	CZTS und CZTSe Nanopartikelsynthesen	5
1.5	Core-Shell Nanopartikel	6
1.6	CZTS bzw. CZTSSe Solarzellen – Stand der Technik.....	7
2	Motivation und Aufgabenstellung.....	8
3	Ergebnisse und Diskussion	9
3.1	Synthese von CZTS Nanopartikeln bzw. CZTS/Se Core-Shell Nanopartikeln	9
3.1.1	<i>Allgemeines</i>	9
3.1.2	<i>Probenvorbereitung für die TEM-Analyse</i>	12
3.1.3	<i>Synthesen und Syntheschema</i>	14
3.1.3.1	2-stufige CZTS/Se Core-Shell Nanopartikelsynthese - Variation der Metallsalzäquivalente	15
3.1.3.2	CZTS Nanopartikelsynthese mit unterschiedlichen Metallsalzen als Ausgangsverbindungen	17
3.1.3.3	2-stufige CZTS/Se Core-Shell Nanopartikelsynthese mit Kupfer- und Zinkacetat bzw. Zinniodid als Ausgangsverbindungen.....	18
3.1.3.4	Untersuchung der CZTS Nanopartikelsynthese bei unterschiedlichen Reaktionszeiten	20
3.1.3.5	1-stufige CZTS/Se Core-Shell Nanopartikelsynthese mit geringerer 1-Dodecanthiol-Konzentration.....	29
3.1.3.6	2-stufige CZTS/Se Core-Shell Synthese ausgehend von Metallacetaten.....	31
3.1.3.7	CZTS Nanopartikelsynthese – Erhöhung der Zinkkonzentration durch Zugabe von Tetradecylphosphonsäure	33
3.1.3.8	Abtrennung der Kupfersulfidnanopartikel von den CZTS Nanopartikeln durch fraktionierte Fällung	34
3.2	Herstellung von CZTS Schichten aus Metallxanthatprecursoren.....	36
3.2.1	<i>Allgemeines zu Metallxanthaten und zur Herstellung von CZTS Schichten aus diesen</i>	36
3.2.2	<i>Herstellung und Charakterisierung der Metallxanthate</i>	37
3.2.3	<i>Umsetzung der einzelnen Metallxanthate zu binären Metallsulfiden</i>	38
3.2.4	<i>Umwandlung der Metallxanthate zu CZTS</i>	41
3.2.5	<i>Herstellung von CZTS Schichten aus Metallxanthaten</i>	42

3.2.5.1	Beschichtungsmethoden zur Herstellung der CZTS Schicht	42
3.2.5.2	Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der CZTS Schicht mittels SEM-EDX Analyse.....	44
3.2.5.3	Optische Charakterisierung der CZTS Schicht mittels UV-VIS Spektroskopie	48
3.3	Herstellung der CZTS Dünnschichtsolarzellen.....	49
3.3.1	<i>Verwendung der Metallxanthatprecursor für die Herstellung der Aktivschicht der CZTS Solarzellen</i>	50
3.3.1.1	Aufbau 1 - Herstellung der Cadmiumsulfidpufferschicht aus Cadmiumxanthat	50
3.3.1.2	Aufbau 1 - Herstellung der Cadmiumsulfidpufferschicht mittels Chemical Bath Deposition.....	51
3.3.1.3	Aufbau 2 - Herstellung der Cadmiumsulfidpufferschicht mittels Chemical Bath Deposition.....	53
3.3.1.4	Vergleich der über Aufbau 1 und Aufbau 2 hergestellten Solarzellen.....	55
3.3.1.5	Aufbau 2 – Herstellung der Solarzellen in Inertgasatmosphäre	57
3.3.1.6	Aufbau 2 – Verwendung unterschiedlicher Precursor-Verhältnisse	58
3.3.2	<i>Herstellung von CZTS Schichten aus CZTS Nanopartikelint</i> en	59
4	Experimentelles.....	61
4.1	Materialien	61
4.2	Methoden.....	62
4.3	Synthese der Nanopartikel	66
4.3.1	<i>CZTS/Se CS – Probe (NP_01)</i>	66
4.3.2	<i>CZTS/Se CS – Probe (NP_02)</i>	66
4.3.3	<i>CZTS/Se CS – Probe (NP_03)</i>	67
4.3.4	<i>CZTS/Se CS – Probe (NP_04)</i>	67
4.3.5	<i>CZTS – Probe (NP_05)</i>	68
4.3.6	<i>CZTS – Probe (NP_06)</i>	68
4.3.7	<i>CZTS/Se CS – Probe (NP_07)</i>	68
4.3.8	<i>CZTS – Probe (NP_08-3 min und 30 min)</i>	69
4.3.9	<i>CZTS – Probe (NP_08-10 min, 20 min, 30 min, 60 min)</i>	69
4.3.10	<i>CZTS/Se CS – Probe (NP_09)</i>	69
4.3.11	<i>CZTS/Se CS- Probe (NP_10)</i>	70
4.3.12	<i>CZTS – Probe (NP_11)</i>	70
4.3.13	<i>CZTS – Probe (NP_12)</i>	70
4.4	Herstellung der CZTS Schicht aus den Metallxanthatprecursoren	71
4.4.1	<i>Synthese der Metallxanthate</i>	71
4.4.2	<i>Herstellung der CZTS Schichten aus Metallxanthaten</i>	72
4.4.2.1	Herstellung der Schichten für die SEM-EDX Messungen	73

4.5	Präparation der CZTS Dünnschichtsolarzellen	75
4.5.1	<i>Allgemeines</i>	75
4.5.2	<i>Herstellung der Cadmiumsulfid Schicht (CdS)</i>	75
4.5.2.1	CdS aus Cadmiumxanthat.....	75
4.5.2.2	CdS mittels Chemical Bath Deposition.....	75
4.5.3	<i>Herstellung der CZTS Schichten</i>	75
4.5.3.1	Herstellung der CZTS Schichten aus den Xanthaten.....	76
4.5.3.2	Herstellung der CZTS Schichten aus Nanopartikeln.....	78
5	Zusammenfassung und Ausblick.....	79
6	Abkürzungsverzeichnis.....	84
7	Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	87
8	Literatur.....	90

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die Grundprobleme des globalen Energiesystems sind die Endlichkeit von fossilen und nuklearen Energieträgern, die Verteilung von Ressourcenquellen sowie die Emission klimarelevanter Treibhausgase.¹ Langfristig wird der steigende Energiebedarf aufgrund des Bevölkerungswachstums, der Industrialisierung und der Globalisierung nicht mehr durch fossile und nukleare Energieträger abgedeckt werden können. Somit wird es in Zukunft immer wichtiger, Energie aus regenerativen Energiequellen zu gewinnen. Dabei stellt die Sonne als unerschöpfliche und größte Energiequelle eine sehr wichtige Rolle dar.²

In Abbildung 1 ist der Anteil an erneuerbaren Energien des globalen Endenergieverbrauchs dargestellt. Wie man erkennen kann, nehmen diese ca. 16 % am globalen Energieverbrauch ein.³

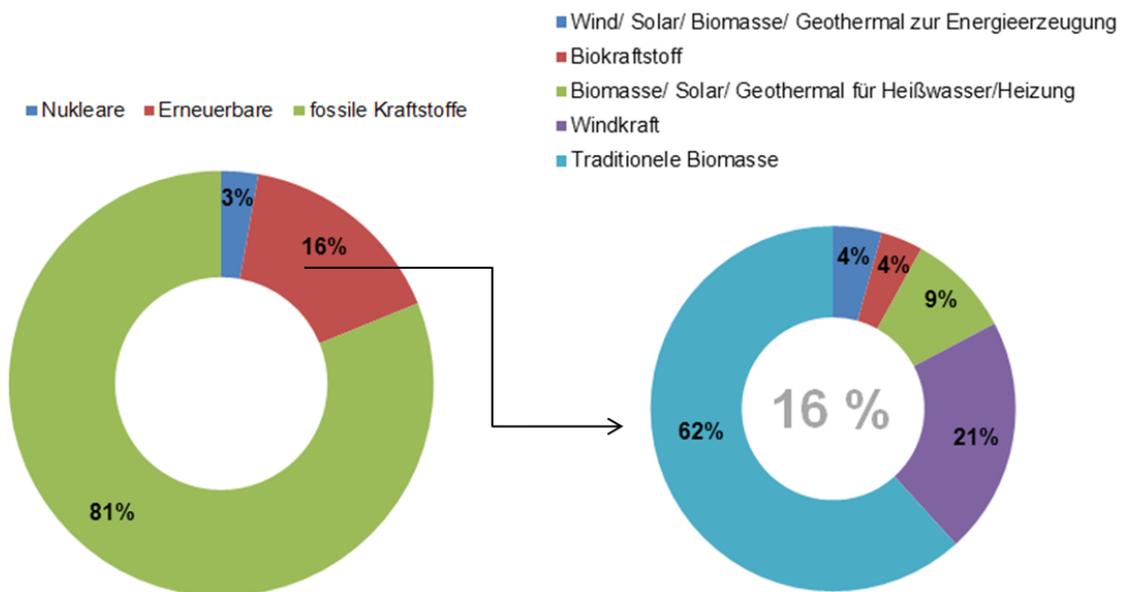


Abbildung 1: Anteil an erneuerbaren Energien vom globalen Endenergieverbrauch 2009 (nach Literatur³)

Photovoltaik zählt zu einer der vielen unterschiedlichen erneuerbaren Energieformen. Mittels Photovoltaik ist es möglich Sonnenenergie direkt in elektrische Energie umzuwandeln.

Der Anteil an Photovoltaikanlagen stieg in den letzten Jahren stark an. Im Jahr 2010 erreichte der betragsmäßige Anteil, welcher mittels Photovoltaik produziert wurde, ca. 40 Gigawatt weltweit.^{3,4} In Abbildung 2 ist die Entwicklung der weltweiten Kapazität an Photovoltaikleistung von 1996-2010 dargestellt.

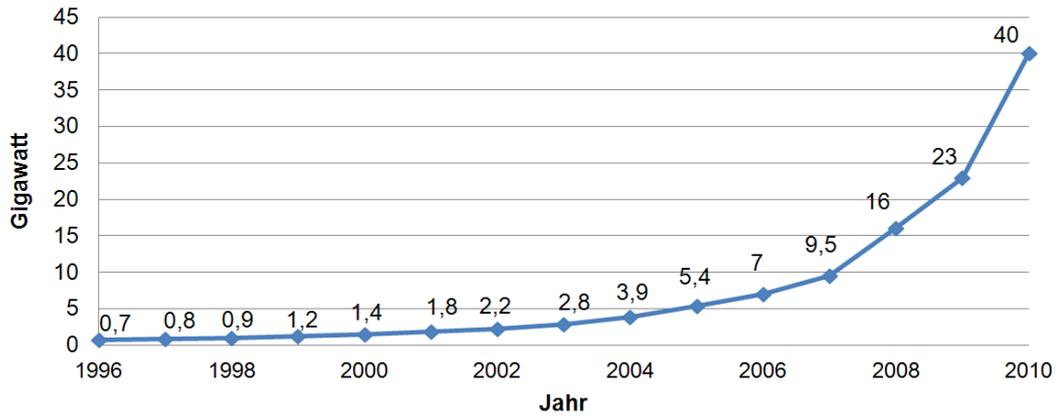


Abbildung 2: Entwicklung der installierten Photovoltaikleistung weltweit (nach Literatur³)

Die EU ist mit 74 %⁴ weltweit führend bei der installierten Photovoltaikleistung gefolgt von Japan, den USA und China^{3,4} (siehe Abbildung 3).

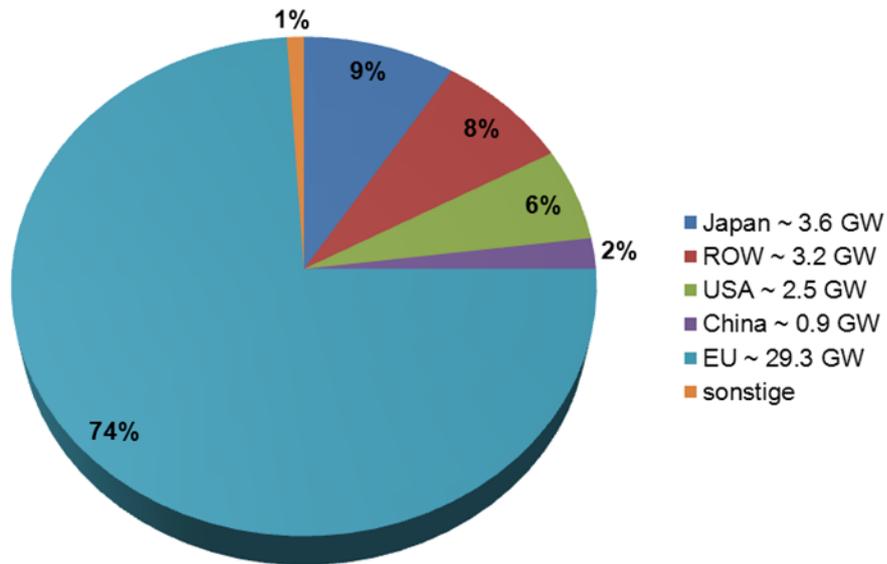


Abbildung 3: Aufteilung der installierten Photovoltaikleistung nach Ländern im Jahr 2010 (nach Literatur⁴)

1.2 Solarzellenmaterialien

Derzeit nehmen am Photovoltaikmarkt (PV-Markt) siliziumbasierende Technologien einen Anteil über 80 % ein.^{4,5} Die Hauptanteile der verwendeten Materialien bzw. Technologien im Jahr 2010 waren mit 48 % polykristalline Siliziumzellen und monokristalline Siliziumzellen (37 %). Zusätzlich stieg in den letzten Jahren der Anteil an Dünnschichtsolarzellen (CdTe, CIS) stark an.⁴

Der Grund für den hohen Anteil an siliziumbasierenden Photovoltaikzellen am PV-Markt ist, dass man Wirkungsgrade von ca. 25 % erreichen kann. Um hohe Effizienzen erreichen zu können, sind perfekte Einkristalle nötig, welche wiederum hohe Herstellungskosten verursachen. Aufgrund des indirekten Bandabstandes und dadurch resultierenden niedrigen Absorptionskoeffizienten von Siliziumsolarzellen, sind hohe Schichtdicken notwendig um genügend Sonnenlicht zu absorbieren. Verglichen dazu, haben Dünnschichtsolarzellen wie beispielsweise CdTe, $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ und $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ einen direkten Bandabstand sowie Absorptionskoeffizienten über 10^4 cm^{-1} im sichtbaren Bereich, wodurch Material eingespart werden kann.⁵

Die höchsten bisher erreichten Wirkungsgrade mit Dünnschichtsolarzellen liegen bei der Verwendung von CIGS (CuInGaSe_2) bei 20.3 % und bei CdTe bei 17.3 %.⁶

Ein Nachteil von CdTe und CuInGaSe_2 ist das begrenzte Vorkommen von Tellur, Gallium und Indium, sowie die Toxizität von Cadmium.^{7,8} $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) hingegen, dessen Elemente (Cu: 50 ppm, Zn: 75 ppm, Sn 2.2 ppm und S: 260 ppm)⁹ reichlich in der Erdkruste vorhanden sind, hat einen direkten Bandabstand von ca. 1.5 eV und einen Absorptionskoeffizienten von $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ im sichtbaren Bereich.^{5,8,10} Somit handelt es sich bei CZTS um eine Verbindung, welche optimale Eigenschaften aufweist, um als Absorberschicht in Solarzellen eingesetzt werden zu können.

1.3 Kupferzinkzinnsulfid (CZTS)

1.3.1 Allgemeines

Die CZTS (Kupferzinkzinnsulfid) Struktur lässt sich aus dem ternären Chalkopyrit (CuFeS_2) ableiten. Bei CZTS ($\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$) handelt es sich um eine quaternäre Verbindung.¹¹ Diese ist ähnlich zu CuInS_2 (I-III-VI_2) aufgebaut. Jedoch sind im Gegensatz zu CuInS_2 die Hälfte der Indiumatome gegen Zink- und Zinnatome ausgetauscht.¹² Je nach Anordnung der Atome wird zwischen Stannit (I42m) und Kesterit (I4) unterschieden.^{11,12,13,14} Bei Stannit und Kesterit handelt es sich um ein tetragonales Kristallsystem. Meist tritt CZTS als Kesterit-Struktur auf, da diese verglichen zu Stannit eine höhere thermodynamische Stabilität aufweist.¹² Chen et al.¹⁵ fanden heraus, dass CZTS auch noch eine weitere Struktur aufweisen kann. Dabei handelt es sich um eine Wurtzit-Konfiguration, welche ein hexagonales Kristallsystem aufweist.^{13,15}

1.3.2 Methoden zur Herstellung von CZTS Schichten

Zur Herstellung von CZTS ist eine Reihe von unterschiedlichen Methoden bekannt. Diese lassen sich in vakuumbasierende Methoden und in nichtvakuumbasierende Methoden einteilen.

Bei den vakuumbasierenden Methoden kann man zwischen „Sputtern“ und Verdampfung zur Herstellung von CZTS Schichten unterscheiden. Die Vorteile von vakuumbasierenden Methoden sind die gute Kontrolle der chemischen Zusammensetzung sowie die gute Reproduzierbarkeit. Die Nachteile sind jedoch der geringe Durchsatz sowie der hohe Energiebedarf. Der große und entscheidende Vorteil von nicht vakuumbasierenden Methoden gegenüber den vakuumbasierenden Methoden ist die Einsparung von Kosten.^{5,12} Nachfolgend sind einige Beispiele von nicht vakuumbasierenden Methoden kurz erläutert.

Sprühpyrolyse:

Bei der Sprühpyrolyse handelt es sich um eine Methode, bei welcher eine Precursorlösung auf ein erhitztes Substrat aufgesprüht wird. Nakayama und Ito stellten im Jahr 1996 als erstes CZTS mittels Sprühpyrolyse unter Umgebungsatmosphäre her.¹⁶

Thermische Umwandlung von Precursorschichten:

Bei dieser Methode wird eine Precursorlösung hergestellt und anschließend auf ein Substrat mittels unterschiedlichen Methoden wie beispielsweise „spin coating“ aufgebracht. Zur Herstellung von CZTS wird die Schicht anschließend meist bei erhöhter Temperatur getempert.¹²

Elektrochemische Abscheidung:

Die elektrochemische Abscheidung zählt zu einer der günstigsten Methoden zur Herstellung von Dünnschichtsolarzellen. Wichtig dabei ist, das korrekte elektrochemische Potential zu finden, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden.¹² Dabei können beispielsweise Schichten aus Kupfer, Zink und Zinn mittels elektrochemischer Abscheidung auf ein Substrat abgeschieden werden und anschließend durch Sintern unter Verwendung einer Schwefelquelle zum CZTS umgesetzt werden.⁵

Herstellung über Nanopartikelinten:

Zur Herstellung von Nanopartikeln sind verschiedene Methoden bekannt. Diese lassen sich grob in drei Kategorien unterteilen: die Dampfkondensation, die Synthese durch chemische Reaktion und das Fräsen aus Festkörperprozessen.¹⁷ Die Herstellung von CZTS Nanopartikeln erfolgt häufig durch chemische Synthese. Hierbei werden die entsprechenden Metallsalze in einem Lösungsmittel gelöst und anschließend werden, durch Zugabe einer Schwefelquelle, die Nanopartikel bei erhöhter Temperatur gebildet. Die CZTS Nanopartikel werden abgetrennt und in einem geeigneten Lösungsmittel wieder gelöst.¹⁸ Anschließend kann die CZTS Schicht mit Hilfe von unterschiedlichen Methoden wie beispielsweise Rakeln, „spin coaten“, Auftropfen, Siebdruck, Tintenstrahldruck, Walzenstreichen, usw. hergestellt werden.¹⁹

1.4 CZTS und CZTSe Nanopartikelsynthesen

Seit einiger Zeit wird intensiv an der Entwicklung von CZTS bzw. CZTSe Nanopartikelsynthesen geforscht, da diese für die lösungsbasierte Herstellung der Aktivschichten von CZTSSe Solarzellen verwendet werden können.

Guo et al.¹⁸ publizierten im Jahre 2009 erstmals die Herstellung von CZTS aus Nanopartikeln. Auch Riha et al.⁸ und Steinhagen et al.²⁰ synthetisierten im Jahre 2009 CZTS Nanopartikel. Alle drei Arbeitsgruppen verwendeten eine kolloidale Syntheseroute, unter Verwendung von Schwefel als Schwefelquelle und Oleylamin als Capper. Es ist auch möglich, CZTS Nanopartikel unter Verwendung von solvothermalen Routen herzustellen. Dazu werden meist Kupfer-, Zink-, und Zinnsalze unter Zusatz einer Schwefelquelle, wie beispielsweise Thioharnstoff oder Schwefel, in einem Autoklaven zu den CZTS Nanopartikeln umgesetzt.^{21,22} Neben der Herstellung von sphärischen Nanopartikeln ist es des Weiteren auch möglich, stäbchenartige CZTS Nanopartikel herzustellen. Singh et al.²³ untersuchten den Einfluss, auf die Geometrie der Nanopartikel, durch Einsatz unterschiedlicher Schwefelquellen. Bei Verwendung von 1-Dodecanthiol (1-DDT) als Schwefelquelle entstanden gleichmäßig geformte, sphärische Nanopartikel. Wenn jedoch eine Mischung aus *tert*-Dodecylmercaptan und 1-DDT verwendet wird, entstehen stäbchenförmige Nanopartikel. Zusätzlich können durch die Verwendung der oben genannten Schwefelquellen CZTS Nanopartikel mit Wurtzitmodifikation hergestellt werden.^{23,24} Kürzlich gelang es Shavel et al.²⁵ erstmals CZTS Nanopartikel, mit einer kontrollierten Zusammensetzung, über einen kontinuierlichen Prozess herzustellen. Dadurch ist es möglich, CZTS Nanopartikel im großen Maßstab zu produzieren.

Auch die Herstellung von CZTSe Nanopartikeln ist in der Literatur bekannt. Die Synthese gleichmäßig geformter CZTSe Nanopartikel, konnte erfolgreich von Rath et al.²⁶ und Shavel et al.²⁷ durchgeführt werden. Beide verwendeten eine kolloidale Route zur Herstellung der Nanopartikel. Als Selenquelle wurde einerseits Oleylamin-Se (Selen in Oleylamin)²⁶ und andererseits TOP-Se (Selen in Trioctylphosphin)²⁷ verwendet. Des Weiteren ist es möglich, gleich wie bei den CZTS Nanopartikeln, CZTSe Nanopartikel unter Verwendung eines solvothermalen Prozesses herzustellen.²⁸

1.5 Core-Shell Nanopartikel

In den letzten Jahren stieg das Interesse an Nanopartikeln durch die Änderung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, verglichen zu Mikropartikeln, stark an. Bei Nanopartikeln kommt es aufgrund ihrer geringen Größe zu einer Erhöhung des Oberflächen-Volumenverhältnisses im Gegensatz zu Mikropartikeln. Dadurch dominieren die Oberflächenatome der Nanopartikel gegenüber den Atomen im Inneren der Partikel. Core-Shell Nanopartikel wurden erstmals in den 90er Jahren hergestellt. Damals entwickelten Forscher erstmals konzentrisch, mehrschichtige Halbleiternanopartikel zur Verbesserung der Eigenschaften.¹⁷

Core-Shell Nanopartikel können aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Materialien bestehen. Dabei werden Nanopartikel, welche einen Kern darstellen, von einer Hülle aus einem anderen Material umgeben. Es sind unterschiedliche Kombinationen wie anorganisch/anorganisch, anorganisch/organisch, organisch/organisch oder organisch/anorganisch möglich.¹⁷

Nanopartikel können viele unterschiedliche Formen aufweisen. Dadurch ist nicht nur die Herstellung kugelförmiger Nanopartikel möglich, sondern auch anderer geometrischer Formen, wie Würfel, Prismen, Stäbchen, usw. können synthetisiert werden. Viele chemische als auch physikalische Eigenschaften sind von Form und Größe der Nanopartikel abhängig.¹⁷

Core-Shell Nanopartikel finden heutzutage in vielen Bereichen Anwendung. Dazu zählen die biomedizinischen Anwendungen, Anwendung in der Solartechnologie, Katalyse, Umweltsanierung, Informationsverarbeitung, Photoelektronik und Thermoelektronik.^{17,29,30,31} Neben den vielen unterschiedlichen Einsatzgebieten aufgrund ihrer Materialeigenschaften, weisen diese Vorteile aus ökonomischer Sicht auf. Mit Core-Shell Materialien ist es z.B. möglich, billige Materialien mit teuren Materialien zu beschichten und dadurch Kosten zu sparen.¹⁷

Aufgrund der geringen Größe (oft nur ~10 nm) von Core-Shell Nanopartikel ist es auch nach heutiger Technologie nicht einfach, diese zu charakterisieren. Dies liegt daran, dass bei Core-Shell Materialien der Kern oft nur von einer sehr dünnen Hülle aus einigen Nanometern Schichtdicke umgeben ist.³¹ Optische Analysenmethoden wie beispielsweise UV-VIS Spektroskopie können – aufgrund der starken Änderung der optischen Eigenschaften durch Oberflächenmodifikation – nur indirekte Informationen zu Core-Shell Materialien liefern. Deshalb ist es nötig, zusätzlich strukturelle Analysen wie beispielsweise Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) durchzuführen. Mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) gekoppelt mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) oder mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) ist es möglich Strukturaufklärung der Core-Shell Nanopartikel zu betreiben. Auch die Durchführung von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) trägt zur Strukturaufklärung bei.^{17,32}

1.6 CZTS bzw. CZTSSe Solarzellen – Stand der Technik

Ito et al.³³ publizierten 1988 erstmals die optischen und elektrischen Eigenschaften von CZTS und stellten auch Solarzellen her. Sie erreichten unter Verwendung von CZTS und Cadmiumzinnoxid eine Leerlaufspannung von 165 mV. Im Jahre 1996 stellten Katagiri et al.^{9,34} eine CZTS Solarzelle mit einer Leerlaufspannung von 400 mV und einer Effizienz von 0.66 % her. Die CZTS Schicht wurde durch abwechselndes Verdampfen von Kupfer-, Zinn- und Zinkprecursoren und anschließender Behandlung der Schichten mit einer Schwefelquelle bei 500 °C hergestellt. Im Jahr 2008 konnte von Katagiri et al.⁹ mittels RF-Sputtern und anschließendem Tempern, unter Schwefelatmosphäre, ein Wirkungsgrad von 6.7 % erreicht werden. Das Cu/(Zn+Sn) Verhältnis betrug 0.85 und das Zn/Sn Verhältnis 1.25. Ilari et al.³⁵ erreichten mit der Herstellung von CZTSe Solarzellen einen Wirkungsgrad von 2.8 %. Dazu wurde eine Lösung der entsprechenden Kupfer-, Zink-, und Zinnsalze in Methoxyethanol hergestellt und diese mittels „spin coating“ auf ein Substrat aufgebracht. Danach wurde diese Schicht durch Selenisierung zu CZTSe umgewandelt. Des Weiteren stellten Ennaoui et al.³⁶ eine CZTS Solarzelle – durch elektrochemische Abscheidung der Kupfer-, Zink-, und Zinnsalze und anschließender Behandlung der Schicht mit H₂S – mit einem Wirkungsgrad von 3.4 %, her.

Um den Wirkungsgrad weiter zu erhöhen, wurde in den letzten Jahren vermehrt CZTSSe als Absorberschicht in Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt. Gemischte Sulfid- und Selenidverbindungen besitzen viele Vorteile gegenüber reinen Sulfidschichten. Einerseits verfügen Selenide verglichen zu den Sulfiden über ein besseres Kristallwachstum und andererseits weisen sie eine höhere Leitfähigkeit auf.³⁷ Weitere Gründe warum mit CZTSSe bessere Wirkungsgrade erreicht werden können, sind im Kapitel 3.1.1 angeführt. Von einer Arbeitsgruppe an der TU Tallin wurde eine Methode entwickelt, bei der µm große CZTSSe Monokörner, die aus CuSe(S), ZnSe(S) und SnSe(S) bei hohen Temperaturen hergestellt werden, für die Herstellung der Aktivschicht der Solarzellen verwendet werden.³⁸ Der höchste publizierte Wirkungsgrad von Solarzellen, welcher mit dieser Methode hergestellt wurde, beträgt 5.9 %.³⁹ Guo et al.⁴⁰ konnten CZTSSe Solarzellen mit Effizienzen von 7.2 %, mittels Herstellung von CZTS Nanopartikeln und folgender Selenisierung, entwickeln. Das Cu/(Zn+Sn) Verhältnis betrug 0.79 und das Zn/Sn Verhältnis 1.11. Im Jahr 2010 stellten Todorov et al.⁷ eine CZTSSe Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 9.7 %, durch Verwendung einer Metallchalkogenid-Hydrazin-Lösung, her. Auch hier wurde ein Cu/(Zn+Sn) von 0.8 und ein Zn/Sn Verhältnis von 1.2 verwendet. Kürzlich konnte durch Optimierung dieses Prozesses, eine CZTSSe Solarzelle mit einem Bandabstand von 1.13 eV und einem Wirkungsgrad von 11.1 % hergestellt werden.⁴¹

Das richtige Cu:Zn:Sn Verhältnis ist entscheidend für die Effizienz der Solarzellen. Die besten Ergebnisse werden derzeit mit Solarzellen mit einem Cu/(Zn+Sn) Verhältnis von 0.8 und einem Zn/Sn Verhältnis von 1.2 erreicht.^{7,37} Platzer-Björkman et al.⁴² untersuchten systematisch den Einfluss unterschiedlicher Cu:Zn:Sn-Verhältnisse. Sie stellten ebenfalls fest, dass die besten Ergebnisse mit kupferarmen und zinkreichen Schichten erreicht werden. Solarzellen aus zinkarmen Schichten zeigten keine und stöchiometrische Schichten nur eine geringe Effizienz.

2 Motivation und Aufgabenstellung

Durch die für photovoltaische Anwendungen hervorragenden chemischen, physikalischen und optischen Eigenschaften von CZTS und CZTSSe stieg in den letzten Jahren das Interesse, diese Materialien für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen einzusetzen. Aufgrund des direkten Bandabstandes und des hohen Absorptionskoeffizienten von CZTS bzw. CZTSSe, eignen sie sich optimal, um als Absorberschicht in Solarzellen eingesetzt werden zu können. Des Weiteren weist CZTS gegenüber CdTe und CuInGaSe₂, die Vorteile auf, dass keine seltenen und giftigen Elemente in der Verbindung vorhanden sind.

Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung von CZTS und CZTSSe Schichten um diese anschließend in Solarzellen einzusetzen. Dies soll einerseits über Nanopartikel, hergestellt über kolloidale Synthese, und andererseits durch die Zersetzung von Metalldithiocarbonaten (Metallxanthaten) erfolgen.

Ein zurzeit gängiger lösungsbasierter Prozess zur Herstellung von CZTSSe Schichten führt über die Synthese von CZTS Nanopartikeln, welche danach zu Nanopartikelintinten weiter verarbeitet werden. Mit diesen Tinten werden anschließend CZTS Schichten aufgebracht, welche dann bei hohen Temperaturen unter Selendampf getempert werden. Um die Behandlung mittels Selendampf zu umgehen, wird versucht, Core-Shell Nanopartikel mit CZTS als Kern und CZTSe als Hülle herzustellen. Die hergestellten Nanopartikel sollen anschließend mit Analysemethoden wie beispielsweise Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie untersucht werden.

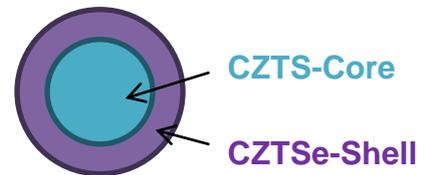
Im zweiten Teil dieser Arbeit, sollen Metalldithiocarbonate zur Herstellung von CZTS Schichten verwendet werden. Metalldithiocarbonate eignen sich aufgrund ihrer guten Löslichkeit, der hohen Luft- und Feuchtigkeitsstabilität und ihren niedrigen Umwandlungstemperaturen, als Precursormaterialien zur Herstellung von CZTS Schichten. Die hergestellten CZTS Schichten sollen anschließend auf ihre optischen Eigenschaften sowie auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht werden. Des Weiteren sollen die hergestellten CZTS Schichten für die Präparation von Solarzellen verwendet werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese von CZTS Nanopartikeln bzw. CZTS/Se Core-Shell Nanopartikeln

3.1.1 Allgemeines

Ziel dieses Teils der Arbeit war die Synthese von CZTS/Se Core-Shell Nanopartikeln mit CZTS als Kern und CZTSe als Hülle. In den letzten Jahren wurde eine einfache Methode entwickelt, um CZTS Solarzellen über CZTS Nanopartikel herzustellen. Dabei werden im ersten Schritt CZTS



Nanopartikel, stabilisiert mit langkettigen Aminen, in kolloidalen Synthesen präpariert. Danach werden die Nanopartikel gefällt, um überschüssigen Cupper zu entfernen und in einem Lösungsmittel wie z.B. in Hexanthiol aufgenommen. Diese Lösung bzw. Suspension wird auf geeignete Substrate mittels Rakeln aufgebracht. Durch mehrmaliges Wiederholen dieses Coatingprozesses können μm dicke Schichten, wie sie für CZTS Dünnschichtsolarzellen notwendig sind, erhalten werden. Um aus den Nanopartikeln größere Kristalle zu formen wird diese Nanopartikelschicht bei Temperaturen von ca. 500-560 °C getempert.⁴⁰ Durch Zugabe von Selendampf beim Temperprozess kann einerseits das Kristallwachstum gefördert werden und andererseits der Bandabstand des Materials, durch die Einstellung eines definierten Schwefel-Selen-Verhältnisses in der Verbindung, beeinflusst werden.^{37,40} Die besten Wirkungsgrade die mit dieser Methode erzielt wurden, lagen bei 7.2 % und wurden von Guo et al.⁴⁰ publiziert.

Riha et al.³⁷ diskutierten bereits die Möglichkeit das Tempern unter giftigem Selendampf zu umgehen, indem CZTSSe Nanopartikel mit definiertem Schwefel-Selen-Verhältnis hergestellt werden. Chen et al.⁴³ stellten fest, dass der Bandabstand linear mit Erhöhung der Selenkonzentration sinkt. Dadurch kann ein Bandabstand zwischen den Werten von CZTSe (ca. 1.0 eV)⁴⁴ und CZTS (ca. 1.5 eV)⁴⁴ eingestellt werden.⁴³ Des Weiteren besitzen Selenide eine bessere elektrische Leitfähigkeit als Sulfide und zusätzlich ein besseres Kristallwachstum gegenüber Sulfiden.³⁷ Riha et al.³⁷ zeigten, dass die Leitfähigkeit einer nicht getemperten Probe bei Erhöhung der Selenkonzentration um drei Größeneinheiten ansteigt.

Eine weitere Methode bei der es möglich ist ein definiertes Schwefel-Selen-Verhältnis in den Nanopartikeln einzustellen, wäre, CZTS/Se Core-Shell Nanopartikel herzustellen. Dadurch wäre die Selenkonzentration an den Korngrenzen höher, was ein noch effektiveres Zusammensintern ermöglichen sollte, und dadurch auch niedrigere Tempertemperaturen mit sich bringt.³⁷ Um diese Möglichkeit zu verifizieren wurde der erste Fokus dieser Arbeit auf die Herstellung solcher Core-Shell Nanopartikel gelegt.

Zur Herstellung von CZTS Partikeln wird in der Literatur sehr häufig die „Hot Injektion Methode“ angewendet. Dazu wird meist elementarer Schwefel gelöst in Oleylamin (S-OLA) als Schwefelquelle eingesetzt und bei erhöhter Temperatur > 200 °C injiziert.¹⁸ Dadurch können definierte Nanopartikel mit sehr schmalen Partikelgrößenverteilungen hergestellt werden.⁴⁵ Des Weiteren ist es möglich, die S-OLA Lösung schon zu Beginn anzugeben und anschließend zu erhitzen.^{20,26} Kameyama et al.⁴⁶ stellten jedoch fest, dass die Injektionstemperatur eine sehr wichtige Rolle spielt. Bei Temperaturen > 240 °C entsteht eine reine CZTS Kristallphase, wobei bei Temperaturen < 180 °C eine zweite Phase aus CuS entsteht. Durch diese Methoden werden Nanopartikel mit einer tetragonalen Kristallstruktur hergestellt.

