

Kapitel 2

Materialsystem Cu-Ga-Se

2. Materialsystem Cu-Ga-Se

Die für diese Arbeit relevanten Verbindungen CuGaSe_2 , CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 gehören zum Materialsystem Cu-Ga-Se und können im Pseudo-Binärsystem $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ dargestellt werden. Dieses wird im folgenden Kapitel vorgestellt unter besondere Berücksichtigung des galliumreichen Abschnitt ($\text{CuGaSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$) dieses Phasendiagramms. Dieser wird bei der Beschreibung hervorgehoben, da in der vorliegenden Arbeit verwendetes Probenmaterial diesem Kompositionsbereich entsprechend hergestellt wurde. Anschließend werden die Kristallstrukturen der in diesem Subsystem vorliegenden Phasen beschrieben – die Chalkopyrit- und Sphaleritstruktur sowie ein Strukturvorschlag für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 . Abschließend folgt eine kurze Beschreibung der elektronischen Struktur von CuGaSe_2 , CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 .

2.1. Pseudo-Zweistoffsystem $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$

Das Pseudo-Zweistoffsystem $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ beschreibt einen Schnitt durch ein Gebiet ternärer Phasen im Dreistoffsystem Cu-Ga-Se. In einer ersten detaillierten Arbeit zur Untersuchung dieses Phasendiagramms [Pala67] (Abbildung 2.1 (a)) konnten im galliumreichen Kompositionsbereich dieses Phasendiagramms ($\text{Cu-GaSe}_2\text{-Ga}_2\text{Se}_3$), relevant für die vorliegende Arbeit, eine Hochtemperaturphase sowie drei bei Raumtemperatur stabile Verbindungen nachgewiesen werden. Zwei dieser Verbindungen konnten als feste Lösungen („solid solutions“) der beiden Endkomponenten dargestellt werden; eine β -Phase mit Chalkopyritstruktur, deren kupferreiche Endzusammensetzung CuGaSe_2 entsprach und eine galliumreiche δ -Phase mit einer nicht näher beschriebenen tetragonalen Struktur, die aber nicht der Chalkopyritstruktur entsprach. In einer weiteren Untersuchung des Systems $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ im Temperaturbereich von 800-1150 °C konnte diese δ -Phase nicht nachgewiesen werden [Mikk81] (Abbildung 2.1(b)).

In beiden Veröffentlichungen wird die Struktur der β -Phase als Chalkopyritstruktur beschrieben. Für die stöchiometrische Verbindung CuGaSe_2 wird bei einer Temperatur von 1030-1050 °C von peritektischer Zersetzung, in eine kupferreiche flüssige Phase und eine galliumreiche Hochtemperaturmodifikation mit Sphaleritstruktur, berichtet. In der Sphaleritstruktur ist die Besetzungsordnung der Kationenpositionen, wie sie in der Chalkopyritstruktur auftritt, aufgehoben und führt zu statistischer Besetzung dieser Gitterplätze (Abschnitt 2.2). Die in der Arbeit von [Pala67] bestimmte δ -Phase zersetzt sich ebenfalls peritektisch. Sowohl die Zersetzungstemperatur als auch die Komposition der gebildeten Phasen hängen dabei kritisch von der Ausgangszusammensetzung ab und können aus Abbildung 2.1 (a) abgeleitet werden. Die Hochtemperaturmodifikationen der δ -Phase liegen unabhängig von der Ausgangszusammensetzung in der Sphaleritstruktur vor. Aufgrund der kontroversen Aussagen der beiden Autoren bezüglich dieses Phasendiagramms besteht dringender Bedarf zu detaillierten Studien des galliumreichen Bereichs dieses Systems. In Kapitel 5 dieser Arbeit wird sowohl auf die Struktur, als auch den Hochtemperaturphasenübergang für Verbindungen im Kompositionsbereich der δ -Phase (CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8) eingegangen.

vorliegenden Arbeit. Die Strukturdiskussion von CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 wurde im Rahmen dieser Arbeit, aufgrund der strukturellen Verwandtschaft mit den indiumhaltigen Phasen, auf die betrachteten Proben im Kompositionsbereich CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8 erfolgreich übertragen.

