

Kapitel 5

Kristallstrukturbestimmung für die Leerstellen-Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8

5. Kristallstrukturbestimmung für die Leerstellen-Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8

In Kapitel 5 wird ein neues Strukturmodell für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 , basierend auf gleichgewichtsnah synthetisiertem Kompaktmaterial, vorgestellt. Dieses stimmte nicht mit dem bisher vorhandenen Vorschlag nach [Mari04, Mari98] überein. Sowohl theoretische Betrachtungen als auch experimentelle Befunde, die für Leerstellen-Verbindungen dieser Kompositionen verfügbar waren, wurden bei der Bestimmung dieses Modells überprüft und anschließend bestätigt oder widerlegt.

Es ist eine Vielzahl von vorgeschlagenen Strukturmodellen, für Verbindungen vom Typ $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ und $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ (III = Ga, In) verfügbar, die entweder auf Untersuchungen von Kompakt- oder photovoltaisch relevantem Schichtmaterial zurückgeführt werden. Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Durchführung einer kombinierten Studie zur strukturellen Charakterisierung von Kompakt- und für die Anwendung in Solarzellen relevantem Schichtmaterial. Damit sollte geklärt werden, ob ein Strukturmodell für die Beschreibung beider Gruppen von Materialien genügt.

In Abschnitt 5.1 wird zunächst der vorhandene Strukturvorschlag für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 nach [Mari04, Mari98] beschrieben. Er basiert auf einem Modell, das ursprünglich für die Verbindung CuIn_3Se_5 entwickelt worden ist, für die allerdings weitere, voneinander verschiedene Strukturvorschläge existieren. Diese werden in Abschnitt 5.1 detailliert betrachtet, da sie im Folgenden auf ihre Anwendbarkeit als Strukturmodelle für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 überprüft wurden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten strukturellen Untersuchungen ist für polykristallines Kompaktmaterial, das aus den Elementen Kupfer, Gallium und Selen hergestellt wurde, verwendet worden.

Die Synthese des Probenmaterials der Kompositionen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 setzte sich dabei aus zwei Hauptschritten zusammen – der Hauptsynthese und einem Homogenisierungsschritt. Der als Homogenisierung bezeichnete Arbeitsschritt war notwendig, um einphasige Proben von guter Kristallqualität zu erhalten. In Abschnitt 5.2.1 werden die Parameter der beiden Herstellungsschritte beschrieben und begründet, bevor in Abschnitt 5.2.2 auf den Einfluss der Homogenisierung auf die Eigenschaften der Probe eingegangen wird. Für die Wahl der Syntheseparameter wurden unter anderem auch die bekannten Phasendiagramme des Pseudo-Zweistoffsystems $\text{Cu}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ nach [Mikk81] und [Pala67] herangezogen, die ebenfalls in Abschnitt 5.2.1 gezeigt sind.

In Abschnitt 5.3 werden Neutronen- und Röntgenbeugungsmessungen an CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Pulvermaterial und deren Auswertung mittels Rietveld-Analyse [Riet69, Youn95] gezeigt. Erstmals sind diese Methoden komplementär, zur Strukturbestimmung, an diesen Verbindungen eingesetzt worden. Basierend auf den Daten wird ein neues Strukturmodell für die Leerstellen-Verbindung vorgeschlagen – für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 in Abschnitt 5.3.3. Bevor diese Modelle vorgestellt werden, sind Referenzuntersuchungen in Abschnitt 5.3.1 gezeigt, durchgeführt mittels Neutronenbeugung an CuGaSe_2 und $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ Pulverproben.

Ein struktureller Phasenübergang von der tetragonalen Tief- in eine kubische Hochtemperaturmodifikation konnte, basierend auf Hochtemperatur-Röntgenbeugungsmessungen, an CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Proben nachgewiesen werden. In den Abschnitten 5.4 und 5.4.1 werden die entsprechenden Untersuchungen dazu vorgestellt. Basierend auf den daraus ermittelten Symmetriebeziehungen der Strukturen von Tief- und Hoch-

temperaturmodifikation, konnten die in der Literatur verwendete Bezeichnung der Tieftemperaturmodifikation von CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 als „chalcopyrite-related structure“ ausgeschlossen werden.

Mit guter Übereinstimmung konnte das für die Leerstellen-Verbindung CuGa_5Se_8 neu entwickelte Strukturmodell auch auf Schichtmaterial dieser Zusammensetzung übertragen werden, das mittels CCSVT-Verfahrens hergestellt worden ist. In Abschnitt 5.4.2 sind dazu die entsprechenden Neutronenbeugungsmessungen sowie daraus erzielte Ergebnisse gezeigt.

Abschließend werden alle Resultate zusammenfassend in Abschnitt 5.6 wiedergegeben.

5.1 Strukturmodelle für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8

In der „Inorganic Crystal Structure Database“ [ICSD] sind drei Einträge zur Raumtemperaturmodifikation von CuGaSe_2 verzeichnet (ICSD 28737, 41809, 42097), die auf Arbeiten von [Abra74, Hahn52, Mand77] basieren und diese Kristallstruktur als Chalkopyritstruktur beschreiben. Für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 wurden keine Einträge gefunden. Eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{Cu}_{0.24}\text{Ga}_{1.61}\text{Se}_2$ (CuGa_6Se_8) wird erwähnt (ICSD 95305). Diese Komposition kann jedoch nicht im Pseudobinären Zweistoffsystem $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ dargestellt werden, wie CuGaSe_2 , CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 und wird aus diesem Grund nicht weiter betrachtet.

In einer weiteren Datenbank, der des „Joint Committee on Powder Diffraction Standards“ [JCPDS], die eine Referenzdatenbank für Röntgenpulverdiffraktogramme darstellt [ICDD-PDF – „International Centre for Diffraction Data - Powder Diffraction File“], gibt es einen Eintrag zu CuGa_3Se_5 [Mari98]. Dort wurde die Kristallstruktur der Raumtemperaturmodifikation von CuGa_3Se_5 als P-Chalkopyrit, mit der kristallographischen Raumgruppe $P\bar{4}2c$ beschrieben.

In [Dura03, Mari04] erfolgte die Zuordnung dieses Strukturvorschlag ebenfalls für die Verbindung CuGa_5Se_8 . Dabei ist anzumerken, dass dieses Modell basierend auf Röntgenbeugungsmessungen gewählt wurde, und die in Abschnitt 5.3 näher erläuterte Problematik annähernd identischer Atomformfaktoren für die Kationen von Kupfer und Gallium nicht berücksichtigt worden ist.

Die Wahl dieser Kristallstruktur und die Bezeichnung als P-Chalkopyrit wird auf eine Arbeit an CuIn_3Se_5 [Hönl88] zurückgeführt. Die strukturelle Verwandtschaft von CuInSe_2 und CuGaSe_2 führte zu der Annahme, dass die Kristallstrukturen der entsprechenden Verbindungen $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5/\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ (III = In, Ga) ebenfalls Gemeinsamkeiten aufzeigen. Aus demselben Grund wurden in der vorliegenden Arbeit die vorhandenen Strukturmodelle, die für die Verbindungen CuIn_3Se_5 und CuIn_5Se_8 bekannt sind, zur Beschreibung der Kristallstrukturen der Leerstellen-Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 herangezogen. Diese wurden als Modelle in den entsprechenden Rietveld-Analysen [Riet69, Youn95] eingesetzt (siehe Abschnitte 5.3.2.1 und 5.3.2.2). Die Indium-haltigen Verbindungen waren nicht Thema der vorliegenden Arbeit, es wurden lediglich die vorgeschlagenen Strukturmodelle dieser Verbindungen zur Darstellung der Gallium-haltigen Phasen verwendet.

Für die Indium-haltigen Verbindungen CuIn_3Se_5 und CuIn_5Se_8 sind mehrere Einträge in der „Inorganic Crystal Structure Database“ [ICSD] verzeichnet, nach [Hana97, Hönl88, Mano79, Meri00, Meri03, Pasz04]. Basierend auf den Strukturmodellen dieser Indium-haltigen Leerstellen-Verbindungen CuIn_3Se_5 und CuIn_5Se_8 sind Elementarzellen für die Verbindung CuGa_3Se_5 aufgestellt worden, um die Unterschiede der verschiedenen Vorschläge darzustellen. In einem ersten Schritt ist dafür Indium durch Gallium ersetzt und in einem zweiten

durch Änderung der Besetzung von Kationenplätzen die Stöchiometrie für CuGa_3Se_5 angepasst worden. Der zweite Schritt wurde für Strukturmodelle, aufgestellt für die Verbindung CuIn_5Se_8 , vorgenommen. In Abbildung 5.1(b-f) sind die Elementarzellen der Leerstellen-Verbindung CuGa_3Se_5 für die verschiedenen Strukturvorschläge dargestellt. Vergleichend dazu zeigt Abbildung 5.1(a) die Chalkopyritstruktur von CuGaSe_2 .

Alle vorgeschlagenen Strukturmodellen der Leerstellen-Verbindungen vom Typ $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ und $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ (I-II=In,Ga) zeigten Gemeinsamkeiten und Unterschiede, die im Folgenden erläutert werden.

Gemeinsamkeiten:

- Alle Strukturmodelle liegen im tetragonalen Kristallsystem vor.
- Entlang der [001]-Richtung (c-Achse) liegt das Symmetrieelement einer vierzähligen Inversionsdrehachse.
- Die drei Spezies Kupfer, Gallium und Leerstellen besetzen in allen Strukturvorschlägen die Kationenpositionen.
- Von voller Besetzung des Anionenuntergitters mit Selen wird ausgegangen.

Unterschiede:

- Die Strukturmodelle besitzen verschiedene kristallographische Raumgruppen ($I\bar{4}2m$), ($P\bar{4}2c$), ($I\bar{4}$) und ($P\bar{4}$) (Abbildung 5.1(b-f)). Daraus ergeben sich unterschiedliche Auslöschungsbedingungen für Beugungsexperimente (siehe dazu [Tham98]).
- Es können zwei bis sechs symmetrisch unabhängige Kationenpositionen mit den Spezies Kupfer, Gallium und Leerstellen besetzt werden.
- Die Besetzung der unterschiedlichen Kationenpositionen kann statistisch oder geordnet auftreten.
- Eine Auslenkung von Selen aus der Position $(u, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$, die in der Chalkopyritstruktur vorliegt, tritt auf. Die möglichen Koordinaten für die Anionenpositionen ($x_{\text{Se}}, y_{\text{Se}}, z_{\text{Se}}$) hängen von der gewählten kristallographischen Raumgruppe sowie der Besetzung der angrenzenden Kationenpositionen ab und sind in Abbildung 5.1 gegeben.

In der Literatur werden unterschiedliche Bezeichnungen für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 verwendet, die auf strukturellen Charakteristika der vorgeschlagenen Strukturmodelle basieren:

- Die Bezeichnung als „Ordered Vacancy Compound“ (OVC) – geordnete Leerstellenverbindung – [Bern88, Tsen89, Zhan97] geht davon aus, dass Leerstellen geordnet auf spezifischen Kationenpositionen auftreten.
- Von „Ordered Defect Compounds“ (ODC) – geordneten Defektverbindungen – [Zhan98] wird berichtet, wenn neben Leerstellen außerdem Gallium-Fehlstellen auf Kupferpositionen geordnet vorkommen.
- Die Strukturvorschläge von [Mano79, Zhan97] können, anhand von Symmetriebeziehungen der kristallographischen Raumgruppen, direkt von der Chalkopyritstruktur abgeleitet werden (siehe dazu Abschnitt 5.4). Darauf basiert die Bezeichnung als Chalkopyritstruktur-verwandte Strukturmodelle für die Verbindungen vom Typ $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ und $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ (III=In,Ga).

Alle für die Namensgebung der Leerstellen-Verbindungen herangezogenen Eigenschaften wurden bei der Bestimmung des Strukturmodells für Ga_3Se_5 und CuGa_5Se_8 in der vorliegenden Arbeit berücksichtigt. Diese waren die statistische oder geordnete Besetzung von spezifischen Kationenplätzen sowie Symmetriebeziehungen der gewählten kristallographischen Raumgruppe zur Raumgruppe der Chalkopyritstruktur.

Das von [Zhan97] aufgestellte Modell basiert auf theoretischen Rechnungen zu Defektbildungsenthalpien. In dieser Arbeit wird beschrieben, dass jede Elementarzelle von CuGa_5Se_8 einen Defektkomplex vom Typ $(2V_{\text{Cu}}^- + Ga_{\text{Cu}}^{2+})^0$ beinhaltet. In einer Elementarzelle von CuGa_3Se_5 wären demnach 0.8 dieser Defektkomplexe enthalten, was jedoch unweigerlich zu einer ungeordneten Verteilung der einzelnen Punktdefekte auf den Kationenpositionen führt. Die Lösung war eine periodische Anordnung der Defektkomplexe in einer Überstruktur, sodass nun statistisch jede Elementarzelle 0.8 dieser Defektkomplexe enthält.

In [Chan03, Hana97, Pasz04] wird berichtet, dass keine dieser Bezeichnungen zutreffend ist. Weiterhin handelt es sich bei der Struktur von CuIn_3Se_5 weder um eine der Chalkopyritstruktur verwandte, noch beinhaltet diese eine Leerstellenordnung.

Basierend auf den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen konnten die gleichen Schlussfolgerungen für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 getroffen werden (Abschnitt 5.3.3).

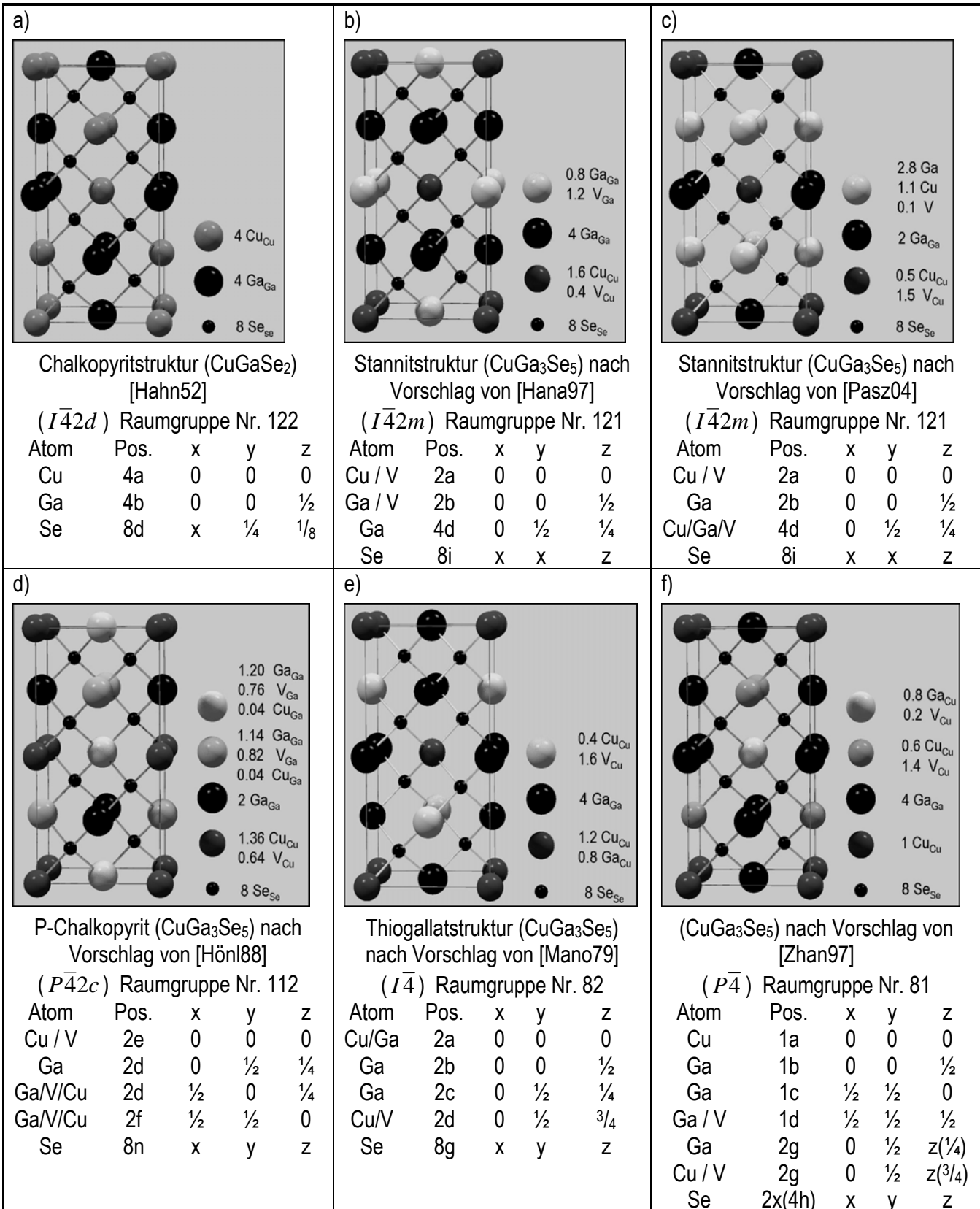


Abbildung 5.1 Darstellung der Elementarzelle der Chalkopyritstruktur für CuGaSe_2 (a) sowie der Elementarzellen für CuGa_3Se_5 in den bekannten Strukturvorschlägen für $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ - und $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ -Verbindungen (b-f). Zusätzlich sind zu jedem Strukturmodell die dazugehörigen kristallographischen Raumgruppen, Atompositionen und Besetzungen der Positionen mit Selen (Se), Gallium (Ga), Kupfer (Cu) und Leerstellen (V) gegeben. (Die Kugelradien für die verschiedenen Besetzungsspezies wurden für eine bessere Anschaulichkeit frei gewählt und nicht entsprechend den Ionenradienverhältnissen nach [Shan67].)