Lu et al.²⁴ zeigten, dass durch die Verwendung von 1-Dodecanthiol (1-DDT) als Schwefelquelle Nanopartikel mit der Modifikation Wurtzit hergestellt werden können, wobei es sich – wie zuvor beschrieben – um eine hexagonale Kristallstruktur handelt. Singh et al.²³ verwendeten 1-Octadecen (ODE) als Lösungsmittel und 1-DDT bzw. *tert*-Dodecylmercaptan (t-DDT) als Schwefelquelle. 1-DDT wurde bei einer Temperatur von 150 °C hinzugegeben, da festgestellt wurde, dass die Injektionstemperatur unter 200 °C liegen muss, um die Bildung von Cu₂S zu vermeiden.

Die Herstellung der Nanopartikel erfolgte stets unter Stickstoffatmosphäre. Als Vorlage für die Synthese diente die Literaturvorschrift von Singh et al.,²³ jedoch wurden einige Abwandlungen dazu vorgenommen (siehe Kapitel 4.3). Durch die Zugabe von 1-DDT kommt es zu einer Farbänderung von dunkelgrün zu gelb (150 °C). Durch weiteres Erhitzen ändert sich die Farbe von gelb über rot zu braun.²³

Zu Beginn wurde für die Synthesen ODE als Lösungsmittel eingesetzt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Partikel nach der Synthese, wurde Oleylamin (OLA) als Lösungsmittel verwendet, da die Partikel darin eine bessere Löslichkeit aufwiesen. Bei Octadecen handelt es sich um ein nichtkoordinierendes Lösungsmittel, Oleylamin hingegen ist ein koordinierendes Lösungsmittel.⁴⁷ Oleylamin sowie Trioctylphosphin (TOP) und Trioctylphosphinoxid (TOPO) fungieren als Capper (Strukturen siehe Abbildung 4). Bei Cappern handelt es sich um Substanzen die eine Stabilisation der Nanopartikel bewirken und dadurch eine Agglomeration verhindern.⁴⁸ Somit ist bei der Verwendung von OLA anstatt von ODE eine bessere Stabilisation der Nanopartikel gegeben, was auch zu einer besseren Löslichkeit der Partikel führt. Singh et al.²³ verwenden zwar TOPO als Capper, jedoch war die alleinige Verwendung von TOPO als Capper bei den in dieser Arbeit durchgeführten Synthesen nicht ausreichend um eine gute Löslichkeit der Partikel zu erzielen.

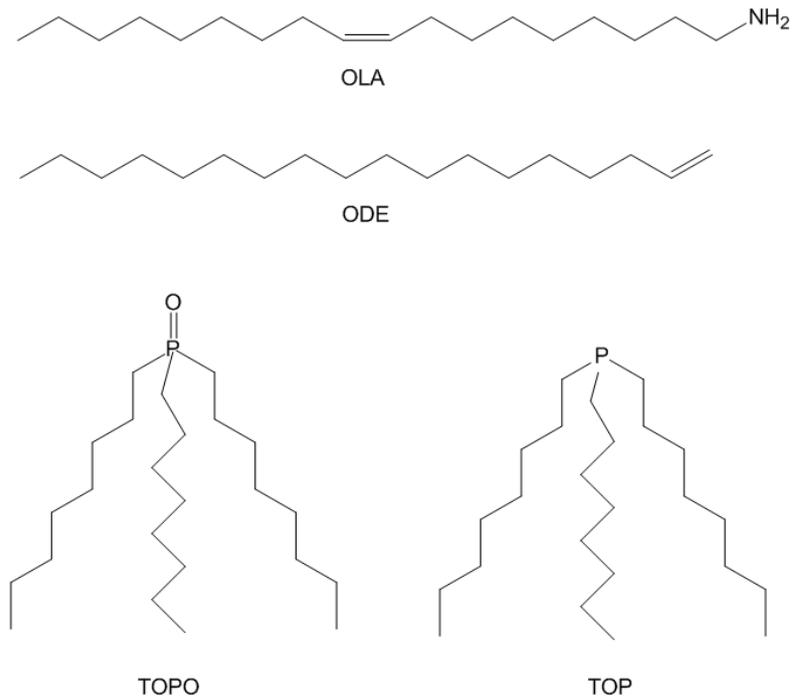


Abbildung 4: Strukturen von OLA, ODE, TOPO und TOP

Für die Synthese der CZTS Nanopartikel wurden einerseits Schwefel gelöst in Oleylamin (OLA-S) als Schwefelquelle untersucht und andererseits 1-Dodecanthiol. Bei der Verwendung von OLA-S konnten keine gleichmäßig geformten Partikel hergestellt werden (siehe Abbildung 5, A). Wird die Synthese mit 1-Dodecanthiol durchgeführt, haben die hergestellten kugelförmigen Partikel eine enge Größenverteilung (siehe Abbildung 5, B), weshalb die weiteren Synthesen mit 1-Dodecanthiol durchgeführt wurden.

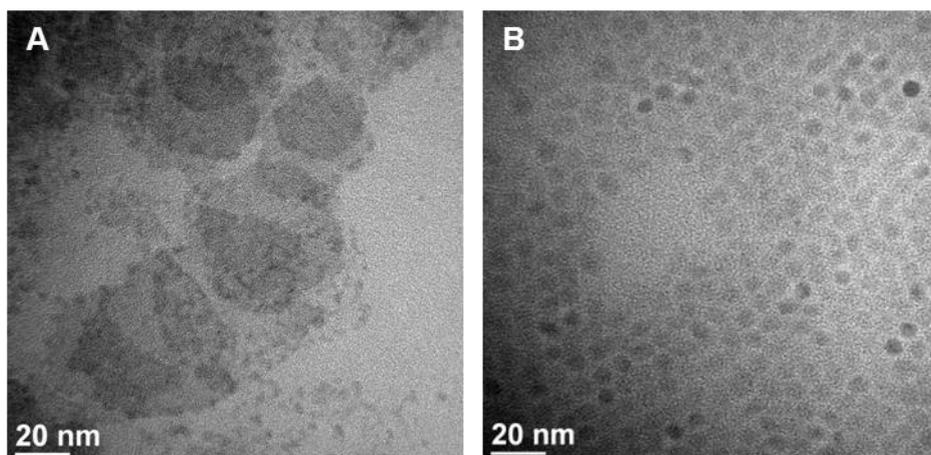


Abbildung 5: BF-TEM Aufnahmen von Nanopartikeln unter Verwendung von unterschiedlichen Schwefelquellen A: Schwefel, B: 1-Dodecanthiol

Als Selenquelle wurde Selen in Oleylamin (OLA-Se) und Selen in Trioctylphosphin (TOP-Se) untersucht. Da auch mit (OLA-Se) keine zufriedenstellenden Ergebnisse, aufgrund der schlechten Löslichkeit von Se in Oleylamin, erzielt wurden, wurde für die Synthesen TOP-Se verwendet. Zur Herstellung von selenhaltigen Nanopartikeln wird häufig TOP-Se als Selenquelle eingesetzt.^{27,49,50} Bei einigen Synthesen wurde zusätzlich Trioctylphosphinoxid (TOPO) verwendet.

Anmerkung: Es wurden bei allen Synthesen wenn nicht anders angegeben 8.4 mmol (4.2 äq) 1-DDT eingesetzt.

3.1.2 Probenvorbereitung für die TEM-Analyse

Die richtige Probenvorbereitung ist ein sehr wichtiger Punkt für die anschließende TEM-Analyse. Zu Beginn muss ein Lösungsmittel gefunden werden, in dem sich einerseits die Nanopartikel lösen und welches andererseits nicht den Kohlenstofffilm des TEM-Netzes angreift. Des Weiteren kann es durch Verwendung der falschen Probenvorbereitung zur Kontamination kommen, welche die Analysen beeinflusst. Zusätzlich ist die Anordnung der Partikel am Probennetz von der Probenvorbereitung abhängig.

Die Nanopartikel wurden in Toluol gelöst und anschließend auf das TEM-Netz über drei unterschiedliche Methoden aufgebracht.

- Methode 1: Das TEM-Netz wurde auf Filterpapier gelegt und die Nanopartikellösung im Trockenschrank bei 85 °C aufgetropft. Durch zu schnelles Verdampfen des Lösungsmittels kam es zur Agglomeration der Partikel.

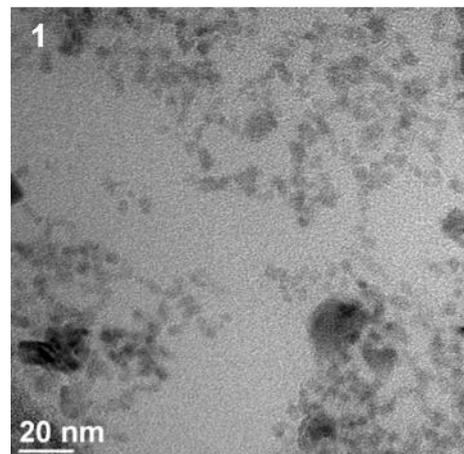


Abbildung 6: BF-TEM Aufnahme Probenvorbereitung Methode 1

- Methode 2: Das TEM-Netz wurde auf ein Glasplättchen gelegt und die Probelösung aufgetropft. Als das Lösungsmittel verdampft war, wurde die Probe im Trockenschrank bei 85 °C für ca. 1 min getrocknet. Mit dieser Methode konnte eine gleichmäßige Anordnung der Partikel erzielt werden.

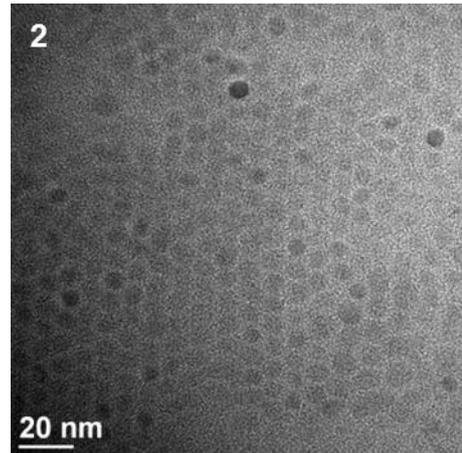


Abbildung 7: BF-TEM Aufnahme
Probenvorbereitung Methode 2

Jedoch kam es dabei durch die hohen Mengen an organischen Anteilen (Copper) auf der Probe oft zur Kontamination (C) bei der TEM-EDX Messung, was die EDX-Messung beeinflusste.

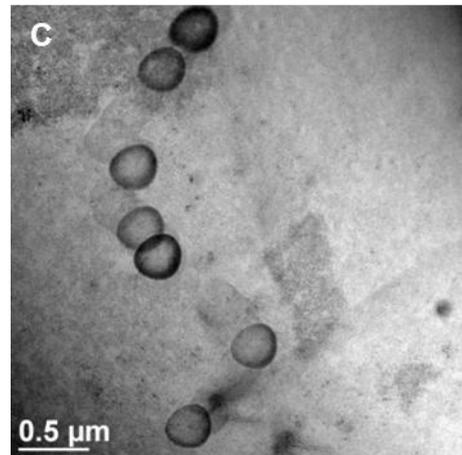


Abbildung 8: BF-TEM Aufnahme
Probenvorbereitung Kontamination (C)

- Methode 3: Hier wurde das TEM-Netz auf Filterpapier gelegt, die Probelösung bei Umgebungstemperatur aufgetropft und anschließend wurde die Probe für 1 min im Trockenschrank bei 85 °C getrocknet (alle weiteren TEM-Bilder). Damit konnten sowohl zufriedenstellende Ergebnisse hinsichtlich der TEM-EDX Messungen als auch bei der Aufnahme von TEM-BF Bildern erzielt werden.

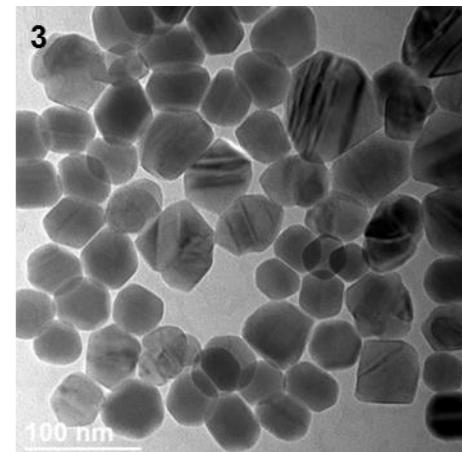
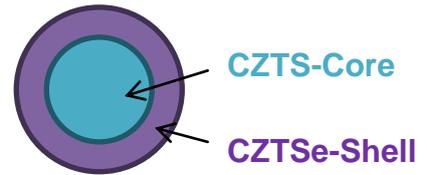


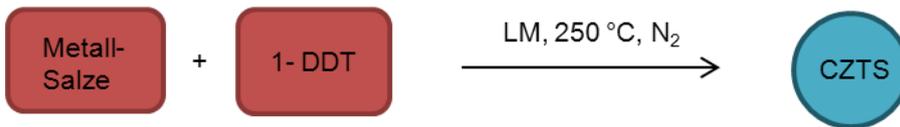
Abbildung 9: BF-TEM Aufnahme
Probenvorbereitung Methode 3

3.1.3 Synthesen und Syntheschema

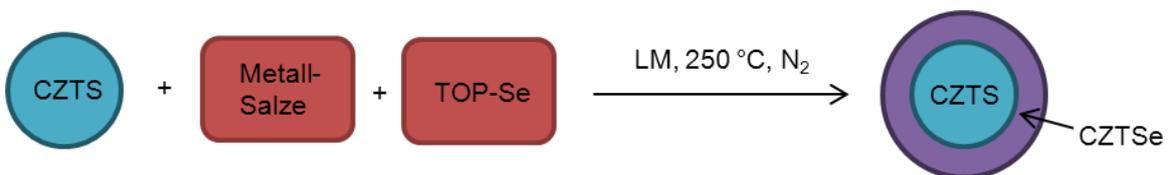
Die verschiedenen durchgeführten CZTS und CZTS/Se Core-Shell (CS) Synthesen sind in Abbildung 10 schematisch dargestellt.



CZTS Synthese:



2-stufige CZTS/Se CS Synthese:



1-stufige CZTS/Se CS Synthese:

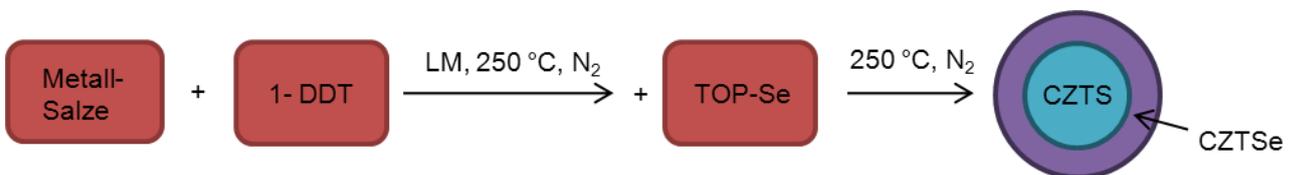


Abbildung 10: Syntheschemen für Nanopartikelsynthesen

3.1.3.1 2-stufige CZTS/Se Core-Shell Nanopartikelsynthese - Variation der Metallsalzäquivalente

Es wurden vier Synthesen mit unterschiedlichen Cu:Zn:Sn Verhältnissen durchgeführt.

Als Metallsalze wurden Kupfer(II)acetylacetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$), Zink(II)acetat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) und Zinn(IV)acetat ($\text{Sn}(\text{OAc})_4$) eingesetzt. Bei 150 °C wurde das 1-Dodecanthiol (1-DDT) zugegeben, wobei ein Farbumschlag von dunkelgrün zu eidottergelb stattfand. Bei 230 °C kam es zur Bildung der Nanopartikel, welches durch einen Farbumschlag von gelb auf dunkelbraun erkennbar war.

Für die CZTS/Se Synthese wurden die gefällten Nanopartikel in Oleylamin aufgenommen, erhitzt und bei 250 °C wurde TOP-Se injiziert.

Die eingesetzten Verhältnisse der unterschiedlichen Proben sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Metallsalzverhältnisse für die Proben NP_01-NP_04

Probe	Cu	Zn	Sn
NP_01	1	0.7	0.6
NP_02	1	1.2	1
NP_03	1	1	1.2
NP_04	1	0.9	1

Die Charakterisierung der Nanopartikel erfolgte mittels TEM Analyse. In Abbildung 12 - Abbildung 14 sind die STEM-HAADF (scanning transmission electron microscopy with high-angle annular dark field detector) Aufnahmen und auch die TEM-EDX Spektren der Proben NP_01-NP_04 dargestellt. Die Positionen der in den Spektren nicht enthaltenen Peaks, welche aber bei CZTS vorhanden sind, sind in roter Schrift gekennzeichnet.

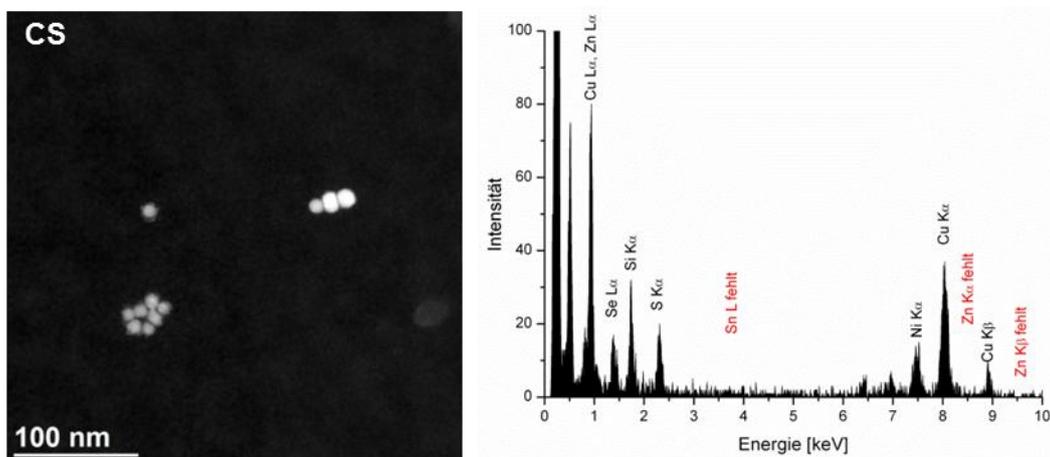


Abbildung 11: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_01

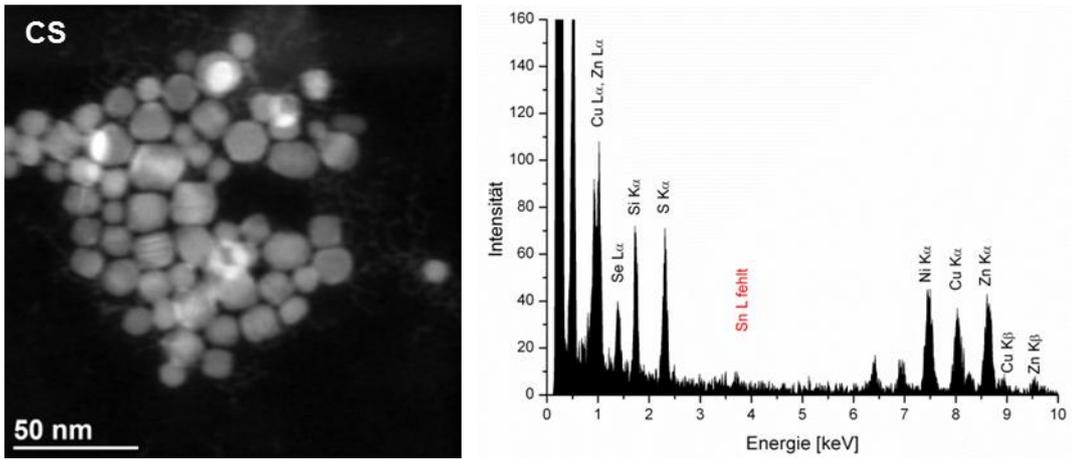


Abbildung 12: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_02

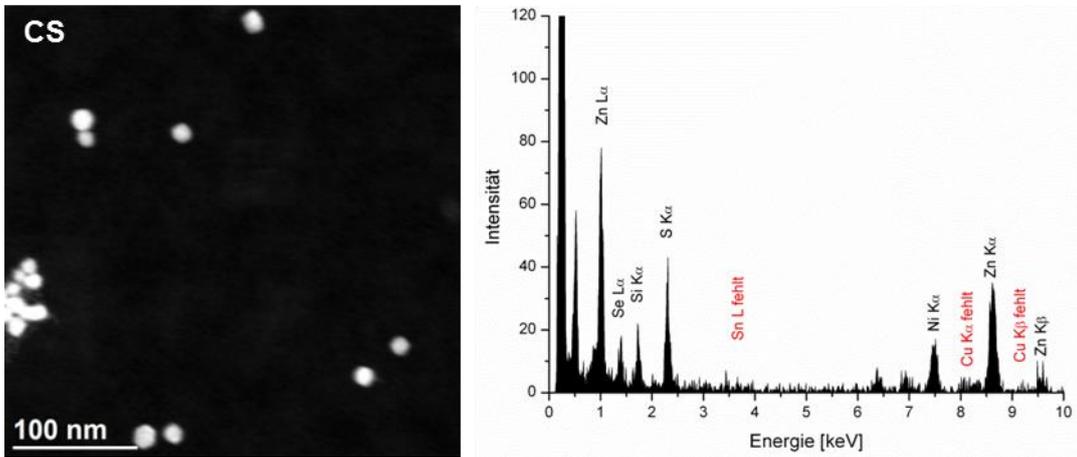


Abbildung 13: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_03

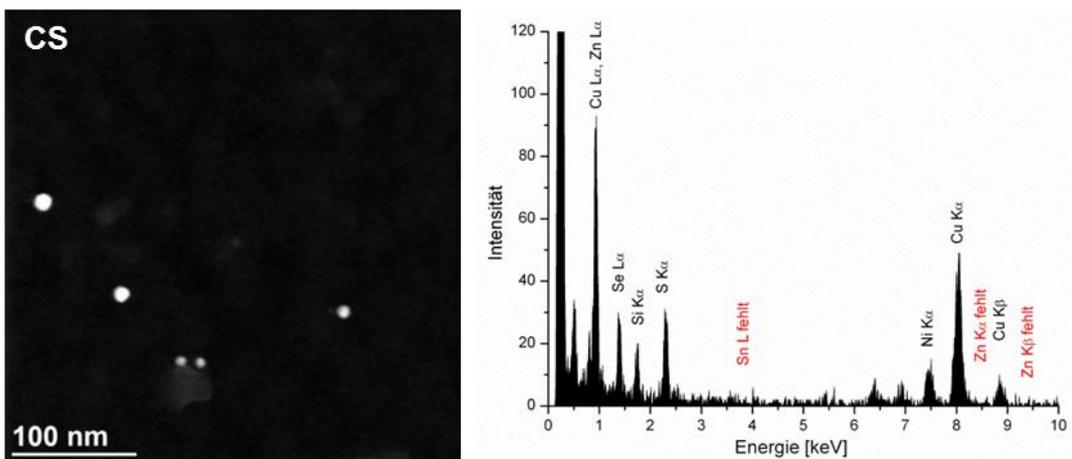


Abbildung 14: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_04

Wie in den TEM-EDX Spektren ersichtlich ist, entstanden entweder Kupferzinksulfidselenid-Partikel (NP_02), reine Kupfersulfidselenid-Partikel (NP_01, NP_04) oder Zinksulfidselenid-Partikel (NP_03). Bei keiner Synthese wurde Zinn in die Partikel eingebaut. Es konnte aber festgestellt werden, dass Schwefel als auch Selen in einem Einzelpartikel vorhanden sind. Ein Grund warum in keiner Probe Zinn vorhanden war, könnte sein, dass es zu einem Liganden- bzw. Anionenaustausch der einzelnen Metallsalze kommt und dadurch die Reaktivität eingeschränkt wird. Vermutlich bindet der Acetylacetonatligand des Kupfersalzes, an das Zinn, welches dadurch – aufgrund des Chelateffektes – zu unreaktiv ist, um eine Reaktion einzugehen.

Der Einfluss der Reaktivität der unterschiedlichen Salze auf die Herstellung von CZTS und CZTSe wurde von Rath. et. al.²⁶ untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei der CZTSe Synthese, durch Variation der Metallsalziganden, Partikel mit unterschiedlicher Stöchiometrie hergestellt werden können. Iodid-Anionen weisen verglichen zu Chlorid-Anionen eine höhere Reaktivität aufgrund des HSAB-Prinzips auf. Des Weiteren ist Acetat aufgrund des Chelateffektes, weniger reaktiv als Iodid oder Chlorid. Beim Acetat-Ion können beide Sauerstoffatome an das Metallzentrum koordinieren und somit stabilisiert werden. Dasselbe trifft für Acetylacetonatliganden zu.

Mit der oben beschriebenen Synthesemethode konnten keine stöchiometrischen CZTS bzw. CZTS/Se Core-Shell Nanopartikel erhalten werden. Der Grund dafür könnte sein, dass der Acetylacetonatligand die Reaktivität des Zinnsalzes beeinflusst und herabsetzt, weshalb im nächsten Schritt Kupferacetat anstatt von Kupferactylacetonat als Kupferquelle für die CZTS Synthese verwendet wurde.

3.1.3.2 CZTS Nanopartikelsynthese mit unterschiedlichen Metallsalzen als Ausgangsverbindungen

Es wurde versucht, einerseits CZTS Partikel aus Kupfer(I)acetat, Zink(II)acetat und Zinn(IV)acetat, sowie andererseits aus Kupfer(I)acetat, Zink(II)acetat und Zinn(IV)iodid herzustellen (siehe Tabelle 2). Die TEM-Bilder sowie die TEM-EDX Ergebnisse sind in Abbildung 15 und Abbildung 16 dargestellt.

Tabelle 2: Verwendete Metallsalze für Probe NP_05 und NP_06

Probe	Cu : Zn : Sn	Cu-Salz	Zn-Salz	Sn-Salz
NP_05	1 : 1.2 : 1	Cu(OAc)	Zn(OAc) ₂	Sn(OAc) ₄
NP_06		Cu(OAc)	Zn(OAc) ₂	SnI ₄

Bei beiden Synthesen, konnte CZTS hergestellt werden, jedoch entstanden bei Probe NP_05 stäbchenartige als auch sphärische Partikel, bei Probe NP_06 nur sphärische Partikel. Die Partikelgröße der Probe NP_06 variiert sehr stark. Die kleinen Partikel weisen einen Durchmesser von ca. 15 nm auf und die Größeren einen Durchmesser von bis zu 60 nm. Da sphärische Core-

Shell Partikel hergestellt werden sollten, wurde die zweite Synthese für die Herstellung des CZTS Kerns herangezogen.

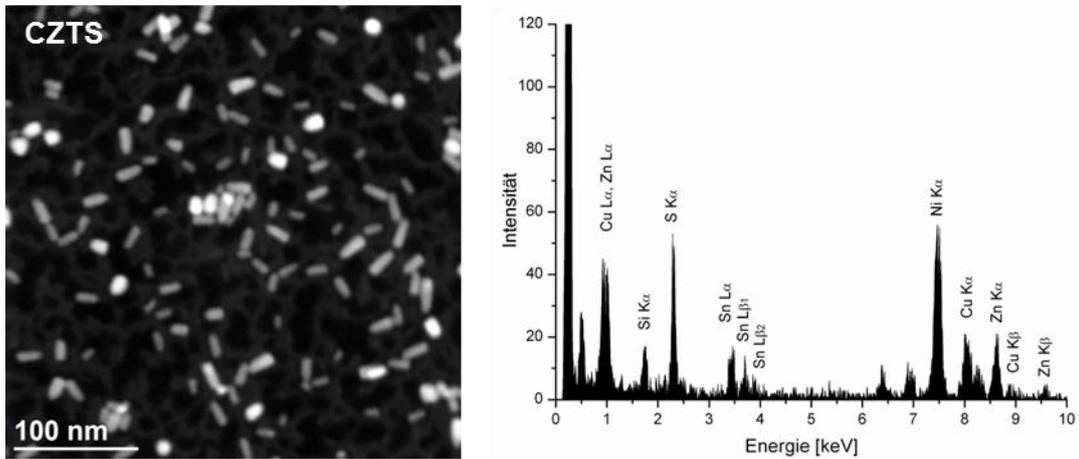


Abbildung 15: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_05

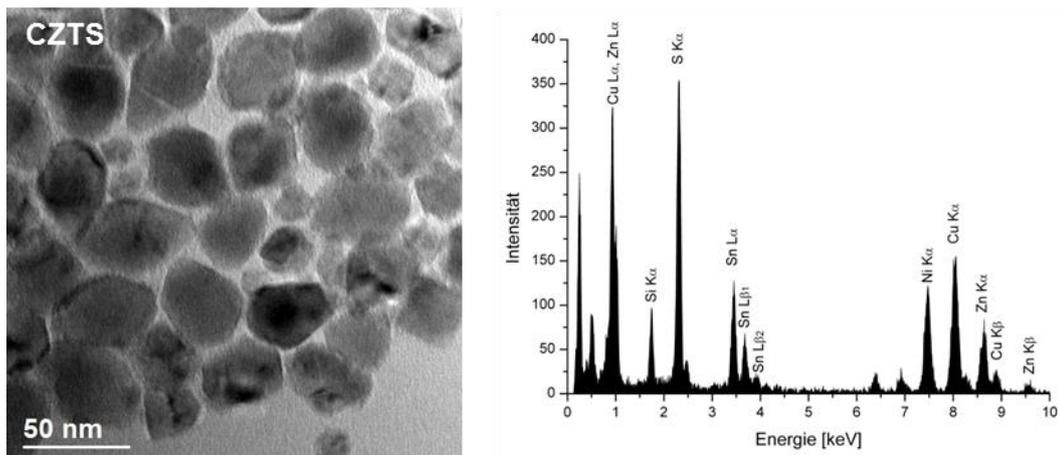


Abbildung 16: BF-TEM Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_06

3.1.3.3 2-stufige CZTS/Se Core-Shell Nanopartikelsynthese mit Kupfer- und Zinkacetat bzw. Zinniodid als Ausgangsverbindungen

Für die Herstellung der Core-Shell Partikel (Probe NP_07) wurde die CZTS Synthese analog zu Probe NP_06 durchgeführt. Anschließend wurden die gefällten Nanopartikel wieder in Oleylamin aufgenommen, unter Stickstoff erhitzt und bei 250 °C wurde TOP-Se als Selenquelle hinzugegeben. Nach 30 min wurde abgekühlt und die erhaltenen Nanopartikel abzentrifugiert. Die Core-Shell Partikel wiesen eine schlechte Löslichkeit in Toluol auf.

In Abbildung 17 sind die STEM-HAADF Bilder und die TEM-EDX Spektren der CZTS bzw. CZTS/Se Probe dargestellt.

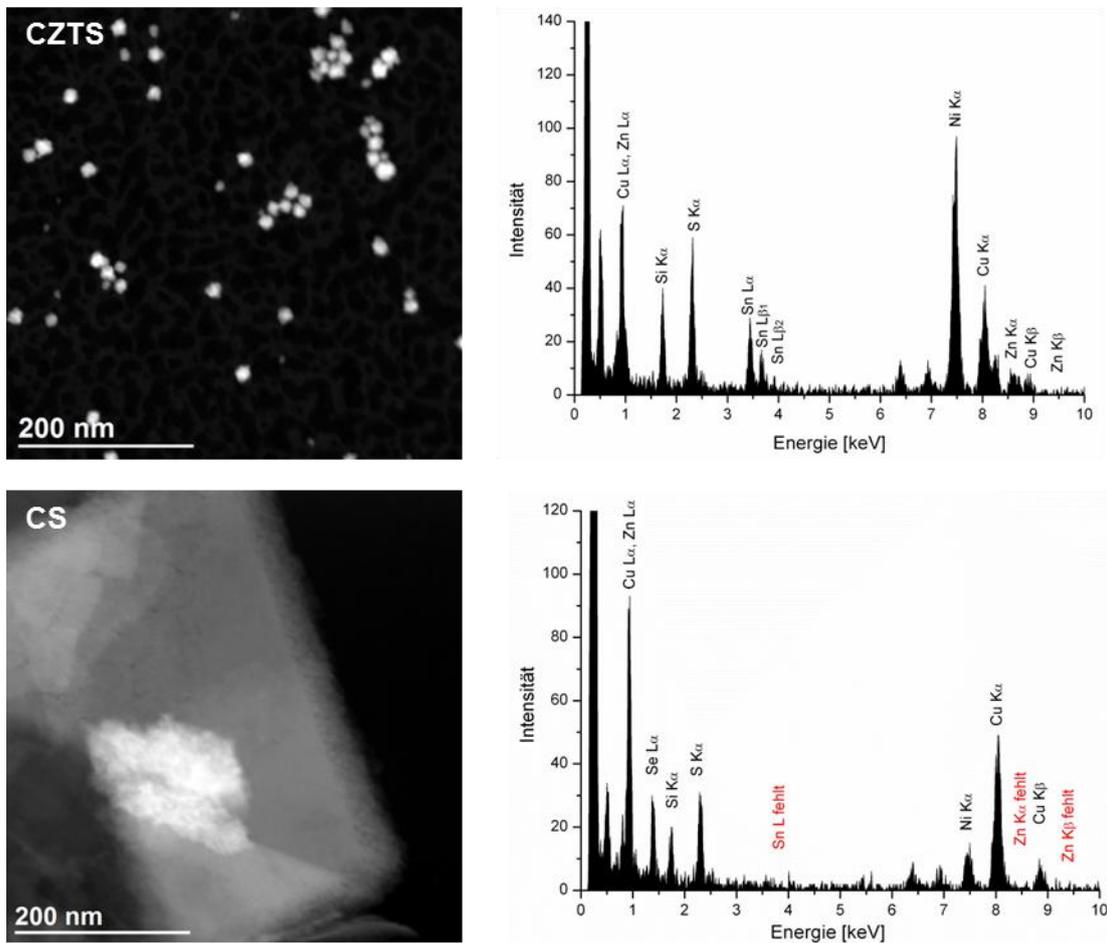


Abbildung 17: STEM-HAADF Aufnahmen (links), TEM-EDX Analysen (rechts) der Probe NP_07: CZTS und CS

Wie in Abbildung 17 ersichtlich ist, sind die hergestellten Nanopartikel nach dem zweiten Syntheseschritt sehr groß (über 500 nm) und dadurch kaum löslich. Somit kam es zu Problemen beim Auftropfen der Partikel auf das TEM-Netz wodurch keine aussagekräftigen TEM-Bilder der Core-Shell Partikel aufgenommen werden konnten. Im EDX-Spektrum des Partikels nach dem zweiten Syntheseschritt ist zu erkennen, dass kein Zink und Zinn im Partikel vorhanden ist. Deshalb wurde, wie im nächsten Kapitel diskutiert, versucht, durch Herabsetzung der Reaktionszeit, kleinere CZTS Partikel, zu erhalten. Dadurch könnte die Gesamtgröße der Core-Shell Nanopartikel gesenkt, und damit die Löslichkeit dieser, erhöht werden.

3.1.3.4 Untersuchung der CZTS Nanopartikelsynthese bei unterschiedlichen Reaktionszeiten

Um die Partikelgröße zu verringern und dadurch die Löslichkeit zu erhöhen, wurde versucht, (i) die Reaktionszeit zu minimieren sowie (ii) die 1-Dodecanthiol-Konzentration auf die Hälfte zu senken (Probe NP_08).

Es wurden nur 4.2 mmol 1-Dodecanthiol (2.1 äq bezogen auf die Metallsalzkonzentration) eingesetzt und es wurden Proben nach 3 min und 30 min Reaktionszeit gezogen. Die BF-TEM Bilder bzw. TEM-EDX Analysen der chemischen Zusammensetzung der Nanopartikel sind in Abbildung 18 dargestellt.