Kapitel 5 befasst sich intensiv mit der Bestimmung eines Strukturmodells für die Raumtemperaturmodifikationen der Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 . Dabei wurden ebenfalls die theoretischen Modelle berücksichtigt, die auf einer periodischen Anordnung der Defektkomplexe $(2V_{\text{Cu}}^- + \text{Ga}_{\text{Cu}}^{2+})^0$ basierten.

CuGaSe_2 ist ein viel versprechendes Material für die Umsetzung des Ziels, hocheffiziente Dünnschichtsolarzellen herzustellen. Mit einer Bandlücke von 1.68eV (bei Raumtemperatur) ist dieses Material nahezu optimal an das Maximum des Sonnenspektrums für terrestrische Anwendungen angepasst. Bei der Untersuchung von CuGaSe_2 Schichtmaterial, hergestellt mit verschiedenen Verfahren (CVD, PVD), sind oberflächennahe Phasen der Kompositionen CuGa_3Se_5 [Meed03] oder CuGa_5Se_8 [Klen93] bestimmt worden. Da dieses Schichtmaterial als Basis für die Herstellung von Solarzellen fungiert, ist die strukturelle sowie elektronische Charakterisierung von Verbindungen dieser Kompositionen von hoher Priorität.

Diese Phasen bilden das Interface zwischen Puffer- und Absorbermaterial in den entsprechen Heterostrukturen der Dünnschichtsolarzellen und haben damit auf Eigenschaften wie z.B. die Interface-Rekombination einen gravierenden Einfluss, was sich direkt auf die Parameter der Solarzelle auswirkt.

Ob diese, an den Oberflächen von Schichtmaterial nachgewiesene kupferarmen Phasen, die gleichen Eigenschaften aufzeigen, wie das entsprechende CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 Kompaktmaterial, ist nicht geklärt. Um genau diese Fragestellung zu bearbeiten, wurde Schichtmaterial, das relevant für die Herstellung von Solarzellabsorbern ist, mittels des „Chemical Close-Spaced Vapour Transport“ (CCSVT)-Verfahrens mit Zusammensetzungen im Bereich CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8 hergestellt. Basierend auf mittels CCSVT hergestelltem Material konnten bereits Solarzellen mit einem Wirkungsgrad über 8% produziert werden [Rusu04]. Gleichzeitig ist dieses Verfahren, aufgrund seiner Vorteile gegenüber anderen Abscheidetechniken (Kapitel 3), ein potenzieller Kandidat für eine industrierelevante Produktion. Auf die Bildung sowie die Eigenschaften der galliumreichen Verbindungen (CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8), basierend auf den entsprechenden Schichtmaterialuntersuchungen, wird in Kapitel 4 eingegangen.

2.2. Kristallstrukturen von CuGaSe_2 , CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8

Benannt nach dem natürlichen Mineral Chalkopyrit (CuFeS_2) tritt eine Familie von I-III-VI₂ und II-IV-V₂ Verbindungen [Shay75] in der Struktur dieses Materials auf, der Chalkopyritstruktur. Dazu gehört auch die halbleitende Verbindung CuGaSe_2 [Hahn52, Mand77].

Die Diamantstruktur (Abbildung 2.2 (a)) kann als zwei kubisch flächenzentrierte Untergitter dargestellt werden, die um $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})a_0$ ineinander verschoben sind. Gemäß der Grimm-Sommerfeld Regel [Grim26] kann daraus die Zinkblende- oder Sphaleritstruktur (Abbildung 2.2 (b)) abgeleitet werden, indem eines der Untergitter durch z.B. Zn^{2+} , Ga^{3+} und das zweite Untergitter durch z.B. S^{2-} , As^{3-} besetzt werden. In der Diamantstruktur von z.B. Si oder Ge sind die Atome tetraedrisch koordiniert, was auf der Ausbildung von sp^3 -Hybridorbitalen beruht. In der Sphaleritstruktur ist jedes Kation tetraedrisch von Anionen koordiniert und umgekehrt wiederum jedes Anion durch vier Kationen koordiniert. Unter Beibehaltung der tetraedrischen Koordination kann aus der Sphaleritstruktur die Chalkopyritstruktur (Abbildung 2.2 (c)) hergeleitet werden, indem die Besetzung des Kationen-

untergitters mit zwei verschiedenen Kationenspezies (z.B. Cu⁺ und Ga³⁺) sowie eine Verdopplung der Elementarzelle in [001] erfolgt.