5.2 Synthese von CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8 -Kompaktmaterial

Üblicherweise werden für Kristallstrukturbestimmungen möglichst perfekt einkristalline Materialien verwendet. Zu diesem Zweck erfolgt die Synthese von Einkristallen auf verschiedenste Weisen, siehe dazu z.B. [Kleb56]. Eine weitere Möglichkeit stellt die Herstellung von polykristallinem Material aus den entsprechenden Elementen dar, das mit geringerem Aufwand, als die Einkristallzüchtung durchgeführt werden kann. Anhand der jeweiligen Röntgen- oder Neutronenbeugungsdaten können vorhandene Strukturmodelle überprüft und variiert werden. Aus dem Vergleich der zu Beginn des Abschnitts 5.1 vorgestellten, vorhandenen Strukturmodelle wird ersichtlich, dass die Unterschiede dieser Vorschläge untereinander gering sind (Abschnitt 5.1). Aus diesem Grund wurde von einer Einkristallstrukturanalyse abgesehen, die normalerweise zur Bestimmung unbekannter Strukturen durchgeführt wird.

Das in dieser Arbeit untersuchte Material im Zusammensetzungsbereich von CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8 wurde aus den Elementen Kupfer, Gallium und Selen, mittels Bridgeman-Verfahren und durch Festkörperreaktionen synthetisiert. Nach diesem als Hauptsynthese bezeichneten Herstellungsschritt erfolgte eine Homogenisierung, durch die Einphasigkeit und hohe Kristallqualität des polykristallinen Probenmaterials erreicht werden konnte. In Abschnitt 5.2.1 wird auf die gewählten Parameter der Hauptsynthese eingegangen und in Abschnitt 5.2.2 der Homogenisierungsschritt beschrieben, sowie dessen Einfluss auf die Probeneigenschaften erläutert.

5.2.1 Hauptsynthese und Homogenisierung

Für die Herstellung des polykristallinen Probenmaterials wurden zwei verschiedene Hauptsynthesen verwendet, das Bridgeman-Verfahren* und die Festkörperreaktion. Für die Hauptsynthese mittels Festkörperreaktion wurden die Edukte in einer evakuierten Quarzglasampulle eingeschweißt, bis zu einer Maximaltemperatur von $T = 1000^\circ\text{C}$ erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt (siehe Anhang I). Die Wahl der oberen Temperaturgrenze erfolgte, da sowohl für CuGaSe_2 als auch für Proben der Kompositionen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 in Untersuchungen zum Pseudo-Zweistoffsystem Cu_2Se - Ga_2Se_3 von peritektischer Zersetzung bei Erreichen von Temperaturen oberhalb von $T = 1000^\circ\text{C}$ berichtet wird [Mikk81, Pala66, Pala67] (Abbildungen 5.2 und 5.3). Das Überschreiten dieser Temperatur bei der Hauptsynthese hat bei zu schnellem Abkühlen inhomogene Kompositionsverteilungen zur Folge, die unerwünscht waren. Trotz dieser Vorgehensweise war eine Homogenisierung nach der Hauptsynthese notwendig, um einphasiges Probenmaterial von guter Kristallqualität zu erhalten, wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wird.

* Das mittels Bridgeman-Verfahren hergestellte Material wurde von E. Arushanov (Institute of Applied Sciences, Academy of Sciences of Moldova) zur Verfügung gestellt.

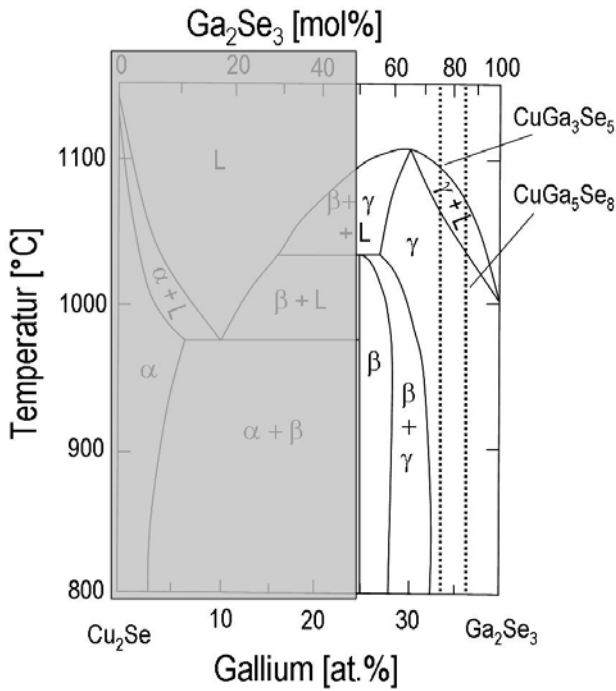


Abbildung 5.2 Der galliumreiche Abschnitt des pseudobinären Zweistoff-Phasendiagramms $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ nach [Mikk81], dabei entsprechen β der Chalkopyritstruktur und γ der Sphaleritstruktur. CuGaSe_2 zersetzt sich peritektisch bei $T \approx 1030^\circ\text{C}$. Die Kompositionen der Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 sind zusätzlich eingezeichnet und liegen nach [Mikk81] oberhalb von 800°C in der Sphaleritstruktur der γ -Phase vor. Die Existenz dieser Verbindungen wird jedoch nicht explizit erwähnt.

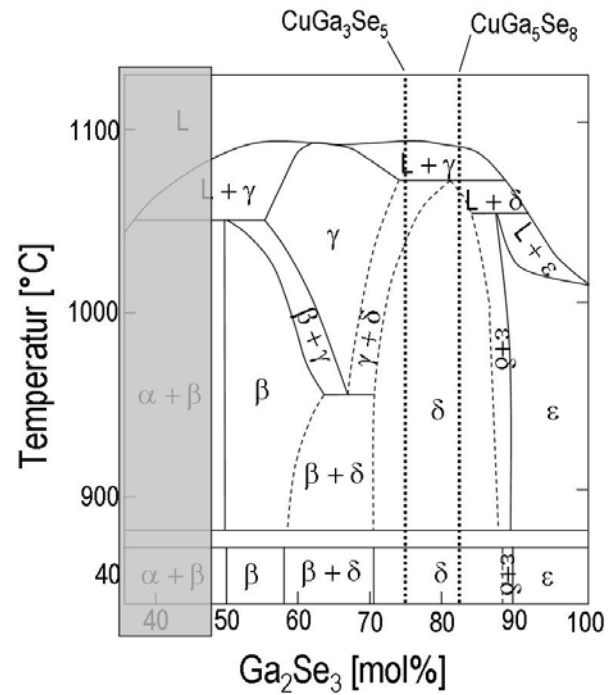


Abbildung 5.3 Galliumreicher Ausschnitt aus dem pseudobinären Zweistoff-Phasendiagramm $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ nach [Pala67], dabei entsprechen β der Chalkopyritstruktur, δ einer tetragonalen Defektstruktur sowie ϵ und γ der Sphaleritstruktur, wobei γ die Struktur der Hochtemperaturmodifikation der β - und δ -Phasen beschreibt und ϵ die Struktur der Raumtemperaturmodifikation von Ga_2Se_3 . CuGaSe_2 zersetzt sich peritektisch bei $T \approx 1050(5)^\circ\text{C}$. Im Gegensatz zu [Mikk81] ist, erstens die Existenz einer weiteren Phase erwähnt, in deren Kompositionsgebiet die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 liegen, und zweitens liegen diese in einem Temperaturbereich von $T = 40^\circ\text{C}$ bis $T \approx 1040^\circ\text{C}$ in einer tetragonalen Struktur vor. Es sind ebenfalls die Kompositionen der Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 eingezeichnet.

Für die Homogenisierung wurde das Material nach der Hauptsynthese gemörsert, zu Tabletten gepresst und anschließend in evakuierten Quarzglasampullen eingeschweißt. Die Quarzglasröhrchen wurden auf Temperaturen von 650°C in einer ersten Versuchsreihe und auf 750°C in einer zweiten erhitzt. Bei diesen Temperaturen sind die Proben für 1008h bzw. 395h gehalten worden. Das Abreichern von Selen während der Temperaturbehandlung wurde durch Zugabe einer Selengranalie in jede Ampulle ausgeglichen. Die experimentellen Parameter sind in Anhang I tabellarisch dargestellt. Nach der Homogenisierung wurde die Komposition der Proben mittels energiedispersiver Röntgenanalyse bestimmt. Die ermittelten Werte waren in sehr guter Übereinstimmung mit den Einwaagen der Proben, die in diesem Kapitel als Probenbezeichnungen verwendet werden.

Ziel der Temperung bei der Homogenisierung war das Erreichen eines Quasi-Gleichgewichtszustandes in der Kristallstruktur der Tieftemperaturmodifikationen, die der Struktur bei Raumtemperatur nach [Pala67] entspricht. Zu diesem Zweck sind sowohl die vorgestellten Phasendiagramme, als auch berichtete Herstellungsbedingungen der Leerstellen-Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 nach [Mari04, Mari98], berücksichtigt

worden. Die Wahl der Temperatur für die Homogenisierung erfolgte basierend auf der Auswertung dieser referenzierten Untersuchungen und wird im Folgenden beschrieben:

- Im Phasendiagramm nach [Mikk81] liegen Proben der Kompositionen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 im untersuchten Temperaturbereich bei $T = 800^\circ\text{C}$ in der Sphaleritstruktur (γ -Phase) von Ga_2Se_3 vor. Dies entspricht der Struktur der Hochtemperaturmodifikation dieser Kompositionen.
- Die Raumtemperaturmodifikation von Material der Zusammensetzung CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 liegt nach [Pala67] in einer Struktur mit tetragonaler Symmetrie, der δ -Phase vor. Bis zu Temperaturen oberhalb von $T = 1000^\circ\text{C}$ ist diese stabil, bevor der strukturelle Phasenübergang von der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation in die Hochtemperaturmodifikation mit Sphaleritstruktur, der γ -Phase, erfolgt.
- Das in [Mari04, Mari98] verwendete Probenmaterial, das für Strukturuntersuchungen an CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 Verbindungen verwendet worden ist, erfuhr während der Herstellung eine Temperung für 48h bei 660°C .
- Der für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 vermutete strukturelle Phasenübergang von der bei Raumtemperatur stabilen tetragonalen in die kubische Hochtemperaturmodifikation (Sphaleritstruktur) wurde für CuGaSe_2 bei $T \approx 1000^\circ\text{C}$ beobachtet [Scho06a].

Aus Hochtemperatur-Beugungsexperimenten an CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 Proben, die in Abschnitt 5.4 ausführlich vorgestellt werden, konnte die Existenz des strukturellen Phasenübergangs von der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation in die Sphaleritstruktur bestätigt werden. Die Übergangstemperatur lag unterhalb von 700°C , konnte jedoch nicht eindeutig bestimmt werden (Abschnitt 5.4.1). Dieses Ergebnis bestätigte die Wahl der Temperaturnote von 650°C , die auch aufgrund von Vergleichen zu Herstellungsparametern und strukturellen Eigenschaften der Indium-haltigen Verbindungen CuIn_3Se_5 und CuIn_5Se_8 getroffen worden sind. Diese werden im Folgenden erläutert:

- Bei CuInSe_2 tritt der strukturelle Phasenübergang von der Chalkopyritstruktur (Tieftemperaturmodifikation) in die Sphaleritstruktur (Hochtemperaturmodifikation) ebenfalls auf, bei $T \approx 810^\circ\text{C}$ [Fear86, Scho06a].
- Für die Phase CuIn_5Se_8 wird berichtet, dass ein temperaturabhängiger Übergang von der tetragonalen Struktur in die Sphaleritstruktur bei $T \approx 700^\circ\text{C}$ beobachtet wurde [Mano79].
- In [Hönl88] wird über die Zweiphasigkeit einer Probe berichtet, die bei einer Temperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ abgeschreckt worden ist (δ -Phase in der Sphaleritstruktur Hochtemperaturmodifikation und β -Phase in einer tetragonalen Struktur der Tieftemperaturmodifikation mit der kristallographischen Raumgruppe $P\bar{4}2c$).
- Des Weiteren sind Strukturuntersuchungen an CuIn_3Se_5 - und CuIn_5Se_8 -Material durchgeführt worden, das bei Temperaturen von $T = 700^\circ\text{C}$ für 168h [Chan03, Hana97] getempert worden ist. Anschließend wurde das Material entweder abgeschreckt [Chan03] oder mit einer Kühlrate von 5 K/h abgekühlt. Aus Untersuchungen dieses Materials resultierten die derzeit akzeptierten Strukturmodelle der Leerstellen-Verbindungen CuIn_3Se_5 und CuIn_5Se_8 .

(Die Synthesebedingungen aller referenzierten Untersuchungen zur Bestimmung der Kristallstruktur von gallium- und Indium-haltigen Leerstellenverbindungen der Stöchiometrie $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ und $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ (III = In, Ga) sind in Anhang I zusammengefasst.)

5.2.2 Einfluss der Homogenisierung

Die Bezeichnung des zweiten Syntheseabschnittes als Homogenisierung beruhte auf der Tatsache, dass das Probenmaterial nach dieser Behandlung eine homogene Kompositionsverteilung aufweist und in einer einheitlichen Kristallstruktur vorlag. Dies wird aus Röntgenbeugungsdiagrammen ersichtlich, die von CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 , hergestellt mittels Bridgeman Verfahren, vor und nach der Homogenisierung aufgenommen worden sind.

Aus der Auswertung dieser Diffraktogramme konnte geschlussfolgert werden, dass die Probe der Komposition CuGa_3Se_5 nach der Hauptsynthese zweiphasig vorlag und erst nach der Homogenisierung einphasig war. Des Weiteren konnte aus der Verringerung der Halbwertsbreiten auf eine verbesserte Kristallqualität geschlossen werden.

In den Abbildungen 5.4 und 5.5 sind Ausschnitte aus Röntgenbeugungsmessungen der CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 Proben, nach der Hauptsynthese und desselben Materials nach der Homogenisierung bei 650°C für 1008 h, dargestellt. Gezeigt ist der Winkelbereich $2\theta = 27^\circ - 29^\circ$, in dem die 112-Hauptreflexe der CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 -Verbindungen liegen – $2\theta = 28.13^\circ$ und 28.24° nach [Mari04, Mari98].

Im Diffraktogramm der Probe CuGa_3Se_5 , das nach der Hauptsynthese aufgenommen wurde, konnten zwei Reflexe bestimmt werden (Abbildung 5.4). Von diesen wurde der Reflex bei $2\theta = 28.09^\circ$ der CuGa_3Se_5 -Phase zugeordnet. Einer zweiten Phase wurde der bei einem Beugungswinkel von $2\theta = 27.87^\circ$ auftretende Beugungsreflex zugeordnet. Diese lag nach dem Phasendiagramm von [Pala67] (Abbildung 5.3) entweder in der Chalkopyritstruktur der Tieftemperaturmodifikation oder der Sphaleritstruktur der Hochtemperaturmodifikation vor, was jedoch nicht eindeutig geklärt werden konnte. Erst nach der Homogenisierung ist die Probe als einphasig bestimmt worden, wie aus dem Auftreten nur noch eines Reflexes bei $2\theta = 28.10^\circ$ geschlossen wurde. Die Ausschnitte aus Röntgenbeugungsaufnahmen von einer Probe mit der Komposition CuGa_5Se_8 , aufgenommen nach der Hauptsynthese und anschließender Homogenisierung, sind in Abbildung 5.5 gezeigt. Aus diesen wird ersichtlich, dass diese Probe bereits nach der Hauptsynthese einphasig vorlag. Es konnte nur ein Beugungsreflex in beiden Diffraktogrammen bestimmt werden, bei $2\theta = 28.22^\circ$. Dieser Wert stimmt gut mit dem nach [Mari04] veröffentlichten von $2\theta = 28.24^\circ$ für die Verbindung CuGa_5Se_8 überein.

Für beide Proben konnte eine Verringerung der Halbwertsbreite des 112-Reflexes um $\Delta\theta = 0.03^\circ$ bzw. 0.06° beobachtet werden (Abbildungen 5.4 und 5.5), aus der eine Verbesserung der Kristallqualität des Materials abgeleitet worden ist. Die ermittelten Halbwertsbreiten von $\Delta\theta = 0.17^\circ$ und 0.18° für beide Proben nach der Homogenisierung waren nur wenig höher, als der für eine LaB_6 -Referenzprobe [NIST3] bestimmte Wert von 0.16° , der die Auflösungsgrenze des Diffraktometers widerspiegelt.