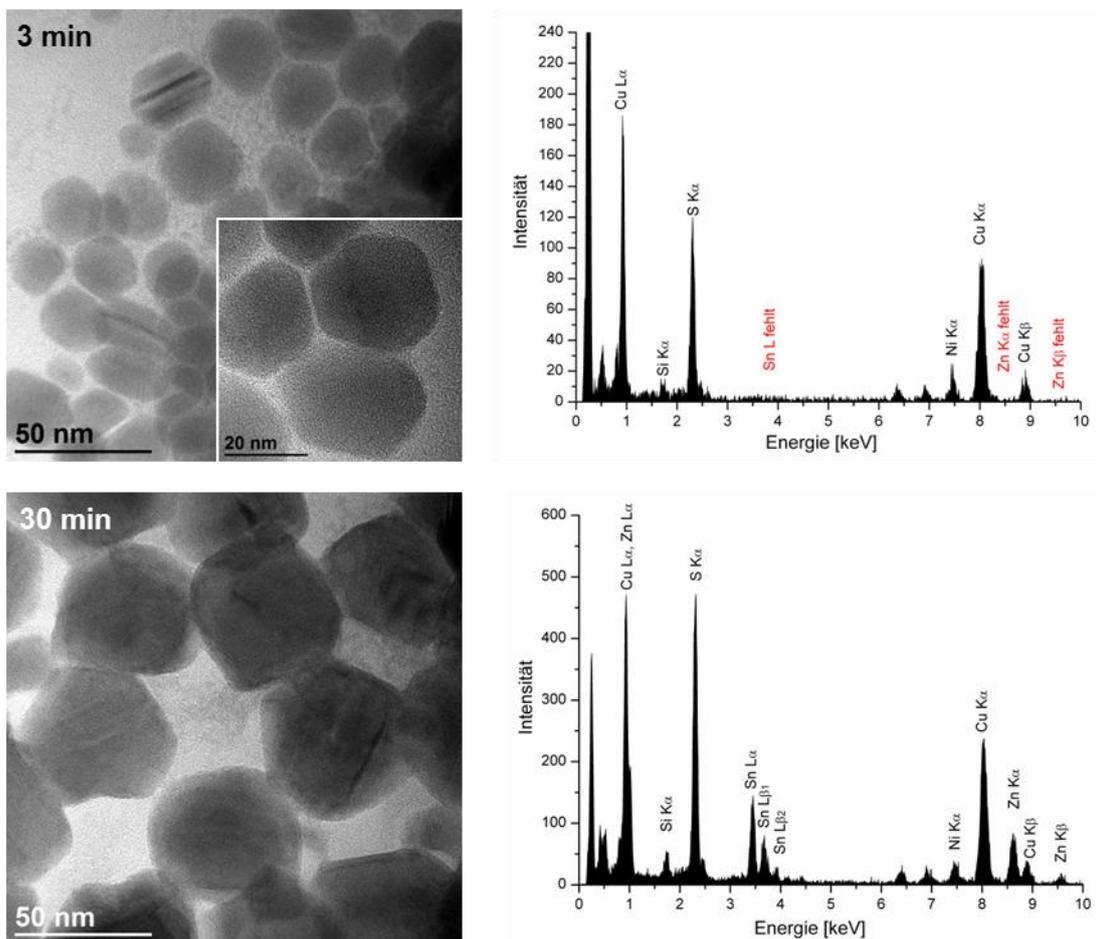


Abbildung 18: BF-TEM Aufnahmen (links) und TEM-EDX Analysen (rechts) der Partikel nach 3 min und 30 min

In den BF-TEM Bildern ist zu erkennen, dass die Partikel nach 3 min einen Durchmesser von ca. 25 nm aufweisen und nach 30 min eine Größe von ca. 70 nm haben, wobei auch noch zusätzlich 25 nm große Partikel vorhanden sind. Im EDX-Spektrum der 3 min Probe ist zu erkennen, dass es sich nicht – wie bei der 30 min Probe – um CZTS Partikel sondern um Kupfersulfid Partikel handelt. Durch die Verringerung der Reaktionszeit, ist es möglich, kleinere Partikel herzustellen, jedoch

handelt es sich nicht um CZTS. Es wird vermutet, dass sich zu Beginn der Reaktion Kupfersulfidpartikel bilden und es erst durch längere Reaktionszeit zur Bildung von CZTS Partikeln kommt.

In der Literatur sind ähnliche Ergebnisse für CuInS_2 (CIS) Nanopartikel zu finden. Es wurde festgestellt, dass zu Beginn der Reaktion eine kupferreiche Phase vorliegt und erst durch eine längere Reaktionszeit stöchiometrische CIS Partikel gebildet werden.⁵¹

Um diese Reaktion genauer zu untersuchen wurde die Synthese wiederholt und zusätzlich auch Proben nach 10 min, 20 min und 60 min Reaktionszeit gezogen.

Die BF-TEM Bilder der Proben mit unterschiedlicher Reaktionszeit sind in Abbildung 19 dargestellt.

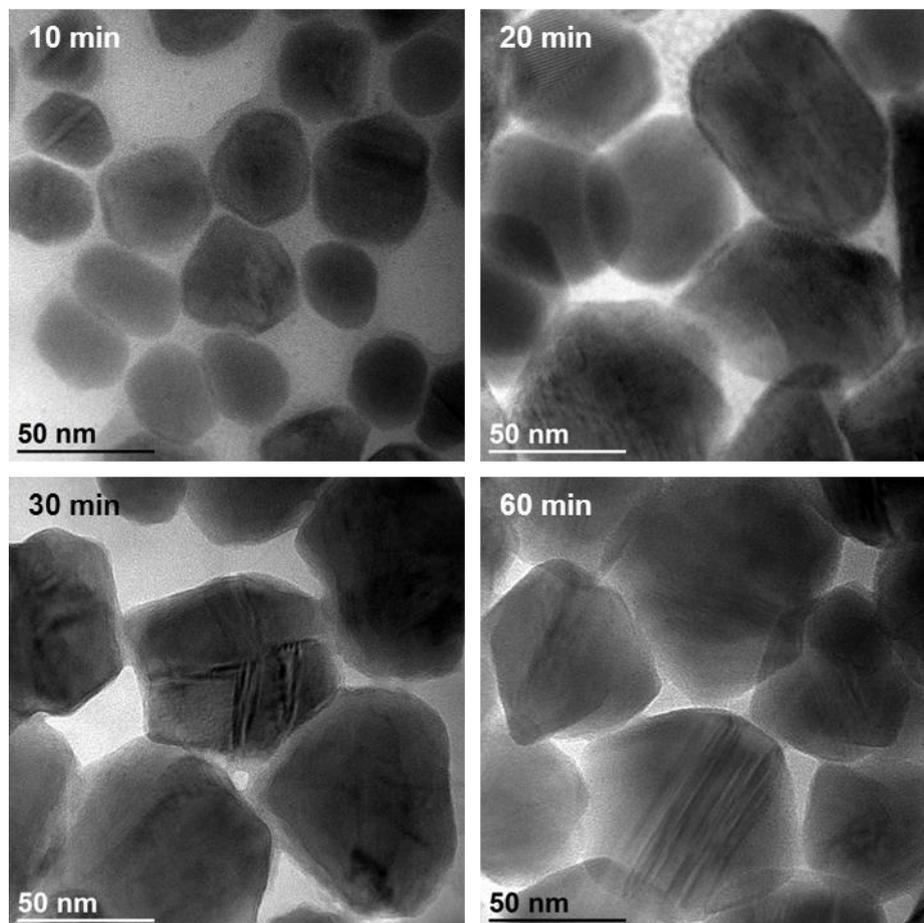
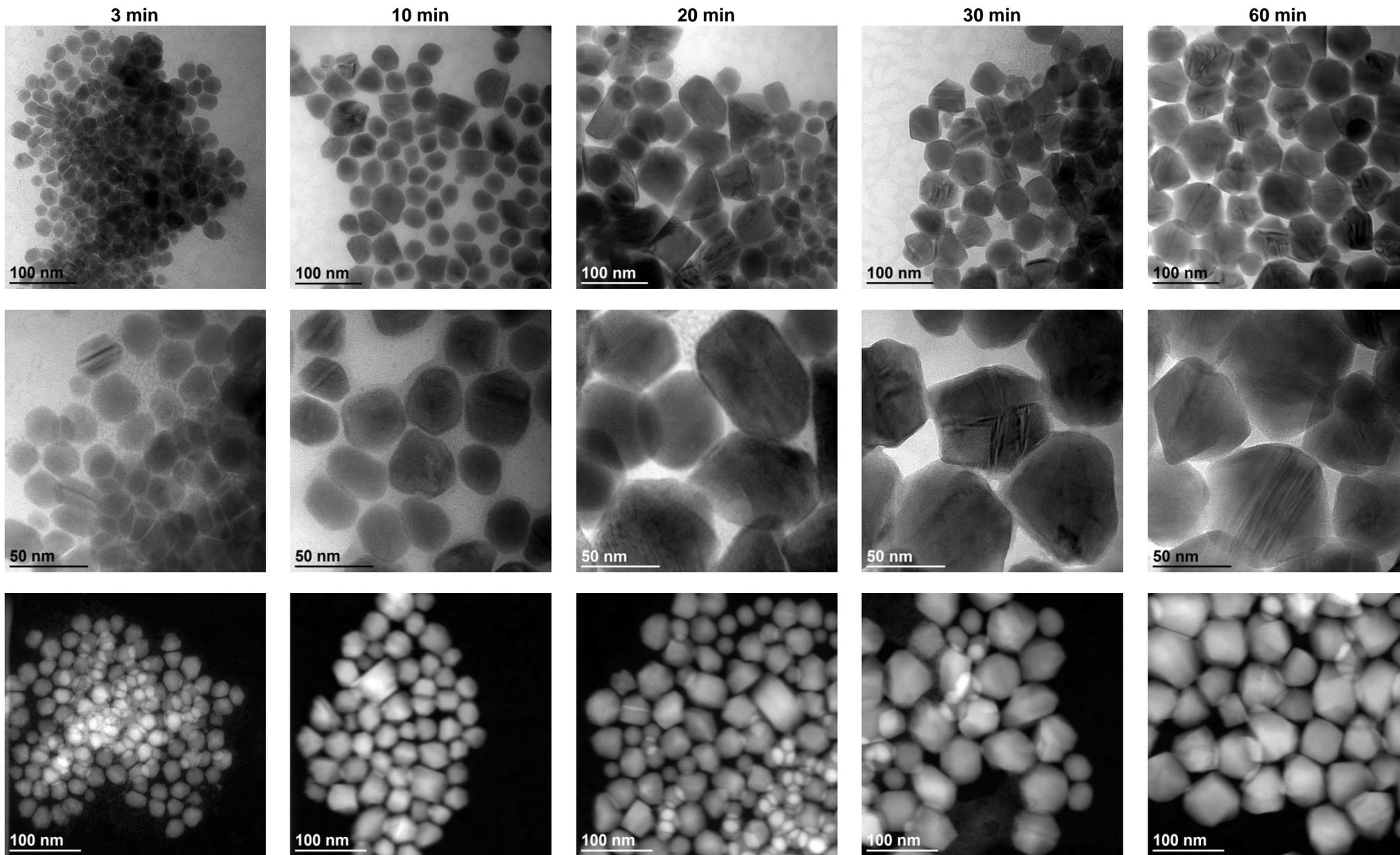


Abbildung 19: BF-TEM Aufnahmen bei 10 min, 20 min, 30 min und 60 min

Wie man in Abbildung 19 erkennen kann, nimmt die Größe der Partikel von 10 min auf 20 min Reaktionszeit stark zu. Von 20 min auf 30 min bzw. auf 60 min ist kaum ein Wachstum der Partikel zu erkennen.

In der nächsten Abbildung sind die BF-TEM- und die STEM-HAADF-Aufnahmen mit unterschiedlicher Vergrößerung dargestellt. Bei einer kleineren Vergrößerung ist zu sehen, dass in jeder Probe auch noch kleinere (Kupfersulfid)-Partikel vorhanden sind, wobei deren Anteil mit längerer Reaktionszeit abnimmt und nach 60 min Reaktionszeit nur mehr sehr vereinzelt kleine Partikel zu erkennen sind. Auffallend ist auch, dass bei manchen Nanopartikeln Strukturen zu erkennen sind, welche auf Defekte in der Kristallstruktur, wie z.B. „twinning“, zurückzuführen sind.²⁶



Die EDX Analyse von mehreren Einzelpartikeln ergab, dass es sich bei Nanopartikeln mit einer Größe unter 30 nm um Kupfersulfid handelt, und bei Nanopartikeln mit einem Durchmesser größer 30 nm um CZTS (siehe Abbildung 20).

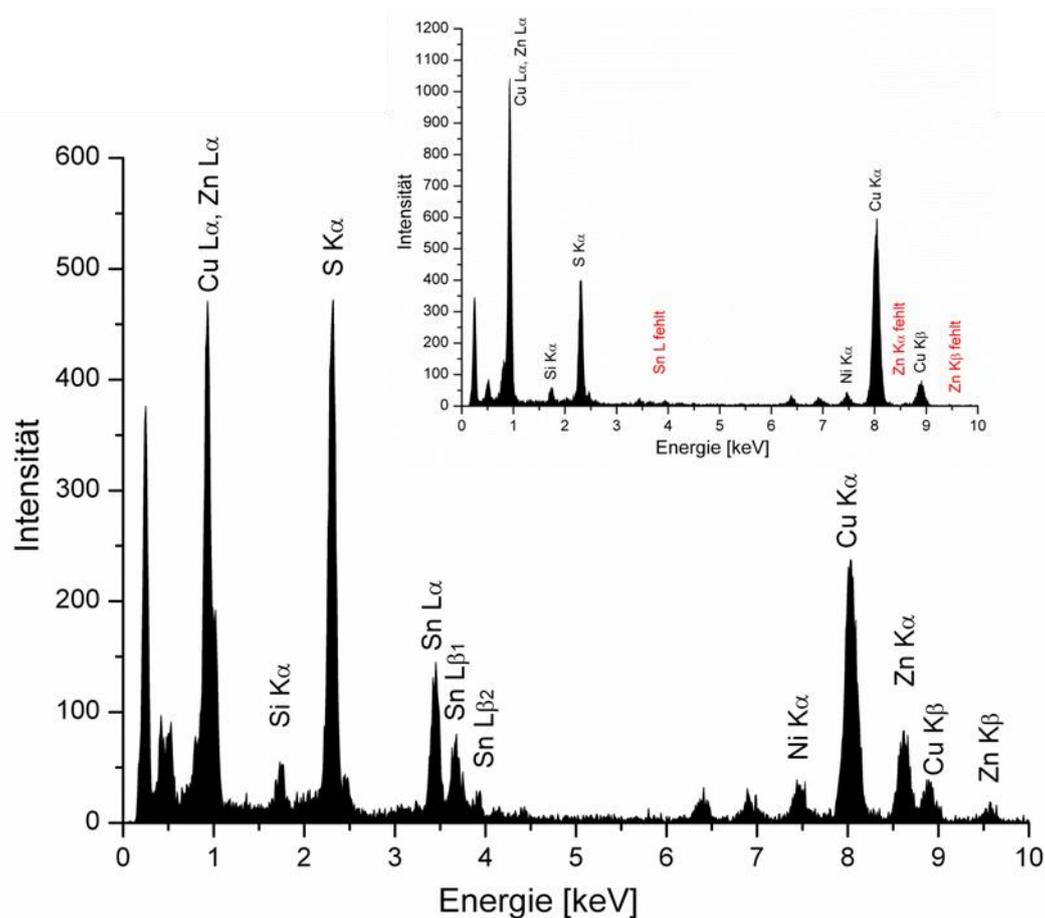


Abbildung 20: TEM-EDX Ergebnisse der großen Partikel (großes Bild) und kleinen Partikel (kleines Bild) bei 30 min

Wie die TEM-EDX Ergebnisse zeigen, variiert die chemische Zusammensetzung der Einzelpartikel innerhalb der Proben. Auch bei der Analyse der Partikel > 30 nm, variiert das Cu:Zn:Sn-Verhältnis je nach Größe der Nanopartikel.

W. Haas et al.⁵² zeigten, dass bei der Messung von unterschiedlichen Einzelpartikeln, der Kupfer-, Zink- und Zinnanteil innerhalb der Partikel stark variieren kann. Oft ergeben Übersichtsmessungen eine passende stöchiometrische Zusammensetzung. Erst durch Analyse der Einzelpartikel kann festgestellt werden ob die Partikel in der Probe homogen verteilt vorliegen.

Bei der Analyse der TEM-EDX Ergebnisse der kleinen Partikel (Partikeldurchmesser < 30 nm) ist zu erkennen, dass kein bzw. kaum Zink und Zinn vorhanden sind (siehe Tabelle 3). Das Kupfer zu Schwefelverhältnis liegt bei ca. 60:40 %. Somit liegt wahrscheinlich nicht rein CuS oder Cu₂S sondern

eine Mischung aus diesen Verbindungen vor. Eine genauere Phasenanalyse ob ein- oder zweiwertiges Kupfersulfid vorliegt, wurde mittels Röntgendiffraktometrie durchgeführt (siehe Abbildung 21).

Tabelle 3: Ergebnisse der EDX Analyse der kleinen Partikel bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (Angaben in at%)

kleine Partikel (unter 30 nm)				
Reaktionszeit	Cu [at%]	Zn [at%]	Sn [at%]	S [at%]
3 min	63.9	0.3	0.4	35.5
10 min	59.6	0.3	0.4	39.7
20 min	61.9	0.2	0.6	37.3
30 min	63.1	0.7	1.2	35.1
60 min	60.4	0.6	0.6	38.5

Bei den größeren Partikeln (siehe Tabelle 4) kann man erkennen, dass nach 10 min (größte Partikel ca. 45 nm) noch ein größerer Anteil an Kupfer und ein kleinerer Anteil an Zink verglichen zu den anderen Proben, welche nach längerer Reaktionszeit genommen wurden, vorhanden ist.

Tabelle 4: Ergebnisse der EDX Analyse der großen Partikel bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (Angaben in at%)

große Partikel				
Reaktionszeit	Cu [at%]	Zn [at%]	Sn [at%]	S [at%]
3 min	-	-	-	-
10 min	35.3	6.1	10.8	47.8
20 min	26.6	9.3	13.2	50.9
30 min	29.7	9.7	11.8	48.8
60 min	25.9	9.7	12.6	51.8

Das CZTS liegt nicht stöchiometrisch vor, da zu wenig Zink und zu viel Kupfer vorhanden ist. Somit handelt es sich bei diesen Partikeln um kupferreiche und zinkarme Partikel. Für die Anwendung in Solarzellen wären jedoch kupferarme und zinkreiche Partikel wünschenswert. Deshalb wurde in weiterer Folge versucht, den Zinkanteil in den Nanopartikeln zu erhöhen (siehe Kapitel 3.1.3.7).

Die XRD Analyse (siehe Abbildung 21) ergab, dass es sich bei der Probe, die nach 3 min Reaktionszeit genommen wurde, um Kupfersulfid in unterschiedlichen Modifikationen vorliegend, handelt. Im Diffraktogramm ist zu erkennen, dass als Hauptphase monoklines $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ vorliegt, jedoch ist auch sehr wahrscheinlich dass hexagonales Cu_2S in der Probe vorhanden ist. Die Anwesenheit von monoklinem Cu_7S_4 kann, aufgrund der Lagen der Referenzpeaks, ausgeschlossen werden. Die 10 min Probe besteht aus einer Mischung von Kupfersulfiden und CZTS, wobei zu erkennen ist, dass

sowohl CZTS als Kesterit als auch als Wurtzit vorliegt. Bei der 30 min Probe ist zu erkennen, dass – verglichen zur 10 min Probe – nur mehr sehr geringe Mengen an Kupfersulfid vorhanden sind und die Probe hauptsächlich aus CZTS besteht. Bei der 30 min Probe sind folgende Hauptpeaks zu erkennen: 27° , 28° , 30° , 40° , 47° , 51° und 56° 2θ für die Modifikation Wurtzit und 28° , 47° , 56° 2θ für die Modifikation Kesterit. Geringe Mengen an Kupfersulfid sind bei 38° und 49° 2θ zu erkennen. Das Vorhandensein von Cu_2SnS_3 , kann aufgrund des Überlappens der Referenzpeaks mit den Kesteritreferenzpeaks nicht ausgeschlossen werden. Als Referenzdaten dienten für Kesterit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -PDF 26-0575, für Cu_2SnS_3 -ICSD50965 und für die Kupfersulfide $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$ -PDF 23-0959, Cu_2S -PDF 21116 und Cu_7S_4 -PDF 23-0958. Die Referenz für CZTS-Wurtzit wurde aus den Literaturstellen von Lu et al.²⁴ und Singh et al.²³ welche von der Wurtzit Modifikation berichten, genommen.

Diese Ergebnisse stimmen gut mit den chemischen Zusammensetzungen der Nanopartikel aus den TEM-EDX Analysen überein.

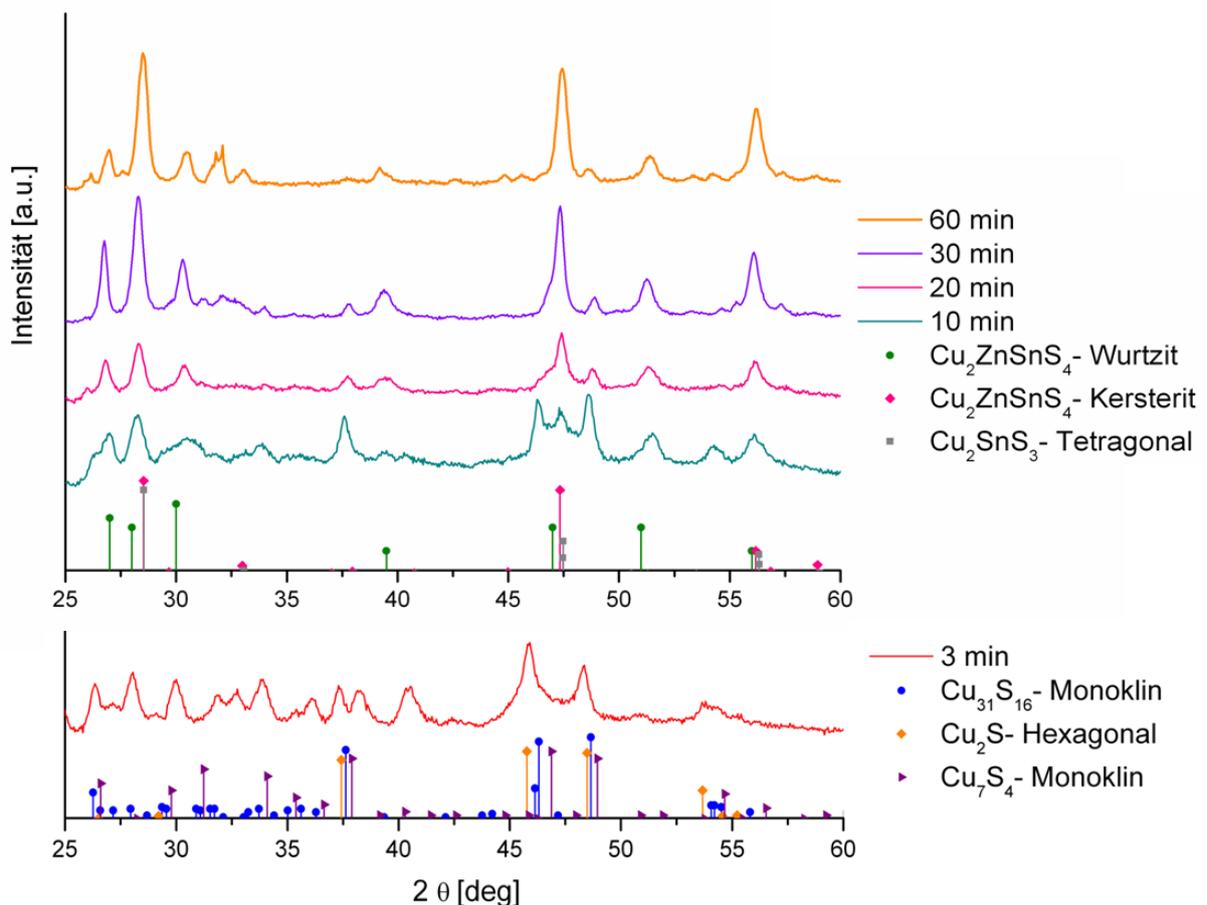


Abbildung 21: XRD Diffraktogramme der Proben bei unterschiedlichen Reaktionszeiten

Die 30 min Probe lässt vermuten, dass die CZTS Partikel nicht als reine Wurtzit-Phase vorliegen, sondern auch Kesterit enthalten ist, da der mittlere Peak ($28^\circ 2\theta$) der charakteristischen Wurtzit Peaks bei 27° , 28° , und $30^\circ 2\theta$ laut Referenzdaten eine geringere Intensität gegenüber den anderen zwei Peaks aufweisen sollte. Da dieser aber in der Probe der größte Peak ist, kann man daraus schließen, dass auch Kesterit vorhanden ist. Dieselbe Situation liegt auch bei der 60 min Probe vor, dabei kann jedoch noch ein höherer Anteil an Kesterit festgestellt werden.

In Abbildung 22 sind die Ramanspektren der Proben nach 3 min, 10 min, 20 min, 30 min und 60 min Reaktionszeit dargestellt.

Der Peak bei 336 cm^{-1} stammt laut Literatur von CZTS.^{53,54} Nach 3 min Reaktionszeit ist kein Peak bei 336 cm^{-1} erkennbar, was bedeutet, dass kein CZTS gebildet worden ist. Überraschenderweise sind auch keine Peaks bei 264 cm^{-1} und 475 cm^{-1} zu erkennen, welche auf Cu_2S hindeuten würden.⁵⁴ Da durch die XRD bzw. EDX Messungen diese Probe jedoch als Kupfersulfid identifiziert wurde ist es sehr wahrscheinlich, dass bei der Messung des Ramanspektrum ein Problem aufgetreten ist, welches aus einem zu geringen Signal der sehr kleinen Partikel, bzw. von einem zu hohen Hintergrundsignal des Cappers Oleylamin, herrühren könnte.

Der CZTS Hauptramanpeak (336 cm^{-1}) nimmt bei längerer Reaktionszeit in der Intensität zu. Der Peak bei ca. 370 cm^{-1} , der ebenfalls charakteristisch für CZTS ist, nimmt bei fortdauernder Reaktion auch zu. Bei der 10 min und 20 min Probe ist ein zusätzlicher Peak bei 318 cm^{-1} erkennbar. Bei diesem Peak handelt es sich laut Literatur um ein Cu-Sn-Sulfid.⁵⁴ Die Vermutung, dass Cu-Sn-S als Sekundärphase in den Proben vorhanden ist, wird durch die EDX Messungen in denen ein Kupfer- und Zinnüberschuss zu erkennen ist, gestärkt. Diese Sekundärphase ist in der 60 min Probe nicht mehr vorhanden.

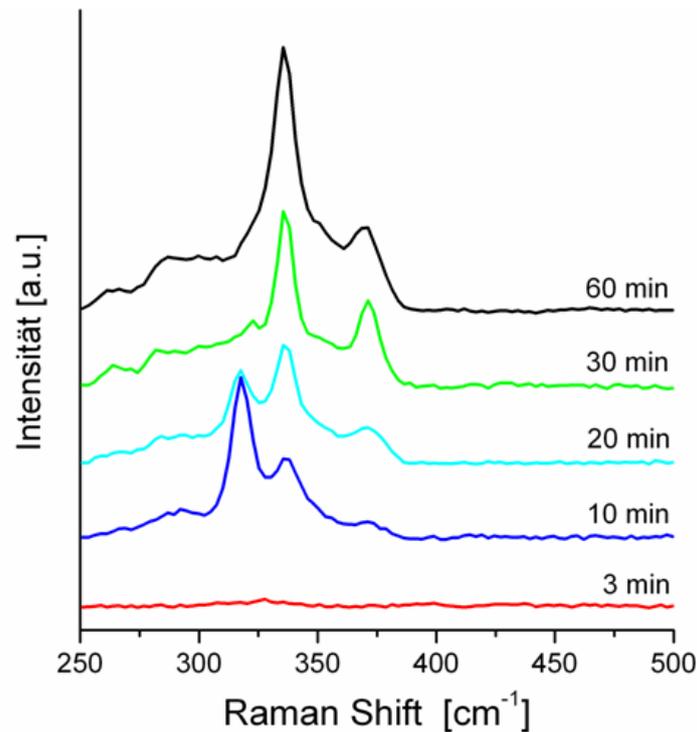


Abbildung 22: Ramanspektren der Proben bei unterschiedlichen Reaktionszeiten

Um den Bandabstand der Nanopartikelprobe zu ermitteln, wurden die Nanopartikel (60 min) in Hexanthiol gelöst und anschließend auf einen Objektträger aufgerakelt (siehe Kapitel 4.5.3.2) und Reflektions- bzw. Transmissionsspektren aufgenommen. Der Absorptionskoeffizient α wurde anschließend mit folgender Formel berechnet:⁵⁵

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right)$$

Bei d handelt es sich um die Schichtdicke, R ist die Reflexion und T die Transmission der Schicht.

Der Bandabstand E_g kann über folgende Formel erhalten werden:

$$\alpha = \frac{A(h\nu - E_g)^n}{h\nu}$$

A ist eine Konstante, $h\nu$ die Photonenenergie und n ein Exponent welcher für einen direkten Bandabstand $\frac{1}{2}$ ist. Durch Auftragung von $(\alpha \cdot h\nu)^2$ gegen die Photonenenergie in eV und Extrapolation der Funktion, konnte der Bandabstand ermittelt werden^{55,56} (siehe Abbildung 23). Dieser beträgt ca. 1.5 eV. Laut Literatur liegt der experimentelle und theoretische Bandabstand für CZTS bei ca. 1.4-1.6 eV.^{24,46,57} Somit stimmt der erhaltene Wert von ca. 1.5 eV, mit den Daten in der Literatur überein.

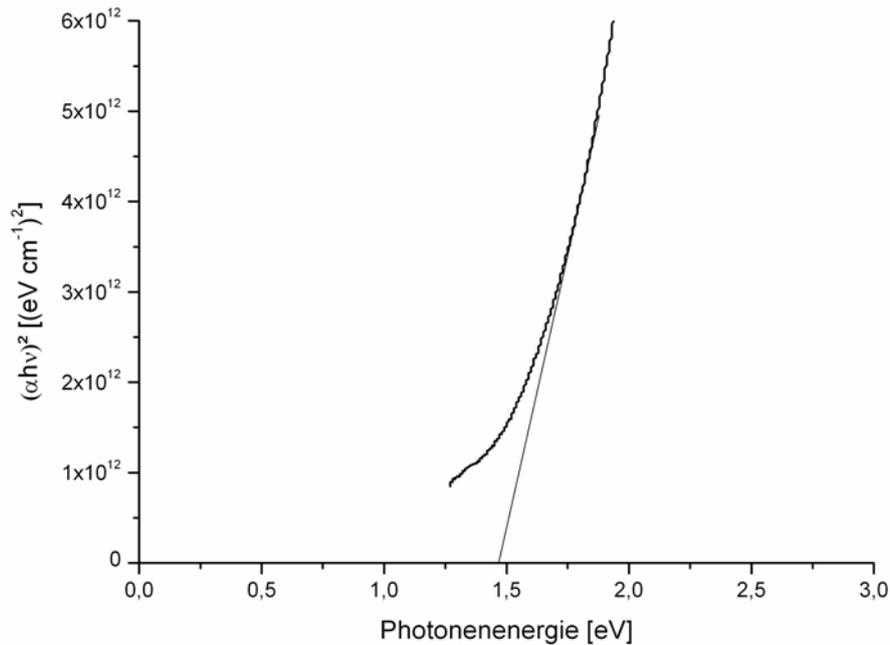


Abbildung 23: Bandabstandsbestimmung der Probe NP_08 bei 60 min Reaktionszeit

3.1.3.5 1-stufige CZTS/Se Core-Shell Nanopartikelsynthese mit geringerer 1-Dodecanthiol-Konzentration

Da es mit der vorigen Synthesemethode nicht möglich war, CZTS Partikel mit einer Größe unter 50 nm herzustellen, wurde versucht, die 1-Dodecanthiol-Konzentration auf 1 mmol (0.5 äq bezogen auf die Metallsalzkonzentration) zu verringern und die Core-Shell Synthese einstufig durchzuführen.

Somit müssen die Partikel nicht erneut in Oleylamin aufgenommen werden und die Reaktionstemperatur kann bei 250 °C gehalten werden. Nach 30 min Reaktionszeit, zur Bildung der CZTS Partikel, wurde eine Probe zur TEM-Analyse gezogen und anschließend TOP-Se bei 250 °C zugegeben und nach weiteren 30 min Reaktionszeit, abgekühlt und zentrifugiert.

Die STEM-HAADF Bilder und die TEM-EDX Spektren der Nanopartikel nach dem ersten und zweiten Teilschritt der Synthese sind in Abbildung 24 dargestellt.

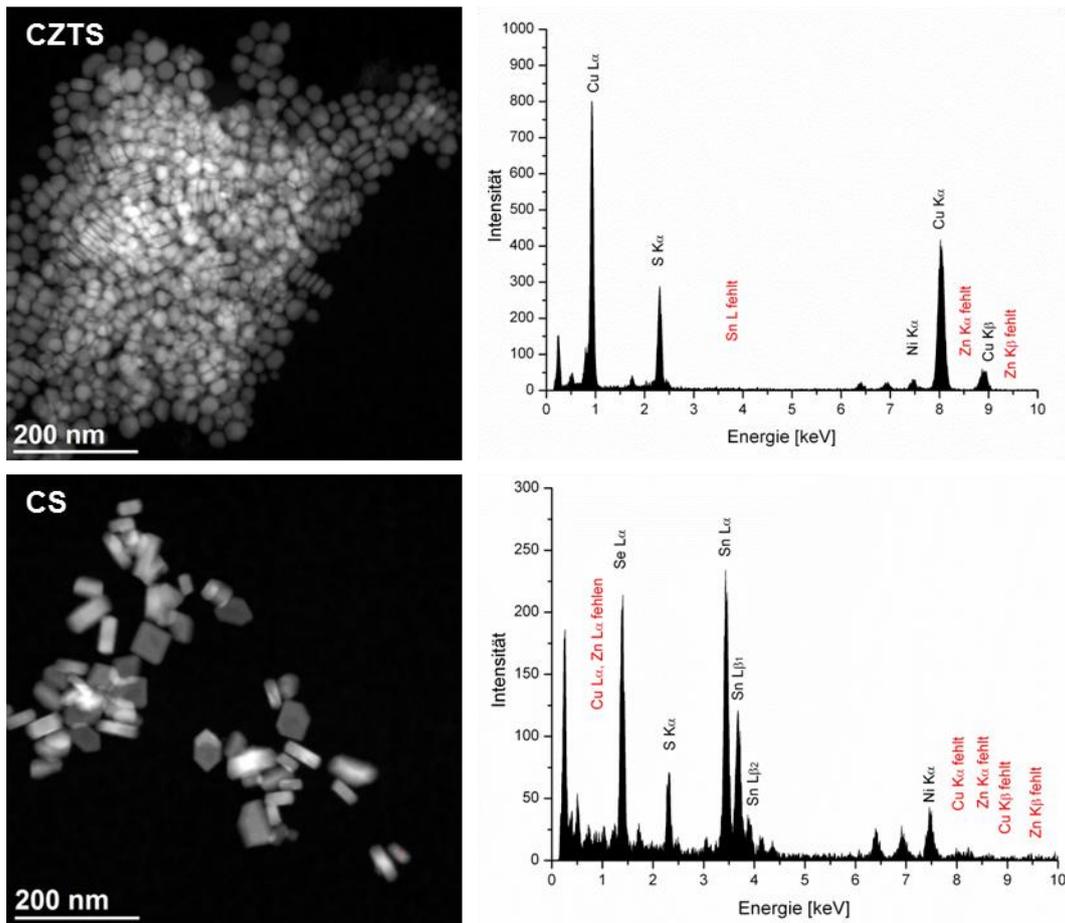


Abbildung 24: STEM-HAADF Aufnahmen (links) und TEM-EDX Analysen (rechts) der Probe NP_09 nach dem ersten (CZTS) und zweiten (Core-Shell) Syntheseschritt

Wie im EDX Spektrum zu erkennen ist, sind beim ersten Syntheseschritt keine CZTS Partikel, sondern Kupfersulfid Partikel entstanden, obwohl die Reaktionszeit 30 min betrug. Dies kann daran liegen, wie schon bei der vorigen Synthese festgestellt, dass es zuerst zur Bildung der Kupfersulfidpartikel kommt und erst später CZTS Partikel gebildet werden. Da die 1-Dodecanthiol-Konzentration sehr gering war, ist es möglich, dass wenn zuerst Kupfersulfid gebildet wird, anschließend zu wenig 1-DDT vorhanden ist, damit die Partikel weiter zu CZTS reagieren.

Beim zweiten Syntheseschritt sind aus den runden Partikeln unterschiedlichst geometrisch geformte Partikel entstanden (siehe CS Partikel in Abbildung 24). Die TEM-EDX Analyse der gemessenen Partikel ergab, dass es sich bei allen Partikeln um Zinnsulfidselenid-Partikel handelt.

Aufgrund der Abwesenheit von Kupfer in den CS Partikeln, ist es möglich, dass durch die Zugabe von TOP-Se, keine Hülle um die Kupfersulfid Partikel gebildet wird, sondern neue Partikel aus Zinnsulfidselenid entstehen. Da jedoch kein Kupfersulfid in der Probe vorhanden ist, könnte es einerseits sein, dass die Partikel bei der Aufarbeitung nicht mit ausgefällt worden sind oder andererseits, dass sich die Partikel im Laufe der Reaktion einfach wieder aufgelöst und nicht weiter reagiert haben. Dasselbe könnte auch schon bei den ersten Core-Shell Synthesen das Problem gewesen sein.