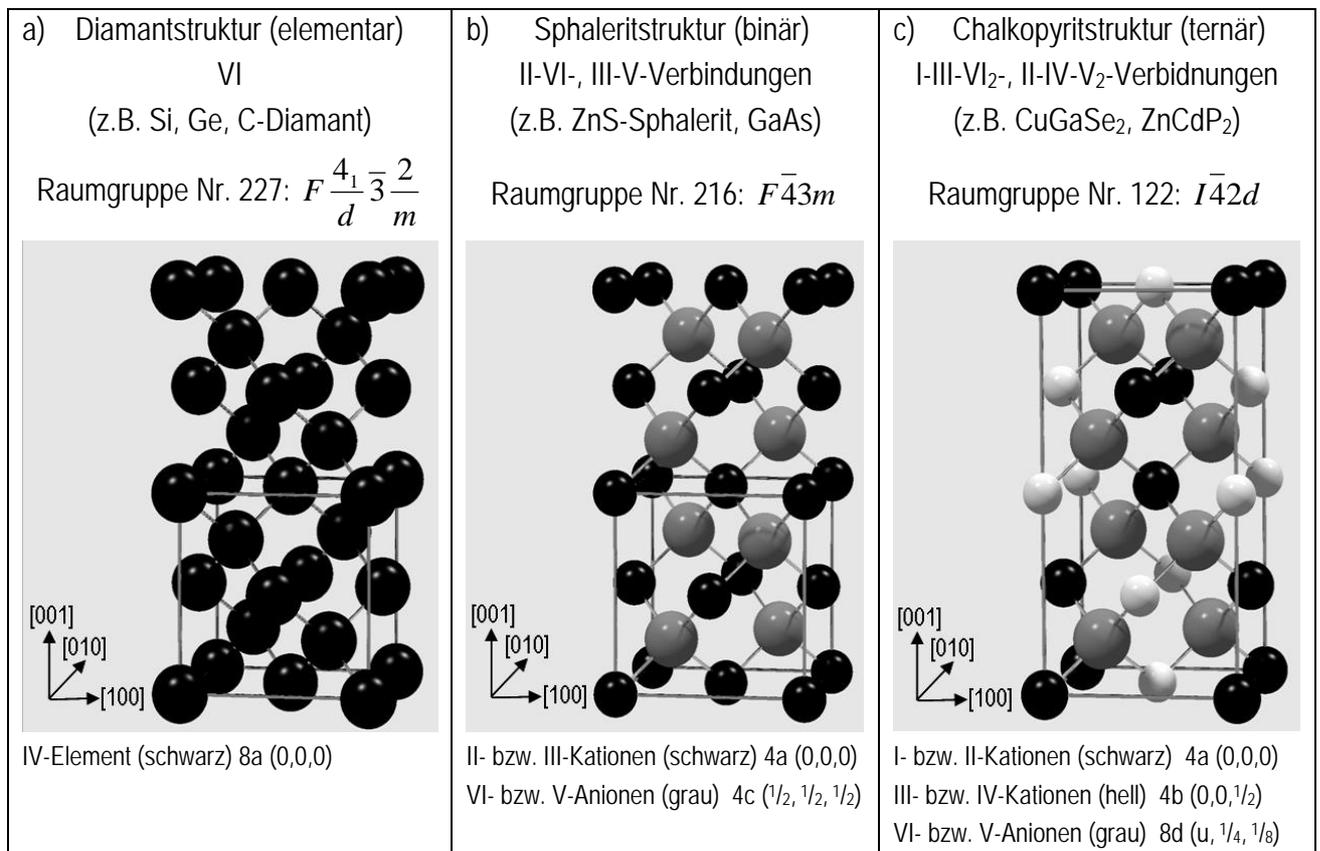


Abbildung 2.2 Darstellung der Diamant- (links), Zinkblende- oder Sphaleritstruktur (Mitte) sowie der Chalkopyritstruktur (rechts). Für die Diamant- und Sphaleritstruktur sind die Elementarzellen in der [001]-Richtung verdoppelt dargestellt.