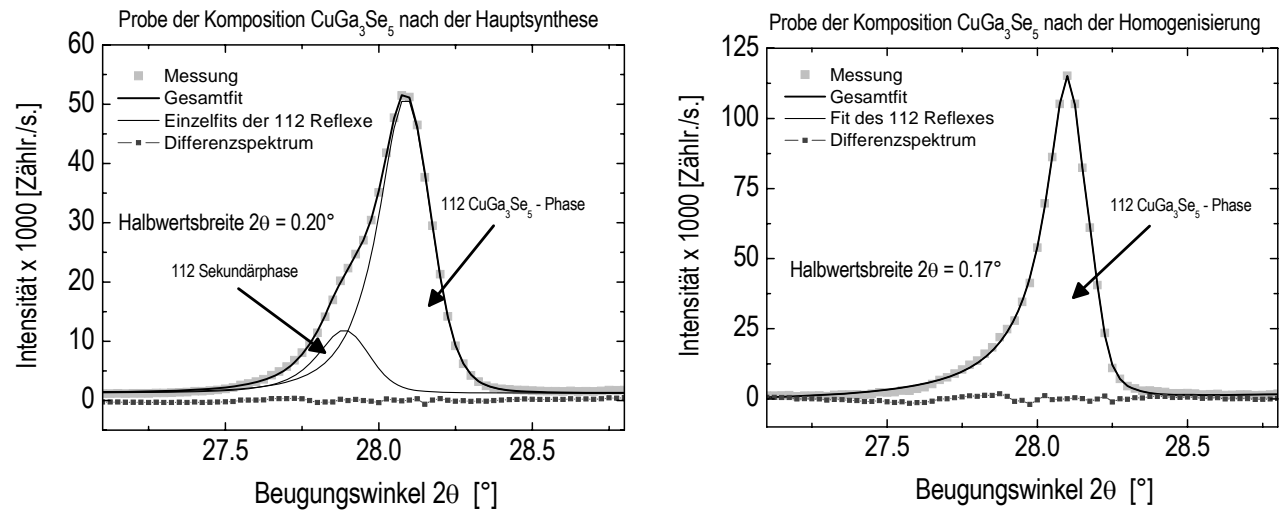


Abbildung 5.4 Ausschnitte aus Röntgendiffraktogrammen, aufgenommen im θ - 2θ Modus mit $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ Strahlung, einer Probe der Komposition CuGa_3Se_5 nach der oben beschriebenen Hauptsynthese (links) und derselben Probe nach der Homogenisierung (rechts). In der Messung nach der Hauptsynthese konnte das Auftreten von zwei 112-Reflexen bestimmt werden. Nach dem Homogenisierungsschritt konnte nur noch das Auftreten eines 112-Reflexes nachgewiesen werden. Die Messungen sind mit zwei (links) bzw. einer (rechts) benutzerdefinierten Funktion gefittet worden, die in Anhang I vorgestellt wird.

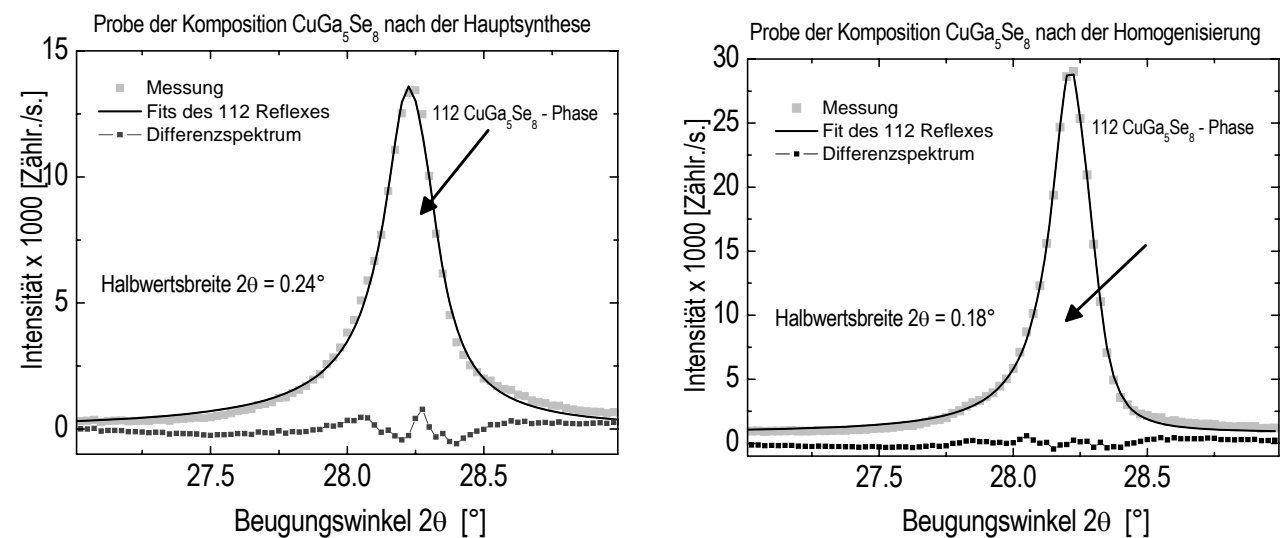


Abbildung 5.5 Ausschnitte aus Röntgendiffraktionsaufnahmen, gemessen im θ - 2θ Modus mit $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ Strahlung, einer Probe der Komposition CuGa_5Se_8 nach der Hauptsynthese (links) und derselben Probe nach einem Homogenisierungsschritt (rechts). In beiden Messungen konnte das Auftreten von nur einem Beugungsreflex bestimmt werden, der der CuGa_5Se_8 -Phase zugeordnet wurde. Die Messungen sind einer benutzerdefinierten Funktion gefittet worden, die in Anhang I vorgestellt wird.

Zusätzliche Details aus den Röntgenbeugungsaufnahmen der Proben CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 vor und nach der Homogenisierung sind in Abbildung 5.6 dargestellt. In diesen sind die 400- und 008-Reflexe der Phasen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 dargestellt. Sie zeigten eine Verringerung der Halbwertsbreiten um 0.18° für CuGa_3Se_5 bzw. 0.08° für CuGa_5Se_8 . Eine Zunahme der 2θ -Aufspaltung der 400- und 008-Reflexe – um 0.30° für CuGa_3Se_5 und um 0.09° für CuGa_5Se_8 – konnte aus dem Vergleich der Röntgenbeugungsaufnahmen von dem Material vor und nach der Homogenisierung beobachtet werden.

In Tabelle 5.1 sind die experimentell bestimmten Aufspaltungen der 400- und 008-Reflexe, die Halbwertsbreiten sowie die aus den Reflexlagen berechneten Gitterparameter a_0 , c_0 und die tetragonale Verzerrung η gegeben. Die Gitterparameter wurden im weiteren Verlauf der Untersuchungen an diesen Proben mittels Rietveld-Analyse bestimmt (Abschnitt 5.3.2) und zeigten eine gute Übereinstimmung mit den in Tabelle 5.1 gegebenen Daten.

Die Routinen zur Profilanpassung und Reflexlagenbestimmung sind im Anhang I gegeben. Die Verringerung der Halbwertsbreiten wird besonders aus der Differenzierbarkeit der 2θ -Aufspaltung der 400- und 008- Einzelreflexe deutlich, die auf der Verwendung von nicht monochromatischer Röntgenstrahlung ($\text{Cu K}\alpha_{1,2}$) basiert. Bei gleichen Aufnahmebedingungen und gleicher Präparation der Probe konnte daher auf eine verbesserte Kristallqualität nach der Homogenisierung geschlossen werden [Allm94].

Die 2θ -Aufspaltung der 400- und 008-Reflexe zueinander stieg für die CuGa_3Se_5 Probe um 0.30° und für die CuGa_5Se_8 Probe um 0.09° vor und nach der Homogenisierung (Abbildung 5.6). Ursache dafür war eine Zunahme der tetragonalen Verzerrung nach der Homogenisierung. Der Wert änderte sich für die Probe CuGa_3Se_5 von $\eta = 0.996(3)$ auf $0.992(3)$ und für die Probe CuGa_5Se_8 von $\eta = 0.998(3)$ auf $0.997(3)$. Der Vergleich mit Literaturdaten [Dura03, Mari98] von polykristallinem Material zeigte, dass die bestimmten Werte von η vor der Homogenisierung größer oder gleich der Literaturdaten, nach der Temperung aber kleiner als diese waren. Die Proben aus [Dura03, Mari98] wurden bei ihrer Herstellung auf 1150°C erhitzt, langsam auf 660°C abgekühlt und bei dieser Temperatur für 48h getempert, bevor sie auf Raumtemperatur abgekühlt wurden (Anhang II). Unter der Annahme, dass der in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Homogenisierungsvorgang bei 650°C zur Einstellung des Quasigleichgewichtes bei dieser Temperatur führte, konnte daraus geschlossen werden, dass dieser Zustand durch das Tempern für 48h nicht erreicht wurde.

Aus den vorgestellten Untersuchungsergebnissen und den Literaturangaben kann geschlussfolgert werden, dass die strukturellen Eigenschaften der Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 kritisch von den Syntheseparametern abhängen.

Die Hauptsynthese, sowohl der in dieser Arbeit vorgestellten Proben der Leerstellen-Verbindungen als auch der in der Literatur verwendeten, erfolgte bei Temperaturen oberhalb von 800°C . Wie bereits erwähnt (Abschnitt 5.2.1) liegen Proben der Kompositionen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 bei dieser Temperatur unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen in der Sphaleritstruktur der Hochtemperaturmodifikation vor. Diese Struktur besitzt eine Kationenposition, die statistisch von Gallium, Kupfer und Leerstellen besetzt wird (Kapitel 2). Der strukturelle Phasenübergang in die Struktur der Tieftemperaturmodifikation zeichnet sich hauptsächlich dadurch aus, dass die drei Spezies Gallium, Kupfer und Leerstellen die drei bis sechs Kationenplätze der verschiedenen Strukturmodelle (siehe Abbildung 5.1 (a-f)) geordnet besetzen. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Strukturvorschläge sind die voneinander abweichenden Herstellungsparameter und daraus resultierenden Variationen in der Besetzung der Kationenpositionen. Diese sind eine Folge zu hoher Abkühlraten oder zu kurzer Temperzeiten und führen dazu, dass sich die Kristallstruktur der Raumtemperaturmodifikation nicht einstellen kann, sondern ein metastabiler struktureller Zustand vorliegt.

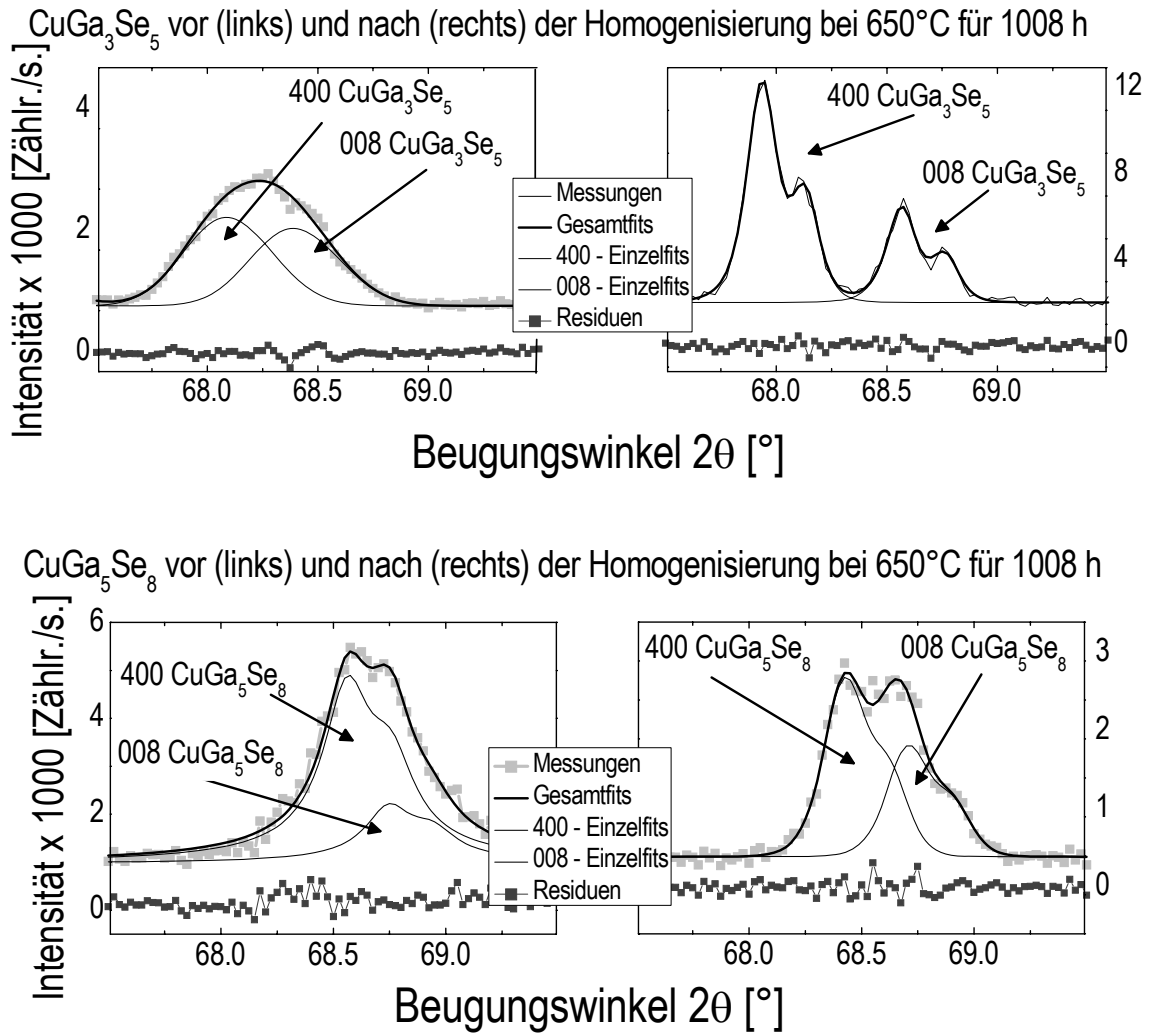


Abbildung 5.6 Details aus Röntgenbeugungsaufnahmen, aufgenommen im θ - 2θ Modus mit $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ Strahlung, die die 400- und 008-Reflexe der CuGa_3Se_5 -Phase (oben) und der CuGa_5Se_8 -Phase (unten) zeigen. Dargestellt sind Ausschnitte aus Diffraktogrammen, aufgenommen von Material beider Proben nach der Hauptsynthese (links) und nach der Homogenisierung (rechts). Aus dem Vergleich der Messungen vor und nach der Homogenisierung konnten eine Verringerung der Halbwertsbreiten der Beugungsreflexe und eine Zunahme der 2θ -Aufspaltung der 400- und 008-Reflexe bestimmt werden (siehe Tabelle 5.1). Die Messdaten sind mit zwei benutzerdefinierten Profildfunktionen angepasst worden, siehe dazu Anhang I.

Tabelle 5.1 Vergleich der 2θ -Aufspaltung der 400- und 008-Reflexe, deren Halbwertsbreiten, der ermittelten Gitterparameter a_0 , c_0 sowie der tetragonalen Verzerrung η von CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Proben, vor und nach der Homogenisierung (bestimmt aus den Einzelfits der 400- und 008-Reflexe) mit entsprechenden Literaturdaten. (Fehlerangaben in Tausendstel in Klammern)

Probe	$\Delta\theta$ 400/008 [°]	Halbwertsbreiten [°]	a_0 [Å]	c_0 [Å]	η
CuGa_3Se_5 nach der Hauptsynthese	0.30 (exp.)	0.47	5.504(5)	10.965(10)	0.996(3)
CuGa_3Se_5 homogenisiert bei 650°C	0.63 (exp.)	0.29	5.514(5)	10.940(10)	0.992(3)
CuGa_5Se_8 nach der Hauptsynthese	0.19 (exp.)	0.41	5.470(5)	10.914(10)	0.998(3)
CuGa_5Se_8 homogenisiert bei 650°C	0.28 (exp.)	0.33	5.479(5)	10.920(10)	0.997(3)
CuGa_3Se_5 nach [Mari98]	0.37 (berechnet)	k.A.	5.4995(8)	10.946(3)	0.995(1)
CuGa_5Se_8 nach [Dura03]	0.18 (berechnet)	k.A.	5.4810(4)	10.937(1)	0.998(1)

5.3 Ein neues Strukturmodell für die CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Phasen

In Abbildung 5.1 (a-f) sind Modelle der Elementarzellen für die Chalkopyritstruktur, sowie der für die Leerstellenverbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 in Frage kommenden Strukturvorschläge dargestellt. Allen Modellen ist eine volle Besetzung des Anionenuntergitters gemeinsam. Die Kationenuntergitter besitzen, abhängig von der Symmetrie, zwei (Chalkopyritstruktur Abbildung 5.1(a)) bis sechs (Modell nach [Zhan97] Abbildung 5.1(f)) unabhängige Atompositionen, die von den Kationen besetzt werden können.

Im Gegensatz zu den Indium-haltigen Leerstellen-Verbindungen vom Typ $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ und $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ kann die Besetzung der Kationenpositionen der Gallium-haltigen Phasen des gleichen Typs nicht mittels Röntgenbeugung bestimmt werden, da die Atomformfaktoren für die isoelektronischen Kationen Cu^+ und Ga^{3+} annähernd gleich sind (Abbildung 5.7).