3.1.3.6 2-stufige CZTS/Se Core-Shell Synthese ausgehend von Metallacetaten

Es wurde parallel zu der obigen Synthese versucht, die Core-Shell Synthese unter Verwendung der Metallacetaten, zweistufig durchzuführen. Durch den Einsatz der Metallacetate, ist es möglich, geringere Partikelgrößen herzustellen. Die CZTS Synthese erfolgte analog zu Probe NP_05. Für experimentelle Details der Core-Shell Synthese siehe Kapitel 4.3.11 (Probe NP_10).

In Abbildung 25 und Abbildung 26 sind die STEM-HAADF Bilder und die TEM-EDX Spektren der CZTS Partikel bzw. der Partikel nach dem zweiten Syntheseschritt dargestellt.

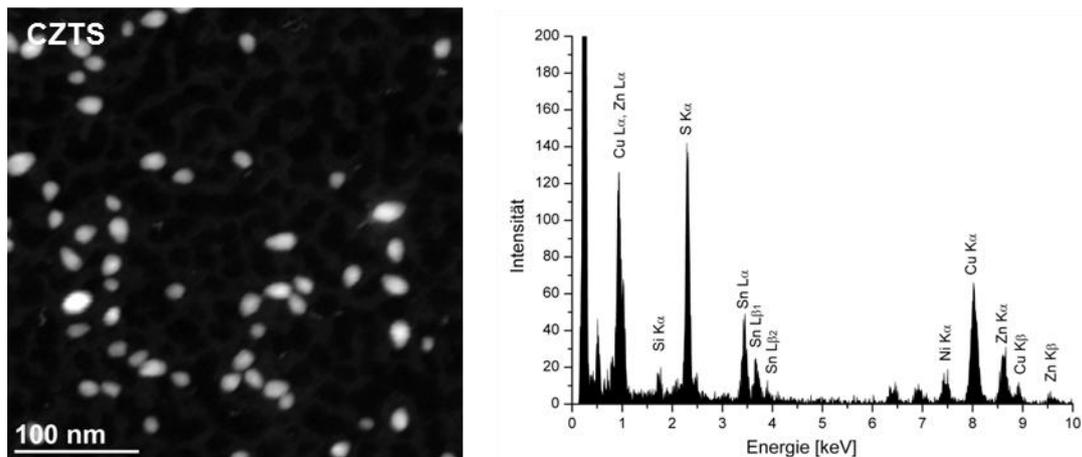


Abbildung 25: STEM-HAADF Aufnahmen (links) und TEM-EDX Analysen (rechts) der Probe NP_10 (CZTS Nanopartikel)

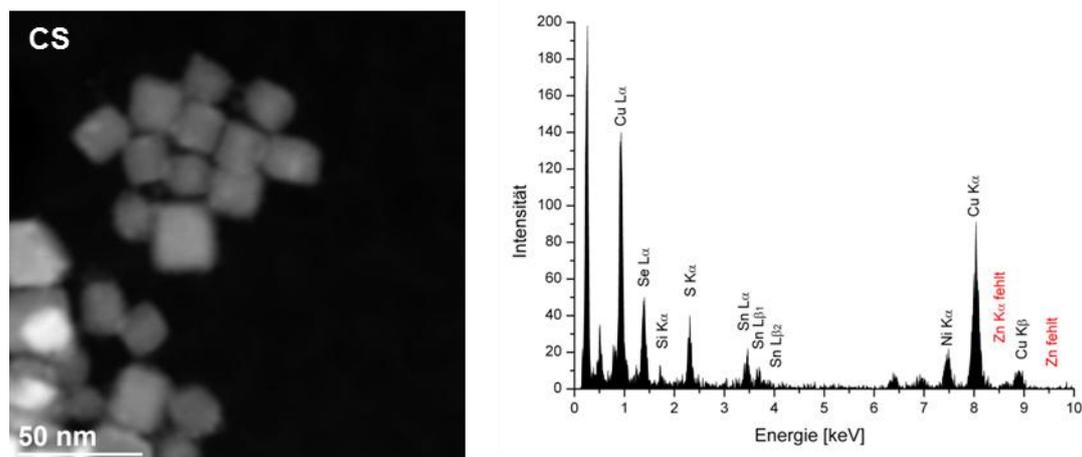


Abbildung 26: STEM-HAADF Aufnahmen (links) und TEM-EDX Analysen (rechts) der Probe NP_10 nach dem zweiten Syntheseschritt

Die Zusammensetzung der CZTS Partikel ist in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5: TEM-EDX Analyse der Probe NP_10-CZTS in at%

Probe	Cu [at%]	Zn [at%]	Sn [at%]	S [at%]
NP_10-CZTS	27.5	12.9	11.5	48.1

Wie man in Abbildung 25 und Abbildung 26 aus den STEM-HAADF Bildern und den EDX Ergebnissen erkennen kann, entstehen aus eiförmigen CZTS Partikeln, nach dem weiteren Syntheseschritt zur Herstellung von CZTS/Se Core-Shell Nanopartikel, würfelförmige Kupferzinnsulfidselenid-Partikel. Zink ist in den Nanopartikeln jedoch auch nach dem zweiten Syntheseschritt, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen verglichen zu Kupfer und Zinn, vorhanden (siehe Zn $K\alpha$ bei 8.6 keV). Da die CZTS Partikel im ersten Syntheseschritt etwas kleiner sind als nach dem zweiten Schritt und in den Partikeln auch Schwefel sowie auch Selen vorhanden ist, ist es durchaus möglich, dass sich in dieser Synthese Core-Shell Nanopartikel mit CZTS als Kern und Kupferzinnselenid als Hülle gebildet haben. Um diesen Sachverhalt genauer zu untersuchen, wurde eine XRD Analyse der Core-Shell Partikel durchgeführt.

In Abbildung 27 ist das XRD-Diffraktogramm der Core-Shell Nanopartikel dargestellt. Hier ist jedoch zu erkennen, dass kein CZTS in der Probe vorhanden ist, da die Hauptpeaks bei 28° , 47° und 56° 2θ fehlen. Die Peaks bei 30° , 31° , 38° , 44° , und 50° 2θ zeigen, dass in der Probe SnSe vorliegt. Zusätzlich sind Peaks bei 37° , 46° , 48° und 54° 2θ vorhanden, die auf Cu_2S schließen lassen. Diese Ergebnisse stimmen mit den TEM-EDX Ergebnissen überein, dass Partikel entstanden sind, welche Kupfer, Zinn, Schwefel und Selen beinhalten. Als Referenzdaten dienten für CZTS Kesterit PDF 26-0575, für Cu_2S -hexagonal PDF 21-116 und für SnSe-orthorhombisch PDF 48-1224.

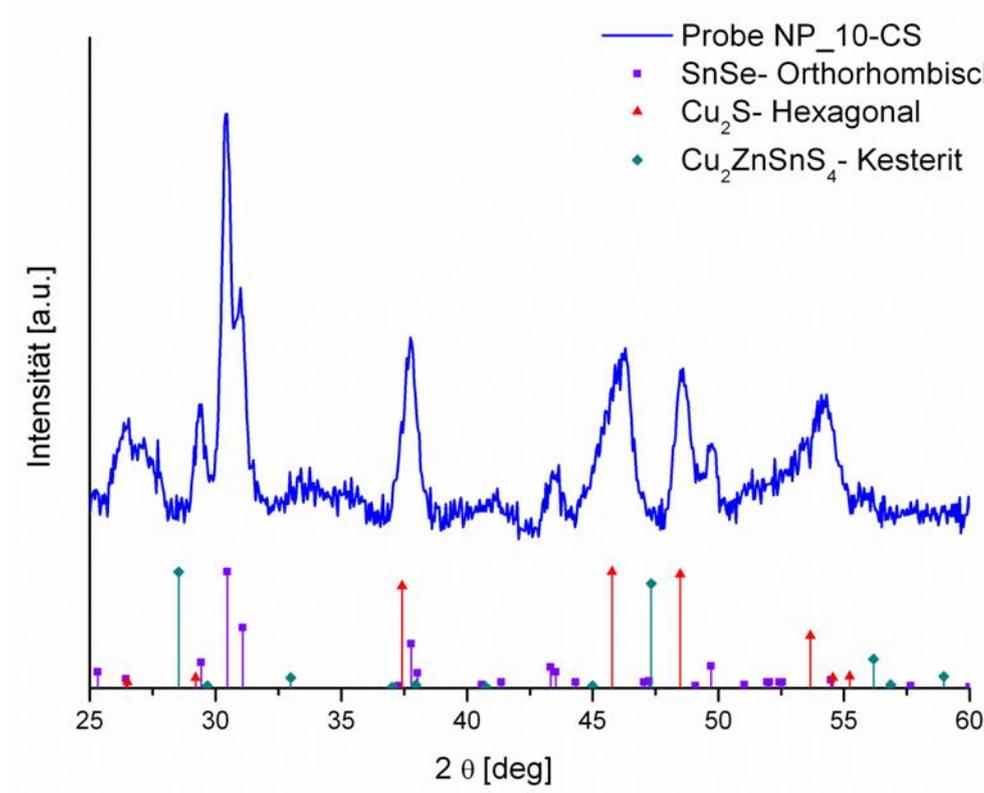


Abbildung 27: XRD- Diffraktogramm der Probe NP_10 - CS

Durch Aufnahme gut aufgelöster EDX Elementverteilungsbilder könnte nachgewiesen werden, ob die Elemente Zink und Zinn wirklich im Kern der Partikel vorliegen, oder nicht. Die Durchführung dieser aufwendigen Elektronenmikroskopieanalyse war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

3.1.3.7 CZTS Nanopartikelsynthese – Erhöhung der Zinkkonzentration durch Zugabe von Tetradecylphosphonsäure

Da es sich auch bei den im vorigen Kapitel beschriebenen CZTS Partikeln um zinkarme Partikel handelt, wurde versucht, Tetradecylphosphonsäure der Syntheselösung zuzusetzen um die Zinkkonzentration in den Nanopartikeln zu erhöhen. Die Tetradecylphosphonsäure reagiert laut Literatur mit den Zinkionen und bildet einen Komplex, welcher reaktiver ist, als der sonst gebildete Aminkomplex.⁵⁸ Mit dieser Methode sollte es gelingen zinkreiche Partikel herzustellen.

In Abbildung 28 ist das STEM-HAADF Bild der Probe NP_11 dargestellt.

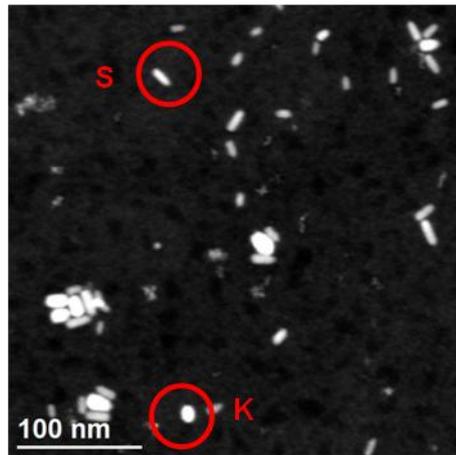


Abbildung 28: STEM-HAADF Aufnahme der Probe NP_11 mit Kennzeichnung von K und S

Wie man in Abbildung 28 erkennen kann, sind in der Probe sowohl kugelförmige Partikel (K) als auch Stäbchen (S) enthalten. Die EDX Quantifizierung von K und S ist in Tabelle dargestellt.

Tabelle 6: TEM-EDX Analyse von K und S in at%

Probe NP_11	Cu [at%]	Zn [at%]	Sn [at%]	S [at%]
K	28.2	14.0	14.6	43.1
S	7.3	38.5	3.4	50.8

Dies zeigt, dass es zu einem vermehrten Einbau von Zink kam. Die sphärischen Partikel bestehen aus CZTS und die stäbchenartigen Partikel enthalten vermehrt Zink (siehe Tabelle 6). Somit konnte mit dieser Methode keine gleichmäßige Erhöhung der Zinkkonzentration in den Partikeln erreicht werden.

3.1.3.8 Abtrennung der Kupfersulfidnanopartikel von den CZTS Nanopartikeln durch fraktionierte Fällung

Da die Herstellung der Core-Shell Nanopartikel nicht wie geplant funktionierte, wurde versucht, CZTS Partikel ohne Verunreinigungen an Kupfersulfid herzustellen um diese dann anstatt der Core-Shell Nanopartikel zur Herstellung von Solarzellen zu nutzen. Dies konnte durch Fraktionierung erreicht werden. Dazu wurden die Partikel in Chloroform gelöst und zentrifugiert. Die überstehende Lösung in der die kleineren Kupfersulfidpartikel gelöst vorliegen sollten, wurde verworfen und der Niederschlag wieder in Chloroform gelöst. Anschließend wurde mit Methanol gefällt, zentrifugiert, der Niederschlag in Toluol gelöst und auf ein TEM-Netz aufgetropft.

In Abbildung 29 sind die CZTS Partikel mit und ohne Fraktionierung dargestellt.

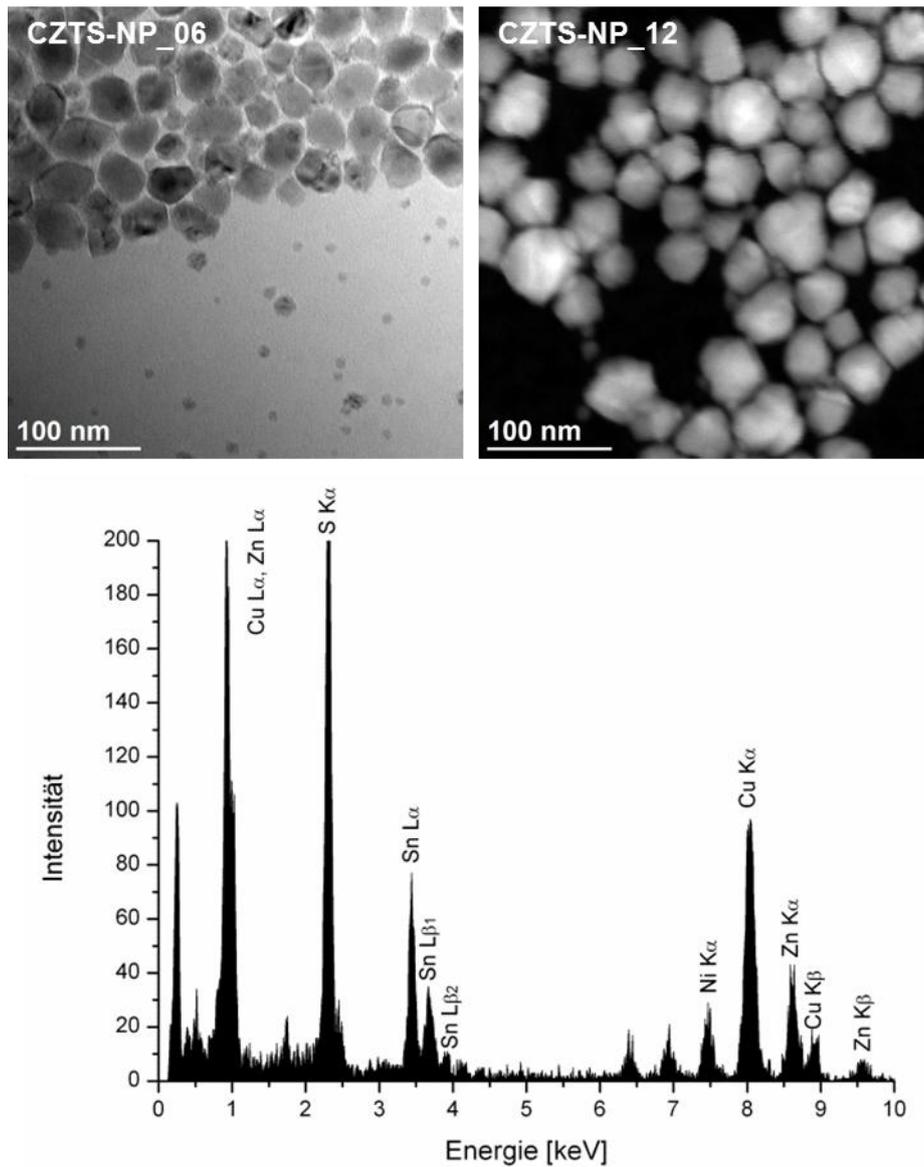


Abbildung 29: BF-TEM Aufnahme der Probe NP_06 (links oben) und STEM-HAADF Aufnahme der Probe NP_12 (rechts oben) und Beispiel eines EDX Spektrums eines Nanopartikels aus der Probe NP_12

Durch TEM-EDX Analyse von Einzelpartikeln der Probe NP_12 konnte festgestellt werden, dass es sich ausschließlich um CZTS Partikel handelt. Es wurden mehrere große und kleine Partikel analysiert, wobei die Partikelgröße von 30-55 nm variiert.

3.2 Herstellung von CZTS Schichten aus Metallxanthatprecursoren

Neben der Verwendung von Nanopartikeln zur Herstellung von CZTS Schichten für Dünnschichtsolarzellen wurden in den letzten Jahren weitere aus Lösungen prozessierbare Methoden, die Precursorverbindungen verwenden, entwickelt. Das prominenteste Beispiel ist der von IBM entwickelte Prozess, bei dem unter Verwendung von Metallchalkogenid-Hydrazin-Lösungen Solarzellen mit Wirkungsgraden von über 11 % hergestellt worden sind.⁷ Da bei dieser Methode jedoch das giftige Hydrazin als (reduzierendes) Lösungsmittel eingesetzt wird und dies für die Umsetzung im großtechnischen Maßstab problematisch sein könnte, wurde auch schon an ähnlichen Methoden, die jedoch kein Hydrazin benötigen, geforscht. Beispielsweise können Metallsalze mit Thioacetamid oder Thioharnstoff in Lösungsmitteln wie Pyridin und DMSO gelöst werden, um Precursorlösungen zu erhalten. Nach dem Herstellen von Schichten mit diesen Precursorlösungen können diese durch Temperaturbehandlung zu CZTS Schichten umgesetzt werden. Vor allem bei der Verwendung von Thioharnstoff ist die Bildung von nicht flüchtigen Nebenprodukten wie z. B. Melamin nachteilig hinsichtlich Reinheit der resultierenden CZTS Schicht.⁵⁵ Dieses Problem kann durch die Verwendung von Metaldithiocarbamaten⁵⁹ oder Metallxanthaten vermieden werden. Da Metallxanthate verglichen zu Metaldithiocarbamaten niedrigere Umwandlungstemperaturen besitzen, lag der Fokus in diesem Teil der Arbeit auf der Herstellung von CZTS Schichten aus den Metallxanthatprecursoren.

3.2.1 Allgemeines zu Metallxanthaten und zur Herstellung von CZTS Schichten aus diesen

Bei Metallxanthaten (Metaldithiocarbonaten) handelt es sich um Verbindungen, die durch Temperatureinwirkung in die entsprechenden Metallsulfide umgewandelt werden. Vorteile von Metaldithiocarbonaten sind die hohe Luft- und Feuchtigkeitsstabilität sowie die gute Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln. Ein weiterer großer Vorteil ist, dass nur geringe Temperaturen zur Umwandlung zu den Sulfiden nötig sind.⁶⁰ Dieser Umwandlungsmechanismus verläuft nach der Chugaev Eliminationsreaktion. Aus den Metaldithiocarbonaten entstehen das Metallsulfid, COS, CS₂ sowie das entsprechende Alken.^{60,61}

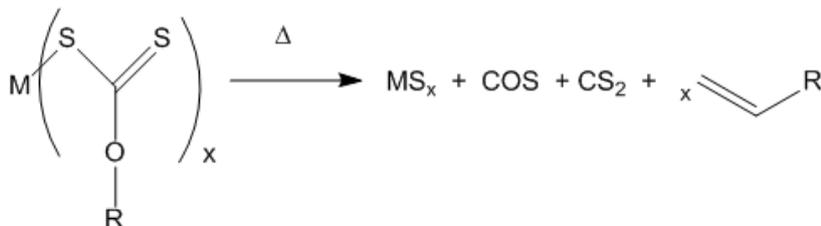


Abbildung 30: Umwandlungsmechanismus zu CZTS (nach Literatur⁶¹)

Durch diesen kontrollierten Zersetzungsmechanismus weisen die hergestellten Materialien eine hohe Reinheit auf.

Die Herstellung von CZTS ausschließlich aus Metallxanthaten, wurde in der Dissertation von Amin Fischereider⁶² und in der Diplomarbeit von Alexander Schenk⁶³ beschrieben. Des Weiteren gibt es bis dato eine Arbeitsgruppe, welche CZTS Nanopartikel aus Cu-ethylxanthat, Zn-ethylxanthat und SnCl₄ publizierten.⁶⁴

In Abbildung 31 sind die Metallxanthate, welche in dieser Arbeit zur Herstellung der CZTS Schichten verwendet wurden, sowie das Reaktionsschema zur Bildung von CZTS, dargestellt.

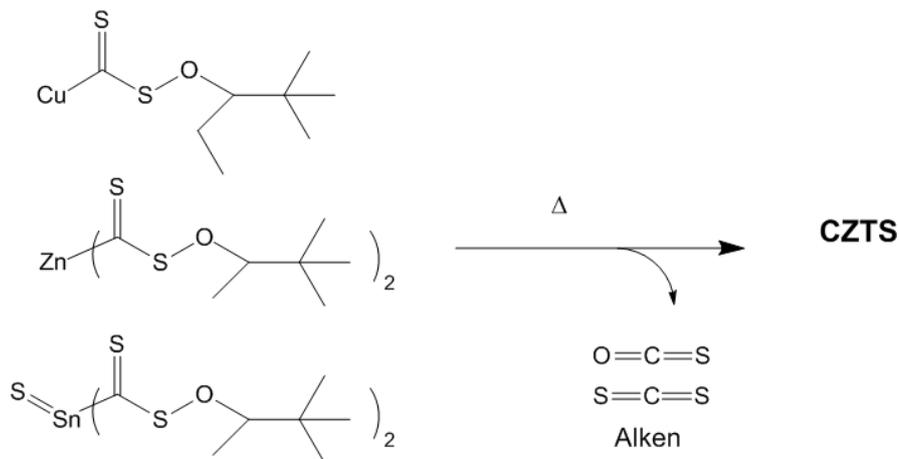


Abbildung 31: Struktur der verwendeten Metallxanthate und Reaktionsschema zur Umwandlung zum CZTS

3.2.2 Herstellung und Charakterisierung der Metallxanthate

Die Synthese der Metallxanthate erfolgte durch Umsetzung von Kaliumdithiocarbonat (Kaliumxanthat) mit den entsprechenden Metallchloriden.

Das Kaliumxanthat und Kupferxanthat, welche am Institut vorhanden waren, wurden nicht selbst synthetisiert. Diese wurden nach der in der Diplomarbeit von Alexander Schenk festgehaltenen Vorschrift hergestellt. Das Zink- und Zinnxanthat (X_01 und X_02) wurde im Zuge dieser Arbeit auch selbst hergestellt, wobei die Synthesemethode für das Zinnxanthat optimiert wurde (siehe Kapitel 4.4.1).

Die Charakterisierung der Metallxanthate erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Alle Proben weisen eine hohe Reinheit auf und zeigen die typischen chemischen Verschiebungen für Metallthiocarbonate.⁶¹

3.2.3 Umsetzung der einzelnen Metallxanthate zu binären Metallsulfiden

Bevor mit der Herstellung der CZTS Schichten begonnen wurde, wurde das Verhalten der einzelnen Metallxanthate bei der Umwandlung zu den entsprechenden Metallsulfiden untersucht. Dazu wurden die jeweiligen Metallsalze im Rohofen unter Stickstoff bei 200 °C und 400 °C zu den Metallsulfiden umgewandelt.

In Abbildung 32 sind die Diffraktogramme von Kupfersulfid, bei einer Umwandlungstemperatur von 200 °C (violette Linie) und 400 °C (rote Linie), dargestellt.

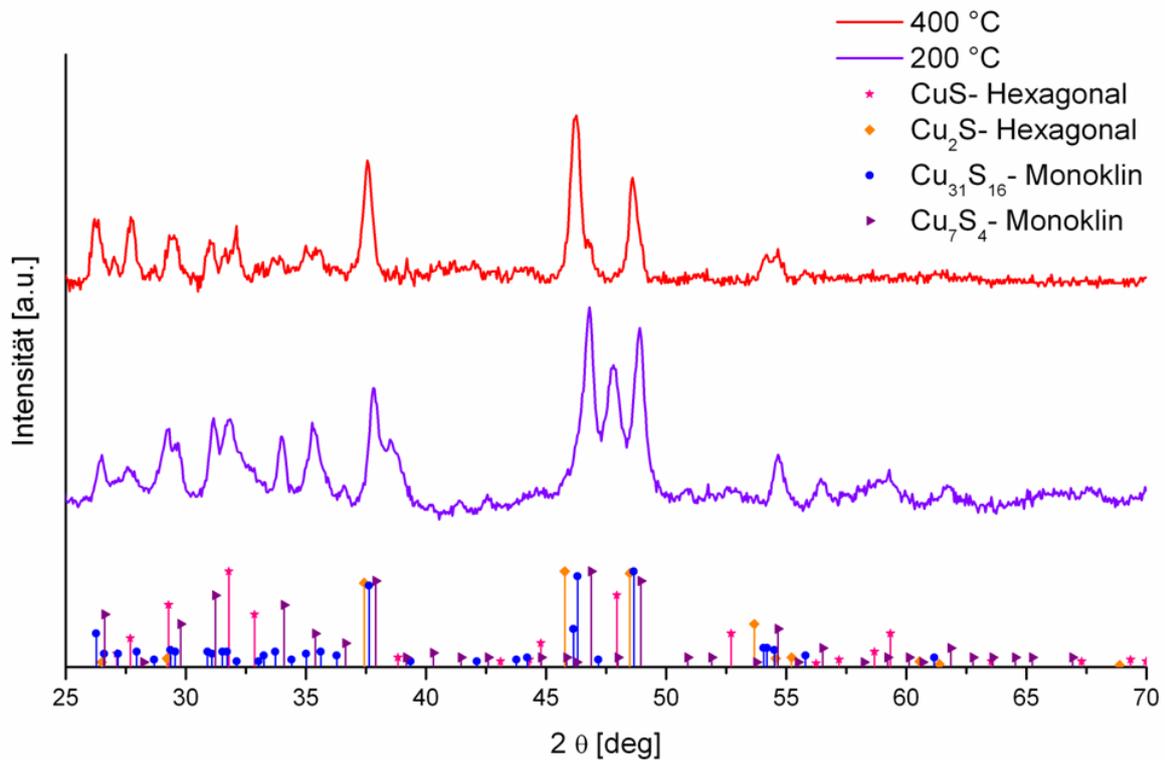


Abbildung 32: XRD Diffraktogramme von Kupfersulfid mit Referenzen bei 200 °C und 400 °C

Wie man in Abbildung 32 erkennen kann, handelt es sich um eine Mischung unterschiedlicher Kupfersulfide. Zusätzlich unterscheiden sich die Diffraktogramme der 200 °C und der 400 °C Probe. Es ist zu erkennen, dass bei 38° 2θ der 200 °C Probe ein zweiter Peak verglichen zu der 400 °C Probe vorhanden ist. Dasselbe ist auch bei 48° 2θ zu sehen, wo ein zusätzlicher Peak in der 200 °C Probe vorhanden ist. Verglichen mit den Referenzdaten, liegt das Kupfersulfid in der 400 °C Probe hauptsächlich als Cu₃₁S₁₆ vor. Der Peak bei 48° 2θ in der 200 °C Probe könnte vom CuS-hexagonal stammen. In der 200 °C Probe ist es schwierig zu beurteilen, welches Kupfersulfid die Hauptmodifikation ist, da es sich wahrscheinlich um eine Mischung der oben genannten Kupfersulfide handelt. Als Referenzdaten dienten CuS PDF 06-0464, Cu₇S₄ PDF 23-0958, Cu₃₁S₁₆ PDF 23-0959 und Cu₂S PDF 26-1116.

In Abbildung 33 sind die Diffraktogramme von Zinksulfid bei 200 °C und 400 °C dargestellt.

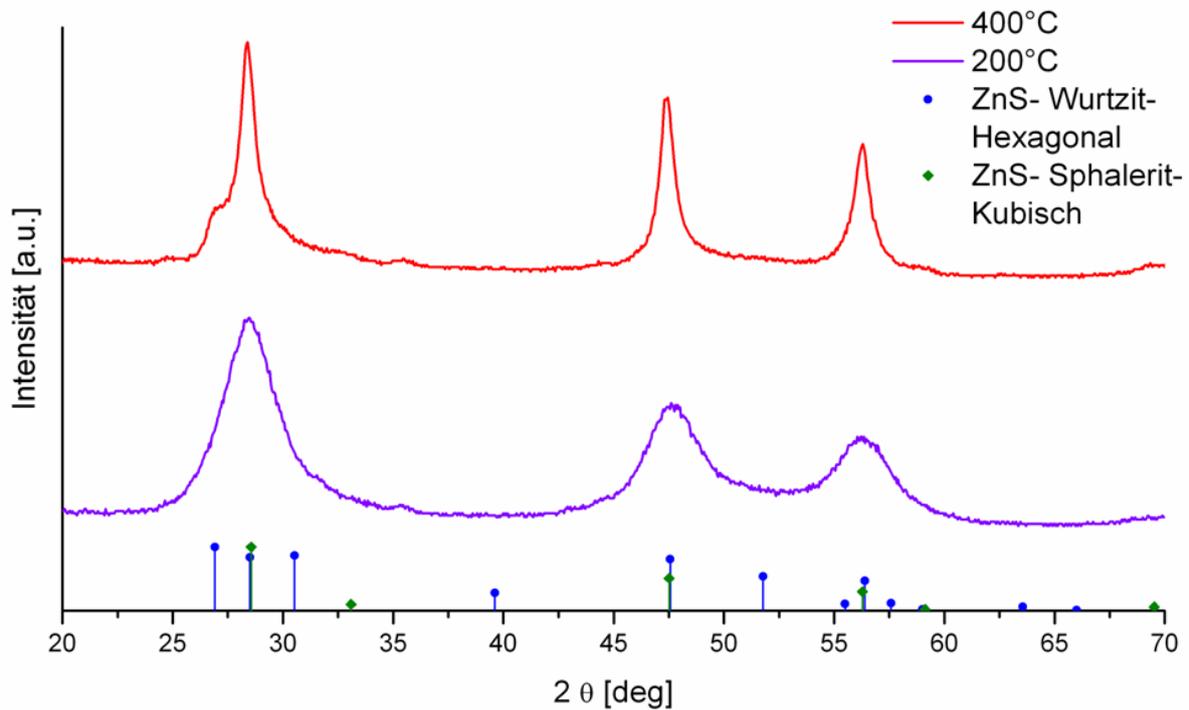


Abbildung 33: XRD Diffraktogramme von Zinksulfid mit Referenzen bei 200 °C und 400 °C

Wie man in Abbildung 33 erkennen kann, weist die 200 °C Probe verglichen zu der 400 °C Probe breitere Peaks auf. In beiden Proben sind drei Hauptpeaks bei 28°, 48° und 56° 2θ zu erkennen. Sowohl in der 200 °C Probe als auch in der 400 °C Probe liegt das ZnS hauptsächlich als Sphalerit vor. Aufgrund der sehr breiten Peaks ist es schwierig genaue Aussagen zu treffen, welche anderen Modifikationen eventuell noch in der Probe vorhanden sind. Als Referenzdaten dienten für Wurtzit ZnS PDF 36-1450 und für Sphalerit ZnS PDF 05-0566.

In Abbildung 34 sind die Diffraktogramme der Zinnsulfidprobe bei 200 °C und 400 °C Umwandlungstemperatur dargestellt.

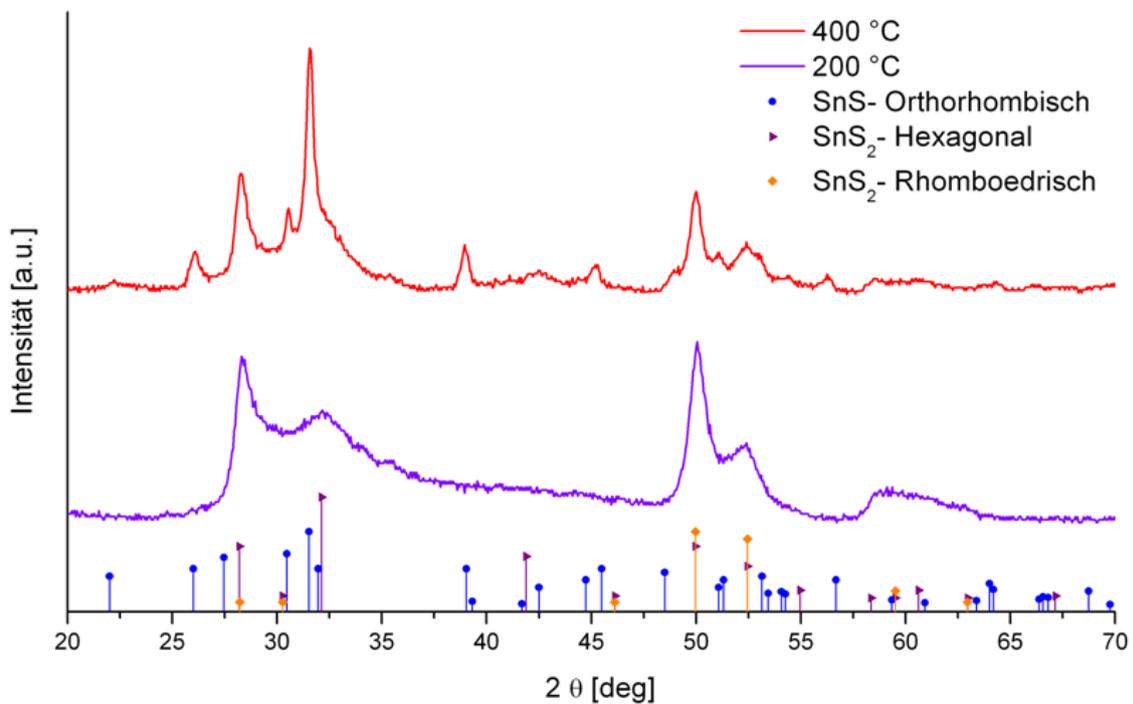


Abbildung 34: XRD Diffraktogramm von Zinnsulfid mit Referenzen bei 200 °C und 400 °C

Auch hier unterscheiden sich – wie bei der Kupfersulfidprobe – die Proben die bei 200 °C und bei 400 °C getempert wurden. In der 400 °C Probe deuten die Peaks bei 26°, 39° und 45° 2θ auf SnS-orthorhombisch hin. Zusätzlich sind wahrscheinlich auch noch geringe Mengen an rhomboedrischem SnS₂ vorhanden. Die Peaks von hexagonalem und rhomboedrischem SnS₂ überlagern sich großteils, wobei der Peak bei 42° 2θ jedoch nur bei der hexagonalen Modifikation vorhanden ist. Da dieser Peak in beiden Diffraktogrammen nicht vorhanden ist, kann die Präsenz dieser hexagonalen Phase mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. In der 200 °C Probe liegt das Zinn hauptsächlich vierwertig und in der 400 °C probe zweiwertig und vierwertig vor. Als Referenzdaten dienen für SnS-orthorhombisch PDF 39-0354, SnS₂-hexagonal PDF 23-0677 und für SnS₂-rhomboedrisch PDF 40-1466.

3.2.4 Umwandlung der Metallxanthate zu CZTS

Es wurde eine Lösung der Precursormaterialien (Kupfer-, Zink- und Zinnxanthat) in Chlorbenzol hergestellt. Die Lösung wurde mittels Sprühen auf einen Si-Wafer bei 300 °C unter Inertgasbedingungen aufgebracht. Das eingesetzte Precursorverhältnis betrug für **Cu:Zn:Sn = 1:3.6:0.7** (analog zu Probe X_10, siehe Kapitel 3.2.5.2, Tabelle 9). Aufgrund des hohen Verlustes an Zink während der Umsetzung zum CZTS, wurde Zinkxanthat im Überschuss eingesetzt. Dieses Verhältnis wurde gewählt, da damit ein Cu/(Zn+Sn) Verhältnis von 0.9 und ein Zn/Sn Verhältnis von 1.2 erreicht werden konnte (siehe Kapitel 3.2.5.2, Tabelle 9).

Das Diffraktogramm der Probe ist in Abbildung 35 dargestellt.