In der Sphaleritstruktur (kristallographische Raumgruppe Nr. 216, $F\bar{4}3m$) besetzen die Kationen die Wyckoff-Lage 4a (0,0,0) und die Anionen die 4c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) Positionen [ITCA]. Die Wyckoff-Lagen entsprechen den Koordinaten des im entsprechenden Kristallsystem aufgestellten Koordinatensystems mit der entsprechenden maximalen Besetzung. In der Chalkopyritstruktur (z.B. CuGaSe₂) (kristallographische Raumgruppe Nr. 122, $I\bar{4}2d$) werden die Wyckoff-Lagen 4a (0,0,0) durch Kupfer und 4b(0,0, $\frac{1}{2}$) durch Gallium besetzt [ITCA]. Selen besetzt die Lage 8d (u, $\frac{1}{4}, \frac{1}{8}$). Die x_{Se} -Koordinate ist aus der idealen Lage von $\frac{1}{4}$, verglichen mit der Sphaleritstruktur, ausgelenkt und nimmt einen Wert „u“ an, der nach den Gleichungen 2.1 [Abra73] und 2.2 [Jaff83a] ermittelt werden kann. Die Gleichung 2.1 wurde von Abrahams und Bernstein 1973 entwickelt und ein verbessertes Modell von Jaffee und Zunger 1983 lieferte Gleichung 2.2.

$$x_{berechnet} = u = \frac{1}{2} - \sqrt{\frac{1}{32} \frac{c_0^2}{a_0^2} - \frac{1}{16}} \quad \text{[Abra74]} \quad \text{Gleichung 2.1}$$

$$x_{berechnet} = u = \frac{1}{4} + \frac{R_{Ga-Se}^2 - R_{Cu-Se}^2}{a_0^2} \quad \text{[Jaff83]} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

$$\text{mit: } R_{\text{Cu-Se}} = a_0 \sqrt{u^2 + \frac{(1+\eta^2)}{16}}; R_{\text{Ga-Se}} = a_0 \sqrt{\left(u - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{(1+\eta^2)}{16}}; \eta = \frac{c_0}{2a_0} \quad \text{Gleichung 2.2a}$$

Dabei entsprechen $R_{\text{Cu-Se}}$ der Bindungslänge Cu-Se, $R_{\text{Ga-Se}}$ der Bindungslänge Ga-Se, η der tetragonalen Verzerrung, sowie a_0 und c_0 den tetragonalen Gitterparametern.