Eine Differenzierung der Streubeiträge von Cu^+ und Ga^{3+} wird bei der Untersuchung mittels Neutronenbeugung möglich, da die kohärenten Streulängen mit $b_{\text{Cu}} = 0.7718$ fm und $b_{\text{Ga}} = 0.7288$ fm [NIST4] ungleich sind. Unter Verwendung dieser analytischen Technik kann die Besetzungen der Kationenplätze mit den unterschiedlichen Spezies Cu^+ , Ga^{3+} und Leerstellen differenziert werden und damit der kontrovers diskutierten Frage nach den strukturellen Parametern der Kupfer- und Gallium-haltigen Leerstellen-Verbindungen nachgegangen werden. Aus diesem Grund sind Neutronenbeugungsmessungen von CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Proben am hochauflösenden Neutronenpulverdiffraktometer E9 [Több01] des Berliner Neutronenstreuzentrums (BENS) aufgenommen worden. Dies ist das erste Mal, abgesehen von einem ersten Versuch von Fuetes-Marrón und Hernández [Fuer04], dass die Methode der Neutronenbeugung für Verbindungen im Kompositionsbereich CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8 angewandt worden ist.

Basierend auf diesen Messungen sind Rietveld-Analysen durchgeführt worden, um die bekannten Strukturvorschläge (Abbildung 5.1(a-f)) auf ihre Anwendbarkeit für die Leerstellen-Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 zu überprüfen (Abschnitte 5.3.2.1 und 5.3.2.2).

Die Rietveld-Analyse (Verfeinerung) stellt ein Verfahren dar, bei dem anhand der Variation von freien Parametern eines vorgegebenen Strukturmodells das daraus simulierte Diffraktogramm an experimentell ermittelte Messwerte, in Form einer kompletten Beugungsmessung, angepasst wird.

Bevor die vorhandenen Strukturmodelle für die Leerstellen-Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 überprüft wurden, sind Neutronenbeugungsmessungen von Proben der Kompositionen CuGaSe_2 und $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ mittels Rietveld-Analyse ausgewertet worden. Dieses Material wurde vermessen, um Referenzdaten bezüglich der zu erwartenden Güte der Anpassungen, für die folgende Auswertung der Leerstellen-Verbindungen, zu erhalten.

Am selben CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Probenmaterial, das mittels Neutronenbeugung vermessen wurde, sind Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt worden (Abschnitt 5.4). Ziel dieser Messungen war der Nachweis des strukturellen Phasenübergangs von der tetragonalen Struktur der Tieftemperaturmodifikation in die Sphaleritstruktur der Hochtemperaturmodifikation für diese Verbindungen. Aus den Symmetriebeziehungen zwischen Hoch- und Tieftemperaturmodifikation der CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 Phasen konnte eine direkte strukturelle Verwandtschaft zwischen der Chalkopyritstruktur und der Struktur der Leerstellen-Verbindungen ausgeschlossen werden (Abschnitt 5.4).

Abschließend wurde das neu bestimmte Strukturmodell auf seine Übertragbarkeit auf Schichtmaterial, das für photovoltaische Anwendungen relevant ist, überprüft. Zu diesem Zweck wurde eine CuGa_xSe_y -Probe mittels CCSVT-Verfahren hergestellt und demselben Vorgehen, wie das Referenzkompaktmaterial unterzogen – die Vermessung mittels Neutronenbeugung mit anschließender Rietveld-Analyse. In Abschnitt 5.4.2 werden die Ergebnisse vorgestellt.

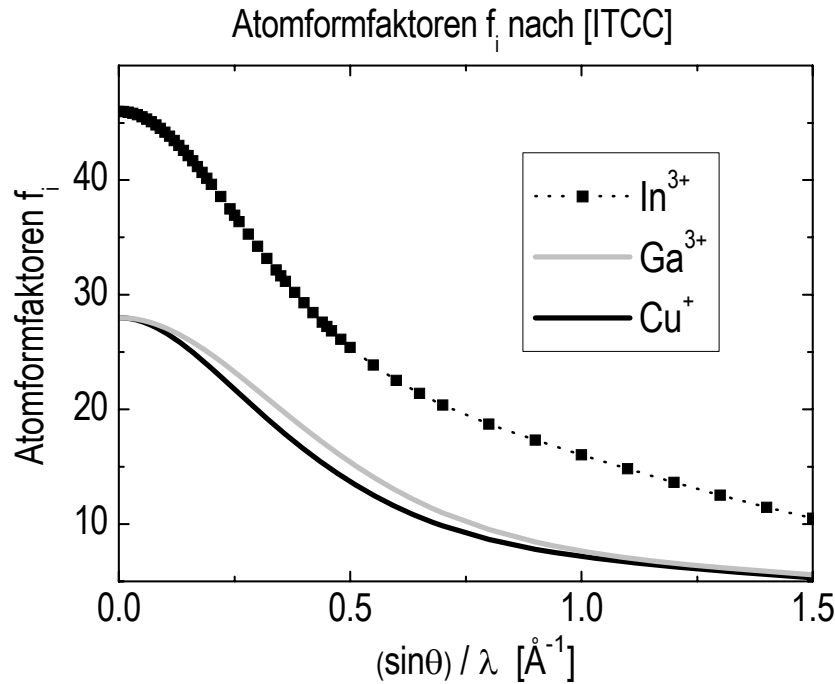


Abbildung 5.7 Darstellung der Atomformfaktoren für die Kationen Cu^+ , Ga^{3+} und In^{3+} nach [ITCC].

5.3.1 Referenzmessungen an CuGaSe_2 - und $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ -Kompaktmaterial

Um die Güte von Messungen an den Leerstellen-Verbindungen einschätzen zu können, wurden in einem vorangegangenen Arbeitsschritt eine stöchiometrische CuGaSe_2 -Probe sowie eine Probe der Zusammensetzung $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$, in Form von polykristallinem Kompaktmaterial, mittels Neutronenbeugung vermessen. Die Messwerte sind anschließend mittels Rietveld-Analyse ausgewertet und die strukturellen Daten ermittelt worden.

Eine Probe der Zusammensetzung CuGaSe_2 ist als Referenzprobe gewählt worden, da die strukturellen Parameter der CuGaSe_2 -Chalkopyritphase hinreichend bekannt sind [Abra74, Hahn52, Mand77] und mit den experimentell bestimmten Daten verglichen werden konnten. Als zweite Referenzprobe wurde Material der Zusammensetzung $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ eingesetzt. Diese Komposition wurde aus zwei Gründen gewählt: Erstens liegt Material dieser Zusammensetzung bei Raumtemperatur laut [Mikk81, Pala67] ebenfalls in der Chalkopyritstruktur vor und erleichterte aufgrund der bekannten Kristallstruktur die Auswertung und zweitens hat CuGaSe_2 -Absorbermaterial, das in Dünnschichtsolarzellen eingesetzt und mittels des CCSVT-Verfahrens hergestellt wurde, standardmäßig diese Komposition [Rusu04]. Basierend auf dem zweiten Auswahlkriterium waren nicht nur die Qualitätsparameter der Auswertung von Interesse, sondern auch die Besetzung der Kationenpositionen und die damit verbundene Bildung von Punktdefekten – Kupfer- und Gallium-Fehlbesetzungen.

In Abbildung 5.8 sind die Neutronenbeugungsmessungen, die entsprechenden Rietveld-Analysen sowie die Residuen dargestellt. Beide Proben lagen in der Chalkopyritstruktur vor. Die R_{Bragg} -Werte, die ein Maß für die Güte der Anpassung des berechneten Diffraktogramms an die Messwerte sind, lagen bei Werten unter 5%. Werte in diesem Bereich sind nach [Allm94] charakteristisch für gute Anpassungen. Die aus der Analyse bestimmten strukturellen Parameter für beide Proben sind in Tabelle 5.2 wiedergegeben. Für CuGaSe_2 stimmten diese gut mit Referenzdaten aus der ICSD nach [Mand77] überein. Die Probe der Zusammensetzung $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ wies geringere Gitterparameter auf, als die CuGaSe_2 Probe, was in guter Übereinstimmung mit Daten nach [Pala66] war.

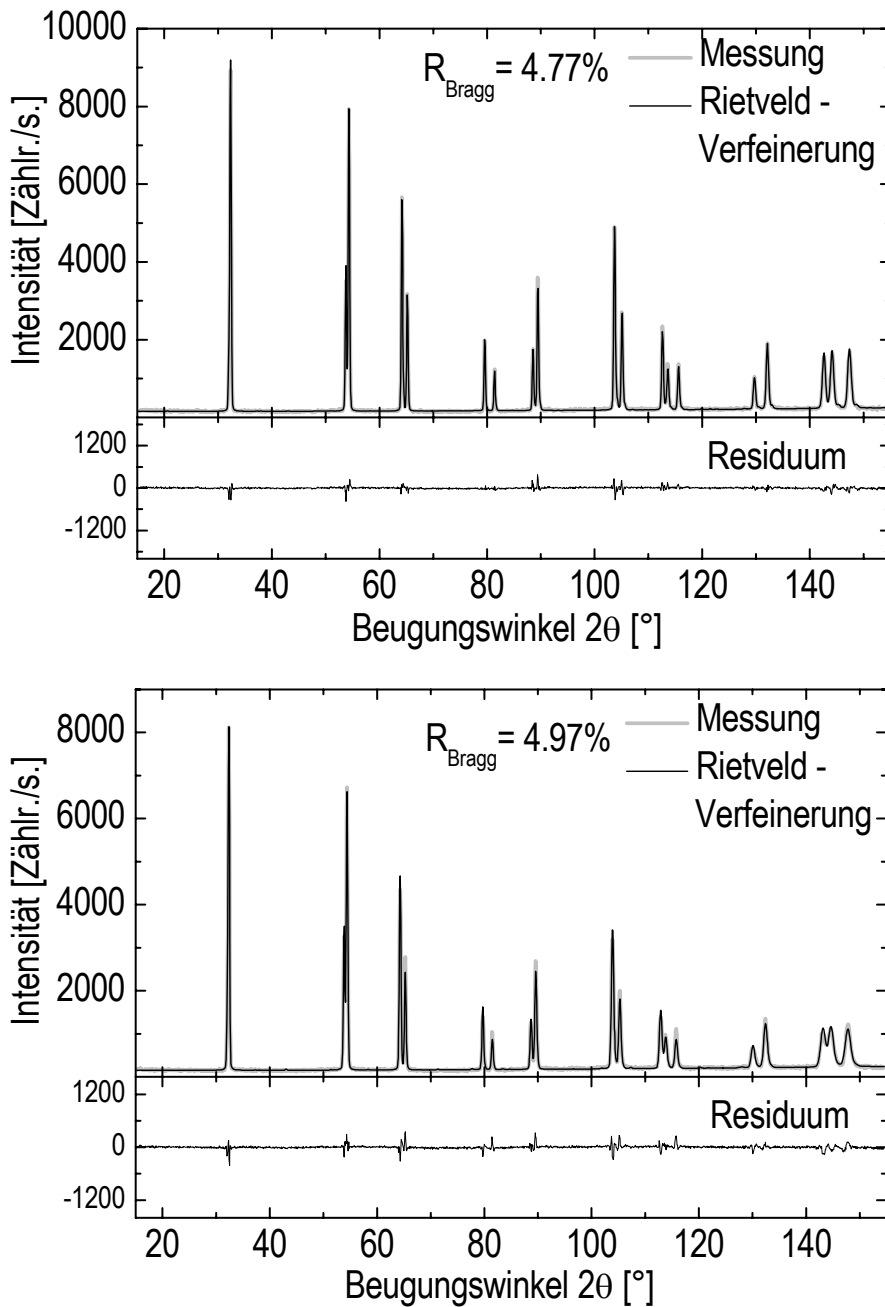


Abbildung 5.8 Darstellung von Neutronenbeugungsmessungen, der berechneten Diffraktogramme aus den Rietveld-Analysen sowie der Residuen der CuGaSe_2 -Probe (oben) und der Probe der Zusammensetzung $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ (unten).

Tabelle 5.2 Die aus den Rietveld-Analysen bestimmten Gitterparameter für Probenmaterial der Zusammensetzung CuGaSe_2 und $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$, sowie Referenzdaten. (Fehlerangaben in Tausendstel in den Klammern)

Probenmaterial	a_0 [Å]	c_0 [Å]	x_{Se}	η
CuGaSe_2 (diese Arbeit)	5.617(1)	11.024(1)	0.257(1)	0.981(1)
$\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ (diese Arbeit)	5.609(1)	11.014(1)	0.259(1)	0.982(1)
CuGaSe_2 [ICSD 41809]	5.614(1)	11.022(1)	0.259(4)	0.982(1)

In der Chalkopyritstruktur, die für die CuGaSe_2 Probe bestimmt worden ist, besetzen 4 Kupferkationen die $4a(0,0,0)$ -Position und 4 Galliumkationen die $4b(0,0,\frac{1}{2})$ -Position voll (Abbildung 5.1(a)). Die Probe der Zusammensetzung $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ lag ebenfalls in der Chalkopyritstruktur vor. Da diese Probe jedoch eine von CuGaSe_2 abweichende Komposition hatte, musste auch eine andere Verteilung der Kationen von Kupfer und Gallium auf den entsprechenden Positionen 4a und 4b vorliegen. Die Strukturformel dieser Probe entsprach $\text{Cu}_{3.67}\text{Ga}_{4.11}\text{Se}_{8.00}$. $\text{Cu}_{4.00}\text{Ga}_{4.00}\text{Se}_{8.00}$ ist die Strukturformel für ideales CuGaSe_2 . Der Vergleich dieser beiden Strukturformeln zeigte, dass die Kupferpositionen unter- und die Galliumpositionen überbesetzt sind, wenn Kupfer nur die 4a und Gallium die 4b Positionen besetzen.

Zur Stabilisierung der Chalkopyritstruktur können Punktdefekte gebildet werden (Kapitel 2). Unter Berücksichtigung der Bildung von Punktdefekten sollen zwei mögliche Strukturformeln der Elementarzellen für die integrale Komposition der Probe von $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ betrachtet werden:

- $\text{Cu}_{3.57}\text{Ga}_{4.00}\text{Se}_{7.79}$, wenn überwiegend Kupfer- und Selenleerstellen gebildet werden
- $[\text{Cu}_{3.67}\text{Ga}_{0.11}]\text{Ga}_{4.0}\text{Se}_{8.0}$ wenn überwiegend Galliumfehlstellen auf Kupferplätzen gebildet werden.

Bei dieser Betrachtung wurde die Bildung von Punktdefekten auf Zwischengitterplätzen ebenso vernachlässigt, wie die Möglichkeit der Bildung von z.B. Kupferfehlstellen auf Galliumplätzen. Es sollten exemplarisch die zwei oben genannten Möglichkeiten erwähnt werden, da diese als strukturelle Modelle mittels Rietveld-Verfeinerung an die Neutronenbeugungsmesswerte der $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ -Probe angepasst worden sind. Beide Modelle führten jedoch zu gleichen Qualitätsparametern (R-Werten) sodass keine eindeutigen Aussagen hinsichtlich der Kationenverteilungen auf den $4a(0,0,0)$ - und $4b(0,0,\frac{1}{2})$ -Positionen des Gitters der Chalkopyritstruktur getroffen werden konnten.

5.3.2 Neue Strukturmodelle für die CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Leerstellen-Verbindungen

Für die Aufstellung eines Strukturmodells, für die Raumtemperaturmodifikation der Leerstellen-Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 , wurden Neutronenbeugungsmessungen von CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Kompaktmaterialproben aufgenommen. Dieses Probenmaterial wurde während der Homogenisierung für 1008h bei 650°C getempert. Mittels Rietveld-Analysen sind die Messwerte ausgewertet worden, wobei die strukturellen Ausgangsmodelle für die Verfeinerungen auf den für die Leerstellen-Verbindungen vorgestellten Strukturmodellen basierten, die bereits in Abschnitt 5.1 eingeführt worden sind (siehe Abbildung 5.1(b-f)).

5.3.2.1 Das neue Strukturmodell für die CuGa_3Se_5 -Leerstellen-Verbindung

In den Abbildungen 5.9 bis 5.14 sind das Neutronendiffraktogramm für CuGa_3Se_5 -Kompaktmaterial, die für die 6 unterschiedlichen strukturellen Modelle (Abschnitt 5.1) berechneten Diffraktogramme aus der Rietveld-Analysen sowie die entsprechenden Residuen dargestellt. Dabei zeigte sich, dass die Anpassung mit einem modifizierten Stannit-Strukturmodell nach [Pasz04] die beste Übereinstimmung mit den Messwerten lieferte. Dieses neue Strukturmodell für die Verbindung CuGa_3Se_5 wird ausführlich in Abschnitt 5.3.3 vorgestellt.

Für die Rietveld-Verfeinerungen wurden zunächst die beschriebenen Parameter, wie z.B. die Besetzung der Atompositionen der unterschiedlichen, referenzierten Strukturvorschläge verwendet. Die Ergebnisse der Analysen waren nicht zufrieden stellend und zeichneten sich z.B. durch hohe R_{Bragg} -Werte ($R_{\text{Bragg}} > 9\%$) und abweichende Kompositionen aus. Erst die Variation von Besetzungsparametern und der Koordinaten der Anionenpositionen (x_{Se} , y_{Se} und z_{Se}) führte zu verbesserten Qualitätsparametern und einer guten Anpassung an die Messwerte. Im Folgenden werden die Ergebnisse für alle verwendeten Modelle vorgestellt. Für jedes der verwendeten Strukturmodelle wird vorher auf deren Charakteristika sowie die experimentellen Techniken zur Bestimmung dieser eingegangen. (Die Ergebnisse aller gezeigten Rietveld-Analysen sind tabellarisch im Anhang II gegeben.)