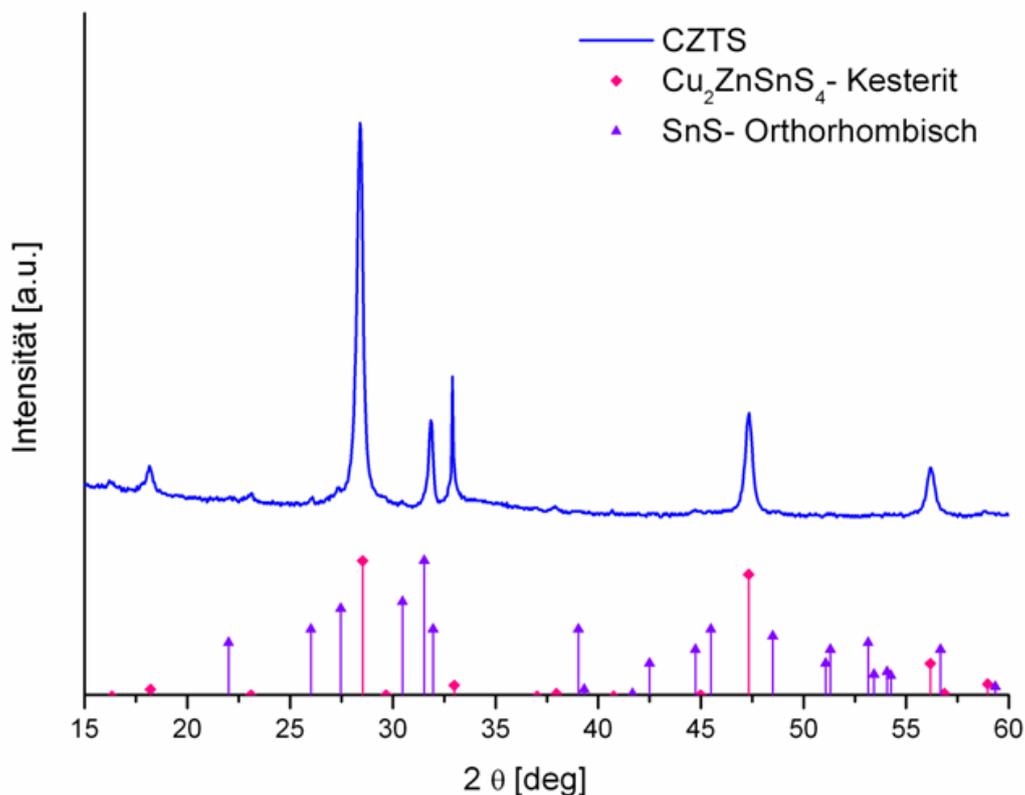


Abbildung 35: XRD Diffraktogramm von CZTS mit Referenzen

In Abbildung 35 ist zu erkennen, dass sich CZTS gebildet hat. Es sind die Hauptpeaks für CZTS-Kesterit bei 18°, 28°, 33°, 47° und 56° 2θ zu erkennen. Der Peak bei 32° 2θ sowie die weiteren weniger intensiven Peaks (z.B. 26° 2θ) lassen darauf schließen, dass zusätzlich SnS in der orthorhombischen Modifikation gebildet worden ist. Als Referenzdaten dienen für Cu₂ZnSnS₄-Kesterit PDF 26-0575 und für SnS-orthorhombisch PDF 39-0354.

3.2.5 Herstellung von CZTS Schichten aus Metallxanthaten

In diesem Kapitel wird die Aufbringung der Precursorlösungen auf die Substrate sowie die Charakterisierung der Zusammensetzung der hergestellten CZTS Schichten beschrieben.

3.2.5.1 Beschichtungsmethoden zur Herstellung der CZTS Schicht

Es wurden unterschiedliche Methoden der Aufbringung untersucht. Einerseits wurde versucht die Metallxanthatlösung mittels Rakeln und andererseits mittels Auftropfen auf ein Substrat aufzubringen. Anschließend wurde das Metallxanthat durch Wärmebehandlung zum CZTS umgewandelt.

Bei allen Versuchen, kam es jedoch zur Rissbildung in der Schicht (siehe Abbildung 36, A) bzw. zu einem ungleichmäßigem Auftrocknen und Abspringen in dickeren Bereichen der Schicht (siehe Abbildung 36, B). Dies ist deutlich auf den Lichtmikroskopaufnahmen zu erkennen.

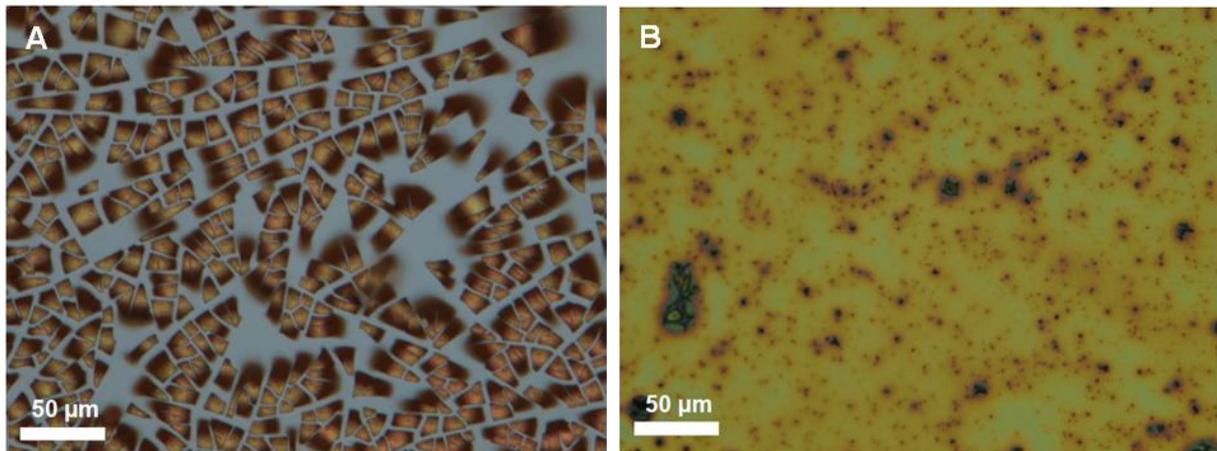


Abbildung 36: Lichtmikroskopbilder: A: Auflichtaufnahme (Auftropfen), B: Durchlichtaufnahme (Rakeln)

Zusätzlich wurde versucht, eine CZTS Schicht aus einer Metallxanthat-Polystyrol Lösung und einer Metallxanthat-Polymethylmetacrylatlösung mittels Rakeln herzustellen. Das Polymer soll bei der Herstellung der Schicht die Filmbildung verbessern und anschließend durch die Wärmebehandlung entfernt werden. In Abbildung 37 sind die Mikroskopaufnahmen dargestellt.

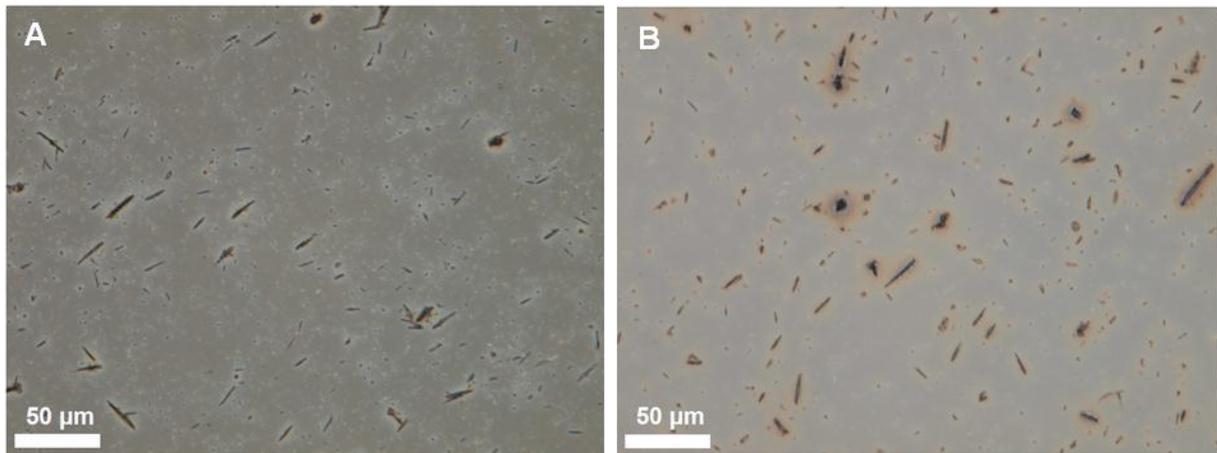


Abbildung 37: Lichtmikroskopbilder: A: in Polystyrol, B: in Polymethylmetacrylat

Wie man in Abbildung 37 erkennen kann, sind hier ebenfalls keine gleichmäßigen Schichten, als auch Risse in den dickeren Bereichen, entstanden.

Die einzige Möglichkeit um eine gleichmäßige Schicht aus CZTS herzustellen, war Sprühpyrolyse. Dazu wurde das Substrat auf einer Heizplatte bei 190 °C - 200 °C befestigt und anschließend mittels Air-Brush-Technik die Metallxanthatlösung – gelöst in Chlorbenzol – aufgesprüht. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet und der Druck betrug ca. 1.5 bar.

Durch das Aufsprühen der Lösung auf das heiße Substrat, kommt es zu einer sofortigen Umwandlung zum CZTS. Die fein verteilten Tröpfchen, welche auf das Substrat treffen, bewirken eine bessere Haftung am Substrat. Dadurch gelang es, gleichmäßige Schichten, ohne Risse herzustellen (siehe Abbildung 38).

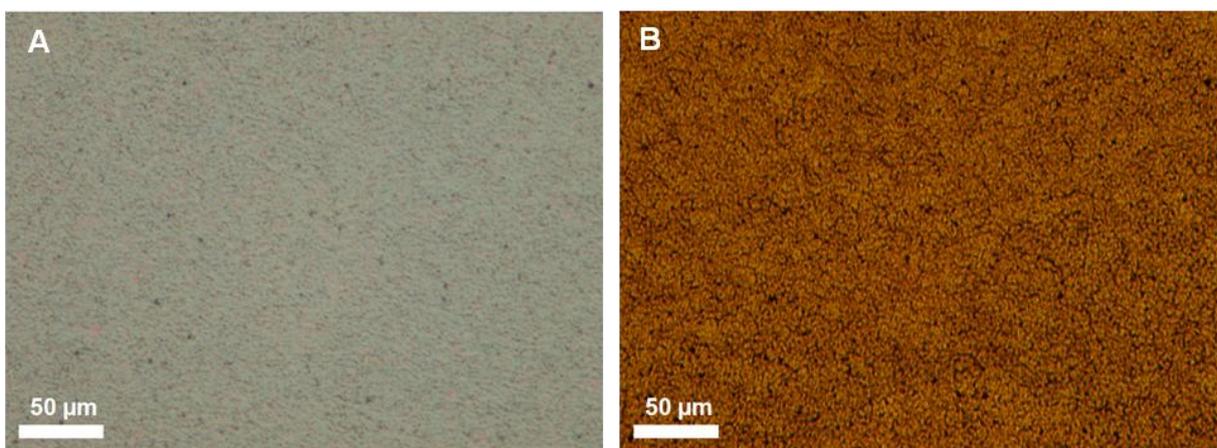


Abbildung 38: Lichtmikroskopbilder: A: Auflichtaufnahme (Sprühen), B: Durchlichtaufnahme (Sprühen)

Die Schichten wurden anschließend bei erhöhter Temperatur getempert, um ein Zusammensintern der einzelnen Bereiche zu größeren Kristallen zu ermöglichen.

3.2.5.2 Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung der CZTS Schicht mittels SEM-EDX Analyse

Um die Zusammensetzung der CZTS Schicht zu bestimmen, wurden unterschiedliche Verhältnisse der Precursor eingesetzt. Die Precursorlösung wurde auf Mo-Substrat oder Si-Wafer mittels Sprühen – wie zuvor beschrieben – aufgebracht. Anschließend wurde mittels SEM-EDX die Zusammensetzung der CZTS Schicht bestimmt.

Die SEM-EDX Ergebnisse der Probe X_03 und der Probe X_04 sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Es wurden drei Schichten CZTS auf Molybdän aufgebracht und jeweils bei 560 °C getempert. Das eingesetzte Precursor-Verhältnis betrug für die Probe X_03 Cu:Zn:Sn = 1:1.2:1 und für die Probe X_04 Cu:Zn:Sn = 1:1.6:1. Aufgrund des hohen Verlusts von Zink- und Zinnxanthat während der Umsetzung zum CZTS, wurden diese im Überschuss eingesetzt. Bei diesen Proben wurden nicht die selbst hergestellten Precursor, sondern die am Institut vorhandenen Cu-, Zn- und Sn-Xanthate, verwendet.

Tabelle 7: SEM-EDX Analyse der Probe X_03 und der Probe X_04 in at%

Probe	X_03	X_04
Precursor- verhältnis Cu:Zn:Sn	1:1.2:1	1:1.6:1
Cu [at%]	24.7	22.2
Zn [at%]	15.2	18.8
Sn [at%]	13.5	12.6
S [at%]	46.6	46.4
Cu:Zn:Sn-Verhältnis in der CZTS Schicht	1:0.6:0.5	1:0.8:0.6
Cu/(Zn+Sn)	0.9	0.7
Zn/Sn	1.1	1.5

Wie man in Tabelle 7 beim Vergleich des eingesetzten Precursorverhältnisses mit dem Cu:Zn:Sn-Verhältnis in der CZTS Schicht erkennen kann, geht ein Großteil des eingesetzten Zinks und Zinns während der Umsetzung zum CZTS verloren.

Das Cu/(Zn+Sn) Verhältnis für die Probe X_03 beträgt 0.9 und das Zn/Sn Verhältnis 1.1. Diese Verhältnisse stimmen gut mit den Werten für die chemische Zusammensetzung von CZTS, die sich in der Literatur als positiv für die Effizienz der Solarzellen erwiesen haben, überein^{8,9,40,42} (siehe Kapitel 1.6). Die Schichtdicke der Probe betrug 2 µm.

In Abbildung 39 ist das SEM-Bild der Probe X_03 dargestellt.

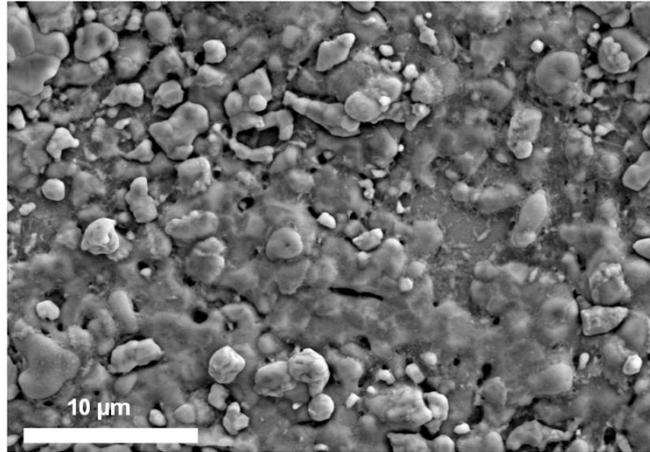


Abbildung 39: Sekundärelektronen-SEM Aufnahme der Probe X_03

Somit wurden das Precursorverhältnis für die Präparation der Solarzellen mit **Cu:Zn:Sn = 1:1.2:1** gewählt (siehe nächstes Kapitel).

Die Solarzellenproben SZ_01, SZ_02 und SZ_03 wurden mit den oben genannten Precursoren hergestellt. Alle danach hergestellten Solarzellen wurden mit den selbst synthetisierten Zn- und Sn-Xanthaten hergestellt. Da die NMR Ergebnisse der neu hergestellten und der alt hergestellten Zn- und Sn-Xanthate übereinstimmten, wurde mit dem gleichen Precursorverhältnis zur Herstellung der Solarzellen gearbeitet. Die erneuten SEM-EDX Messungen ergaben bei einem eingesetzten Precursorverhältnis für Cu:Zn:Sn = 1:1.2:1 jedoch andere Ergebnisse (siehe Tabelle 8).

In Tabelle 8 sind die chemischen Zusammensetzungen der CZTS Schichten bei unterschiedlichen Temperaturniveaus zusammengefasst. Es wurde analog zur Herstellung der Solarzellen (ab Probe SZ_05) nur eine CZTS Schicht auf einen Si-Wafer aufgebracht. Das eingesetzte Precursorverhältnis betrug für Cu:Zn:Sn = 1:1.2:1 (Probe X_05).

Tabelle 8: SEM-EDX Analyse der Probe X_05 bei unterschiedlichen Temperaturen in at%

	250 °C	300 °C	350 °C
Cu [at%]	24.1	26.4	26.0
Zn [at%]	9.7	6.6	7.4
Sn [at%]	18.0	19.1	19.1
S [at%]	46.5	47.9	47.6
Cu:Zn:Sn-Verhältnis in der CZTS Schicht	1:0.4:0.7	1:0.3:0.7	1:0.3:0.7
Cu/(Zn+Sn)	0.9	1.0	1.0
Zn/Sn	0.5	0.3	0.4

Wie in Tabelle 8 ersichtlich ist, ist ein sehr hoher Zinnanteil vorhanden und der Zinkanteil ist zu gering. Die Temperatur kann nicht der Grund für die geringe Menge an Zink in der Probe sein, da prinzipiell bei höherer Temperatur der Zinkanteil – durch Verflüchtigung des Zinks – geringer⁶⁵ werden sollte. Es wurde vermutet, dass es bei den alten Precursorproben, durch die lange Aufbewahrungszeit an Umgebungsluft, zur Anlagerung von Wasser an der Zinnprobe kam. Deswegen wurde ein neues NMR Spektrum, der am Institut vorhandenen Zinnxanthat-Charge, aufgenommen. Im NMR Spektrum konnte ein H₂O-Peak festgestellt werden, welches die Vermutung, dass es zur Anlagerung von Wasser kam, bestätigte. Weil durch das Wasser die Probe ein höheres Gewicht aufweist, wurde effektiv weniger Zinn eingewogen als angenommen. Dieses Ergebnis zeigt, dass dadurch effektiv zu viel Zinn (in der Annahme es handelt sich um dieselbe Probe mit gleichem Gewicht) der neu synthetisierten Zinnxanthat-Charge eingewogen wurde. Da das Zinn und das Zink in Konkurrenzreaktion beim Einbau in das CZTS stehen, wurde somit mehr Zinn eingebaut. Zusätzlich wurde zeitgleich zur Umstellung von den am Institut vorhandenen Xanthaten zu den selbst synthetisierten Xanthaten das Air-Brush Equipment optimiert um einen feineren Sprühnebel zu erhalten, wodurch die Rauheit der Schichten herabgesetzt werden konnte. Dieser feinere Sprühnebel könnte auch die Ursache für bevorzugte Verdampfung einzelner Komponenten wie z. B. Zinkxanthat sein.

Durch diese Erkenntnis wurden neue Proben mit unterschiedlichen Precursorverhältnissen hergestellt. Dazu wurde eine CZTS Schicht auf einen Si-Wafer aufgebracht und bei 300 °C für 10 min unter Stickstoffatmosphäre getempert. Die Schichtdicken aller Proben liegen zwischen 200 nm und 450 nm. Die Rauheit (Pa) der Schichten ist zwischen 15 nm und 50 nm.

Die Ergebnisse der SEM-EDX Messungen sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: SEM-EDX Analyse bei unterschiedlichen Precursorverhältnissen der Proben X_05-X_12

Probe	X_05	X_06	X_07	X_08	X_09	X_10	X_11	X_12
Precursorverhältnis Cu:Zn:Sn	1:1.2:1	1:1.4:0.8	1:1.8:0.9	1:2.4:0.7	1:3.2:0.7	1:3.6:0.7	1:4.5:0.7	1:5.8:0.7
Cu [at%]	26.4	31.3	27.1	29.1	26.8	26.3	21.2	20.1
Zn [at%]	6.6	7.4	9.6	10.7	13.2	15.6	21.2	23.8
Sn [at%]	19.1	14.6	15.7	14.1	13.5	12.7	11.3	11.3
S [at%]	47.9	46.8	47.6	46.1	46.5	45.5	45.9	44.8
Cu:Zn:Sn- Verhältnis i.d.CZTS Schicht	1:0.3:0.7	1:0.2:0.5	1:0.4:0.6	1:0.4:0.5	1:0.5:0.5	1:0.6:0.5	1:1:0.5	1:1.2:0.6
Cu/(Zn+Sn)	1.0	1.4	1.1	1.2	1.0	0.9	0.6	0.6
Zn/Sn	0.3	0.5	0.6	0.8	1.0	1.2	1.8	2.1

Wie man in Tabelle 9 erkennen kann, nimmt mit steigendem Zinkanteil im Precursorverhältnis auch der Zinkanteil im gebildeten CZTS zu. Das geeignetste Verhältnis um Solarzellen mit hohen Effizienzen laut Literatur^{8,9,40,42} (siehe Kapitel 1.6) herzustellen, liegt bei der grau hinterlegten Probe X_10 mit einem Precursorverhältnis von **Cu:Zn:Sn = 1:3.6:0.7** vor. Da hier das **Cu/(Zn+Sn)** Verhältnis **0.9** und das **Zn/Sn** Verhältnis **1.2** im gebildeten CZTS beträgt. Das SEM-Bild der SEM-Messung ist in Abbildung 40 dargestellt.

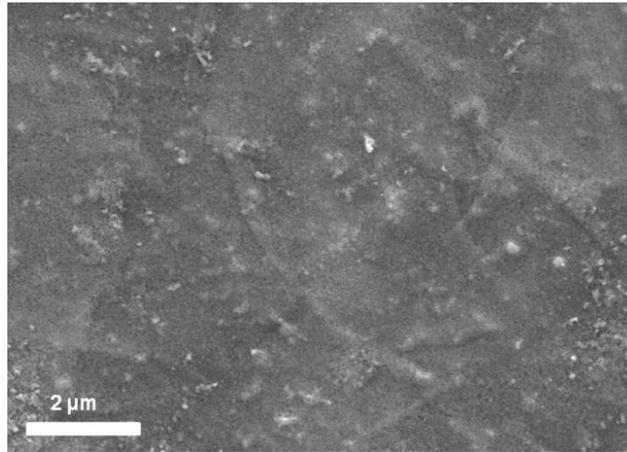


Abbildung 40: Sekundärelektronen-SEM Aufnahme der Probe X_10

Im SEM Bild der Probe X_10 sind verglichen zu Probe X_03, keine großen Körner zu erkennen. Durch die Verwendung von höheren Temperaturen kann eine Erhöhung der Korngrößen und somit eine höhere Kristallinität erreicht werden.

Solarzellen wurden mit drei verschiedenen Verhältnissen an Cu:Zn:Sn hergestellt. Siehe dazu nächstes Kapitel.

3.2.5.3 Optische Charakterisierung der CZTS Schicht mittels UV-VIS Spektroskopie

Das eingesetzte Precursorverhältnis Cu:Zn:Sn betrug für den Großteil der hergestellten Solarzellen 1:1.2:1. Deshalb wurden drei CZTS Schichten (analog zu X_05 jedoch auf Glassubstrat) mit diesem Verhältnis hergestellt und anschließend bei drei unterschiedlichen Temperaturen getempert. Zur Ermittlung des Bandabstandes der CZTS Schichten aus den Xanthaten, wurden Reflektionsspektren Transmissionsspektren der gesprühten CZTS Schichten gemessen und gleich wie in Kapitel 3.1.3.4 ausgewertet. Des Weiteren wurde auch die Absorption der CZTS Proben gemessen.

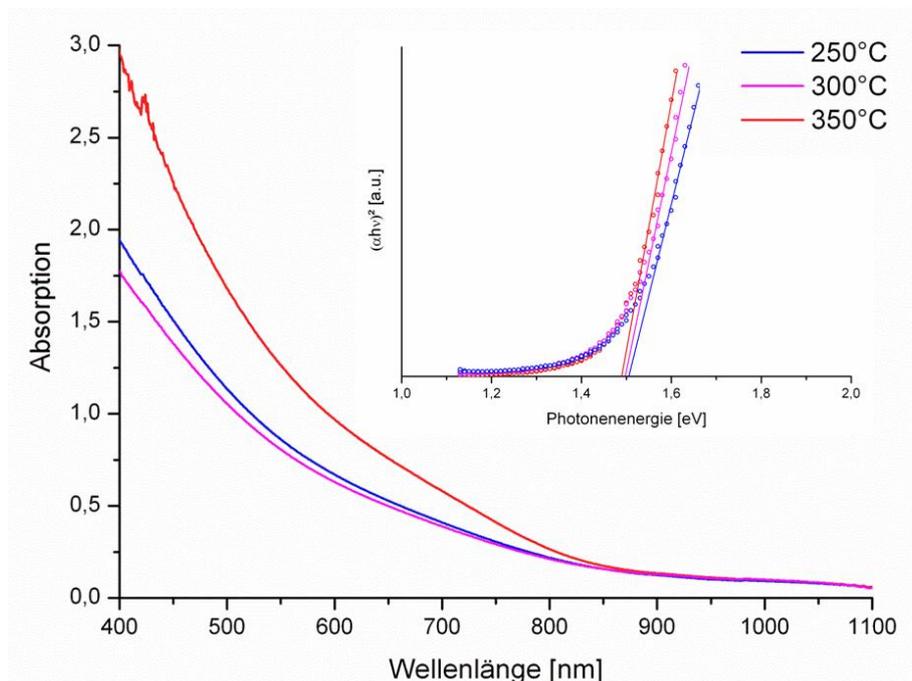


Abbildung 41: große Abbildung: Absorptionsspektrum; rechts oben: Bandabstandsbestimmung der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen

Der Bandabstand beträgt für alle drei Schichten, wie bei den Nanopartikeln, ca. 1.5 eV.

Im Absorptionsspektrum ist ein Anstieg bei ca. 850 nm zu erkennen. Die Unterschiede der einzelnen Proben in der Höhe der Absorption sind auf die Schichtdicken der Proben zurückzuführen. Die Probe bei 350 °C weist die höchste Schichtdicke auf und die Probe bei 300 °C die niedrigste. Die Schichtdicken der Proben sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Schichtdicken der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen

Probe	250 °C	300 °C	350 °C
Schichtdicke [nm]	490	380	510
Rauheit (Pa) [nm]	40	35	40

3.3 Herstellung der CZTS Dünnschichtsolarzellen

Der Aufbau der Solarzellen erfolgt nach zwei unterschiedlichen Methoden. Die Schemata sind in Abbildung 42 dargestellt:

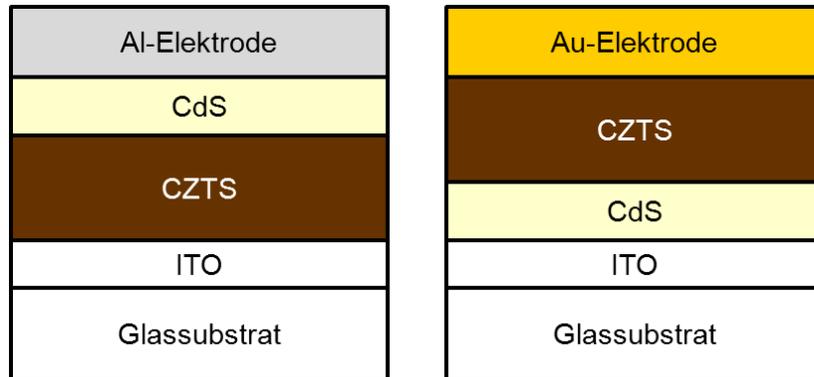


Abbildung 42: schematische Darstellung der Solarzellenherstellung: Aufbau 1 (links) und Aufbau 2 (rechts)

Indiumzinnoxid (ITO) und Aluminium bzw. Gold wurden als Elektroden verwendet. Den p-n Übergang stellen CZTS und CdS dar. Beim CZTS handelt es sich um einen p-Typ und bei CdS um einen n-Typ Halbleiter.⁶⁶

Das Cadmiumsulfid wurde durch thermische Umwandlung von Cadmiumxanthat (Cadmium(II)-O-3,3-dimethylbutan-2-yl-dithiocarbonat) oder durch „Chemical Bath Deposition“ (CBD)^{67,68,69} hergestellt.

Anmerkung: Das Cadmiumxanthat, welches am Institut vorhanden war, wurde nicht selbst synthetisiert. Dieses wurde nach der in der Diplomarbeit von Alexander Schenk festgehaltenen Vorschrift hergestellt.

Die „Chemical Bath Deposition“ erfolgte in Anlehnung zur Literaturvorschrift von Tec-Yam et al.⁶⁷ Das Prinzip der „Chemical Bath Deposition“ beruht auf der Reaktion von Thioharnstoff mit Cadmiumchlorid unter Abscheidung von Cadmiumsulfid. Es ist eine einfache und schnelle Methode um kostengünstig dichte Schichten von CdS herzustellen. Der Bandabstand von CdS liegt bei ca. 2.42 eV.⁶⁷

Die Schichtdicke der CdS Schicht liegt bei der CBD aller hergestellten Solarzellen zwischen 60 nm und 100 nm.

Anmerkung: Probe SZ_01, SZ_02 und SZ_03 wurden mit den am Institut vorhandenen Precursormaterialien hergestellt und alle folgenden Proben mit den selbst synthetisierten Precursormaterialien (siehe Kapitel 3.2.5.2, SEM-EDX Ergebnisse)

3.3.1 Verwendung der Metallxanthatprecursor für die Herstellung der Aktivschicht der CZTS Solarzellen

Die Präparation der CZTS Schicht zur Herstellung der Solarzellen aus den Xanthaten wurde wie schon zuvor beschrieben, mittels Sprühen durchgeführt. Es wurden Solarzellen entweder mittels Aufbau 1 (zuerst CZTS und anschließend CdS) oder mittels Aufbau 2 (zuerst CdS und anschließend CZTS) hergestellt. Bei allen Proben – wenn nicht anders angegeben – wurde beim Sprühen versucht, auf dem Substrat eine Schicht mit unterschiedlichen Schichtdicken herzustellen. Dadurch konnten pro Substrat bis zu 20 Zellen mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt und vermessen werden. In den nachfolgenden Tabellen wurden stets die Ergebnisse der besten Zelle pro Substrat angegeben. Die angegebenen Schichtdicken beziehen sich auf die Gesamtschichtdicke der Solarzellen (CZTS Schicht plus CdS-Schicht).

3.3.1.1 Aufbau 1 - Herstellung der Cadmiumsulfidpufferschicht aus Cadmiumxanthat

Es wurden drei Solarzellen mit unterschiedlichen Schichtdicken an CZTS hergestellt. Dazu wurde der Aufbau 1 verwendet und das CdS wurde durch thermische Umwandlung aus Cadmiumxanthat hergestellt.

Anmerkung: Bei diesen Proben wurde die CZTS Schicht gleichmäßig auf das Substrat aufgesprüht. Dadurch sind pro Substrat keine unterschiedlichen Schichtdicken vorhanden.

Insgesamt wurden drei Schichten an CZTS aufgebracht. Jede Schicht wurde im Rohröfen bei 500 °C für 30 min getempert. Die CdS Schicht wurde bei 300 °C für 30 min getempert.

Durch die hohe Tempertemperatur ist es nach dem Tempern nicht möglich, die Schichtdicke mittels Profilometer zu bestimmen, da die Schicht nicht ritzbar ist. Bei der Probe SZ_01 wurden insgesamt 3 ml Metallxanthatlösung aufgesprüht, bei Probe SZ_02 die 1.5-fache Menge (4.5 ml) und bei Probe SZ_03 die 2-fache Menge (6 ml). Somit handelt es sich bei der Probe SZ_01 um jene Probe mit der dünnsten Schicht und bei SZ_03 um jene Probe mit der dicksten Schicht.

Tabelle 11: Precursor-Verhältnis und Temperprogramm der Proben SZ_01-SZ_03

Probe	Precursor- Verh. Cu : Zn : Sn	Temperprogramm
SZ_01	1 : 1.2 : 1	15 min auf 500 °C → 30 min Temperatur halten → abkühlen auf 400°C
SZ_02		
SZ_03		

In Abbildung 43 ist die Strom-Spannungs-Kennlinie (U-I-Kennlinie) der besten Zelle der Probe SZ_01 dargestellt.

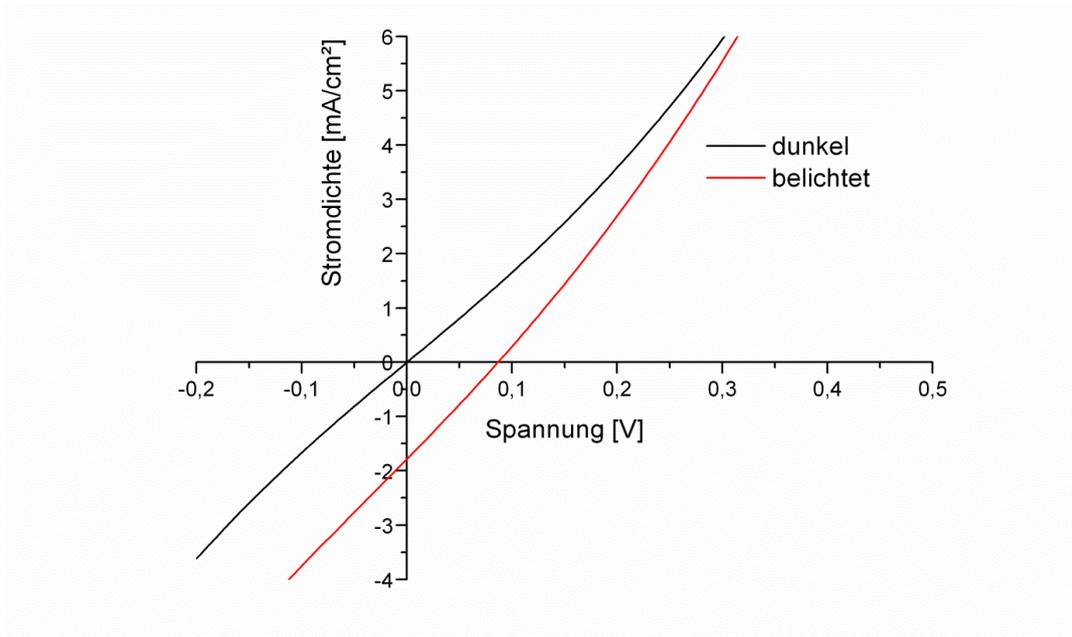


Abbildung 43: Strom-Spannungskennlinie der Probe SZ_01

Wie man erkennen kann, zeigt die Zelle keine charakteristische Diodenkennlinie. Auch die anderen Proben weisen keine charakteristischen Diodenkennlinien auf. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der einzelnen Proben aufgelistet.

Tabelle 12: Ergebnisse der Proben SZ_01-SZ_03

Probe	V_{OC} [V]	I_{SC} [mA/cm ²]	V_{MPP} [V]	I_{MPP} [mA/cm ²]	FF [%]	Eff [%]
SZ_01	0.085	1.8	0.045	0.88	26.2	0.04
SZ_02	0.075	1.8	0.035	0.95	25.1	0.03
SZ_03	0.045	0.46	0.020	0.26	24.5	0.005

Die Werte zeigen, dass die Probe mit der dünneren CZTS Schicht, die besten Ergebnisse aufzeigt.

3.3.1.2 Aufbau 1 - Herstellung der Cadmiumsulfidpufferschicht mittels Chemical Bath Deposition

Die Solarzellen wurden laut Aufbau 1 hergestellt, jedoch wurde das Cadmiumsulfid mittels „Chemical Bath Deposition“ (CBD) hergestellt.

Es wurden zwei unterschiedliche Proben hergestellt. Bei der Probe SZ_04 wurden zwei Schichten CZTS aufgebracht und jede bei 500 °C für 10 min getempert. Bei der Probe SZ_05 hingegen wurde nur eine sehr dünne Schicht aufgebracht und nicht getempert.

Tabelle 13: Precursor-Verhältnis, Temperprogramm und Schichtdicken der Proben SZ_04 und SZ_05

Probe	Precursor- Verh. Cu : Zn : Sn	Temperprogramm	Schichtdicke [nm]	Rauheit (Pa) [nm]
SZ_04	1 : 1.2 : 1	10 min bei 500 °C	620	295
SZ_05		---	150	25

Um die Schichtdicke der Probe SZ_04 nach dem Tempern zu bestimmen, wurde vor dem Sprühen ein Teil des Substrates mit hitzebeständigem Klebeband beklebt.

In Abbildung 44 sind die Strom-Spannungskennlinien der zwei Proben dargestellt.