Diese Auslenkung der Selenanionen beruht auf der Tatsache, dass die Bindungsstärke der Cu-Se und Ga-Se Bindungen unterschiedlich ist [Lott88], was zu verschiedenen Bindungslängen von $R_{\text{Cu-Se}}$ und $R_{\text{Ga-Se}}$ und damit zu einer Verschiebung der Selenanionen parallel zur {001}-Grundfläche der Elementarzelle führt. Dieser Effekt konnte mittels EXAFS Untersuchungen nachgewiesen werden und spiegelt sich in der Verzerrung der Bindungstetraeder und der Auslenkung des Anions wider, mit einem Wert von $u = 0.259(4)$ für CuGaSe_2 nach [Mand77]. Ein weiterer Effekt dieser Anionenauslenkung ist die tetragonale Verzerrung $\eta = \frac{c_0}{2a_0}$. Diese beruht auf der Tatsache, dass der Gitterparameter c_0 der tetragonalen Elementarzelle ungleich dem zweifachen Wert von a_0 ist, wird durch das Verhältnis $c_0/2a_0$ definiert und hat für CuGaSe_2 einen Wert von $\eta = 0.982$ [Mand77]. Die Auslenkung von Selenanionen muss aufgrund der Wahl der kristallographischen Raumgruppe auch für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 nach dem Strukturvorschlag von [Mari04, Mari98] auftreten, wird jedoch nicht erwähnt. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Strukturvorschläge für die Verbindungen vom Typ $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ und $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ ist diese Anionenauslenkung im Gegensatz zu Cu(III)Se_2 -Verbindungen (III = Ga, In) sogar in allen drei Richtungen (x_{Se} , y_{Se} und z_{Se}) möglich. Dies ist wiederum kritisch abhängig von der Wahl der kristallographischen Raumgruppe und der Besetzung der verschiedenen Kationenpositionen. Die ausführliche Diskussion aller Strukturmodelle für die Verbindungen vom Typ $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ und $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ (III = Ga, In) wird in Kapitel 5, in direkter Verbindung mit den strukturellen Untersuchungen durchgeführt. Eine besonders kontrovers diskutierte Frage ist die der Zuordnung eines Strukturmodells für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 und damit verbunden die Bestimmung von strukturellen Parametern, wie z.B. der Anionenauslenkung, tetragonalen Verzerrung und Bindungslängen. Des Weiteren konnte nicht nachgewiesen werden, ob Strukturmodelle, die anhand von Kompaktmaterialuntersuchungen entwickelt wurden, auch zutreffend für das entsprechende Schichtmaterial sind. In Kapitel 5 wird auf dieses Problem eingegangen und das neue für Kompaktmaterial bestimmte Strukturmodell auf Schichtmaterial angewandt, das für photovoltaische Applikationen relevant ist.

2.3. Valenzbandstruktur von CuGaSe_2

In der Diamantstruktur von z.B. Si und Ge sind die Bindungen kovalenter Natur, wie die starke Tendenz zur Ausbildung der sp^3 -Hybridorbitale für die Elemente der vierten Hauptgruppe erwarten lässt. In den Chalkopyritverbindungen vom Typ Cu-III-VI_2 liefern die $\text{Cu}(3d)$ -Zustände über die p-d Hybridisierung zusätzliche Beiträge zum Valenzband [Fish78, Shay72, Wei88] und führen zu ionaren Bindungsanteilen [Meri00a, Tell75]. Die Anteile von $\text{Cu}(3d)$ -Zuständen zum Valenzband führen außerdem zur Theorie des „anormalen Bandlückenverhaltens“ der Chalkopyritverbindungen [Jaff84]. Dieses besagt, dass die Bandlückenenergie von ternären Chalkopyritverbindungen kleiner ist, als die der analogen binären Verbindungen – der Vergleich von CuGaSe_2 und ZnSe mit $E_A(\text{ZnSe}) = 2.68\text{eV}$ [Jaff84] und $E_A(\text{CuGaSe}_2) = 1.68\text{eV}$ [Shay72] zeigt eine Differenz von

$\Delta E_{A(\text{ZnSe}-\text{CuGaSe}_2)} = 1.0 \text{ eV}$. Laut dieser Theorie wird das Valenzbandmaximum durch die antibindenden Se(4p)-Zustände der Se(4p)-Cu(3d) Hybridorbitale gebildet. Die bindenden Cu(3d)-Zustände liegen energetisch niedriger, als die entsprechenden Zn(3d)-Zustände. Aufgrund der Abstoßung von antibindenden und bindenden Zuständen kommt es zu einer energetischen Verschiebung der antibindenden Se(4p)-Zustände zu höheren Energien, was sich in der Verringerung der Bandlückenenergie äußert. Dies ist der Fall für CuGaSe₂. Bei der Untersuchung von ein- und polykristallinem Kompaktmaterial der Verbindungen CuGa₃Se₅ und CuGa₅Se₈ konnte eine Erhöhung der Bandlückenenergie (E_A) im Vergleich zu CuGaSe₂ experimentell nachgewiesen werden [Dura03, Levc06, Mari04]. Dieses Ergebnis kann auf zwei Haupteffekte zurückgeführt werden: Erstens führt eine Verringerung der Kupferkonzentration in den ternären Verbindungen zu einem geringeren Beitrag der Cu(3d)-Zustände zum Valenzband und zweitens verringert sich die tetragonale Verzerrung η mit abnehmendem Kupfergehalt, was zu einer Verringerung des Einflusses des Kristallfeldes auf die Bandlückenenergie führt (Abbildung 2.3). Ob dieses Verhalten auch für kupferarm hergestelltes Schichtmaterial zutrifft, wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht (Kapitel 4).