5.3.2.1.1 CuGa_3Se_5 mit Chalkopyritstruktur

In einem ersten Versuch ist das Neutronendiffraktogramm mit einem Strukturmodell, basierend auf der Chalkopyritstruktur (Abbildung 5.1(a)), verfeinert worden. In der Elementarzelle von CuGaSe_2 , aufgestellt in der Chalkopyritstruktur (Raumgruppe Nr. 122), sind die $4a(0,0,0)$ -Positionen durch Kupfer und die $4b(0,0, \frac{1}{2})$ -Positionen durch Gallium komplett besetzt. Das Verhältnis zwischen Gallium und Kupfer beträgt 2. Für die Komposition der vorliegenden Kompaktmaterialprobe, CuGa_3Se_5 , beträgt das Verhältnis jedoch 3. Unter Beibehaltung der Chalkopyritstruktur muss der ursprünglich von Kupfer besetzte $4a(0,0,0)$ Platz statistisch, zu 40% mit Kupfer und Leerstellen sowie zu 20% mit Gallium, besetzt sein, damit die kompositionellen und strukturellen Forderungen erfüllt sind.

Basierend auf den Ergebnissen der Rietveld-Analyse, die im Folgenden aufgelistet werden, konnte ausgeschlossen werden, dass die CuGa_3Se_5 -Probe in der Chalkopyritstruktur vorlag. In Abbildung 5.9 ist das experimentell bestimmte, das mittels Rietveld-Analyse ermittelte Diagramm sowie das Residuum gezeigt.

- Aus der Darstellung des Residuums wird deutlich, dass viele der intensitätsschwachen Reflexe schlecht oder gar nicht angepasst werden konnten.
- Die aus der Analyse ermittelte Komposition von $\text{CuGaSe}_{2.42}$ entsprach nicht experimentell bestimmten von CuGa_3Se_5 .
- Der R_{Bragg} -Wert war mit 9.4% der höchste, der mittels der Rietveld-Verfeinerungen, basierend auf den sechs unterschiedlichen Strukturmodellen, erzielt wurde.

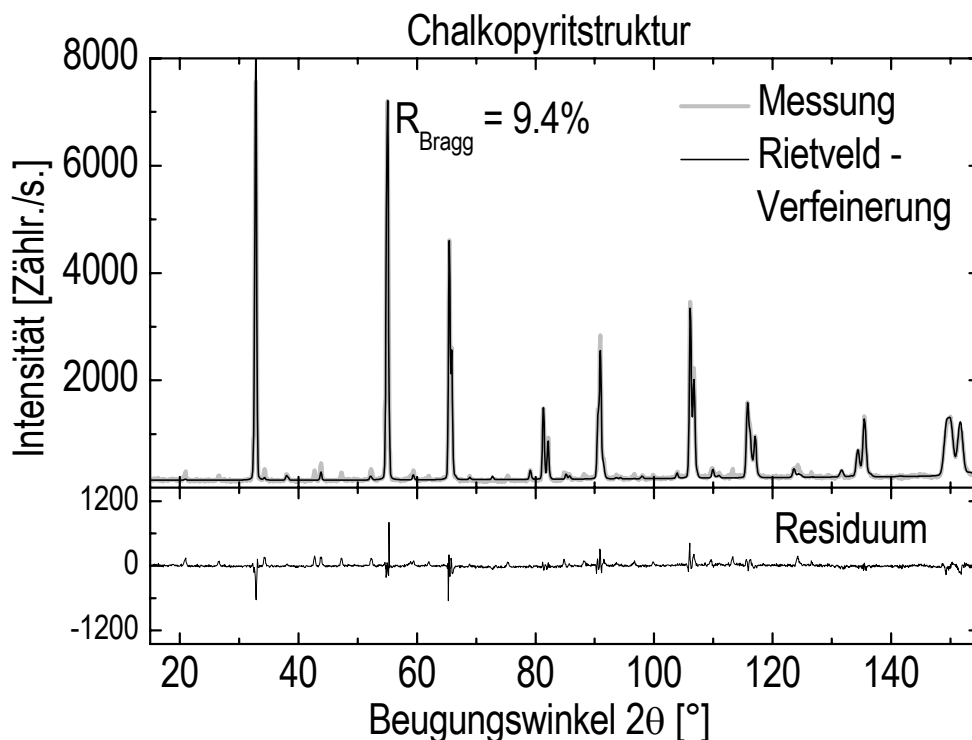


Abbildung 5.9 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_3Se_5 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Chalkopyrit-Strukturmodells (Abbildung 5.1(a)).

5.3.2.1.2 CuGa_3Se_5 mit Stannit-Modell

Ein auf der Stannitstruktur basierendes Modell ist als zweites an das Neutronendiffraktogramm von CuGa_3Se_5 angepasst worden. Dieses wurde anhand von Feinbereichs-Beugungsuntersuchungen einer CuIn_3Se_5 -Probe mittels Transmissionselektronenmikroskopie von [Hana97] entwickelt. In Abbildung 5.1(b) ist dieses Modell abgewandelt für CuGa_3Se_5 dargestellt.

Tritt CuGa_3Se_5 in der Stannitstruktur (Raumgruppe Nr. 121) auf, abgeleitet vom natürlichen Mineral Stannin ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), dann können die Spezies Kupfer, Gallium und Leerstellen drei symmetrisch unabhängige Atompositionen besetzen – die $2a(0,0,0)$ -Position zu 80% mit Kupfer und 20% mit Leerstellen, die $2b(0,0,\frac{1}{2})$ -Lagen statistisch zu einem Drittel mit Gallium und zu zwei Dritteln mit Leerstellen und die $4d(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ -Position zu 100% von Gallium nach [Hana97].

Unter Verwendung dieser Besetzungsparameter wurde eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt, die unter anderem aufgrund des hohen R_{Bragg} -Wertes (9.1%) ausgeschlossen wurde. Um eine bessere Anpassung des berechneten an das experimentelle Diffraktogramm zu erreichen, wurden die Besetzungsparameter der Kationenpositionen freigegeben (Abbildung 5.10). Damit konnte ein R_{Bragg} -Wert von 6.9% erreicht werden. Allerdings ergab sich aus der Verfeinerung eine Komposition von $\text{CuGa}_{12(1)}\text{Se}_{16(1)}$, die nicht mit CuGa_3Se_5 übereinstimmte. Daher konnte auch dieses Modell als nicht zutreffend betrachtet werden.

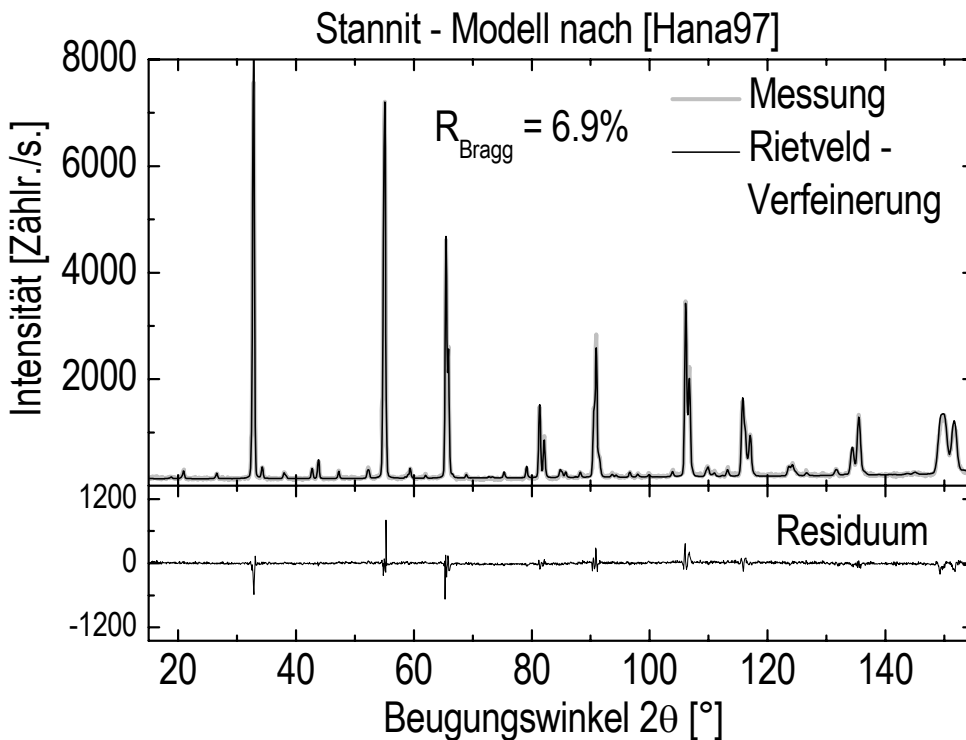


Abbildung 5.10 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_3Se_5 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Stannit-Strukturmodells nach [Hana97] (Abbildung 5.1(b)).

5.3.2.1.3 CuGa_3Se_5 mit modifiziertem Stannit-Strukturmodell

Ein Stannit-Strukturmodell, das nach [Pasz04] mittels Rietveld-Analyse von Röntgenbeugungsmessungen an CuIn_3Se_5 entwickelt wurde, kam modifiziert für CuGa_3Se_5 (Abbildung 5.1(c)) zum Einsatz. Dieses basiert auf dem in Abschnitt 5.3.2.1.2 vorgeschlagenen Strukturmodell, erlaubt aber zusätzlich die statistische Besetzung der $4d(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ -Position mit Gallium, Kupfer und Leerstellen. Im einfachen Stannit-Strukturmodell (Abschnitt 5.3.2.1.2) ist diese Position zu 100% mit Gallium besetzt.

In Abbildung 5.11 sind das im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmte Neutronendiffraktogramm der CuGa_3Se_5 -Kompaktmaterialprobe, das berechnete Diffraktogramm sowie das Residuum gezeigt. Die Rietveld-Analyse erreichte eine bessere Anpassung an die Messwerte, wenn die Besetzungsparameter sowie die Werte der Anionenparameter x_{Se} und z_{Se} freigegeben waren. (Die Anionenparameter x_{Se} und y_{Se} sind aufgrund der Symmetriebeziehungen in dieser kristallographischen Raumgruppe gleich.) Der R_{Bragg} -Wert wies mit 6.6% den geringsten Wert aller für CuGa_3Se_5 durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen auf, die berechnete Komposition mit $\text{CuGa}_{3.0(3)}\text{Se}_{5.0(5)}$ stimmte gut mit CuGa_3Se_5 überein und Konvergenz wurde für die Berechnung erzielt. Im Folgenden wird dieses Strukturmodell für die Tieftemperaturmodifikation von CuGa_3Se_5 vorgeschlagen. Am Ende dieses Abschnitts ist in 5.3.3 das Strukturmodell nochmals gezeigt, mit den dazugehörigen, aus der Rietveld-Analyse bestimmten, strukturellen Parametern.

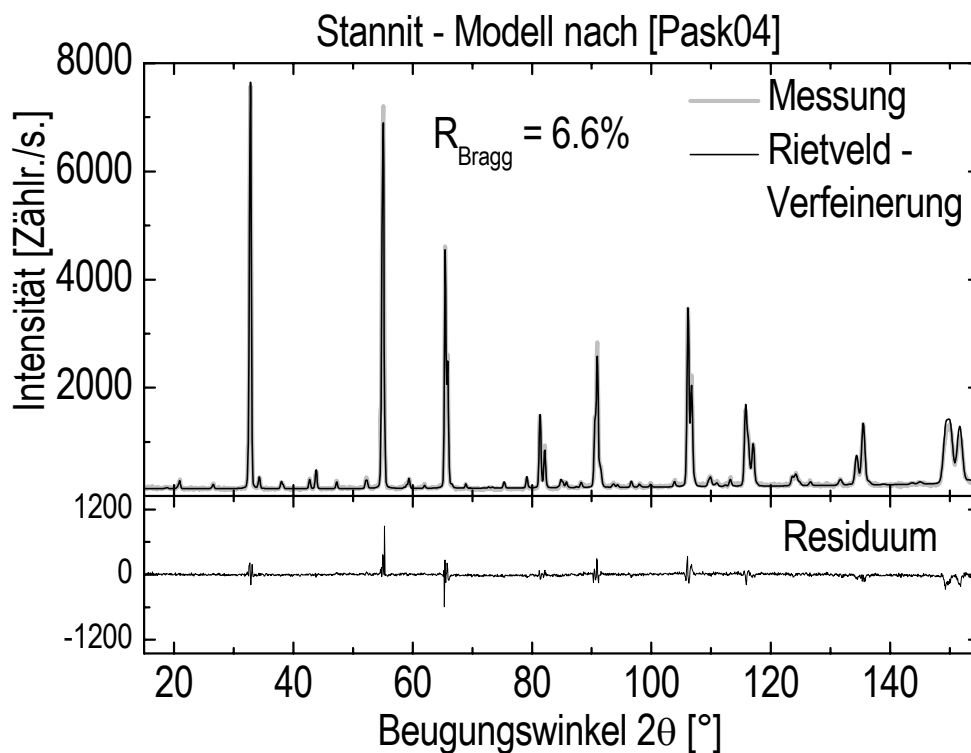


Abbildung 5.11 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_3Se_5 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des modifizierten Stannit-Strukturmodells nach [Pasz04] (Abbildung 5.1(d)).

5.3.2.1.4 CuGa_3Se_5 mit P-Chalkopyrit-Modell

Das vierte für CuGa_3Se_5 überprüfte Strukturmodell war das nach [Mari98]. Dieses Modell wurde anhand von Röntgenbeugungsmessungen für CuGa_3Se_5 bestätigt, wobei sich jedoch das in Abschnitt 5.3 erläuterten Problem ergibt, dass die Atomformfaktoren für Kupfer und Gallium annähernd gleich sind. Der ursprüngliche Strukturvorschlag ist mittels transmissionselektronenmikroskopischer Feinbereichsbeugung sowie Röntgeneinkristallstrukturanalyse an CuIn_3Se_5 Material von [Hönl88] ermittelt worden.

In diesem Strukturmodell liegen vier Kationenpositionen vor, die von Kupfer und Leerstellen statistisch besetzt werden $2e(0,0,0)$, von Gallium, Kupfer und Leerstellen statistisch besetzt werden $2d(\frac{1}{2},0,\frac{1}{4})$ und $2f(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ und vollständig von Gallium besetzt sind $2d(0,\frac{1}{2},\frac{1}{4})$. Die Anionenparameter x_{Se} , y_{Se} und z_{Se} sind unabhängig voneinander wählbar.

Für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen wurden die Besetzungsparameter der Kationenpositionen sowie die Anionenparameter x_{Se} , y_{Se} und z_{Se} des P-Chalkopyrit-Strukturmodells freigegeben. Daraus ergaben sich folgende Resultate:

- Einen R_{Bragg} -Wert von 7.6%,
- Eine Überbesetzung der 2d Kationenposition und
- Eine Komposition von $\text{CuGa}_{2.8(10)}\text{Se}_{4.5(10)}$.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde das Modell als nicht zutreffend bewertet.

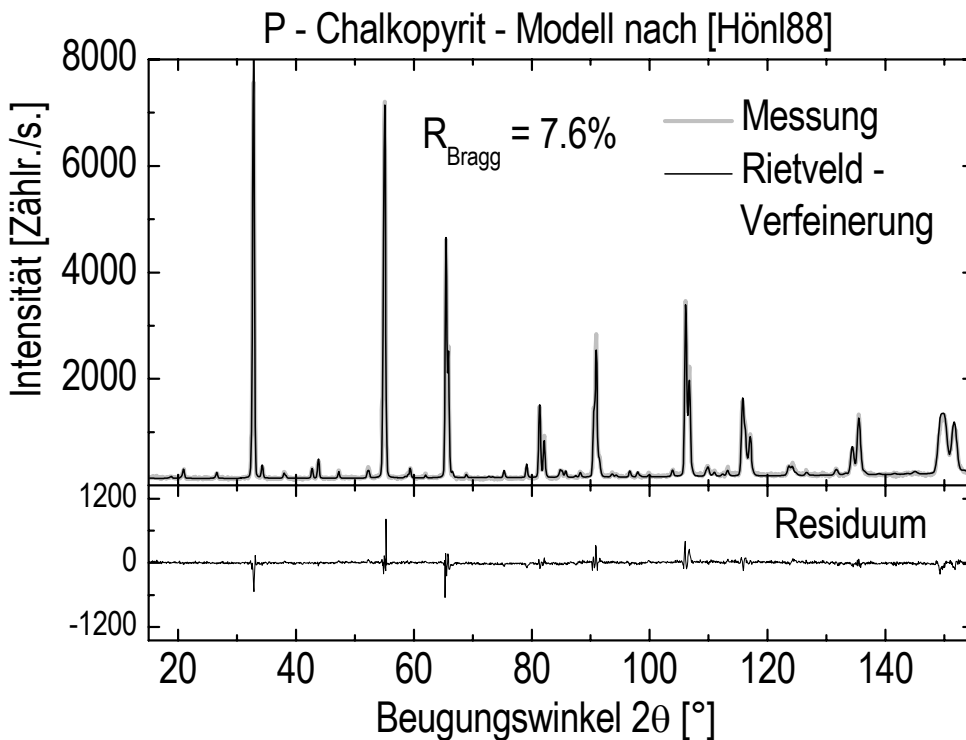


Abbildung 5.12 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_3Se_5 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des P-Chalkopyrit-Strukturmodells nach [Hönl88] (Abbildung 5.1(d)).