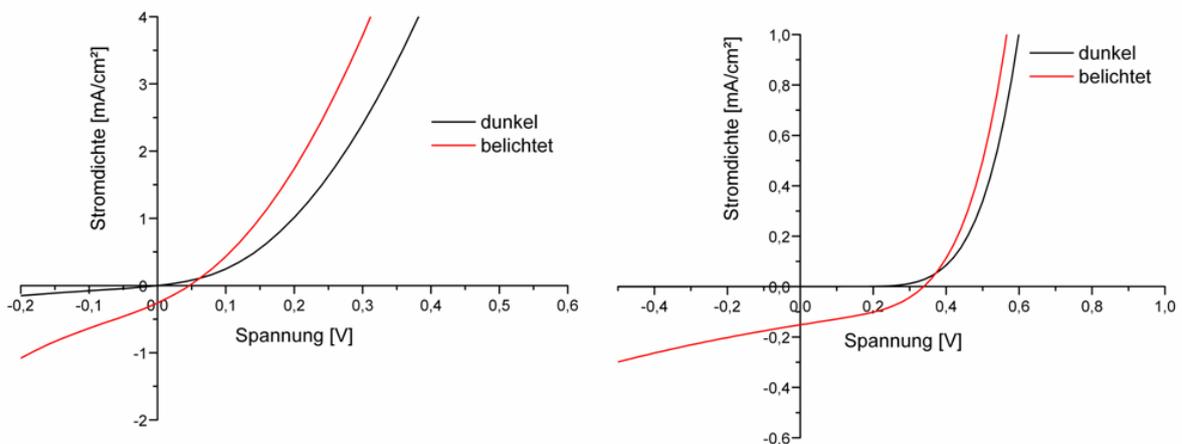


Abbildung 44: Strom-Spannungskennlinien der Probe SZ_04 (links) und der Probe SZ_05 (rechts)

Wie man in Abbildung 44 erkennen kann, zeigt die Probe SZ_05 eine charakteristische Diodenkennlinie verglichen zur Probe SZ_04. Wenn man die Ergebnisse in Tabelle 14 betrachtet, erkennt man, dass die Leerlaufspannung V_{OC} bei der nicht getemperten Probe um 300 mV höher liegt als bei der getemperten Probe. Der Kurzschlussstrom I_{SC} ist jedoch bei der getemperten Probe SZ_04 höher. Der Füllfaktor und die Effizienz der nicht getemperten Probe weisen höhere Werte auf.

Tabelle 14: Ergebnisse der Proben SZ_04 und SZ_05

Probe	V_{OC} [V]	I_{SC} [mA/cm ²]	V_{MPP} [V]	I_{MPP} [mA/cm ²]	FF [%]	Eff [%]
SZ_04	0.04	0.26	0.02	0.16	30.5	0.003
SZ_05	0.34	0.15	0.22	0.09	40.1	0.02

Wie bei den Proben SZ_01, SZ_02, SZ_03 und SZ_04 zu sehen ist, sind mit Aufbau 1 und hoher Tempertemperatur keine Zellen mit charakteristischen Diodenkennlinien herstellbar. Zusätzlich zeigte sich, dass bei Probe SZ_01 – mit der geringeren Schichtdicke – gegenüber Probe SZ_03, der Wirkungsgrad höher ist. Dies ist gegensätzlich zu dem, was in der Literatur angegeben ist, da laut Literatur dickere Schichten (ca. $2.7 \mu\text{m}$)⁷⁰ nötig sind um hohe Wirkungsgrade zu erzielen. Mitzi et al.⁵ schreiben, dass ca. $1\text{-}2 \mu\text{m}$ dicke Schichten für Dünnschichtsolarzellen nötig sind, um den Großteil des einfallenden Sonnenlichts zu absorbieren. Durch das mehrmalige Sprühen und den hohen Tempertemperaturen steigt jedoch die Rauheit der Schicht stark an, wie man beispielsweise bei Probe SZ_04 verglichen mit SZ_05 erkennen kann. Die großen Unebenheiten der Schicht oder auch der Aufbau mit Aluminium als Elektrode, könnten mögliche Gründe für die schlechten Ergebnisse sein.

3.3.1.3 Aufbau 2 - Herstellung der Cadmiumsulfidpufferschicht mittels Chemical Bath Deposition

Im nächsten Versuch wurde die Solarzelle gemäß Aufbau 2 mit Gold als Elektrode hergestellt. Das eingesetzte Precursorverhältnis betrug für Cu:Zn:Sn = 1:1.2:1. Zu Beginn wurde die Probe SZ_06 analog zu Probe SZ_05 nicht getempert. Bei allen folgenden Versuchen wurde nur eine Schicht gesprüht, um eine gleichmäßigere Schicht mit geringer Rauheit herzustellen.

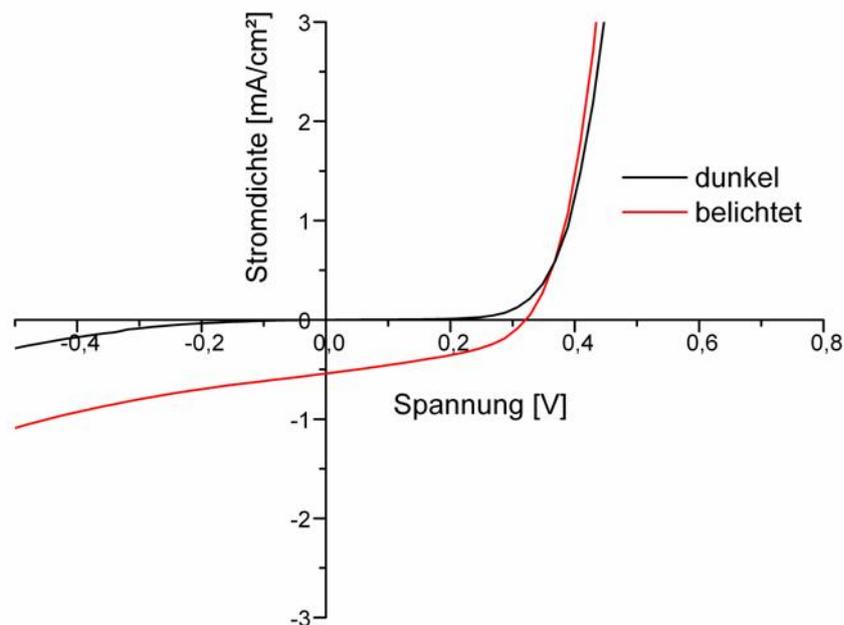


Abbildung 45: Strom-Spannungskennlinie der Probe SZ_06 nicht getempert

In Abbildung 45 ist die U-I-Kennlinie der Probe SZ_06 ohne Tempern dargestellt. Die V_{OC} beträgt 0.328 V, der I_{SC} 0.54 mA/cm², der Füllfaktor 41.4 % und der Wirkungsgrad ist 0.07 %.

Anschließend wurde versucht, die Probe bei 250 °C und 350 °C zu tempern. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammen gefasst.

Tabelle 15: Ergebnisse der Probe SZ_06 bei unterschiedlichen Tempertemperaturen

Temperatur [°C]	V_{OC} [V]	I_{SC} [mA/cm ²]	V_{MPP} [V]	I_{MPP} [mA/cm ²]	FF [%]	Eff [%]
--	0.328	0.54	0.227	0.32	41.4	0.07
250	0.288	0.83	0.187	0.54	42.1	0.10
350	0.268	0.99	0.167	0.59	37.1	0.10

In Tabelle 15 ist zu erkennen, dass die V_{OC} mit steigender Temperatur abnimmt und der I_{SC} hingegen zunimmt. Das Sinken der V_{OC} bei hoher Temperatur könnte durch die höheren Leitfähigkeiten bzw. Sekundärphasen hervorgerufen werden.

Die Schichtdicke nach 350 °C betrug 510 nm und die Rauheit (Pa) 50 nm.

Anschließend wurde versucht, bei höherer Temperatur nochmals zu tempern, da über 350 °C aber die Goldelektroden beschädigt werden, war keine Messung mehr möglich. Um höhere Ströme zu erreichen, scheint jedoch ein Tempern bei höheren Temperaturen notwendig zu sein.

In Abbildung 46 ist das EQE-Spektrum der Probe SZ_06 dargestellt. Man kann erkennen, dass die EQE (Externe Quantenausbeute) mit kleiner werdender Wellenlänge steigt, welches mit dem Absorptionsspektrum (siehe Abbildung 41) übereinstimmt. Der Anstieg im Bereich von 800-900 nm korreliert gut zum gemessenen CZTS Bandabstand von ca. 1.5 eV.

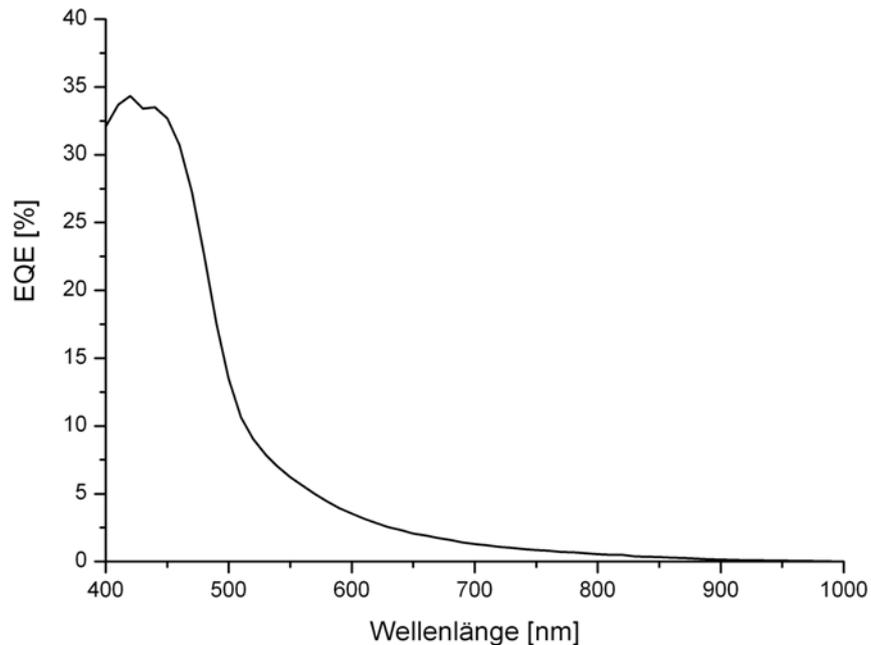


Abbildung 46: EQE-Spektrum Probe SZ_06

3.3.1.4 Vergleich der über Aufbau 1 und Aufbau 2 hergestellten Solarzellen

Es wurde der Aufbau 1 mit Aluminium als Elektrode mit dem Aufbau 2 mit Gold als Elektrode verglichen. Dazu wurden je zwei Proben bei 250 °C und 350 °C für 10 min getempert. Zusätzlich wurden beim Aufbau 2 auch noch zwei Proben hergestellt, welche bei 300 °C und 450 °C getempert wurden. In Tabelle 16 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 16: Ergebnisse der Proben SZ_07-SZ_12

Probe	Aufbau	V_{OC} [V]	I_{SC} [mA/cm ²]	V_{MPP} [V]	I_{MPP} [mA/cm ²]	FF [%]	Eff [%]
SZ_07-250°C	2	0.348	0.50	0.227	0.30	38.8	0.07
SZ_08-300°C		0.409	0.64	0.288	0.38	42.1	0.11
SZ_09-350°C		-	-	-	-	-	-
SZ_10-450°C		-	-	-	-	-	-
SZ_11-250°C	1	0.146	0.25	0.086	0.17	39.2	0.01
SZ_12-350°C		0.045	0.31	0.025	0.18	32.5	0.004

Wenn man die Proben bei 250 °C vergleicht, kann man erkennen, dass sowohl der V_{OC} als auch der I_{SC} beim Aufbau 2 signifikant höher ist. Der Füllfaktor der beiden Proben ist ähnlich, aber die Effizienz ist beim Aufbau 2 um das 7-fache höher verglichen zum Aufbau 1. Die Zelle der 350 °C Probe beim Aufbau 2 weist nur Kurzschlüsse auf. Beim Aufbau 1 funktioniert die Zelle zwar noch, jedoch sinken die V_{OC} und der Füllfaktor, wodurch nur noch ein sehr geringer Wirkungsgrad gegeben ist. Zusätzlich wurden mit dem Aufbau 2, Proben bei 300 °C und 450 °C hergestellt. Die 450 °C Probe weist gleich wie die Probe bei 350 °C nur Kurzschlüsse auf. Bei der 300 °C Probe hingegen stieg der Wirkungsgrad auf 0.11 %. Die Probe weist, verglichen zu den anderen Proben, die höchsten Werte für V_{OC} , I_{SC} und FF auf. Auch hier konnte festgestellt werden, dass der I_{SC} durch steigende Temperaturen erhöht wurde.

Des Weiteren zeigte sich, dass mit Aufbau 2 die maximale Temperaturen, bei der die Solarzellen noch funktionieren, 300 °C beträgt. Wenn die Probe bei 350 °C getempert wird, kommt es vermutlich zu feinen Rissen in der Schicht welche Kurzschlüsse verursachen. Bei 350 °C funktionieren die Zellen nur, wenn die Proben nach dem Sprühen (bei 200 °C) noch in einem extra Schritt (bei 250 °C) getempert wurden, bevor die Elektroden aufgedampft wurden (siehe Kapitel 3.3.1.3). Dies liegt vermutlich daran, dass es durch die bereits aufgedampften Elektroden, zu keiner Rissbildung in der Aktivschicht kommt bzw. durch die entstehenden Risse keine Kurzschlüsse verursacht werden.

In Abbildung 47 sind die Mikroskopaufnahmen der Proben SZ_09 (350 °C) und SZ_10 (450 °C) dargestellt. Wie man erkennen kann, sind bei der Probe SZ_10 deutliche schwarz gefärbte Flecken, in denen feine Risse vorhanden sind, zu erkennen.

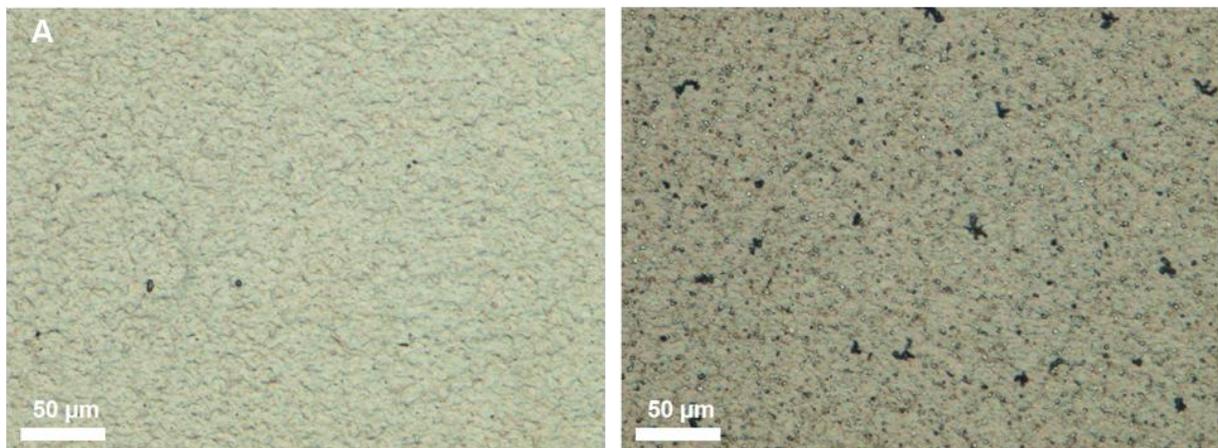


Abbildung 47: Auflichtmikroskopaufnahmen: A: Probe SZ_09 und B: Probe SZ_10

Anschließend wurde versucht, die Proben mit einem anderen Temperprogramm zu tempeln. Es wurde langsam auf 350 °C aufgeheizt (Heizrate 7 °C/min), 10 min bei 350 °C getempert und anschließend langsam abgekühlt. Auch diese Zellen wiesen gleich wie Probe SZ_09 nur Kurzschlüsse auf.

In Tabelle 17 sind die Schichtdicken der hergestellten Solarzellen zusammengefasst.

Tabelle 17: Precursor-Verhältnis, Temperprogramm und Schichtdicken der Proben SZ_07-SZ_12

Probe	Precursor- Verh. Cu : Zn : Sn	Temperprogramm	Schichtdicke [nm]	Rauheit (Pa) [nm]
SZ_07	1 : 1.2 : 1	10 min bei 250 °C	410	20
SZ_08		10 min bei 300 °C	350	45
SZ_09		10 min bei 350 °C	300-500	~50
SZ_10		10 min bei 450 °C	-	-
SZ_11		10 min bei 250 °C	280	20
SZ_12		10 min bei 350 °C	400	25

Wie man in Tabelle 17 erkennen kann, variieren die Schichtdicken der unterschiedlichen Proben zwischen 280 nm und 500 nm. Hier wurden, wie schon zuvor beschrieben, pro Substrat unterschiedliche Schichtdicken hergestellt. Angeführt ist jedoch nur die beste Zelle pro Substrat (ausgenommen Probe SZ_09, hier wurden mehrere Stellen am Substrat vermessen).

3.3.1.5 Aufbau 2 – Herstellung der Solarzellen in Inertgasatmosphäre

Des Weiteren wurde untersucht, ob die Herstellung der Solarzellen unter Inertgasatmosphäre einen Einfluss auf den Wirkungsgrad hat. Es wurde vermutet, dass es zur Bildung von Oxiden oder zu einem möglichen Einbau von Kohlenstoff aus den Xanthaten, durch Aufbringung der Schicht an Umgebungsluft kommen könnte. Dazu wurde nicht nur unter Inertgasatmosphäre getempert, sondern der gesamte Herstellungsprozess wurde unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Die Probe SZ_13 wurde vollständig unter Inertgasbedingungen hergestellt und bei Probe SZ_07 wurde an Umgebungsluft gesprüht und anschließend unter Inertgasatmosphäre getempert.

Wie man in Tabelle 18 erkennen kann, hat es keinen Einfluss auf den Wirkungsgrad, ob die Solarzellen an Umgebungsluft oder in Inertgasatmosphäre hergestellt werden. Der V_{OC} und FF unterscheiden sich zwar, aber gesamt betrachtet ist keine Verbesserung zu erkennen.

Tabelle 18: Ergebnisse der Proben SZ_13 und SZ_07

Probe	Herstellungs- Bedingungen	V _{OC} [V]	I _{SC} [mA/cm ²]	V _{MPP} [V]	I _{MPP} [mA/cm ²]	FF [%]	Eff [%]
SZ_13-250°C	Inertgas- Bedingungen	0.268	0.58	0.187	0.37	44.4	0.07
SZ_07-250°C	Umgebungs- bedingungen	0.348	0.50	0.227	0.30	38.8	0.07

3.3.1.6 Aufbau 2 – Verwendung unterschiedlicher Precursor-Verhältnisse

Aufgrund des niedrigen Zinkanteils in den Proben, welcher durch Analysen der Schichten mit SEM-EDX Spektroskopie festgestellt wurde, wurde der Zinkanteil im Precursorverhältnis erhöht (SEM-EDX-Ergebnisse: siehe Kapitel 3.2.5.2).

Es wurden Proben bei 250 °C und 300 °C für 10 min getempert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Ergebnisse der Proben SZ_13, SZ_08, SZ_14-SZ_17

Probe	Temp.	Precursor-Verhältnis Cu: Zn :Sn	Cu / (Zn+Sn)	Zn/ Sn	V _{OC} [V]	I _{SC} [mA/cm ²]	V _{MPP} [V]	I _{MPP} [mA/cm ²]	FF [%]	Eff [%]
SZ_13	250	1:1.2:1	1.0	0.3	0.268	0.58	0.187	0.37	44.4	0.07
SZ_08	300				0.409	0.64	0.288	0.38	42.1	0.11
SZ_14	250	1:1.4:0.8	1.4	0.5	0.369	1.15	0.268	0.74	46.3	0.20
	300				0.227	1.92	0.146	1.27	42.6	0.19
SZ_15	250	1:1.4:1	-	-	0.308	1.14	0.207	0.83	48.9	0.17
	300				0.247	1.95	0.167	1.40	48.2	0.23
SZ_16	250	1:2.4:0.7	1.2	0.8	0.450	0.46	0.308	0.27	40.3	0.08
	300				0.308	0.54	0.207	0.32	41.1	0.07
SZ_17	250	1:3.6:0.7	0.9	1.2	0.450	0.51	0.288	0.30	36.8	0.09
	300				0.450	0.50	0.308	0.28	38.8	0.08

Anmerkung: Bei allen Proben - bis auf SZ_08 - wurde der gesamte Herstellungsprozess unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Die Cu/(Zn+Sn) und die Zn/Sn Verhältnisse stammen aus den SEM-EDX Analysen der Schichten die bei 300 °C getempert wurden (siehe Tabelle 9).

Die Probe SZ_17 sollte aufgrund des passenden Cu/(Zn+Sn) und Zn/Sn-Verhältnisses die besten Ergebnisse liefern. Die V_{OC} ist mit 450 mV, verglichen mit den anderen Zellen höher, jedoch ist der I_{SC} mit 0.51 mA/cm² relativ niedrig. Ein möglicher Grund für die schlechte Effizienz könnte die Sekundärphase SnS sein, welche in der Schicht vorhanden ist (siehe XRD-Analyse: Kapitel 3.2.4). Laut Literatur ist bekannt, dass Sekundärphasen wie beispielsweise Cu₂SnS₃ den Kurzschlussstrom verringern⁷¹ bzw. CuS die V_{OC} senkt.⁷² Zur Entfernung dieser Phasen kann die CZTS Schicht mit unterschiedlichen Chemikalien, wie HCl, KCN, NH₄OH, usw. behandelt werden.⁷³ Eine gängige Ätzmethode ist die Verwendung von HCl.^{73,74} Dies war jedoch bei diesen Proben, aufgrund des Aufbaus, nicht möglich. Bei Behandlung der CZTS Schicht mit HCl, kam es zur Auflösung der CdS Schicht und somit zur Ablösung der CZTS Schicht. Bei Probe SZ_15 konnten bei einer Temperatur von 300 °C, die besten Ergebnisse bezüglich I_{SC} und FF erzielt werden. Auch der Wirkungsgrad ist mit 0.23 % der beste erreichte Wirkungsgrad aller in dieser Arbeit hergestellten Solarzellen.

In Abbildung 48 ist die U-I Kennlinie der Probe SZ_15, bei 300 °C getempert, dargestellt.

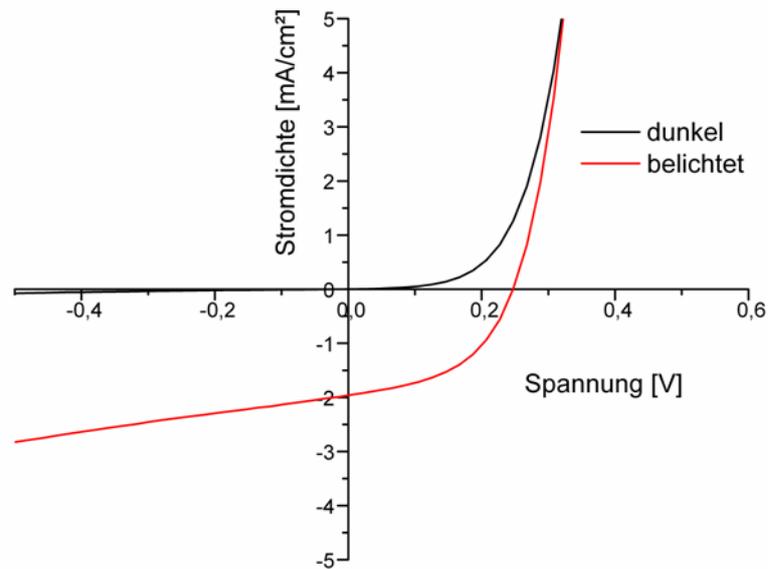


Abbildung 48: Strom-Spannungskennlinie der Probe SZ_15-300°C

In Tabelle 20 sind die Schichtdicken zusammengefasst.

Tabelle 20: Temperprogramme und Schichtdicken der Proben SZ_13, SZ_08, SZ_14-SZ_17

Probe	Temperprogramm	Schichtdicke [nm]	Rauheit (Pa) [nm]
SZ_13	10 min bei 250 °C	435	36
SZ_08	10 min bei 300 °C	350	45
SZ_14	10 min bei 250 °C 10 min bei 300 °C	540	25
SZ_15	10 min bei 250 °C 10 min bei 300 °C	450	20
SZ_16	10 min bei 250 °C 10 min bei 300 °C	325	28
SZ_17	10 min bei 250 °C 10 min bei 300 °C	337	28

Die Schichtdicken der besten Zellen der unterschiedlichen Proben befinden sich im Bereich zwischen 325 nm und 540 nm.

3.3.2 Herstellung von CZTS Schichten aus CZTS Nanopartikelintinten

Neben der Herstellung von Solarzellen aus den Xanthaten, wurde zusätzlich versucht, auch Zellen mit CZTS aus Nanopartikeln herzustellen. Die Herstellung der Schichten erfolgte in Anlehnung zur Literaturvorschrift von Guo et al.⁴⁰ Dazu wurden die Nanopartikel in Hexanthiol gelöst und die CZTS Schicht mittels Rakeln hergestellt.

Zur Herstellung der Schichten wurden die Nanopartikel der Proben NP_08-30 min, NP_10-CZTS und NP_12 verwendet (siehe Kapitel Nanopartikelsynthesen). Zur Herstellung der Schichten aus den Nanopartikeltinten siehe Kapitel 4.5.3.2.

Es konnten mit dieser Methode jedoch keine zufriedenstellenden Schichten hergestellt werden. Die Mikroskopbilder der einzelnen Schichten sind in Abbildung 49 dargestellt.

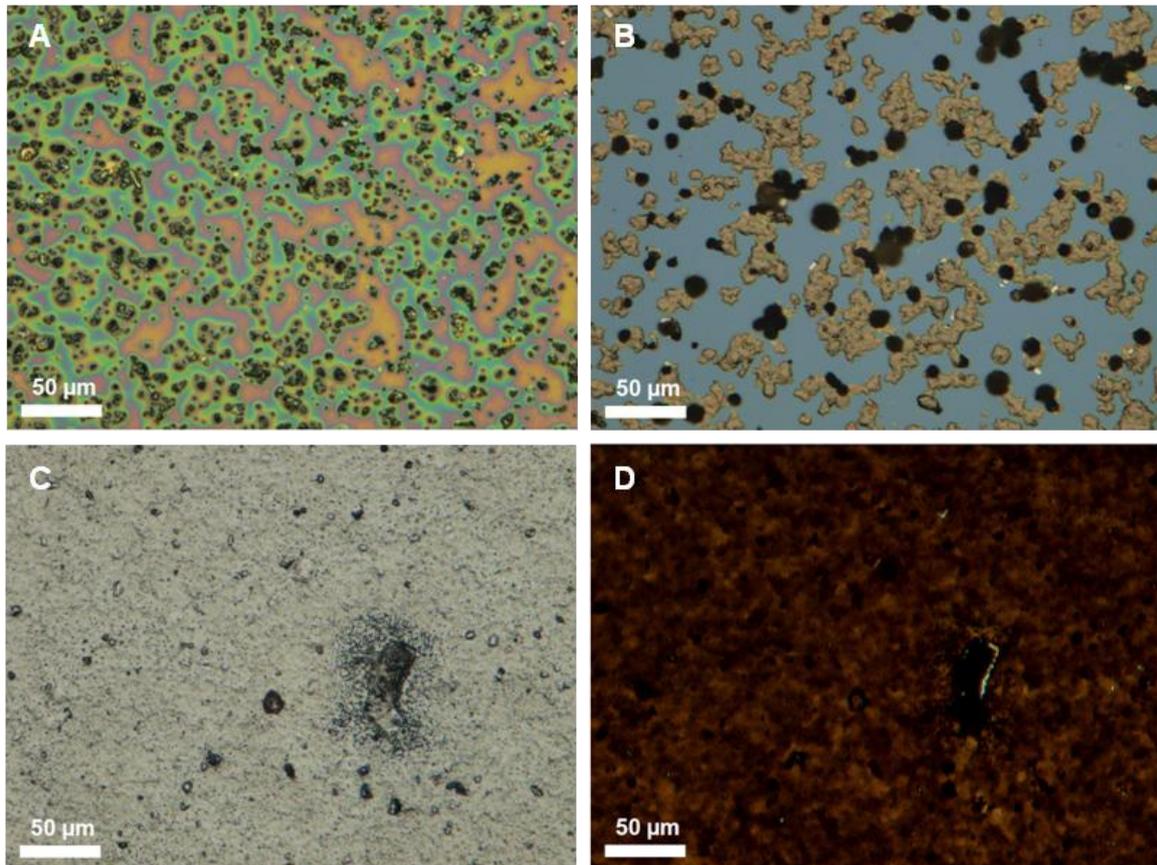


Abbildung 49: Lichtmikroskopaufnahmen: A: Auflicht, NP_10-CZTS, getempert; B: Auflicht, NP_08-30 min, nicht getempert; C: Auflicht: NP_12 und D: Durchlicht: NP_12, getempert

Wie man erkennen kann, sind bei den Schichten viele Löcher oder Risse entstanden oder es ist gar keine Schicht (Bild B) gebildet worden.

Die Löslichkeit der Nanopartikel in Hexanthiol stellte ein Problem dar. Wenn der an den Partikeln anhaftende Capper, durch Fällen entfernt wurde, waren die Partikel nicht mehr löslich und dadurch konnte auch keine gleichmäßige Schicht hergestellt werden. Wenn die Partikel nicht gefällt wurden und noch reichlich Capper an den Partikeln haftete, fand keine durchgehende Filmbildung auf dem Substrat statt. Die beste Schicht konnte mit der Probe NP_12 hergestellt werden (siehe Bild C und D), jedoch sind auch hier Risse zu erkennen. Es konnten keine funktionierenden Solarzellen weder mit Aufbau 1 noch mit Aufbau 2 hergestellt werden.

4 Experimentelles

4.1 Materialien

Es wurden folgende Chemikalien verwendet:

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Aluminium	99.98 %	Umicore
Ammoniumnitrat (NH_4NO_3)	min. 99 %	Merck
Cadmiumchlorid (CdCl_2)	99.99 %	Aldrich
Chlorbenzol	99.8 %	Aldrich
Chloroform (CHCl_3)	99-99.4 %	Aldrich
Deuteriertes Chloroform (CDCl_3)	99.8 %	Euriso-top
1-Dodecanthiol (1-DDT):	$\geq 97 \%$	Fluka
Gold	99.99 %	Umicore
Hexanthiol	95 %	Aldrich
Kupfer(I)acetat (CuOAc)	$\geq 99.99 \%$	Aldrich
Kupfer(II)acetylacetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$)	$> 99.99\%$	Aldrich
Methanol (MeOH)	$\geq 99.8 \%$	J. T. Barker
Natriumsulfat	99 %	Merck
NH_3 -Lösung	25 %	Merck
1-Octadecen (ODE)	90 %	Aldrich
Oleylamin (OLA)	70 %	Aldrich
RBS-Reinigungslösung (Roth-Borghgraef-Solution)	25 %	IRDEP (S. Delbos)
Schwefelpulver	100 mesh sublimiert	Aldrich
Selen	99.99 %	Aldrich
Tetradecylphosphonsäure	97 %	Aldrich
Thioharnstoff	$> 99.0 \%$	Fluka
Trioctylphosphin (TOP)	97 %	Alfa Aesar
Trioctylphosphinoxid (TOPO)	99 %	Aldrich
Toluol	min. 99.0 %	VWR
Zink(II)acetat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$)	99.99%	Aldrich
Zink(II)chlorid (ZnCl_2)	min. 98 %	Aldrich
Zinn(IV)acetat ($\text{Sn}(\text{OAc})_4$)	-	ABCR, Alfa Aesar
Zinn(IV)chlorid pentahydrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)	98 %	Aldrich
Zinn(IV)iodid (SnI_4)	99.999%	Aldrich

4.2 Methoden

Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie Aufnahmen (TEM, HR-TEM, STEM-EDX) wurden mit einem Tecnai F20 Mikroskop (FEI Company), ausgestattet mit einem Schottky Emitter, einem Energie Dispersiven X-Ray Spektrometer und einer UltraScanCCD Kamera durchgeführt.

Die Beschreibung der Probenvorbereitung für die TEM Analyse ist in Kapitel (3.1.2) zu finden.

XRD Analysen

Röntgendiffraktogramme wurden mit einem Siemens D-501 Diffraktometer mit θ, θ Geometrie, Cu $K\alpha$ Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator und einem Szintillationszähler gemessen. Die Scanstufe betrug 0.05° und als Probenhalter diente ein nicht reflektierendes Siliziumeinkristallsubstrat.

Die Charakterisierung der Nanopartikel mittels XRD erfolgte in Pulverform.

Für die XRD Analyse der Kupferzinkzinnsulfid Proben aus den Xanthaten, wurden die einzelnen Metallxanthate in Chlorbenzol gelöst und auf ein Glassubstrat aufgetropft. Nach Abdampfen des Lösungsmittels – auf der Heizplatte bei ca. $60 \text{ }^\circ\text{C}$ – wurden diese im Rohrofen unter Stickstoffatmosphäre bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ und $400 \text{ }^\circ\text{C}$ zu den entsprechenden Metallsulfiden umgewandelt. Anschließend wurde das Pulver abgekratzt und eine XRD Analyse durchgeführt.

Für die XRD Analyse der CZTS Probe, wurde eine Metallxanthatlösung in Chlorbenzol hergestellt und mittels Sprühen unter Inertgasatmosphäre auf einen Si-Wafer aufgebracht (Sprühbedingungen: Heizplatte: $200 \text{ }^\circ\text{C}$, Druck: 1.5 bar, Trägergas: N_2). Anschließend wurde die Schicht im Rohrofen unter Stickstoffatmosphäre bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ für 10 min getempert.

Absorptions-, Reflektions- und Transmissionsmessungen

Absorptions-, Reflektions-, und Transmissionsspektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 35 Spektrometer mit Integrationskugel aufgenommen.

Zur Bestimmung des Bandabstandes der Nanopartikel, wurden die Nanopartikel in Hexanthiol gelöst und anschließend mittels Rakeln auf ein Glassubstrat aufgebracht. Die Schicht wurde für 1 min bei $300 \text{ }^\circ\text{C}$ auf der Heizplatte getempert (siehe Kapitel 4.5.3.2).

Bei den CZTS Schichten aus den Xanthaten, wurden Metallxanthatlösungen in Chlorbenzol hergestellt und mittels Sprühen auf Glassubstrate aufgebracht (Sprühbedingungen: Heizplatte

200 °C, Druck: 1.5 bar). Anschließend wurden die Schichten im Rohrofen unter Stickstoffatmosphäre bei 250 °C, 300 °C und 350 °C für 10 min getempert.

SEM-EDX Analyse

SEM-EDX Messungen wurden mit einem Zeiss Ultra 55 Mikroskop unter Verwendung eines EDAX Phoenix Detektor mit 20 kV durchgeführt. Die Cu K, Zn K, Sn L und S K Linien wurden zur Quantifizierung verwendet.

Die CZTS Schichten für die SEM-EDX Messungen wurden mittels Sprühen hergestellt. Genaue Durchführung siehe Kapitel (4.4.2.1).

Lichtmikroskop

Für die Lichtmikroskopaufnahmen wurde ein Olympus BX60 Mikroskop verwendet und als Kamera diente eine Olympus E-520.

Profilometer

Zur Bestimmung der Schichtdicke und der Rauheit der verschiedenen Schichten wurde ein Bruker DektakXT Profilometer verwendet.

NMR Spektroskopie

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Ultrashield 300 aufgenommen. Für die Aufnahme der ^1H -NMR und ^{13}C -NMR Spektren wurden die Proben in CDCl_3 gelöst. Die ^1H -NMR Spektren wurden bei 300 MHz und die ^{13}C -NMR Spektren bei 75 MHz gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind für die ^1H -NMR Spektren in ppm relativ zum Singlet von CDCl_3 bei 7.240 ppm angegeben. Für ^{13}C -NMR Spektren wurden die chemischen Verschiebungen relativ zum Triplett von CDCl_3 bei 77.230 ppm angegeben.

IPCE Spektroskopie

IPCE Messungen wurden unter Verwendung eines AMKO MULTImode4 Monochromators, ausgestattet mit einer 75 W Xenonlampe, und einem Keithley 2400 Messgerät durchgeführt.

U-I-Messungen

Strom-Spannungskennlinien wurden unter Verwendung eines Keithley 2400 Messgerätes und einer LabView Software aufgenommen. Die Solarzellen wurden mit einer Strahlungsintensität von 100 mW/cm² unter Verwendung einer tageslichtähnlichen Dedolight-Lampe vermessen. Die effektive Zellfläche, welche durch die Metallelektroden definiert wurde, betrug 0.09 cm².