Die ursprünglich auftretende fünffache Entartung der Cu(3d)-Zustände wird im Potential der unverzerrten tetraedrischen Koordination (Sphaleritstruktur) aufgehoben und resultiert in einem dreifach entarteten energetisch höher liegenden ($d_{xy}; d_{xz}; d_{yz}$) und einem zweifach entarteten energetisch tiefer liegenden Niveau ($d_{x^2-y^2}; d_{z^2}$). Durch die Einführung des nicht-kubischen Kristallfeldes (tetragonale Verzerrung, Abschnitt 2.2) und die Spin-Bahn-Kopplung kommt es zur Aufhebung der dreifachen Entartung. In Abbildung 2.3 ist die Aufhebung der dreifachen Entartung schematisch dargestellt nach [Shay75] und kann nach [Hope60] mittels Gleichung 2.3 ermittelt werden, wobei Δ_{SO} und Δ_{CF} die energetische Aufspaltung basierend auf der Spin-Bahn-Kopplung und dem Kristallfeld beschreiben. Für CuGaSe₂ wurden nach [Shay72] Werte von $\Delta_{SO} = 0.23 \text{ eV}$ und $\Delta_{CF} = 0.09 \text{ eV}$ für diese energetischen Aufspaltungen ermittelt. Daraus ergeben sich bei Raumtemperatur neben der fundamentalen Bandlücke ($E_A = 1.68 \text{ eV}$) für CuGaSe₂ zwei weitere direkte Übergänge vom Valenz- zum Leitungsband, E_B und E_C , die nach [Shay75] Werte von 1.75 eV und 1.95 eV besitzen.

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(\Delta_{SO} + \Delta_{CF}) \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\Delta_{SO} + \Delta_{CF})^2 - \frac{8}{3} \Delta_{SO} \Delta_{CF}}$$

Gleichung 2.3

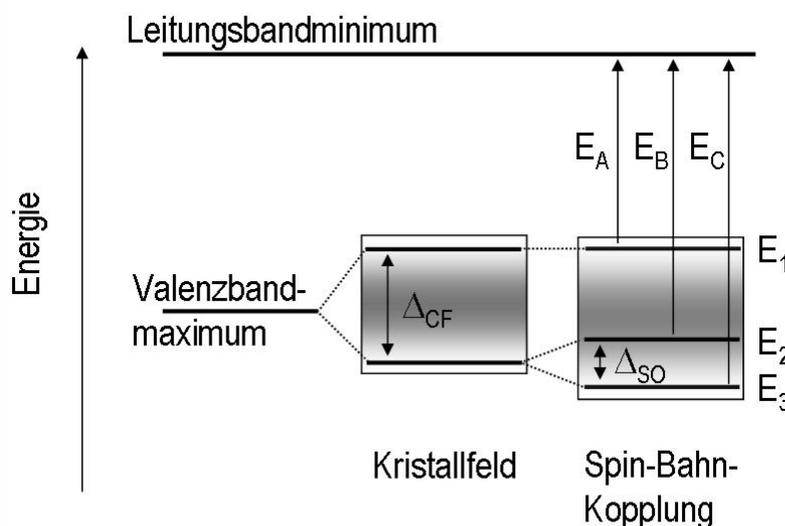


Abbildung 2.3 Schematische Darstellung des Valenzbandes für CuGaSe₂ mit Chalkopyritstruktur nach [Shay72] mit der durch das Kristallfeld (Δ_{CF}) und die Spin-Bahn-Kopplung (Δ_{SO}) hervorgerufene Aufhebung der energetischen Entartung des Valenzbandes, verglichen mit der Sphaleritstruktur. E_A , E_B und E_C sind dabei die drei direkten Bandlücken am Γ -Punkt.