5.3.2.1.5 CuGa_3Se_5 mit Thiogallat-Modell

Entwickelt von [Mano79], basierend auf Feinbereichsbeugungsbildern einer CuIn_5Se_8 -Probe, die mittels Transmissionselektronenmikroskopie aufgenommen wurden, wird über das Thiogallat-Strukturmodell berichtet. Dieses Strukturmodell wurde als fünftes Modell auf seine Anwendbarkeit für die Raumtemperaturmodifikation von CuGa_3Se_5 hin überprüft. In Abbildung 5.1 (e) ist dieses Strukturmodell, abgewandelt auf die Komposition von CuGa_3Se_5 dargestellt. Das Thiogallat-Strukturmodell kann, im Gegensatz zu den bisher vorgestellten aus der Symmetrieverwandtschaft von der Chalkopyritstruktur abgeleitet werden (siehe Abschnitt 5.4). Dabei wird die symmetrische Entartung der zwei, in der Chalkopyritstruktur vorhandenen, Kationenplätze durch Symmetrierniedrigung zum Teil aufgehoben und es liegen vier unabhängige Kationenpositionen vor, die mit Gallium ($2b(0,0,\frac{1}{2})$ und $2c(0,\frac{1}{2},\frac{1}{4})$), Kupfer und Leerstellen ($2d(0,\frac{1}{2},\frac{3}{4})$) und Kupfer, Gallium und Leerstellen ($2a(0,0,0)$) besetzt sind. Die Anionenparameter x_{Se} , y_{Se} und z_{Se} sind symmetrisch unabhängig voneinander.

Auch für dieses Strukturmodell lieferte die Rietveld-Analyse eine schlechtere Anpassung, als das modifizierte Stannit-Strukturmodell. Für diese Verfeinerung sind die Besetzungsparameter sowie die Anionenparameter x_{Se} , y_{Se} und z_{Se} freigegeben worden, was zu folgenden Ergebnissen führte:

- Eine Überbesetzung der 2b, 2c und 8g Plätze lag vor.
- Die berechnete Komposition ergab $\text{CuGa}_{2.7(7)}\text{Se}_{4.3(7)}$.
- Ein R_{Bragg} -Wert von 6.9% wurde bestimmt.

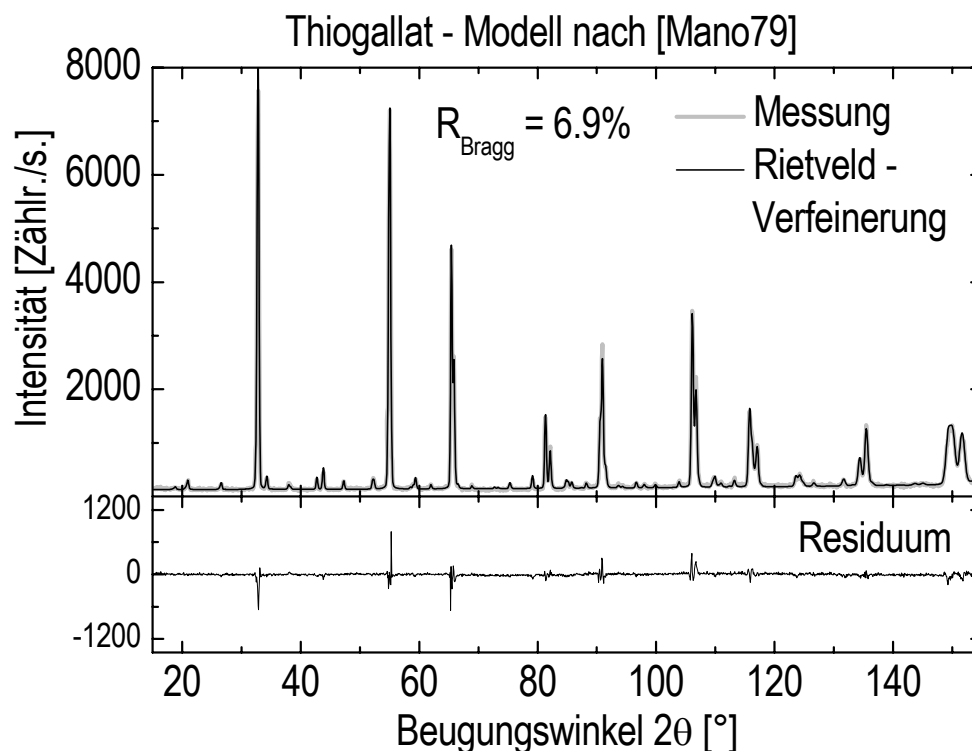


Abbildung 5.13 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_3Se_5 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Thiogallat-Strukturmodells nach [Mano79] (Abbildung 5.1(e)).

5.3.2.1.6 CuGa_3Se_5 mit $P\bar{4}$ -Strukturmodell

Bei dem sechsten in der vorliegenden Arbeit für CuGa_3Se_5 überprüften Strukturmodell handelte es sich, im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Modellen, um ein theoretisch bestimmtes. Es geht von der Bildung von Defektpaaren vom Typ $(2V_{\text{Cu}}^- + Ga_{\text{Cu}}^{2+})$ aus, die geordnet vorliegen, wobei auf Gallium Fehlstellen die Positionen $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ und die Kupferleerstellen die Positionen $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ besetzen [Zhan97] und ist in Abbildung 5.1 (f) dargestellt. Durch Aufhebung der Innenzentrierung und Wahl der Raumgruppe $P\bar{4}$ kann dies umgesetzt werden und führt dazu, dass sechs mögliche Kationenpositionen mit den entsprechenden Besetzungen auftreten: Gallium auf $1b(0,0,\frac{1}{2})$, $1c(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ und $2g(0,\frac{1}{2},z=\frac{1}{4})$, Kupfer auf $1a(0,0,0)$, Gallium und Leerstellen auf $1d(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ sowie Kupfer und Leerstellen auf $2g(0,\frac{1}{2},z=\frac{3}{4})$.

Die Rietveld-Verfeinerung des für CuGa_3Se_5 gemessenen Neutronendiffraktogramms ergab leichte Überbesetzungen der 1a, 1b, 1c und 2g Kationenplätze, die jedoch innerhalb der Fehlergrenzen lagen, und einen R_{Bragg} -Wert von 7.5%. Die berechnete Komposition stimmte gut mit der experimentell bestimmten von CuGa_3Se_5 überein. Die Anpassung war jedoch schlechter, als mit dem modifizierten Stannit-Strukturmodell.

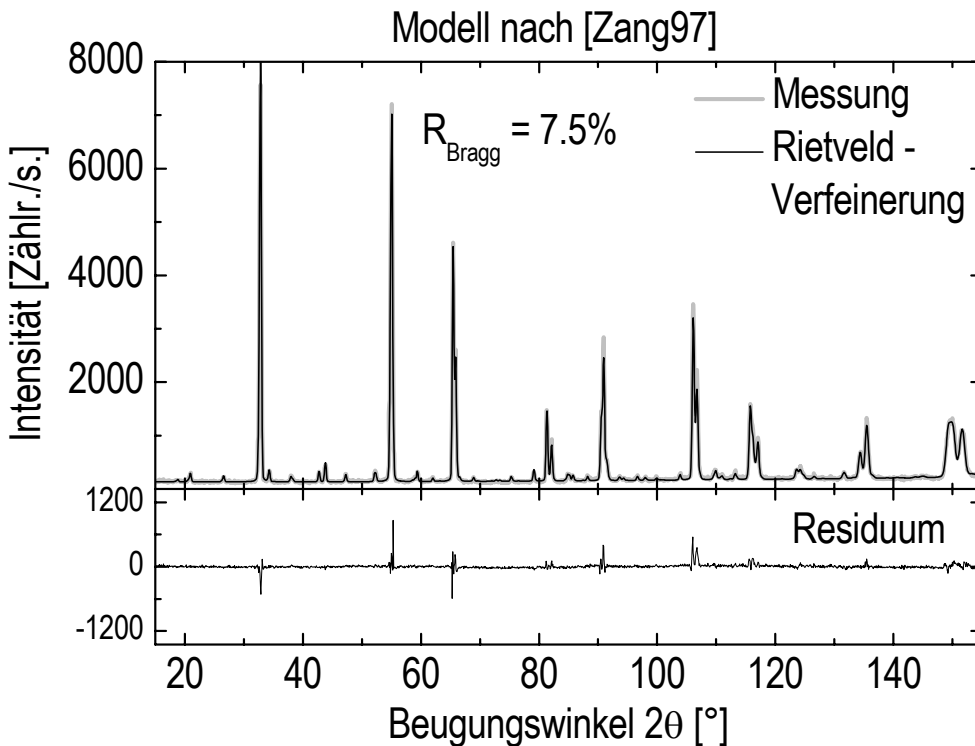


Abbildung 5.14 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_3Se_5 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Modells nach [Zhan97] (Abbildung 5.1(f)).

5.3.2.2 Das neue Strukturmodell für die CuGa_5Se_8 -Leerstellen-Verbindung

Das Ziel der strukturellen Untersuchungen bestand darin, das vorhandene Strukturmodell für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 nach [Mari98] zu überprüfen und gegebenenfalls ein neues Strukturmodell aufzustellen. Für CuGa_3Se_5 wurde die erfolgreiche Entwicklung eines neuen Strukturmodells in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt. Ebenfalls erfolgreich konnte diese Verfahrensweise auf die Verbindung CuGa_5Se_8 übertragen werden. Die entsprechenden Ergebnisse werden in diesem Abschnitt vorgestellt.

Auch eine Kompaktmaterialprobe der Zusammensetzung CuGa_5Se_8 ist zu diesem Zweck mittels Neutronenbeugung untersucht worden. Diese wurde nach denselben Syntheseparametern hergestellt, wie die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Probe der Komposition CuGa_3Se_5 . Die entsprechenden Rietveld-Analysen des Neutronendiffraktogramms sind, basierend auf den in Abbildung 5.1(a-f) dargestellten Strukturmodellen, durchgeführt worden und die Diffraktogramme sowie die Residuen in den Abbildungen 5.15 bis 5.20 gezeigt. Aufgrund der veränderten Stöchiometrie von CuGa_5Se_8 , verglichen mit CuGa_3Se_5 , sind die entsprechenden Besetzungen der Kationenpositionen, die Anionenparameter sowie die Gitterparameter verschieden von den für CuGa_3Se_5 bestimmten Werten. Trotzdem konnten aus den Rietveld-Analysen für die unterschiedlichen verwendeten Strukturmodelle analoge Ergebnisse erzielt werden, wie bei der Untersuchung von CuGa_3Se_5 :

- Die beste Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Diffraktogramm wurde für das modifizierte, auf der Stannitstruktur basierende Modell, ausgehend von dem vorgeschlagenen Strukturmodell für CuIn_3Se_5 nach [Pasz04], erreicht (Abbildung 5.1(c)).
- Es konnten analoge Schlussfolgerungen für die anderen verwendeten Strukturmodelle getroffen werden wie für die Auswertung der Daten der Verbindung CuGa_3Se_5 – das Chalkopyrit-, Stannit-, P-Chalkopyrit-, Thiogallat-Strukturmodell und das auf theoretischen Berechnungen basierende Modell (siehe Abbildung 5.1 (a-f) für CuGa_3Se_5). In Abschnitt 5.3.2 wurden diese bereits ausführlich für die Auswertung der Rietveld-Analysen der CuGa_3Se_5 Probe erläutert.

Die neuen strukturellen Parameter für CuGa_5Se_8 , bestimmt aus der Rietveld-Analyse mit dem modifizierten Stannit-Strukturmodell, werden in Abschnitt 5.3.3 gegeben und ausführlich diskutiert. Die bestimmten Parameter aus allen für CuGa_5Se_8 durchgeführten Rietveld-Verfeinerungen sind im Anhang II in Tabelle A.6 aufgelistet.

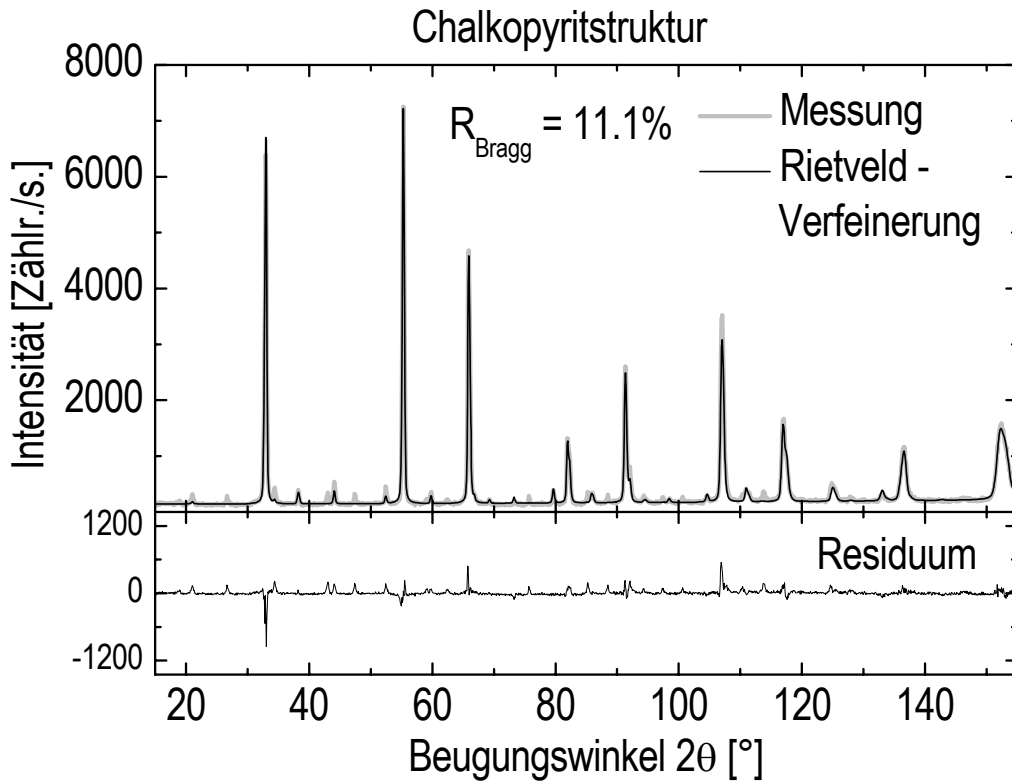


Abbildung 5.15 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_5Se_8 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Chalkopyrit-Strukturmodells (Abbildung 5.1(a)).

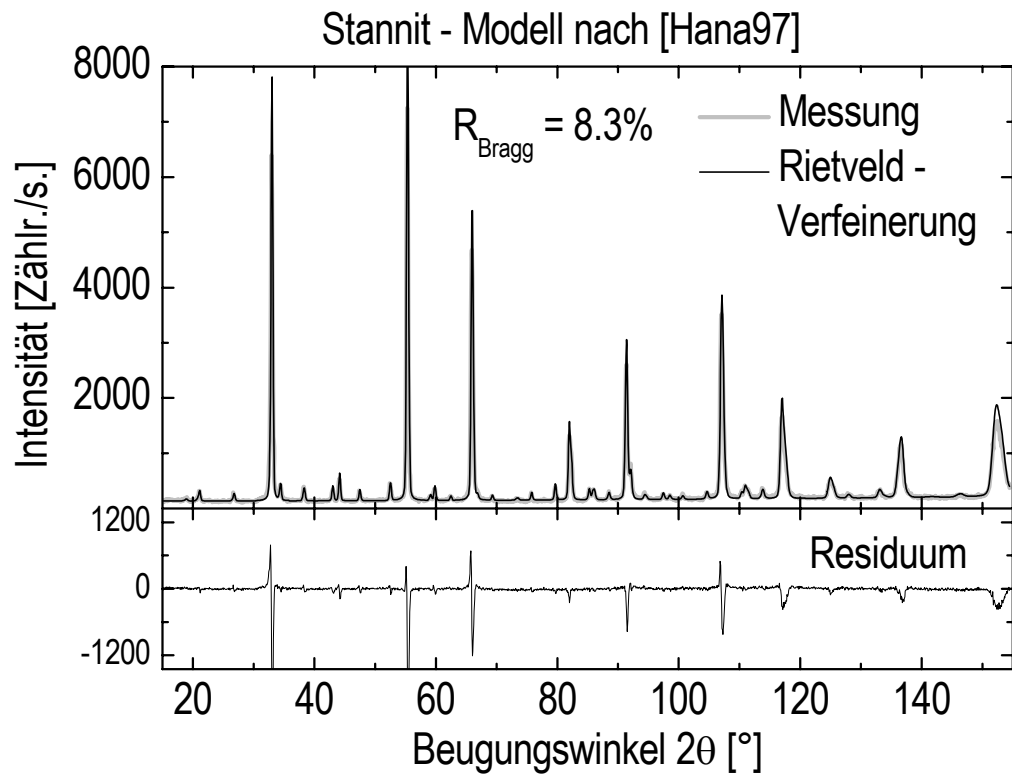


Abbildung 5.16 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_5Se_8 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Stannit-Strukturmodells nach [Hana97] (Abbildung 5.1(b)).