Auswertung:

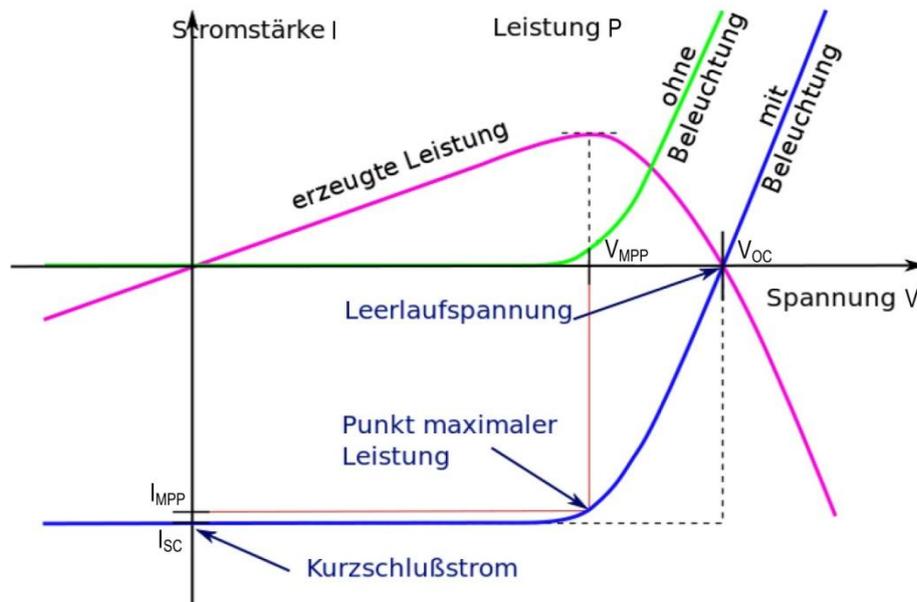


Abbildung 50: Strom-Spannungskennlinie einer beleuchteten und unbeleuchteten Solarzelle (nach Literatur⁷⁵⁾)

Zur Bestimmung des Wirkungsgrades muss zu Beginn die gemessene Stromstärke [A] in die Stromdichte [mA/cm²] umgerechnet werden. Die V_{OC} kann aus dem Schnittpunkt der Kennlinie mit der x-Achse erhalten werden und der I_{SC} aus dem Schnittpunkt der Kennlinie mit der y-Achse. Der Punkt der Kurve, der mit den Achsen das flächengrößte Rechteck einnimmt, ist der „Maximum Power Point“. An diesem Punkt ist die Leistung der Solarzelle am größten. Die Spannung (V_{MPP}) und der Strom (I_{MPP}) an diesem Punkt sind ebenfalls charakteristische Kenngrößen einer Solarzelle. Zur Bestimmung des V_{MPP} und I_{MPP} wird die elektrische Leistung (Produkt aus Strom und Spannung) berechnet und der maximale Wert herangezogen.

Zur Berechnung des Füllfaktors und des Wirkungsgrades wurden folgende Formeln verwendet:

$$FF = \frac{V_{MPP} \cdot I_{MPP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}} \quad \eta = \frac{V_{OC} \cdot I_{SC} \cdot FF}{P_{in}}$$

FF	Füllfaktor [%]	I_{SC}	Kurzschlussstrom [mA/cm ²]
V_{MPP}	Spannung am Maximum Power Point [V]	η	Wirkungsgrad [%]
I_{MPP}	Strom am Maximum Power Point [mA/cm ²]	P_{in}	Leistung der Lichtquelle [mW/cm ²]
V_{OC}	Leerlaufspannung [V]		

Raman-Spektroskopie

Ramanspektren wurden unter Verwendung eines konfokalen Ramanmikroskops (HORIBA LabRAM HR 800) mit 633 nm Anregungswellenlänge und einem Olympus MPlan N 100 Objektiv mit NA = 0.9 aufgenommen. Die Spektren wurden über eine Fläche von 6 x 6 μm gemittelt. Um keine Veränderung der Probe zu verursachen wurde ein D2 Neutraldichtefilter verwendet.

4.3 Synthese der Nanopartikel

Alle Synthesen zur Herstellung der Nanopartikel erfolgten unter Inertgasatmosphäre. Die Summe der eingesetzten Metallsalze wurde bei allen Synthesen als 1 äq definiert.

4.3.1 CZTS/Se CS – Probe (NP_01)

CZTS: Es wurden 229 mg (0.9 mmol, 0.45 äq) Kupfer(II)acetylacetonat ($\text{Cu}(\text{acac})_2$), 111 mg (0.6 mmol, 0.3 äq) Zink(II)acetat ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), 177 mg (0.5 mmol, 0.25 äq) Zinn(IV)acetat ($\text{Sn}(\text{OAc})_4$) und 1.351 g (3.5 mmol, 1.8 äq) Trioctylphosphinoxid (TOPO) mit 12 ml Oleylamin (OLA) in einen Dreihalskolben gegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Lösung für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 150 °C erhitzt. Zur Lösung wurden über ein Septum 2 ml (8.4 mmol, 4.2 äq, $\rho = 0,845 \text{ g/ml}$) 1-Dodecanthiol (1-DDT) mit einer Spritze hinzugegeben. Es wurde weiter auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten.

Aufarbeitung: Die Proben wurden 3 min mit 3500 rpm zentrifugiert, der Niederschlag in wenig Chloroform (CHCl_3) gelöst und zentrifugiert. Der Niederschlag wurde in Chloroform wieder gelöst und anschließend mit Methanol gefällt.

CZTS/Se CS: Die gefällten Nanopartikel wurden in 11 ml Oleylamin (OLA) aufgenommen und in einen Dreihalskolben überführt. Es wurden dieselben Mengen an Metallsalzen und TOPO wie bei der CZTS Synthese hinzugegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Lösung für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 250 °C erhitzt. Über ein Septum wurden 2.8 mL (1 mol/l, 2.8 mmol, 1.4 äq) TOP-Se hinzugegeben. Die Temperatur sank bei der Zugabe auf ca. 220 °C. Es wurde auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten.

Aufarbeitung: analog zur CZTS Synthese

Herstellung der TOP-Se (1 mol/l) Lösung: Es wurden 232 mg Se eingewogen und 3 ml Trioctylphosphin (TOP) hinzugegeben. Anschließend wurde auf ca. 150 °C für 30 min erhitzt. Es entstand eine klare farblose Lösung.

4.3.2 CZTS/Se CS – Probe (NP_02)

CZTS: Es wurden 262 mg (1 mmol, 0.3 äq) $\text{Cu}(\text{acac})_2$, 220 mg (1.2 mmol, 0.4 äq) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 355 mg (1 mmol, 0.3 äq) $\text{Sn}(\text{OAc})_4$ und 1.451 g (3.8 mmol, 1.2 äq) TOPO mit 18 ml OLA in einen Dreihalskolben gegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Lösung für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 150 °C erhitzt. Zur Lösung wurden über ein Septum 3.2 ml (13.4 mmol, 4.2 äq, $\rho = 0,845 \text{ g/ml}$) 1-DDT mit einer Spritze hinzugegeben. Es wurde weiter auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten.

Aufarbeitung analog zu Punkt 4.3.1 (Probe NP_01)

CZTS/Se CS: Die gefällten Nanopartikel wurden in 20 ml OLA aufgenommen und in einen Dreihalskolben überführt. Es wurden dieselben Mengen an Metallsalzen und TOPO wie bei der CZTS Synthese hinzugegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Lösung für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 250 °C erhitzt. Über ein Septum wurden 4.5 ml (1 mol/l, 4.5 mmol, 1.4 äq) TOP-Se hinzugegeben. Die Temperatur sank bei der Zugabe auf ca. 220 °C. Es wurde auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten.

Aufarbeitung analog zu Punkt 4.3.1 (Probe NP_01)

4.3.3 CZTS/Se CS – Probe (NP_03)

CZTS: Es wurden 164 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) Cu(acac)₂, 114 mg (0.62 mmol, 0.3 äq) Zn(OAc)₂, 266 mg (0.75 mmol, 0.4 äq) Sn(OAc)₄ und 1.351 g (3.5 mmol, 1.8 äq) TOPO mit 12 ml OLA in einen Dreihalskolben gegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült.

Anschließend analog zu Punkt 4.3.1 (Probe NP_01)

CZTS/Se CS: Die gefällten Nanopartikel wurden in 15 ml OLA aufgenommen und in einen Dreihalskolben überführt. Es wurden dieselben Mengen an Metallsalzen und TOPO wie bei der CZTS Synthese hinzugegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült.

Anschließend analog zu Punkt 4.3.1 (Probe NP_01)

4.3.4 CZTS/Se CS – Probe (NP_04)

CZTS: Es wurden 180 mg (0.69 mmol, 0.3 äq) Cu(acac)₂, 114 mg (0.62 mmol, 0.3 äq) Zn(OAc)₂, 244 mg (0.69 mmol, 0.3 äq) Sn(OAc)₄ und 1.351 g (3.5 mmol, 1.8 äq) TOPO mit 12 ml OLA in einen Dreihalskolben gegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült.

Anschließend analog zu Punkt 4.3.1 (Probe NP_01)

CZTS/Se CS: Die gefällten Nanopartikel wurden in 15 ml OLA aufgenommen und in einen Dreihalskolben überführt. Es wurden dieselben Mengen an Metallsalzen und TOPO wie bei der CZTS Synthese hinzugegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült.

Anschließend analog zu Punkt 4.3.1 (Probe NP_01)

4.3.5 CZTS – Probe (NP_05)

Es wurden 77 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) Kupfer(I)acetat (Cu(Oac)), 138 mg (0.75 mmol, 0.4 äq) Zn(OAc)₂, 222 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) Sn(OAc)₄ und 1.351 g (3.5 mmol, 1.8 äq) TOPO mit 12 ml OLA in einen Dreihalskolben gegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde Lösung für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 150 °C erhitzt. Zur Lösung wurden über ein Septum 2 ml (8.4 mmol, 4.2 äq) 1-DDT mit einer Spritze hinzugegeben. Es wurde weiter auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten. Anschließend wurde die Probe abgekühlt.

Aufarbeitung: Die Proben wurden 3 min mit 3500 rpm zentrifugiert, der Niederschlag in CHCl₃ gelöst und mit MeOH gefällt.

4.3.6 CZTS – Probe (NP_06)

Es wurden 77 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) Cu(OAc), 138 mg (0.75 mmol, 0.4 äq) Zn(OAc)₂, 391 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) Zinn(IV)iodid (SnI₄) und 1.351 g (3.5 mmol, 1.8 äq) TOPO mit 12 ml OLA in einen Dreihalskolben gegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Lösung für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 150 °C erhitzt. Zur Lösung wurden über ein Septum 2 ml (8.4 mmol, 4.2 äq) 1-DDT mit einer Spritze hinzugegeben. Es wurde weiter auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten. Anschließend wurde die Probe abgekühlt.

Aufarbeitung: Die Proben wurden 3 min mit 3500 rpm zentrifugiert, der Niederschlag in CHCl₃ gelöst und mit MeOH gefällt.

4.3.7 CZTS/Se CS – Probe (NP_07)

CZTS: Synthese analog zu Punkt 4.3.6 Probe (NP_06)

CZTS/Se CS: Die gefällten Nanopartikel wurden in 10 ml OLA aufgenommen und in einen Dreihalskolben überführt. Es wurden dieselben Mengen an Metallsalzen und TOPO wie bei der CZTS Synthese hinzugegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Lösung für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 250 °C erhitzt. Über ein Septum wurden 2.8 ml (1 mol/l, 2.8 mmol, 1.4 äq) TOP-Se hinzugegeben. Die Temperatur sank bei der Zugabe auf ca. 230 °C. Es wurde auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten. Anschließend wurde die Probe abgekühlt.

Aufarbeitung analog zur CZTS Synthese

4.3.8 CZTS – Probe (NP_08-3 min und 30 min)

Es wurden 77 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) Cu(OAc), 138 mg (0.75 mmol, 0.4 äq) Zn(OAc)₂, 391 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) SnI₄ mit 12 ml OLA in einen Dreihalskolben gegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 150 °C erhitzt. Zur Lösung wurde über ein Septum 1 ml (4.2 mmol, 2.1 äq, ρ= 0,845 g/ml) 1-DDT mit einer Spritze hinzugegeben. Es wurde weiter auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten. Es wurden Proben nach 3 min und 30 min gezogen und abgekühlt.

Aufarbeitung: Die Proben wurden 3 min mit 3500 rpm zentrifugiert, der Niederschlag in CHCl₃ gelöst und mit MeOH gefällt.

4.3.9 CZTS – Probe (NP_08-10 min, 20 min, 30 min, 60 min)

Synthese analog zu Punkt 4.3.8 (NP_08-3 min und 30 min). Es wurden Proben nach 10 min, 20 min, 30 min und 60 min gezogen.

4.3.10 CZTS/Se CS – Probe (NP_09)

CZTS: Es wurden 77 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) Cu(OAc), 138 mg (0.75 mmol, 0.4 äq) Zn(OAc)₂, 391 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) SnI₄ und 1.351 g (3.5 mmol, 1.8 äq) TOPO mit 12 ml OLA in einen Dreihalskolben gegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Lösung für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 150 °C erhitzt. Zur Lösung wurden über ein Septum 0.24 ml (1 mmol, 0.5 äq) 1-DDT mit einer Spritze hinzugegeben. Es wurde weiter auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten. Es wurden 2 ml Lösung entnommen, abgekühlt, in Chloroform gelöst und mit Methanol gefällt.

CZTS/Se CS: Anschließend wurden zur Reaktionslösung 1.2 ml (1 mol/l, 1.2 mmol, 0.6 äq) TOP-Se hinzugegeben. Die Temperatur sank bei der Zugabe auf ca. 220 °C. Es wurde auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten.

Aufarbeitung: Die Probe wurde 3 min mit 3500 rpm zentrifugiert, der Niederschlag in CHCl₃ gelöst und mit MeOH gefällt.

4.3.11 CZTS/Se CS- Probe (NP_10)

CZTS: Synthese analog zu Punkt 4.3.6 (Probe NP_05)

CZTS/Se CS: Die gefällten Nanopartikel wurden in 15 ml OLA aufgenommen und in einen Dreihalskolben überführt. Es wurden dieselben Mengen an Metallsalzen und TOPO wie bei der CZTS Synthese hinzugegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend wurde die Lösung für ca. 15 min evakuiert. Danach wurde unter Stickstoff auf 250 °C erhitzt. Über ein Septum wurden 2.6 ml (1 mol/l, 2.6 mmol, 1.3 äq) TOP-Se hinzugegeben. Die Temperatur sank bei der Zugabe auf ca. 220 °C. Es wurde auf 250 °C erhitzt und die Temperatur für 30 min gehalten.

Aufarbeitung: Die Probe wurde 3 min mit 3500 rpm zentrifugiert, der Niederschlag in Chloroform (CHCl_3) gelöst und mit Methanol (MeOH) gefällt.

4.3.12 CZTS – Probe (NP_11)

Es wurden 77 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) $\text{Cu}(\text{OAc})$, 138 mg (0.75 mmol, 0.4 äq) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 222 mg (0.63 mmol, 0.3 äq) $\text{Sn}(\text{OAc})_4$, 45 mg (0.16 mmol, 0.08 äq) Tetradecylphosphonsäure und 1.351 g (3.5 mmol, 1.8 äq) TOPO mit 12 ml OLA in einen Dreihalskolben gegeben und abwechselnd dreimal evakuiert und mit Stickstoff gespült. Anschließend analog zu Probe NP_05.

4.3.13 CZTS – Probe (NP_12)

Synthese analog zu Punkt 4.3.6 (Probe NP_06)

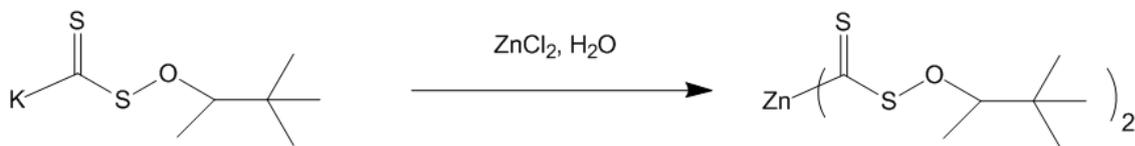
Aufarbeitung: Der Niederschlag wurde dreimal mit CHCl_3 gewaschen und die überstehende Lösung verworfen. Anschließend wurde mit MeOH gefällt.

4.4 Herstellung der CZTS Schicht aus den Metallxanthatprecursoren

4.4.1 Synthese der Metallxanthate

Das Zinkxanthat und Zinnxanthat wurde nach der in der Diplomarbeit von Alexander Schenk festgehaltenen Vorschrift hergestellt.

- Zinkxanthat (X_01)

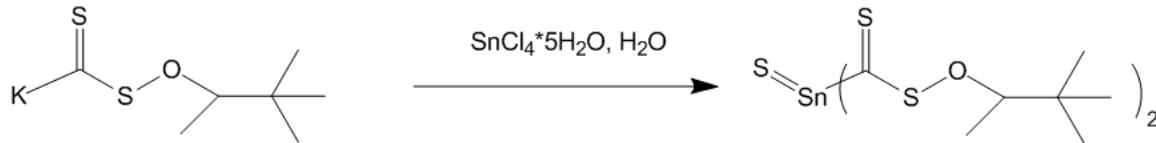


Es wurden 1.42 g (10.4 mmol, 1 äq) Zink(II)chlorid und 5.0 g (21.7 mmol, 2.1 äq) Kalium-O-3,3-dimethylbutan-2yl-dithiocarbonat (Kaliumxanthat) in je 40 ml dest. H₂O gelöst. Die Kaliumxanthatlösung wurde zur Zinkchloridlösung langsam zugegeben und anschließend für ca. 2.5 h gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit dest. H₂O gewaschen und im Vakuum über Nacht getrocknet. Das Produkt wurde in wenig CHCl₃ gelöst und filtriert. Anschließend wurde die Lösung in MeOH eingetroppt. Der weiße Niederschlag wurde danach im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 45 %

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 4.96- 4.90 (m, 1H, CH), 1.32 (d, 3H, CH₃), 0.98 (s, 9 H, 3xCH₃) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 229.62 (C=S₂O), 94.90 (CH₃-CH-C), 35.11 (CH-C-(CH₃)₃), 25.64 (C-(CH₃)₃), 14.34 (CH₃-CH) ppm

- Zinnxanthat (X_02)



Es wurden 5.80 g (16.5 mmol, 1 äq) Zinn(IV)chloridpentahydrat und 5.40 g (24.9 mmol, 1.5 äq) Kalium-O-3,3-dimethylbutan-2-yl-dithiocarbonat (Kaliumxanthat) in je 100 ml dest. H₂O gelöst. Die Kaliumxanthatlösung wurde zur Zinnchloridlösung langsam zugegeben und anschließend für ca. 5 h gerührt. Danach wurde die gelb gefärbte Lösung mit CHCl₃ extrahiert. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotavapor eingeeengt. Die orange gefärbte Lösung wurde in kaltes MeOH eingetropt und anschließend über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der Niederschlag nochmals in MeOH umgefällt, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 19%

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 4.65- 4.59 (m, 1H, CH), 1.35- 1.33 (d, 3H, CH₃), 0.97 (s, 9 H, 3xCH₃) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, δ): 227.48 (C=S₂O), 98.22 (CH₃-CH-C), 35.48 (CH-C-(CH₃)₃), 25.58 (C-(CH₃)₃), 14.28 (CH₃-CH) ppm

4.4.2 Herstellung der CZTS Schichten aus Metallxanthaten

Die Herstellung der CZTS Schichten aus den Metallxanthaten erfolgte mittels Sprühen. Es wurden Lösungen der Metallxanthate in Chlorbenzol hergestellt und mittels Air-Brush Technik aufgesprüht. Die Substrate wurden auf einer Heizplatte (200 °C) befestigt und der Aufsprühdruk betrug 1.5 bar. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet.

4.4.2.1 Herstellung der Schichten für die SEM-EDX Messungen

Es wurden Proben sowohl auf Molybdänsubstrate als auch auf Si-Wafer aufgesprüht.

Molybdänsubstrat (2.5 x 2 cm): Das Molybdänsubstrat wurde in eine 2 %ige RBS- Lösung eingelegt und im Ultraschallbad für 10 min gereinigt. Anschließend wurde das Substrat mit dest. H₂O abgespült, in eine 25 %ige NH₃-Lösung eingelegt und für 5 min ins Ultraschallbad gegeben. Danach wurden die Substrate wieder mit dest. H₂O abgespült und mit N₂ getrocknet. Das Substrat wurde auf die Heizplatte bei 200 °C gelegt und 2 ml Metallxanthatlösung (Konzentrationen und Precursorverhältnisse siehe Tabelle 21) aufgesprüht. Anschließend wurde im Rohofen unter Stickstoffatmosphäre auf 560 °C aufgeheizt und für 30 min bei 560 °C getempert. Danach wurde bis auf 400 °C abgekühlt und die Probe aus dem Ofen gegeben. Es wurden 2 weitere Schichten analog aufgebracht und getempert.

Tabelle 21: Precursorverhältnis, Konzentration und Lösungsmittel der Proben X_03 und X_04

Probe X_03	Precursor- verhältnis	Konzentration [mol/l]	Metallgesamtkonz. [mol/l]	Lösungsmittel
Cu	1	0.018	0.058	Chlorbenzol
Zn	1.2	0.022		
Sn	1	0.018		

Probe X_04	Precursor- verhältnis	Konzentration [mol/l]	Metallgesamtkonz. [mol/l]	Lösungsmittel
Cu	1	0.018	0.065	Chlorbenzol
Zn	1.6	0.029		
Sn	1	0.018		

Si-Substrate (2 x 2 cm): Das Si-Substrat wurde mit Aceton gereinigt und anschließend auf der Heizplatte befestigt. Es wurde 1 ml Metallxanthatlösung (Konzentration und Precursorverhältnisse siehe Tabelle 22) unter Inertgasatmosphäre aufgesprüht. Anschließend wurde im Rohröfen unter Stickstoffatmosphäre bei 300 °C für 10 min getempert.

Tabelle 22: Precursorverhältnis, Konzentration und Lösungsmittel der Proben X_05-X_12

Probe	Precursorverhältnis		Konzentration [mol/l]	Metallgesamtkonz. [mol/l]	Lösungsmittel
X_05	Cu	1	0.009	0.029	Chlorbenzol
	Zn	1.2	0.011		
	Sn	1	0.009		
X_06	Cu	1	0.009	0.029	
	Zn	1.4	0.013		
	Sn	0.8	0.007		
X_07	Cu	1	0.009	0.033	
	Zn	1.8	0.016		
	Sn	0.9	0.008		
X_08	Cu	1	0.009	0.037	
	Zn	2.4	0.022		
	Sn	0.7	0.006		
X_09	Cu	1	0.006	0.031	
	Zn	3.2	0.020		
	Sn	0.7	0.005		
X_10	Cu	1	0.006	0.034	
	Zn	3.6	0.023		
	Sn	0.7	0.005		
X_11	Cu	1	0.006	0.040	
	Zn	4.5	0.029		
	Sn	0.7	0.005		
X_12	Cu	1	0.006	0.047	
	Zn	5.8	0.036		
	Sn	0.7	0.005		

4.5 Präparation der CZTS Dünnschichtsolarzellen

4.5.1 Allgemeines

Der allgemeine Aufbau der Solarzellen ist in Kapitel (3.3) dargestellt. Als Elektroden wurden entweder Aluminium oder Gold aufgedampft.

4.5.2 Herstellung der Cadmiumsulfid Schicht (CdS)

Die Herstellung der CdS-Schicht erfolgte durch thermische Umwandlung von Cadmiumxanthat zu Cadmiumsulfid oder durch „Chemical Bath Deposition“.

4.5.2.1 CdS aus Cadmiumxanthat

Es wurde eine Lösung aus Cadmiumxanthat (Cadmium(II)-O-3,3-dimethylbutan-2-yl-dithiocarbonat) in Chlorbenzol (0.006 mol/l) hergestellt. Anschließend wurde das Substrat auf der Heizplatte bei ca. 200 °C befestigt und ca. 1 ml der Cadmiumxanthat-Lösung mit 1.5 bar aufgesprüht. Anschließend wurde die Schicht für 30 min bei 300 °C im Rohofen unter Stickstoffatmosphäre getempert.

4.5.2.2 CdS mittels Chemical Bath Deposition

Die Chemical Bath Deposition erfolgte in Anlehnung an die Literaturvorschrift von Tec-Yam et al.⁶⁷ Es wurden 10 ml Ammoniumnitratlösung (1.5 mol/l), 10 ml Cadmiumchloridlösung (0.02 mol/l), 25 ml Kaliumhydroxidlösung (0.5 mol/l) und 10 ml Thioharnstofflösung (0.2 mol/l) in einem Becherglas zusammen gemischt. Auf der Heizplatte wurde ein Temperaturfühler mit Klebestreifen befestigt und die Temperatur auf 90 °C eingestellt. In das Becherglas wurden zwei über Plasmaätzen gereinigte ITO Substrate eingelegt und das Becherglas für 12-14 min auf die Heizplatte gestellt. Anschließend wurden die Substrate mit dest. H₂O abgespült und mit einem staubfreien Tuch trocken gewischt.

4.5.3 Herstellung der CZTS Schichten

Die Herstellung der CZTS Schichten erfolgte bei Verwendung der Xanthate mittels Sprühen und bei Verwendung der Nanopartikel mittels Rakeln.

4.5.3.1 Herstellung der CZTS Schichten aus den Xanthaten

Probe (SZ_01): Das ITO Substrat wurde mit Aceton gereinigt und auf der Heizplatte befestigt. Es wurden 1.5 mL der Metallxanthatlösung bei 200 °C und mit 1.5 bar aufgesprüht. Anschließend wurde im Rohröfen unter Stickstoffatmosphäre getempert. Es wurden zwei weitere Schichten analog dazu aufgebracht.

Probe (SZ_02): Die Herstellung der CZTS Schicht erfolgte analog zu SZ_01, außer dass die 1.5-fache Menge aufgesprüht wurde.

Probe (SZ_03): Die Herstellung der CZTS Schicht erfolgte analog zu SZ_01, außer dass die doppelte Menge aufgesprüht wurde.

Tabelle 23: Precursorverhältnis, Konzentration, Lösungsmittel und Temperprogramm der Proben SZ_01-SZ_03

Probe	Precursorverhältnis		Konzentration [mol/l]	Metallgesamt-konz. [mol/l]	Lösungsmittel	Temperprogramm
SZ_01	Cu	1	0.018	0.058	Chlorbenzol	15 min auf 500 °C → 30 min bei 500 °C halten → auf 400 °C abkühlen lassen
SZ_02	Zn	1.2	0.022			
SZ_03	Sn	1	0.018			

Probe (SZ_04): Das Substrat wurde mit Aceton gereinigt und auf der Heizplatte befestigt. Es wurden ca. 0.2 ml der Metallxanthatlösung pro cm² Substrat bei 200 °C und mit 1.5 bar aufgesprüht. Anschließend wurde im Rohröfen unter Stickstoffatmosphäre 10 min bei 500 °C getempert. Es wurde eine weitere Schicht analog dazu aufgebracht.

Tabelle 24: Precursorverhältnis, Konzentration, Lösungsmittel und Temperprogramm der Probe SZ_04

Probe	Precursorverhältnis		Konzentration [mol/l]	Metallgesamt-konz. [mol/l]	Lösungsmittel	Temperprogramm
SZ_04	Cu	1	0.009	0.029	Chlorbenzol	10 min bei 500 °C
	Zn	1.2	0.011			
	Sn	1	0.009			

Probe (SZ_05): Das ITO Substrat wurde mit Aceton gereinigt und auf der Heizplatte befestigt. Es wurden ca. 0.2 ml der Metallxanthatlösung pro cm² Substrat bei 200 °C und mit 1.5 bar aufgesprüht.

Tabelle 25: Precursorverhältnis, Konzentration, Lösungsmittel und Temperprogramm der Probe SZ_05

Probe	Precursorverhältnis		Konzentration [mol/l]	Metallgesamt-konz. [mol/l]	Lösungsmittel	Temperprogramm
SZ_05	Cu	1	0.009	0.029	Chlorbenzol	---
	Zn	1.2	0.011			
	Sn	1	0.009			

Probe (SZ_06): Das Substrat wurde auf der Heizplatte befestigt. Es wurden ca. 0.2 ml der Metallxanthatlösung pro cm² Substrat bei 200 °C und mit 1.5 bar aufgesprüht. Anschließend wurde im Rohröfen unter Stickstoffatmosphäre getempert.

Proben (SZ_07-SZ_17): In Tabelle 26 sind die Unterschiede der Precursorverhältnisse, Konzentrationen und Temperprogramme dargestellt.

Tabelle 26: Precursorverhältnis, Konzentration, Lösungsmittel und Temperprogramm der Proben SZ_06-SZ_17

Probe	Precursorverhältnis		Konzentration [mol/l]	Metallgesamt-konz. [mol/l]	Lösungsmittel	Temperprogramm		
	Cu	Zn	Sn					
SZ_06	Cu	1	0.009	0.029	Chlorbenzol	--		
	Zn	1.2	0.011					
	Sn	1	0.009			10 min bei 250 °C 10 min bei 350 °C		
SZ_07	Analog SZ_06					10 min bei 250 °C		
SZ_08	Analog SZ_06					10 min bei 300 °C		
SZ_09	Analog SZ_06					10 min bei 350 °C		
SZ_10	Analog SZ_06					10 min bei 450 °C		
SZ_11	Analog SZ_06					10 min bei 250 °C		
SZ_12	Analog SZ_06					10 min bei 350 °C		
SZ_13	Analog SZ_06					10 min bei 250 °C		
SZ_14	Cu	1	0.009	0.029	Chlorbenzol	10 min bei 250 °C 10 min bei 300 °C		
	Zn	1.4	0.013					
	Sn	0.8	0.007					
SZ_15	Cu	1	0.009	0.031		Chlorbenzol	10 min bei 250 °C 10 min bei 300 °C	
	Zn	1.4	0.013					
	Sn	1	0.009					
SZ_16	Cu	1	0.009	0.036			Chlorbenzol	10 min bei 250 °C 10 min bei 300 °C
	Zn	2.4	0.022					
	Sn	0.7	0.005					
SZ_17	Cu	1	0.006	0.034				Chlorbenzol
	Zn	3.6	0.023					
	Sn	0.7	0.005					

Proben SZ_13-SZ_17 wurden unter Inertgasatmosphäre gesprüht.

4.5.3.2 Herstellung der CZTS Schichten aus Nanopartikeln

Die Herstellung der CZTS Schichten aus den Nanopartikeln erfolgte mittels Rakeln. Die Nanopartikel wurden in Hexanthiol gelöst. Die Konzentration betrug zwischen 100 – 200 mg/ml. Die Rakel wurde auf 40 °C erwärmt und das Substrat aufgelegt. Es wurden 30 µl Lösung auf die Substrate pipettiert. Die Rakelgeschwindigkeit betrug 15 mm/sec. Anschließend wurden die Schichten auf der Heizplatte bei 300 °C getempert.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgrund der optischen und elektronischen Eigenschaften von CZTS und CZTSSe finden diese als Absorberschichten in Solarzellen Anwendung. Deshalb beschäftigt sich diese Arbeit mit der Synthese von $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) und $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTS/Se) Core-Shell Nanopartikeln sowie mit der Herstellung von CZTS Schichten aus Metallxanthaten (Metalldithiocarbonaten) für die Herstellung von CZTS Dünnschichtsolarzellen.

Es konnte eine geeignete Synthesemethode zur Herstellung von CZTS Nanopartikeln gefunden werden. Zur Herstellung der CZTS Nanopartikel wurde bei allen Synthesen Oleylamin als Capper und 1-Dodecanthiol als Schwefelquelle verwendet. Bei den Synthesen wurden unterschiedliche Syntheseparameter variiert. Einerseits wurden verschiedene Metallsalze verwendet und andererseits unterschiedliche Metallsalzverhältnisse eingesetzt. Des Weiteren wurde auch der Einfluss der Reaktionszeit auf die Partikelgröße und deren Zusammensetzung analysiert.

Durch die Verwendung unterschiedlicher Metallsalze können Partikel mit unterschiedlicher Größe und Form erhalten werden. Bei Verwendung von Kupfer-, Zink- und Zinnacetaten als Precursor entstehen stäbchenförmige als auch sphärische Partikel mit einer Größe von ca. 10-25 nm. Wird Zinniodid anstatt Zinnacetat als Precursorsalz eingesetzt, werden sphärische Partikel mit Größen von ca. 15-60 nm erhalten. Bei genauer Untersuchung der Synthese mit Zinniodid als Precursorsalz konnte herausgefunden werden, dass die Reaktionszeit einen großen Einfluss auf die Partikelgröße und Zusammensetzung hat. Es wurden Proben nach 3 min, 10 min, 20 min, 30 min und 60 min Reaktionszeit gezogen und analysiert (siehe Abbildung 51).

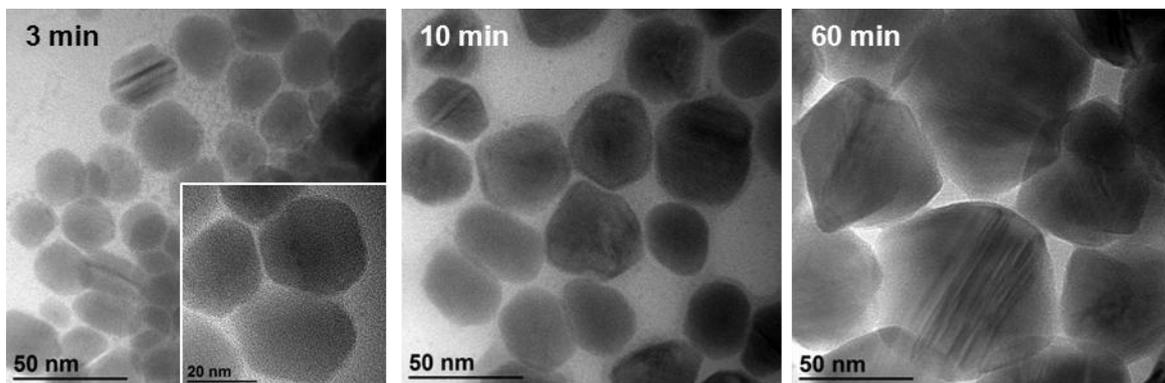


Abbildung 51: BF-TEM Aufnahmen der Nanopartikel nach 3 min, 10 min und 60 min Reaktionszeit (Probe NP_08)

Beträgt die Reaktionszeit 3 min werden ausschließlich Kupfersulfidpartikel gebildet. Ab einer Reaktionszeit von 10 min kommt es zur Bildung von CZTS Nanopartikeln, wobei zusätzlich in allen Proben kleine Kupfersulfidpartikel vorhanden sind. Bei der EDX-Analyse der großen Partikel ist aufgefallen, dass in der 10 min Probe noch ein sehr hoher Anteil an Kupfer verglichen zu den Proben bei längerer Reaktionszeit vorhanden ist. Die gebildeten CZTS Partikel liegen nicht stöchiometrisch vor, da zu wenig Zink und zu viel Kupfer vorhanden ist. Dadurch handelt es sich um kupferreiche und zinkarme Partikel. Durch Röntgendiffraktometrie konnte festgestellt werden, dass sich mit

fortlaufender Reaktionszeit die strukturelle Zusammensetzung der Partikel verändert. Zu Beginn der Reaktion liegen die CZTS Partikel hauptsächlich als Wurtzit Phase vor, jedoch nach ca. 30 min steigt der Anteil an Kesterit in den Nanopartikeln. In den Ramanspektren ist zu erkennen, dass nach 10 min und 20 min noch die Sekundärphase Cu-Sn-S vorhanden ist. Sowohl in den Ramanspektren als auch in den XRD Diffraktogrammen ist zu erkennen, dass der Anteil der Kupfersulfidpartikel mit fortlaufender Reaktionszeit abnimmt. Durch fraktionierte Fällung ist es möglich, die vorhandenen Kupfersulfidpartikel abzutrennen. Transmissions- und Reflektionsmessungen ergaben, dass nach 60 min Reaktionszeit der Bandabstand der Nanopartikel ca. 1.5 eV beträgt und somit gut mit den Literaturwerten übereinstimmt.^{5,8,10}

Des Weiteren wurde versucht, CZTS/CZTSe (CZTS/Se) Core-Shell Partikel herzustellen. In den letzten Jahren wurde vermehrt CZTSSe als Absorberschicht in Solarzellen eingesetzt, da mit ihnen höhere Wirkungsgrade verglichen zu reinen CZTS Schichten erzielt werden können. In der Literatur erfolgt die Herstellung von CZTSSe Schichten meist durch Synthese von CZTS Nanopartikeln, welche danach zu Nanopartikelintinten weiter verarbeitet werden. Mit diesen Tinten werden anschließend CZTS Schichten aufgebracht, welche dann bei hohen Temperaturen unter Selendampf getempert werden.⁴⁰ Um die Behandlung mittels Selendampf zu umgehen, wurde versucht, Core-Shell Nanopartikel mit CZTS als Kern und CZTSe als Hülle herzustellen.