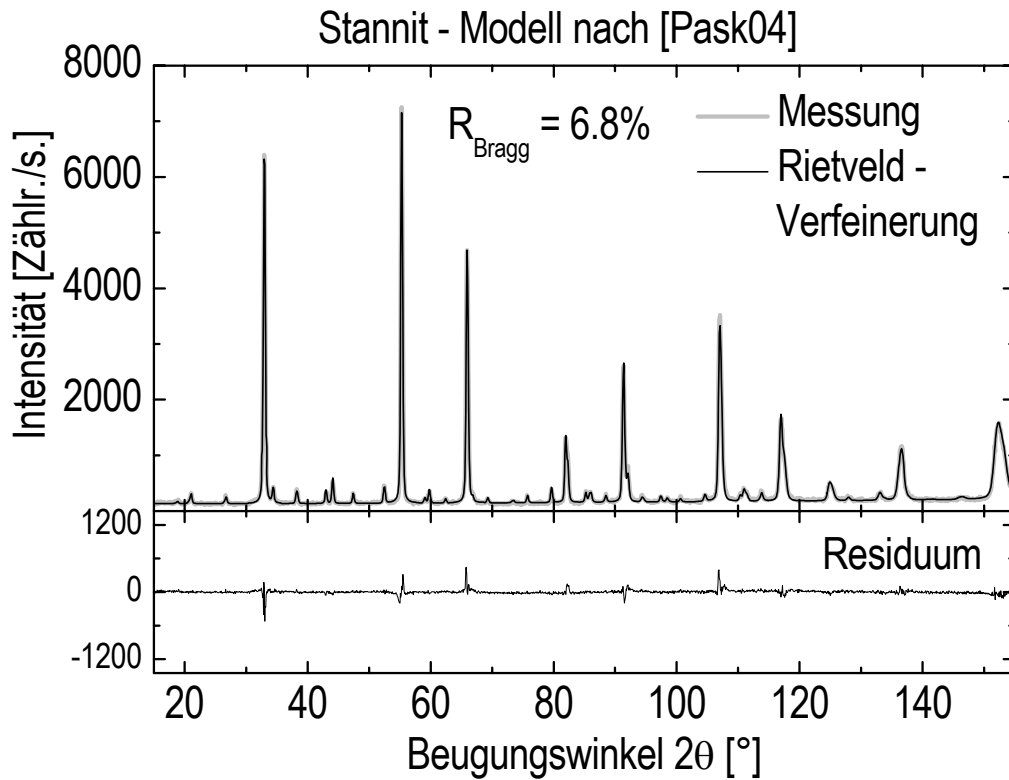


Abbildung 5.17 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_5Se_8 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des modifizierten Stannit-Strukturmodells nach [Pask04] (Abbildung 5.1(d)).

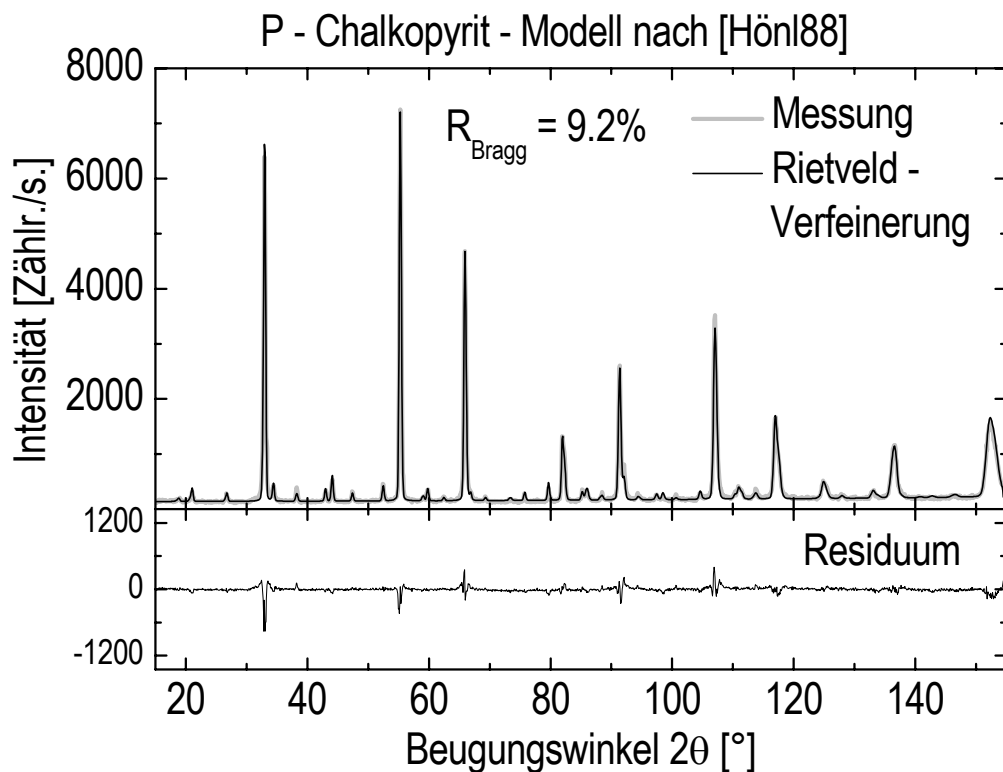


Abbildung 5.18 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_5Se_8 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des P-Chalkopyrit-Strukturmodells nach [Hönl88] (Abbildung 5.1(d)).

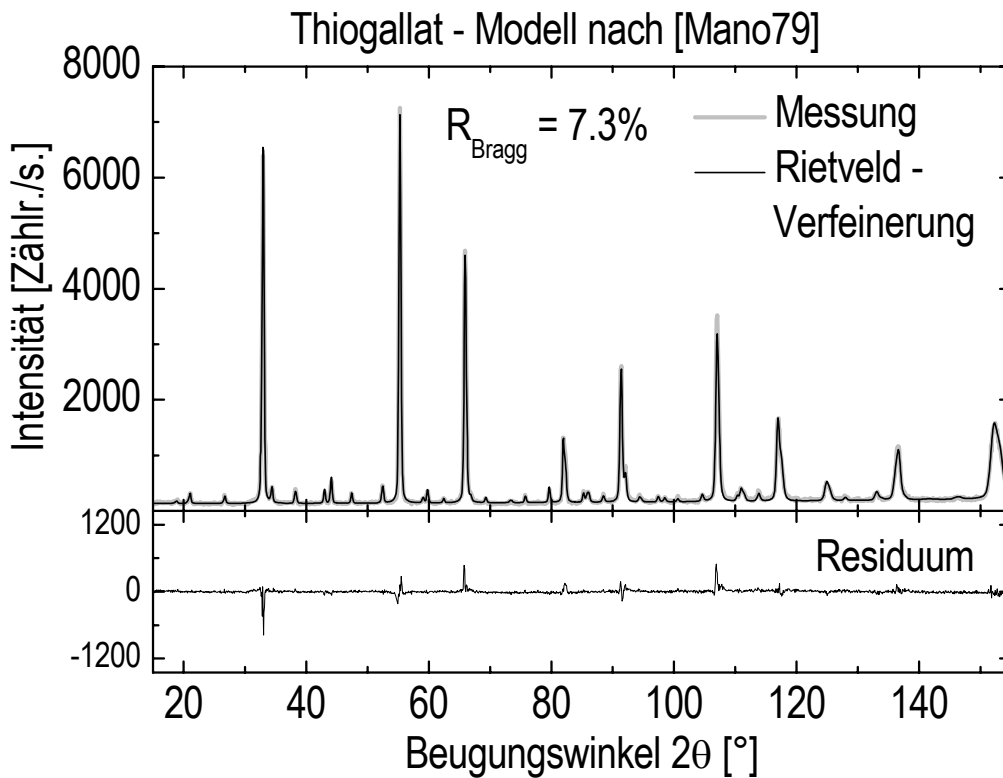


Abbildung 5.19 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_5Se_8 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Thiogallat-Strukturmodells nach [Mano79] (Abbildung 5.1(e)).

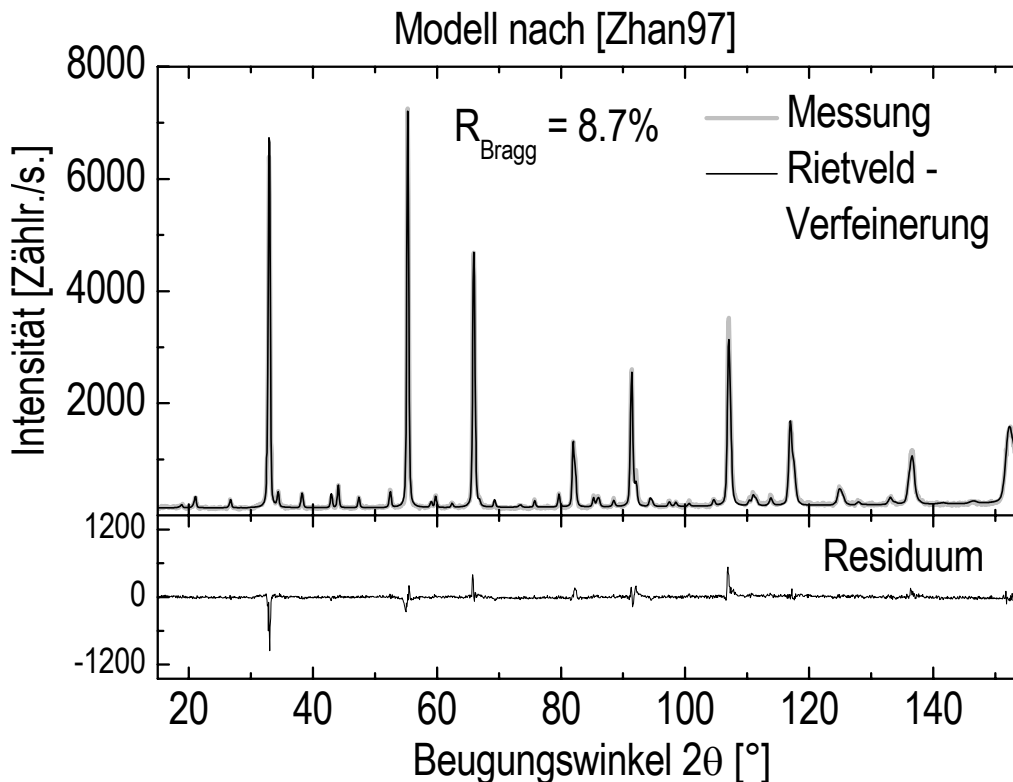


Abbildung 5.20 Darstellung des Neutronendiffraktogramms der bei 650°C getemperten Kompaktmaterialprobe CuGa_5Se_8 , der Rietveld-Analyse und des Residuums. Die Auswertung erfolgte unter Verwendung des Modells nach [Zhan97] (Abbildung 5.1(f)).

5.3.3 Die neuen Strukturmodelle für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8

In den vorangegangenen Abschnitten ist die Aufstellung eines neuen Strukturmodells für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 vorgestellt worden. Nach Auswertung aller Rietveld-Verfeinerungen für Neutronenbeugungsmessungen der Kompaktmaterialproben mit den Zusammensetzungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 , wurde ein neues Strukturmodell, basierend auf der Stannitstruktur, für die Raumtemperaturmodifikation dieser Verbindungen vorgeschlagen (Abschnitt 5.3.2.1.3). Diese Interpretation wurde als Ergebnis, basierend auf einer parallelen Rietveld-Verfeinerung der Neutronendiffraktogramms ($\lambda = 1.797\text{\AA}$) und mittels Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0.13888\text{\AA}$) aufgenommener Röntgenbeugungsmessungen (Abbildungen 5.21 und 5.22), bestärkt.

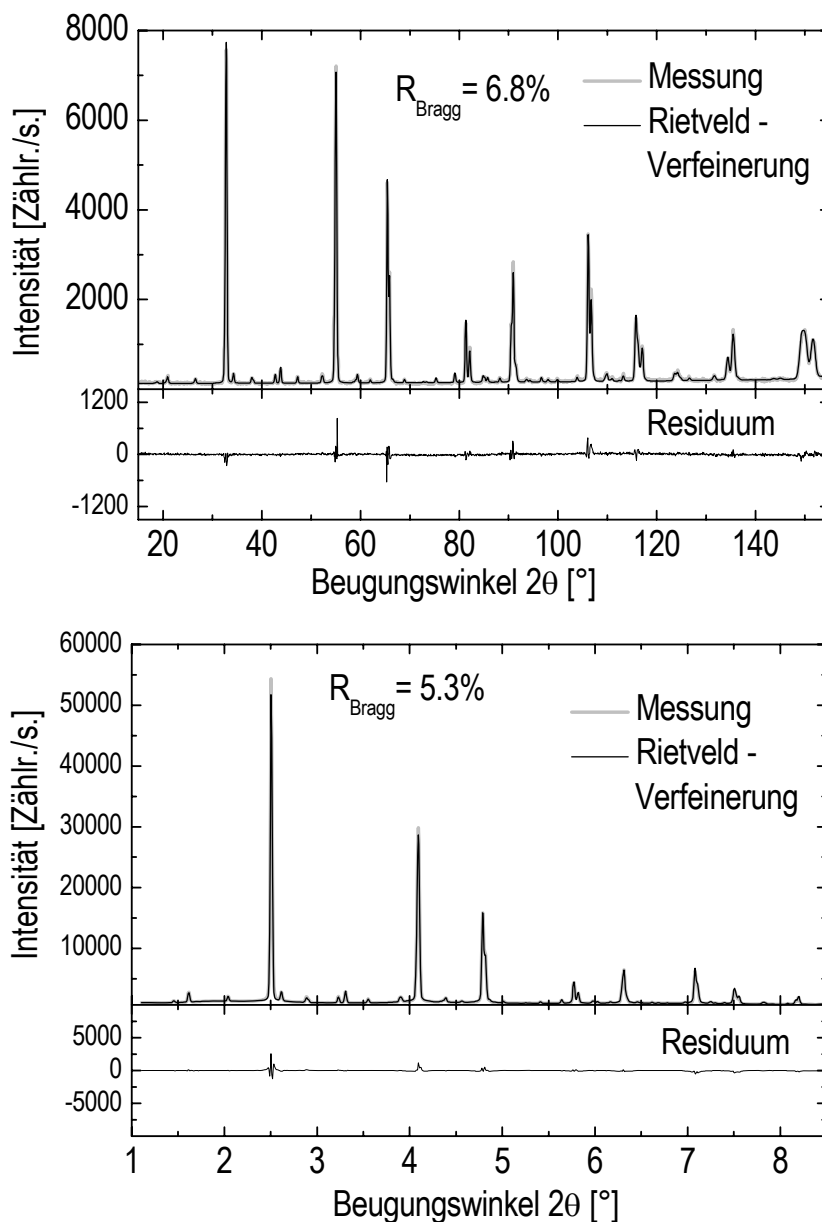


Abbildung 5.21 Darstellung des Neutronendiffraktogramms ($\lambda = 1.797\text{\AA}$) (links oben) und der Röntgenbeugungsmessung aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0.13888\text{\AA}$) (links unten) für CuGa_3Se_5 . Weiterhin abgebildet sind die entsprechenden berechneten Diffraktogramm aus einer parallelen Rietveld-Analyse beider Messungen sowie der Residuen.