Die Herstellung der Core-Shell Nanopartikel gestaltete sich schwierig. Bei der 1-stufigen Core-Shell Synthese (Kapitel 3.1.3.5) entstanden Kupfersulfidpartikel anstatt von CZTS Partikeln. Nach der Zugabe der Selenquelle bildeten sich aus den Kupfersulfidpartikeln unterschiedlich geometrisch geformte Zinnsulfidselenid Partikel. Es wird vermutet, dass es entweder zu keiner Bildung einer Hülle um die zuvor gebildeten Kupfersulfid Nanopartikel kommt sondern neue Partikel gebildet werden oder es zur Auflösung der Kupfersulfid Partikel während der Reaktion kommt. Bei der 2-stufigen Core-Shell Synthese (Kapitel 3.1.3.6) entstanden im ersten Syntheseschritt CZTS Partikel (siehe Abbildung 52) mit einem Cu/(Zn+Sn) Verhältnis von 1.1 und einem Zn/Sn Verhältnis von 1.1. Im zweiten Syntheseschritt entstanden laut TEM-EDX Ergebnissen würfelförmige Kupferzinnsulfidselenid Partikel (siehe Abbildung 53) mit einem geringen Anteil an Zink. Im XRD Diffraktogramm der Nanopartikel ist jedoch zu erkennen, dass kein CZTS in der Probe vorhanden ist.

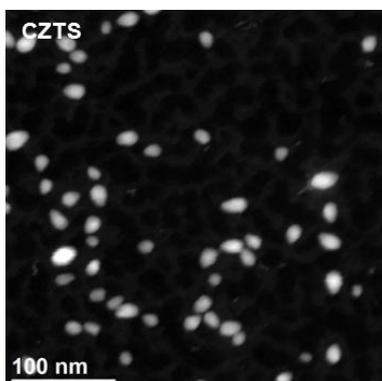


Abbildung 52: STEM-HAADF Aufnahme der CZTS Nanopartikel der 2-stufigen Core-Shell Synthese (Probe NP_10-CZTS)

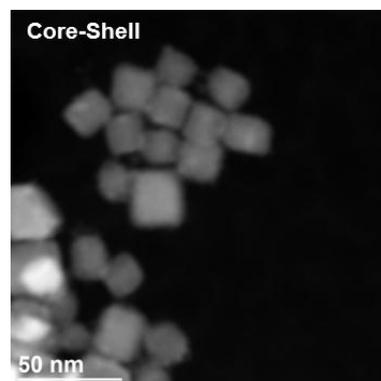


Abbildung 53: STEM-HAADF Aufnahme der Core-Shell Nanopartikel der 2-stufigen Core-Shell Synthese (Probe NP_10-CS)

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von CZTS Schichten unter Verwendung von Metaldithiocarbonatprecursorlösungen. Metaldithiocarbonate (Metallxanthate) eignen sich aufgrund ihrer guten Löslichkeit, der hohen Luft- und Feuchtigkeitsstabilität und ihren niedrigen Umwandlungstemperaturen als Precursormaterialien zur Herstellung von CZTS Schichten. Der Umwandlungsmechanismus verläuft nach der Chugaev Eliminationsreaktion. Dabei entstehen aus den Metaldithiocarbonaten das Metallsulfid, COS, CS₂ sowie das entsprechende Alken.^{60,61} Bevor mit der Herstellung der CZTS Schichten begonnen wurde, wurde das Verhalten der einzelnen Metallxanthate bei der Umwandlung zu den Metallsulfiden untersucht. Die Herstellung der Schichten erfolgte durch Sprühpyrolyse gefolgt von einem anschließenden Temperschritt. Als Tempertemperaturen wurden einerseits 200 °C und andererseits 400 °C verwendet. Bei der Umwandlung zu Kupfersulfid konnte festgestellt werden, dass Kupfersulfide in unterschiedlichen Modifikationen entstanden sind. Bei der Analyse des gebildeten Zinksulfids sind sehr breite Peaks im Diffraktogramm erkennbar, wobei das Zinksulfid in der Hauptmodifikation Sphalerit vorliegt. Aufgrund der sehr breiten Peaks kann keine Aussage über eventuell vorhandene andere Modifikationen getroffen werden. Bei der Umwandlung des Zinnxanthats zum Zinnsulfid konnte festgestellt werden, dass bei einer Umwandlungstemperatur von 200 °C hauptsächlich vierwertiges Zinnsulfid vorliegt und bei einer Umwandlungstemperatur von 400 °C zwei- als auch vierwertiges Zinnsulfid gebildet wurde.

Des Weiteren wurden CZTS Schichten mit unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen hergestellt, welche anschließend zur Herstellung von Solarzellen verwendet wurden. Da das richtige Cu:Zn:Sn Verhältnis entscheidend für die Effizienz der Solarzellen ist, wurden die CZTS Schichten mittels SEM-EDX auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Die besten Ergebnisse werden laut Literatur derzeit mit Solarzellen mit einem Cu/(Zn+Sn)= 0.8 und Zn/Sn= 1.2 Verhältnis erreicht.^{7,37} Bei einem eingesetzten Precursorverhältnis von Cu:Zn:Sn = 1:3.6:0.7 konnte ein Cu/(Zn+Sn) Verhältnis von 0.9 und ein Zn/Sn Verhältnis von 1.2 in der CZTS Schicht erhalten werden. Diese Schicht wurde anschließend mittels Röntgendiffraktometrie untersucht, wobei sich herausstellte, dass neben CZTS auch SnS als Sekundärphase entstanden ist (siehe Abbildung 54).

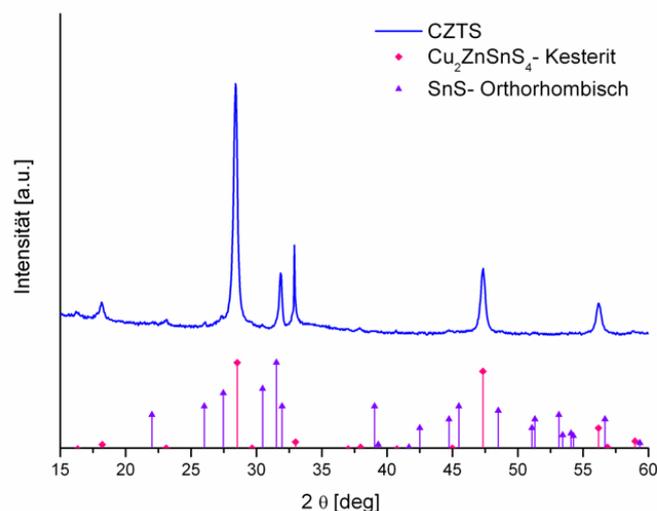


Abbildung 54: XRD Diffraktogramm der CZTS Schicht aus den Xanthaten

Nach der erfolgreichen Herstellung der CZTS Schichten wurden Solarzellen unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Aufbaumethoden hergestellt. Zusätzlich wurde der Einfluss der Tempertemperatur und der chemischen Zusammensetzung der Schichten auf den Wirkungsgrad untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass unter Verwendung von Aufbau 2 (Glas-ITO-CdS-CZTS-Au) bessere Wirkungsgrade verglichen zu Aufbau 1 (Glas-ITO-CZTS-CdS-Al) erzielt werden konnten. Das Cadmiumsulfid wurde einerseits durch thermische Umwandlung von Cadmiumxanthat und andererseits mittels „Chemical Bath Deposition“ hergestellt. Die maximale Tempertemperatur, bei welcher die Solarzellen funktionieren, beträgt bei Verwendung von Aufbau 2 300 °C. Die besten Ergebnisse mit einem Wirkungsgrad von 0.23 % (siehe Abbildung 55), konnten mit einem eingesetzten Precursorverhältnis von Cu:Zn:Sn = 1:1.4:1 erreicht werden. Dabei handelt es sich jedoch um eine kupferreiche und zinkarme CZTS Schicht. Laut Literatur sind jedoch kupferarme und zinkreiche Schichten nötig, um hohe Wirkungsgrade zu erreichen.^{7,37,42}

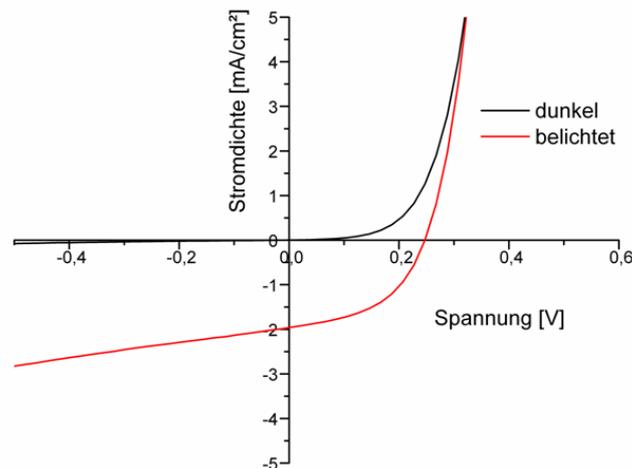


Abbildung 55: Strom-Spannungskennlinie der Probe SZ_15-300°C

($V_{OC}=247$ mV, $I_{SC}= 1.95$ mA/cm², FF= 48.2 %, $\eta= 0.23\%$)

Bei Verwendung einer kupferarmen und zinkreichen CZTS Schicht mit einem eingesetzten Precursorverhältnis von Cu:Zn:Sn = 1:3.6:0.7 und einem Cu/(Zn+Sn) Verhältnis von 0.9 bzw. einem Zn/Sn Verhältnis von 1.2 in der fertigen CZTS Schicht konnte nur ein Wirkungsgrad von 0.09 % erreicht werden. Dies könnte daran liegen, dass in der Schicht – wie schon zuvor beschrieben – die Sekundärphase SnS entstanden ist (siehe Abbildung 54). Es ist bekannt, dass Sekundärphasen den Wirkungsgrad der CZTS Solarzellen negativ beeinflussen.^{71,72} Sekundärphasen können durch unterschiedliche Ätzprozesse entfernt werden. Eine gängige Ätzmethode ist die Verwendung von HCl.^{73,74} Dies war jedoch bei diesen Proben aufgrund des Aufbaus nicht möglich. Bei Behandlung der CZTS Schicht mit HCl kam es zur Auflösung der CdS Schicht und somit zum Ablösen der CZTS Schicht.

Des Weiteren wurde versucht, Solarzellen mit den hergestellten CZTS Nanopartikeln herzustellen. Dazu wurden in Anlehnung an die Literaturvorschrift von Guo et al.⁴⁰ die CZTS Nanopartikel in Hexanthiol gelöst und anschließend mittels Rakeln auf ein Substrat aufgebracht. Dabei konnten, aufgrund der schlechten Löslichkeit der Partikel, keine zufriedenstellenden CZTS Schichten hergestellt werden.

Weiterführend wäre es interessant, einen anderen Aufbau zu Herstellung der CZTS Solarzellen zu verwenden. In der Literatur wird häufig der Aufbau (Glas/Mo/CZTS(Se)/CdS/ZnO-i/ZnO:Al) verwendet. Dadurch wäre es möglich, die CZTS Schicht einem Ätzprozess – zur Entfernung der Sekundärphasen – zu unterziehen, da das Cadmiumsulfid erst nach der CZTS Schicht aufgebracht wird. Des Weiteren wäre es zur Erhöhung der Effizienz nötig, die Schicht bei höheren Temperaturen zu tempern, um eine größere Kristallitgröße zu erhalten. Zusätzlich könnte versucht werden, die CZTS Schicht, wie in der Literatur beschrieben, unter Selendampf zu sintern.

6 Abkürzungsverzeichnis

A	Absorption
A	Konstante
at%	Atomprozent
BF-TEM	Bright Field-Transmission Electron Microscopy
CB	Chlorbenzol
CBD	Chemical Bath Deposition (chemische Badabscheidung)
CIGS	Kupferindiumgalliumselenid
CIS	Kupferindiumsulfid
cm	Zentimeter
CS	Core-Shell
Cu(acac) ₂	Kupfer(II)acetylacetonat
CuOAc	Kupfer(I)acetat
CZTS	Kupferzinkzinnsulfid
CZTSe	Kupferzinkzinnselelenid
CZTS/Se	Kupferzinkzinnsulfidselenid
d	Schichtdicke
1-DDT	1-Dodecanthiol
<i>t</i> -DDT	<i>tert</i> -Dodecylmercaptan
deg	degree (Grad)
dest.	destilliert
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis (energiedispersive Röntgenanalyse)
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
Eff	Effizienz
E _g	Bandabstand
äq	Äquivalent
eV	Elektronenvolt
FF	Füllfaktor
g	Gramm
GW	Gigawatt
I _{MPP}	Strom im Betriebspunkt mit maximaler Leistung
IPCE	Incident Photon to Electron Conversion Efficiency
I _{SC}	Kurzschlussstrom
ITO	Indiumzinnoxid

I	Liter
1-ODE	1-Octadecen
OLA	Oleylamin
MeOH	Methanol
mg	Milligramm
min	Minuten
ml	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
Mtoe	Megatonnen
n	Exponent
nm	Nanometer
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (Kernresonanzspektroskopie)
NP	Nanopartikel
R	Reflektion
rpm	rounds per minute
Pa	Rauheit
ppm	parts per million
PV	Photovoltaik
sec	Sekunde
SEM	Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)
Sn(OAc) ₄	Zinn(IV)acetat
S-OLA	Schwefel in Oleylamin
Se-OLA	Selen in Oleylamin
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy (Raster-Transmissionselektronenmikroskopie)
STEM-HAADF	Scanning Transmission Electron Microscopy with High-Angle Annular Dark Field Detector
SZ	Solarzelle
T	Transmission
TEM	Transmission Electron Microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
TOP	Trioctylphosphin
TOP-Se	Selen in Trioctylphosphin
TOPO	Trioctylphosphinoxid
V _{MPP}	Spannung am Betriebspunkt mit maximaler Leistung
V _{OC}	Leerlaufspannung
WZ	Wurtzit

X	Xanthat
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy (Röntgenphotoelektronenmikroskopie)
XRD	X-ray Diffraction (Röntgenbeugung)
Zn(OAc) ₂	Zink(II)acetat
α	Absorptionskoeffizient
λ	Wellenlänge
θ	Theta
η	Wirkungsgrad
h ν	Photonenenergie
°	Grad
°C	Grad Celsius
%	Prozent

7 Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

Tabelle 1: Metallsalzverhältnisse für die Proben NP_01-NP_04	15
Tabelle 2: Verwendete Metallsalze für Probe NP_05 und NP_06	17
Tabelle 3: Ergebnisse der EDX Analyse der kleinen Partikel bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (Angaben in at%)	25
Tabelle 4: Ergebnisse der EDX Analyse der großen Partikel bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (Angaben in at%)	25
Tabelle 5: TEM-EDX Analyse der Probe NP_10-CZTS in at%	32
Tabelle 6: TEM-EDX Analyse von K und S in at%	34
Tabelle 7: SEM-EDX Analyse der Probe X_03 und der Probe X_04 in at%	44
Tabelle 8: SEM-EDX Analyse der Probe X_05 bei unterschiedlichen Temperaturen in at%	45
Tabelle 9: SEM-EDX Analyse bei unterschiedlichen Precursorverhältnissen der Proben X_05-X_12	46
Tabelle 10: Schichtdicken der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen	48
Tabelle 11: Precursor-Verhältnis und Temperprogramm der Proben SZ_01-SZ_03	50
Tabelle 12: Ergebnisse der Proben SZ_01-SZ_03	51
Tabelle 13: Precursor-Verhältnis, Temperprogramm und Schichtdicken der Proben SZ_04 und SZ_05	52
Tabelle 14: Ergebnisse der Proben SZ_04 und SZ_05	52
Tabelle 15: Ergebnisse der Probe SZ_06 bei unterschiedlichen Tempertemperaturen	54
Tabelle 16: Ergebnisse der Proben SZ_07-SZ_12	55
Tabelle 17: Precusor-Verhältnis, Temperprogramm und Schichtdicken der Proben SZ_07-SZ_12	57
Tabelle 18: Ergebnisse der Proben SZ_13 und SZ_07	57
Tabelle 19: Ergebnisse der Proben SZ_13, SZ_08, SZ_14-SZ_17	58
Tabelle 20: Temperprogramme und Schichtdicken der Proben SZ_13, SZ_08, SZ_14-SZ_17	59
Tabelle 21: Precursorverhältnis, Konzentration und Lösungsmittel der Proben X_03 und X_04	73
Tabelle 22: Precursorverhältnis, Konzentration und Lösungsmittel der Probe X_05-X_12	74
Tabelle 23: Precursorverhältnis, Konzentration, Lösungsmittel und Temperprogramm der Proben SZ_01- SZ_03	76
Tabelle 24: Precursorverhältnis, Konzentration, Lösungsmittel und Temperprogramm der Probe SZ_04	76
Tabelle 25: Precursorverhältnis, Konzentration, Lösungsmittel und Temperprogramm der Probe SZ_05	76
Tabelle 26: Precursorverhältnis, Konzentration, Lösungsmittel und Temperprogramm der Proben SZ_06-SZ_17	77

Abbildung 1: Anteil an erneuerbaren Energien vom globalen Endenergieverbrauch 2009 (nach Literatur)	1
Abbildung 2: Entwicklung der installierten Photovoltaikleistung weltweit (nach Literatur)	2
Abbildung 3: Aufteilung der installierten Photovoltaikleistung nach Ländern im Jahr 2010 (nach Literatur)	2
Abbildung 4: Strukturen von OLA, ODE, TOPO und TOP	11
Abbildung 5: BF-TEM Aufnahmen von Nanopartikeln unter Verwendung von unterschiedlichen Schwefelquellen A: Schwefel, B: 1-Dodecanthiol.....	11
Abbildung 6: BF-TEM Aufnahme Probenvorbereitung Methode 1	12
Abbildung 7: BF-TEM Aufnahme Probenvorbereitung Methode 2.....	13
Abbildung 8: BF-TEM Aufnahme Probenvorbereitung Kontamination (C).....	13
Abbildung 9: BF-TEM Aufnahme Probenvorbereitung Methode 3.....	13
Abbildung 10: Syntheschemen für Nanopartikelsynthesen.....	14
Abbildung 11: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_01	15
Abbildung 12: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_02	16
Abbildung 13: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_03	16
Abbildung 14: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_04	16
Abbildung 15: STEM-HAADF Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_05	18
Abbildung 16: BF-TEM Aufnahme (links), TEM-EDX Analyse (rechts) der Probe NP_06.....	18
Abbildung 17: STEM-HAADF Aufnahmen (links), TEM-EDX Analysen (rechts) der Probe NP_07: CZTS und CS	19
Abbildung 18: BF-TEM Aufnahmen (links) und TEM-EDX Analysen (rechts) der Partikel nach 3 min und 30 min	20
Abbildung 19: BF-TEM Aufnahmen bei 10 min, 20 min, 30 min und 60 min	21
Abbildung 20: TEM-EDX Ergebnisse der großen Partikel (großes Bild) und kleinen Partikel (kleines Bild) bei 30 min.....	24
Abbildung 21: XRD Diffraktogramme der Proben bei unterschiedlichen Reaktionszeiten.....	26
Abbildung 22: Ramanspektren der Proben bei unterschiedlichen Reaktionszeiten	28
Abbildung 23: Bandabstandsbestimmung der Probe NP_08 bei 60 min Reaktionszeit	29
Abbildung 24: STEM-HAADF Aufnahmen (links) und TEM-EDX Analysen (rechts) der Probe NP_09 nach dem ersten (CZTS) und zweiten (Core-Shell) Syntheseschritt	30
Abbildung 25: STEM-HAADF Aufnahmen (links) und TEM-EDX Analysen (rechts) der Probe NP_10 (CZTS Nanopartikel).....	31
Abbildung 26: STEM-HAADF Aufnahmen (links) und TEM-EDX Analysen (rechts) der Probe NP_10 nach dem zweiten Syntheseschritt.....	31
Abbildung 27: XRD- Diffraktogramm der Probe NP_10 - CS.....	33
Abbildung 28: STEM-HAADF Aufnahme der Probe NP_11 mit Kennzeichnung von K und S	34
Abbildung 29: BF-TEM Aufnahme der Probe NP_06 (links oben) und STEM-HAADF Aufnahme der Probe NP_12 (rechts oben) und Beispiel eines EDX Spektrums eines Nanopartikels aus der Probe NP_12.....	35
Abbildung 30: Umwandlungsmechanismus zu CZTS (nach Literatur).....	36

Abbildung 31: Struktur der verwendeten Metallxanthate und Reaktionsschema zur Umwandlung zum CZTS	37
Abbildung 32: XRD Diffraktogramme von Kupfersulfid mit Referenzen bei 200 °C und 400 °C.....	38
Abbildung 33: XRD Diffraktogramme von Zinksulfid mit Referenzen bei 200 °C und 400 °C	39
Abbildung 34: XRD Diffraktogramm von Zinnsulfid mit Referenzen bei 200 °C und 400 °C	40
Abbildung 35: XRD Diffraktogramm von CZTS mit Referenzen	41
Abbildung 36: Lichtmikroskopbilder: A: Auflichtaufnahme (Auftropfen), B: Durchlichtaufnahme (Rakeln)	42
Abbildung 37: Lichtmikroskopbilder: A: in Polystyrol, B: in Polymethylmetacrylat	43
Abbildung 38: Lichtmikroskopbilder: A: Auflichtaufnahme (Sprühen), B: Durchlichtaufnahme (Sprühen)	43
Abbildung 39: Sekundärelektronen-SEM Aufnahme der Probe X_03	45
Abbildung 40: Sekundärelektronen-SEM Aufnahme der Probe X_10	47
Abbildung 41: große Abbildung: Absorptionsspektrum; rechts oben: Bandabstandsbestimmung der Proben bei unterschiedlichen Temperaturen	48
Abbildung 42: schematische Darstellung der Solarzellenherstellung: Aufbau 1 (links) und Aufbau 2 (rechts).....	49
Abbildung 43: Strom-Spannungskennlinie der Probe SZ_01.....	51
Abbildung 44: Strom-Spannungskennlinien der Probe SZ_04 (links) und der Probe SZ_05 (rechts)..	52
Abbildung 45: Strom-Spannungskennlinie der Probe SZ_06 nicht getempert.....	53
Abbildung 46: EQE-Spektrum Probe SZ_06.....	55
Abbildung 47: Auflichtmikroskopaufnahmen: A: Probe SZ_09 und B: Probe SZ_10.....	56
Abbildung 48: Strom-Spannungskennlinie der Probe SZ_15-300°C	59
Abbildung 49: Lichtmikroskopaufnahmen: A: Auflicht, NP_10-CZTS, getempert; B: Auflicht, NP_08-30 min, nicht getempert; C: Auflicht: NP_12 und D: Durchlicht: NP_12, getempert	60
Abbildung 50: Strom-Spannungskennlinie einer beleuchteten und unbeleuchteten Solarzelle (nach Literatur)	64
Abbildung 51: BF-TEM Aufnahmen der Nanopartikel nach 3 min, 10 min und 60 min Reaktionszeit (Probe NP_08).....	79
Abbildung 52: STEM-HAADF Aufnahme der CZTS Nanopartikel der 2-stufigen Core-Shell Synthese (Probe NP_10-CZTS)	80
Abbildung 53: STEM-HAADF Aufnahme der Core-Shell Nanopartikel der 2-stufigen Core-Shell Synthese (Probe NP_10-CS)	80
Abbildung 54: XRD Diffraktogramm der CZTS Schicht aus den Xanthaten	81
Abbildung 55: Strom-Spannungskennlinie der Probe SZ_15-300°C	82

8 Literatur

-
- ¹ Wesselak, V.; Schabbach T. *Regenerative Energietechnik*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg; 2009; S.6
- ² Geitmann, S. *Erneuerbare Energien & Alternative Kraftstoffe*; Hydrogeit Verlag: Kremmen; 2005; S.11-13, S.100
- ³ REN 21, Renewables 2011 Global Status Report, 2011
- ⁴ Solar Technologies Market Report, US Department of Energy, 2010
- ⁵ Mitzi, D. B.; Gunawan, O.; Todorov, T. K.; Wang, K.; Guha, S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, *95*, 1421-1436
- ⁶ Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, **2012**, *20*, 606-614
- ⁷ Todorov, T. K.; Reuter, K. B.; Mitzi, D. B. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E156-E159
- ⁸ Riha, S. C.; Parkinson, B. A.; Prieto, A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12054-12055
- ⁹ Katagiri, H.; Jimbo, K.; Maw, W. S.; Oishi, K.; Yamazaki, M.; Araki, H.; Takeuchi, A. *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 2455-2460
- ¹⁰ Moritake, N.; Fukui, Y.; Oonuki, M.; Tanaka, K.; Uchiki, H. *Phys. Status Solidi C*, **2009**, *5*, 1233-1236
- ¹¹ Schorr, S. *Thin Solid Films*, **2007**, *515*, 5985-5991
- ¹² Wang, H. *Inter. J. Photoenergy*, **2011**, art. no. 801292
- ¹³ Regulacio, M. D.; Ye, C.; Lim, S. H.; Bosman, M.; Ye, E.; Chen, S.; Xu, Q.-H.; Han, M.-Y. *Chem. Eur. J.*, **2012**, *18*, 3127-3131
- ¹⁴ Paier, P.; Asahi, R.; Nagoya, A.; Kresse G. *Phys. Rev. B*, **2009**, *79*, 115126
- ¹⁵ Chen, S.; Walsh, A.; Luo, Y.; Yang, J.-H.; Gong, X. G.; Wei, S.-H. *Phys. Rev. B*, **2010**, *82*, 195203
- ¹⁶ Nakayama, N.; Ito, K. *Appl. Surf. Sci.*, **1996**, *92*, 171-175
- ¹⁷ Chaudhuri, R. G.; Paria, S. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2373-2433
- ¹⁸ Guo, Q.; Hillhouse, H. W.; Agrawal, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 11672-11673
- ¹⁹ Akhavan, V. A.; Goodfellow, B. W.; Panthani, M. G.; Steinhagen, C.; Harvey, T. B.; Stolle, C. J.; Korgel, B. A. *J. Solid State Chem.*, **2012**, *189*, 2-12
- ²⁰ Steinhagen, C.; Panthani, M. G.; Akhavan, V.; Goodfellow, B.; Koo, B.; Korgel, B. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12554-12555
- ²¹ Cao, M.; Shen, Y. *J. Cryst. Growth*, **2011**, *318*, 1117-1120
- ²² Zhou, Y.-L.; Zhou, W.-H.; Du, Y.-F.; Li, M.; Wu, S.-X. *Mater. Lett.*, **2011**, *65*, 1535-1537

-
- ²³ Singh, A.; Geaney, H.; Laffir, F.; Ryan, K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 2910-2913
- ²⁴ Lu, X.; Zhuang, Z.; Peng, Q.; Li, Y. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3141-3143
- ²⁵ Shavel, A.; Cadavid, D.; Ibáñez, M.; Carrete, A.; Cabot, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 1438-1441
- ²⁶ Rath, T.; Haas, W.; Pein, A.; Saf, R.; Maier, E.; Kunert, B.; Hofer, F.; Resel, R.; Trimmel, G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, *101*, 87-94
- ²⁷ Shavel, A.; Arbiol, J.; Cabot, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 4514-4515
- ²⁸ Chiang, M.-H.; Fu, Y.-S.; Guo, T.-F.; Liu, H.-L.; Lin, W.-T. *Materials Letters*, **2012**, *83*, 192-194
- ²⁹ Donegá, C. M. *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 1512-1546
- ³⁰ Carbone, L.; Cozzoli, P. D. *Nano Today*, **2010**, *5*, 449-493
- ³¹ Abel, K. A.; FitzGerald, P. A.; Wang, T.-Y.; Regier, T. Z.; Raudsepp, M.; Ringer, S. P.; Warr, G. G.; van Veggel, F. C. J. M. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 3968-3978
- ³² Reiss, P.; Protière, M.; Li, L. *Small*, **2009**, *5*, 154-168
- ³³ Ito, K.; Nakazawa, T. *J. J. Appl. Phys.*, **1988**, *27*, 2094-2097
- ³⁴ Katagiri, H.; Sasaguchi, N.; Hando, S.; Hoshino, S.; Ohashi, J.; Yokota, T. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **1997**, *49*, 407-414
- ³⁵ Ilari, G. M.; Fella, C. M.; Ziegler, C.; Uhl, A. R.; Romanyuk, Y. E.; Tiwari, A. N. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, *104*, 125-130
- ³⁶ Ennaoui, A.; Lux-Steiner, M.; Weber, A.; Abou-Ras, D.; Kötschau, I.; Schock, H.-W.; Schurr, R.; Hölzing, A.; Jost, S.; Hock, R.; Voß, T.; Schulze, J.; Kirbs, A. *Thin Solid Films*, **2009**, *517*, 2511-2514
- ³⁷ Riha, S. C.; Parkinson, B. A.; Prieto, A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 15272-15275
- ³⁸ Mellikov, E.; Meissner, D.; Varema, T.; Altosaar, M.; Kauk, M.; Volobujeva, O.; Raudoja, J.; Timmo, K.; Danilson, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, *93*, 65-68
- ³⁹ Timmo, K.; Altosaar, M.; Raudoja, J.; Muska, K.; Pilvet, M.; Kauk, M.; Varema, T.; Danilson, M.; Volobujeva, O.; Mellikov, E. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2010**, *94*, 1889-1892
- ⁴⁰ Guo, Q.; Ford, G. M.; Yang, W.-C.; Walker, B. C.; Stach, E. A.; Hillhouse, H. W.; Agrawal, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 17384-17386
- ⁴¹ Todorov, T. K.; Tang, J.; Bag, S.; Gunawan, O.; Gokmen, T.; Zhu, Y.; Mitzi, D. B. *Adv. Energy Mater.*, **2012**, DOI: 10.1002/aenm.201200348
- ⁴² Platzer-Björkman, C.; Scragg, J.; Flammersberger, H.; Kubart, T.; Edoff, M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, *98*, 110-117
-

-
- ⁴³ Chen, S.; Walsh, A.; Yang, J.-H.; Gong, X. G.; Sun, L.; Yang, P.-X.; Chu, J.-H.; Wei, S.-H. *Phys. Rev.*, **2011**, *B 83*, 125201
- ⁴⁴ Salomé, P. M. P.; Malaquias, J.; Fernandes, P. A.; Ferreira, M. S.; Cunha, A. F.; Leitão, J. P.; González, J. C.; Martinaga, F. M. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2012**, *101*, 147-153
- ⁴⁵ Donegá, C. de M.; Liljeroth, P.; Vanmaekelbergh, D. *Small*, **2005**, *1*, 1152-1162
- ⁴⁶ Kameyama, T.; Osaki, T.; Okazaki, K.; Shibayama, T.; Kudo, A.; Kuwabata, S.; Torimoto, T. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 5319-5324
- ⁴⁷ Al-Salim, N.; Young, A. G.; Tillex, R. D.; McQuillan, A. J.; Xia, J. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 5185-5193
- ⁴⁸ Cushing, B. L.; Kolesnichenko, V. L.; O'Connor, C. J. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 3893-3946
- ⁴⁹ Quan, Z.; Luo, Z.; Loc, W. S.; Zhang, J.; Wang, Y.; Yang, K.; Porter, N.; Lin, J.; Wang, H.; Fang, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17590-17593
- ⁵⁰ Kigel, A.; Brumer, M.; Sashchiuk, A.; Amirav, L.; Lifshitz, E. *Mater. Sci. Eng. C*, **2005**, *25*, 604-608
- ⁵¹ Norako, M. E.; Franzman, M. A.; Brutchey, R. L. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 4299-4304
- ⁵² Haas, W.; Rath, T.; Pein, A.; Rattenberger, J.; Trimmel, G.; Hofer, F. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2050-2052
- ⁵³ Wei, M.; Du, Q.; Wang, D.; Liu, W.; Jiang, G.; Zhu C.; *Materials Letters*, **2012**, *79*, 177-179
- ⁵⁴ Cheng, A.-J.; Manno, M.; Khare, A.; Leighton, C.; Campbell, S. A.; Aydil, E. S. *J. Val. Sci. Technol. A*, **2011**, *29*
- ⁵⁵ Fischereder, A.; Rath, T.; Haas, W.; Amenitsch, H.; Albering, J.; Meischler, D.; Larissegger, S.; Edler, M.; Saf, R.; Hofer, F.; Trimmel, G. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 3399-3406.
- ⁵⁶ Kumar, Y. B. K.; Babu, G. S.; Bhaskar, P. U.; Raja, V. S. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2009**, *93*, 1230-1237
- ⁵⁷ Persson, C. *J. Appl. Phys.*, **2010**, *107*, 053710
- ⁵⁸ Ibáñez, M.; Zamani, R.; Li, W.; Shavel, A.; Arbiol, J.; Morante, J. R.; Cabot, A. *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 1085-1090
- ⁵⁹ Edler, M.; Rath, T.; Schenk, A.; Fischereder, A.; Haas, W.; Edler, M.; Chernev, B.; Kunert, B.; Hofer, F.; Resel, R.; Trimmel, G. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, 1-7
- ⁶⁰ Pradhan, N.; Katz, B.; Efrima, S. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 13843-13854
- ⁶¹ Rath, T.; Edler, M.; Haas, W.; Fischereder, A.; Moscher, S.; Schenk, A.; Trattnig, R.; Sezen, M.; Mauthner, G.; Pein, A.; Meischler, D.; Bartl, K.; Saf, R.; Bansal, N.; Haque, S. A.; Hofer, F.; List, E. J. W.; Trimmel, G. *Adv. Energy Mater.*, **2011**, *1*, 1046-1050
-

-
- ⁶² Fischereder, M., Dissertation TU Graz, 2011
- ⁶³ Schenk, A., Diplomarbeit TU Graz, 2011
- ⁶⁴ Liu, Y.; Ge, M.; Yue, Y.; Sun, Y.; Wu, Y.; Chen, X.; Dai, N. *Phys. Status Solidi RRL* **5**, **2011**, 3, 113-115
- ⁶⁵ Tanaka, T.; Nagatomo, T.; Kawasaki, D.; Nishio, M.; Guo, Q.; Wakahara, A.; Yoshida, A.; Ogawa, H. *J. Phys. Chem. Solids*, **2005**, *66*, 1978-1981
- ⁶⁶ Saha, S. K.; Guchhait, A.; Pal, A. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 8090-8096
- ⁶⁷ Tec-Yam, S.; Patiño, R.; Oliva, A. I. *Curr. Appl. Phys.*, **2011**, *11*, 914-920
- ⁶⁸ Hernández-Borja, J.; Vorobiev, Y. V.; Ramírez-Bon, R. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, *95*, 1882-1888
- ⁶⁹ Gutiérrez Lazos, C. D.; Rosendo, E.; Ortega, M.; Oliva, A. I.; Tapia, O.; Díaz, T.; Juárez, H.; García, G.; Rubín, M. *Mater. Sci. Eng. B*, **2009**, *165*, 74-76
- ⁷⁰ Patel, M.; Ray, A. *Physica B*, **2012**, *407*, 4391-4397
- ⁷¹ Wang, K.; Shin, B.; Reuter, K. B.; Todorov, T.; Mitzi, D. B. et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, *98*, 051912
- ⁷² Kauk, M.; Muska, K.; Altosaar, M.; Raudoja, J.; Pilvet, M.; Varema, T.; Timmo, K.; Volobujeva, O. *Energy Procedia*, **2011**, *10*, 197-202
- ⁷³ Timmo, K.; Altosaar, M.; Raudoja, J.; Grossberg, M.; Danilson M.; Volobujeva, O.; Mellikov, E. *IEEE*, **2010**, 978-1-4244-5892-9/10
- ⁷⁴ Fairbrother, A.; García-Hemme, E.; Izquierdo-Roca, V.; Fontané, X.; Pulgarín-Agudelo, F. A.; Vigil-Galán, O.; Pérez-Rodríguez, A.; Saucedo, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 8018-8021
- ⁷⁵
http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Standard_iv_de.svg&page=1&filetimestamp=20100929173345 Stand (09.10.2012, 14:45)