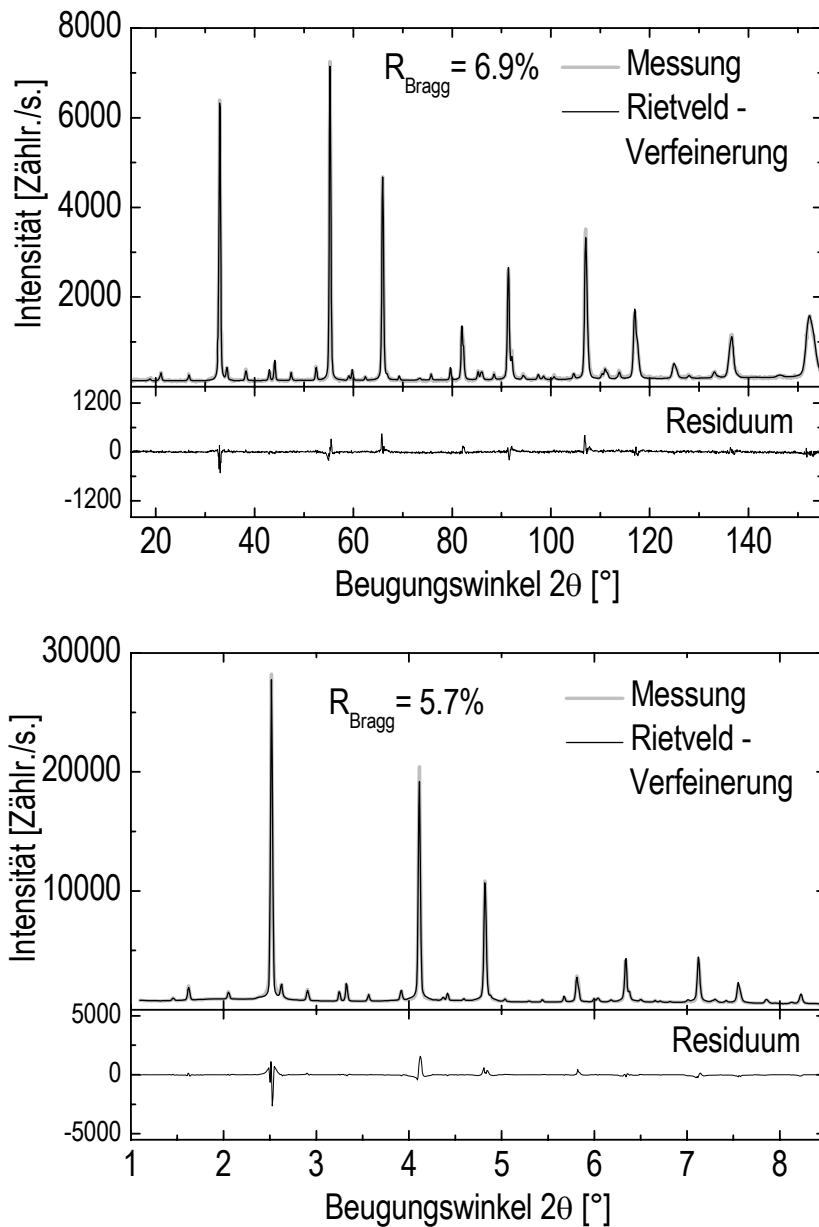
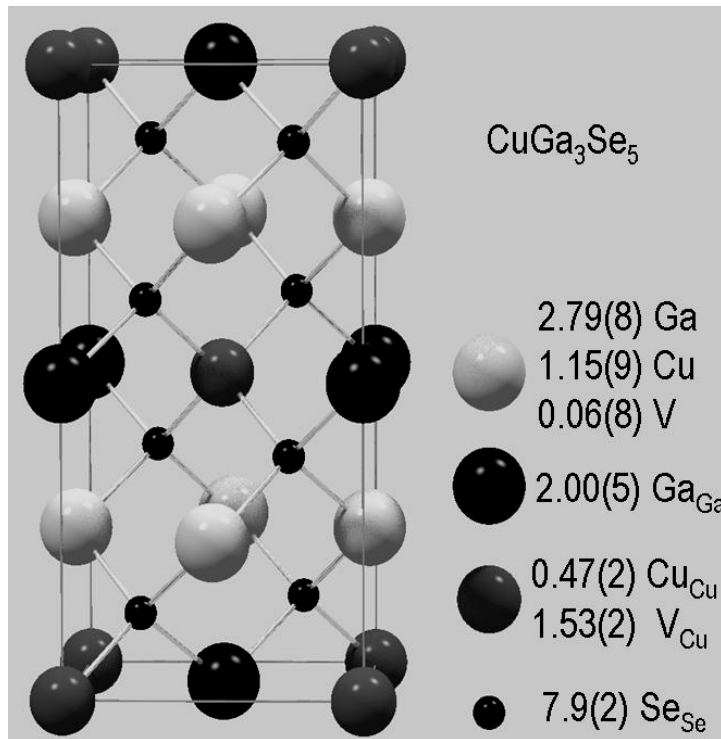
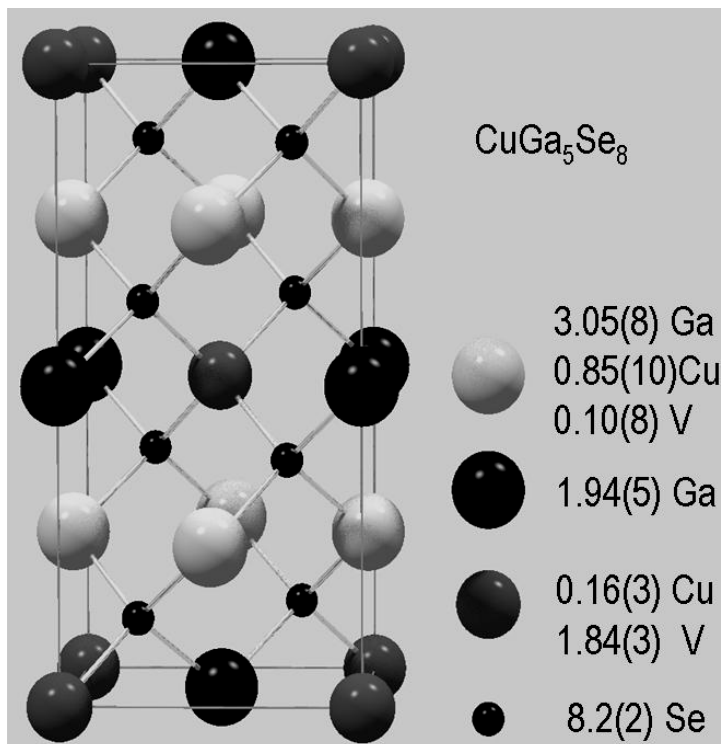


Abbildung 5.22 Darstellung des Neutronendiffraktogramms ($\lambda = 1.797\text{\AA}$) (links oben) und der Röntgenbeugungsmessung aufgenommen mit Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0.13888\text{\AA}$) (links unten) für CuGa_5Se_8 . Weiterhin abgebildet sind die entsprechenden berechneten Diffraktogramme aus einer parallelen Rietveld-Analyse beider Messungen sowie der Residuen.

In Abbildung 5.23 sind die Elementarzellen, aufgestellt für den neuen Strukturvorschlag, mit den entsprechenden Gitterparametern, Atompositionen und Besetzungen für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 gegeben.



Atom	Pos.	(x, y, z)	Besetzung	
			real	voll
Cu	2a	$(0,0,0)$	0.47(2)	2
Ga	2b	$(0,0,\frac{1}{2})$	2.00(5)	2
Cu	4d	$(0,\frac{1}{2},\frac{1}{4})$	1.15(9)	4
Ga			2.79(8)	
Se	8i	(x, x, z)	7.9(2)	8
Gitterparameter				
	a_0 [Å]	5.5160(1)		
	c_0 [Å]	10.945(1)		
	x_{Se}	0.2385(4)		
	$y_{\text{Se}} = x_{\text{Se}}$	0.2385(4)		
	z_{Se}	0.1197(3)		



Atom	Pos.	(x, y, z)	Besetzung	
			real	voll
Cu	2a	$(0,0,0)$	0.16(3)	2
Ga	2b	$(0,0,\frac{1}{2})$	1.94(5)	2
Cu	4d	$(0,\frac{1}{2},\frac{1}{4})$	0.85(10)	4
Ga			3.05(8)	
Se	8i	(x, x, z)	8.2(2)	8
Gitterparameter				
	a_0 [Å]	5.4814(1)		
	c_0 [Å]	10.924(1)		
	x_{Se}	0.2367(5)		
	$y_{\text{Se}} = x_{\text{Se}}$	0.2367(5)		
	z_{Se}	0.1182(3)		

Abbildung 5.23 Abbildungen der Elementarzellen für die Tieftemperaturmodifikation von CuGa_3Se_5 (oben) und CuGa_5Se_8 (unten), aufgestellt nach dem neuen Strukturmodell, das auf einer modifizierten Stannitstruktur basierend entwickelt wurde. Die aus den Rietveld-Verfeinerungen bestimmten, entsprechenden strukturellen Parameter sind rechts daneben dargestellt.

Aus der Bestimmung dieses neuen Strukturmodells für CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Material, das mittels der im Abschnitt 5.2 vorgestellten Synthese hergestellt wurde, ergeben sich folgende Schlussfolgerungen, die im Folgenden vorgestellt und diskutiert werden:

- Die kristallographische Raumgruppe des neuen Strukturmodells $I\bar{4}2m$ ist keine Untergruppe der kristallographischen Raumgruppe der Chalkopyritstruktur $I\bar{4}2d$ und aus diesem Grund keine Chalkopyrit-basierte Struktur bzw. „Chalcopyrite related“ structure (siehe dazu Abbildung 5.26).
- Eine höhere periodische Ordnung der Kationen auf den entsprechenden Positionen als für das neu entwickelte Strukturmodell für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 , konnte nicht nachgewiesen werden. Um dies zu überprüfen, wurden Rietveld-Analysen unter Verwendung von Strukturvorschlägen mit niedrigerer Symmetrie (Raumgruppen $I\bar{4}$ und $P\bar{4}$) durchgeführt. Dadurch ist eine Aufhebung der symmetrischen Entartung der Kationenpositionen (4a und 4b in der Chalkopyritstruktur) berücksichtigt worden. Auf diese Weise konnten bis zu sechs unabhängige (für $P\bar{4}$) Kationenpositionen mit Kupfer, Gallium und Leerstellen besetzt werden, um die eventuelle Ordnung einer Spezies auf definierten Positionen zu bestimmen. In Abbildung 5.24 ist die Aufhebung der symmetriebedingten Abhängigkeit der Kationenpositionen, in Abhängigkeit von der unterschiedlichen Raumgruppen einiger Strukturmodelle (Abschnitte 5.3.2.1.5/6), schematisch wiedergegeben – dabei stehen die betrachteten kristallographischen Raumgruppen in translationsgleichen Ober-Untergruppen Verhältnissen zueinander (siehe dazu Abschnitt 5.4).

Basierend auf den Rietveld-Analysen, die unter Verwendung dieser Strukturmodelle (Abschnitte 5.3.2.1.5/6) durchgeführt worden sind, wurde die als „Ordered Vacancy Compound“ (OVC) in der Literatur erwähnte Bezeichnung für diese Verbindungen ausgeschlossen.

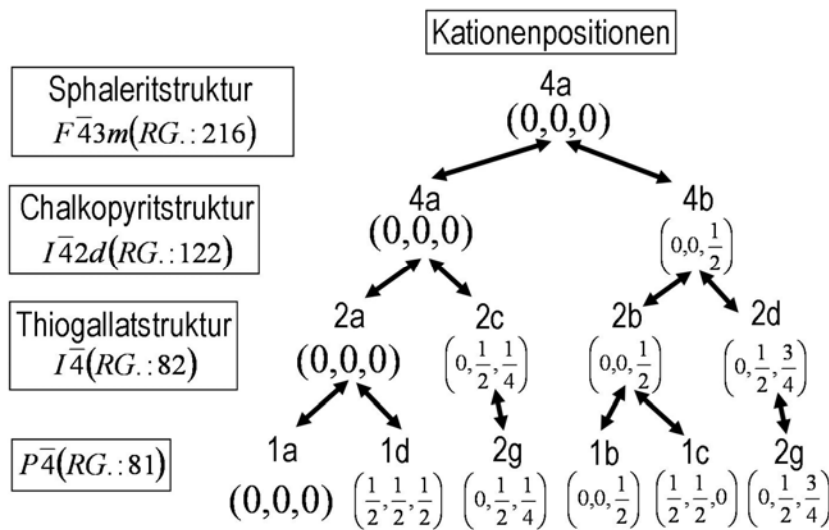


Abbildung 5.24 Aufhebung der symmetrischen Abhängigkeit der Kationenpositionen, basierend auf der Symmetrie der Raumgruppen, dargestellt ausgehend von der hochsymmetrischen Sphaleritstruktur zur Chalkopyritstruktur, die eine Untergruppe der Sphaleritstruktur ist, zur Thiogallatstruktur, die eine Untergruppe der Chalkopyritstruktur ist und der in dieser Abbildung niedrigst - symmetrischen Struktur, einer Untergruppe zur Thiogallatstruktur, in der Raumgruppe $P\bar{4}$.

- Ein für CuIn_5Se_8 vorgeschlagenes Strukturmodell nach [Zhan97], das auf Berechnungen von Defektbildungsenthalpien beruht und von einer Ordnung von Defektpaaren des Typs $(2V_{Cu}^- + Ga_{Cu}^{2+})$, mit Kupferleerstellen auf $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ - und Gallium Fehlstellen auf $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ -Positionen ausgeht, konnte ebenfalls nicht zufrieden stellend für CuGa_5Se_8 angepasst werden. Für CuGa_3Se_5 kann dieses Strukturmodell nur unter der Annahme einer periodischen Anordnung der Defektkomplexe im Sinne einer Überstruktur umgesetzt

werden, wie bereits in Abschnitt 5.3.2 erwähnt. Um dies zu simulieren, wurde z.B. eine Superzelle, bestehend aus $2 \times 2 \times 2$ Elementarzellen, genutzt – jedoch ohne Erfolg (Eine Überstruktur konnte anhand der Rietveld-Analysen nicht nachgewiesen werden.).

- Der Vergleich der R_{Bragg} -Werte, aus der vorliegenden Arbeit, von 6.6% und 6.8%, die für die Rietveld-Verfeinerungen der neu aufgestellten Strukturmodelle für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 ermittelt wurden, mit den Werten der CuGaSe_2 - und $\text{CuGa}_{1.12}\text{Se}_{2.18}$ -Referenzproben zeigte, dass diese mit $R_{\text{Bragg}} \approx 5\%$ deutlich niedriger waren. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Existenz einer Kationenüberstruktur sein, die im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden konnte. Eine weitere Begründung wären Inhomogenitäten kompositioneller oder struktureller Natur, deren Auftreten aber durch die aufwendige Homogenisierung vermieden werden sollten.
- Die Bindungslängen der von Gallium besetzten $[2b(0,0,\frac{1}{2})]$ Position mit Selen ergaben Werte von $R_{2b-\text{Se}} = 2.424(3)\text{\AA}$ für CuGa_3Se_5 und $R_{2b-\text{Se}} = 2.415(3)\text{\AA}$ für CuGa_5Se_8 . Bindungslängen von $R_{4d-\text{Se}} = 2.418(3)\text{\AA}$ für CuGa_3Se_5 und $R_{4d-\text{Se}} = 2.416(3)\text{\AA}$ für CuGa_5Se_8 wurden für den von Gallium und Kupfer besetzten $[4d(0,\frac{1}{2},\frac{1}{4})]$ Platz bestimmt. Diese Werte stimmten gut mit denen aus der Chalkopyritstruktur ermittelten von $R_{\text{Cu-Se}} = 2.441(2)\text{\AA}$ und $R_{\text{Ga-Se}} = 2.394(2)\text{\AA}$ überein (Tabelle 5.3).

Die berechneten Bindungslängen für die von Kupfer und Leerstellen besetzte $[2a(0,0,0)]$ Kationenposition ergaben $R_{2a-\text{Se}} = 2.275(3)\text{\AA}$ für CuGa_3Se_5 und $R_{2a-\text{Se}} = 2.244(3)\text{\AA}$ für CuGa_5Se_8 (Tabelle 5.3). Diese Werte stellten integrale Bindungslängen des Kationenplatzes 2a mit der Anionenposition 8i dar und spiegelten die mittels der Beugungsmethoden vermessene Fernordnung wider und nicht die Bindungslänge von Kupfer und Selen ($R_{\text{Cu-Se}}$)! (Dies beruht auf der Tatsache, dass der 2a-Platz für zu $\text{CuGa}_3\text{Se}_5 \approx 75\%$ und für CuGa_5Se_8 zu $\approx 92\%$ mit Leerstellen besetzt sind.)

Der Vergleich mit Literaturdaten bestätigt die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte. Wie bereits in Abschnitt 5.1 erläutert, wurden zu Vergleichszwecken Arbeiten an CuIn_3Se_5 -Material herangezogen, da Informationen zu CuGa_3Se_5 nicht ausreichend zur Verfügung standen: Aus Röntgenbeugungsuntersuchungen von CuIn_3Se_5 konnte ein vergleichbares Ergebnis bezüglich der Bindungslänge des 2a-Kationenplatzes zum 8i-Anionenplatz, unter Verwendung eines auf der Stannitstruktur basierenden Modells, gewonnen werden. Die Bindungslänge war wesentlich kürzer (Werte nicht angegeben), als in den entsprechenden Untersuchungen an CuInSe_2 -Material bestimmte Cu-Se- und In-Se-Abstände [Meri00]. Daraus wurde geschlossen, dass das auf der Stannitstruktur basierende Strukturmodell für die Verbindung CuIn_3Se_5 nach [Hana97] nicht zutreffend war.

Aus der Analyse der Nahordnung mittels Röntgenabsorptions-Feinstrukturanalyse (EXAFS) wurde bestimmt, dass die Bindungslänge $R_{\text{Cu-Se}}$ in CuIn_3Se_5 mit der in CuInSe_2 gut übereinstimmt [Chan03]. Dies wurde auf die Ausbildung unterschiedlicher Bindungspolyeder zurückgeführt, in denen das Selenanion mit verschiedenen Kombinationen nächster Nachbarn koordiniert ist. Die Schlussfolgerung aus diesem Ergebnis war, dass die Fernordnung von CuIn_3Se_5 aus kompositionellen Gründen als eine Mischung der verschiedenen Bindungspolyeder betrachtet werden muss. Diese Vermutung wurde bereits in [Hana97] geäußert.

- Die Anionenauslenkung für x_{Se} und z_{Se} aus den für die Chalkopyritstruktur bestimmten Werten (Tabelle 5.3) konnte für das in der vorliegenden Arbeit entwickelte neue Strukturmodell für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 bestimmt werden (Tabelle 5.3). Für die galliumreichere Verbindung war die Verschiebung größer, was sich in einer Verringerung der x_{Se} - und z_{Se} -Koordinaten widerspiegelte (Tabelle 5.3). Diese Verringerung beruht auf der Tatsache, dass sich auf den $2a(0,0,0)$ -Kationenplätzen im Vergleich zwischen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 für letztere Verbindung mehr Leerstellen befinden und eine stärkere Auslenkung des Selen in Richtung der mit Leerstellen besetzten Kationenposition auftritt [Bern88]. In Abbildung 5.25 ist die Anionenauslenkung für die Leerstellen-Verbindungen im Vergleich zu CuGaSe_2 anhand der schematischen Darstellung der Koordinationspolyeder gezeigt.

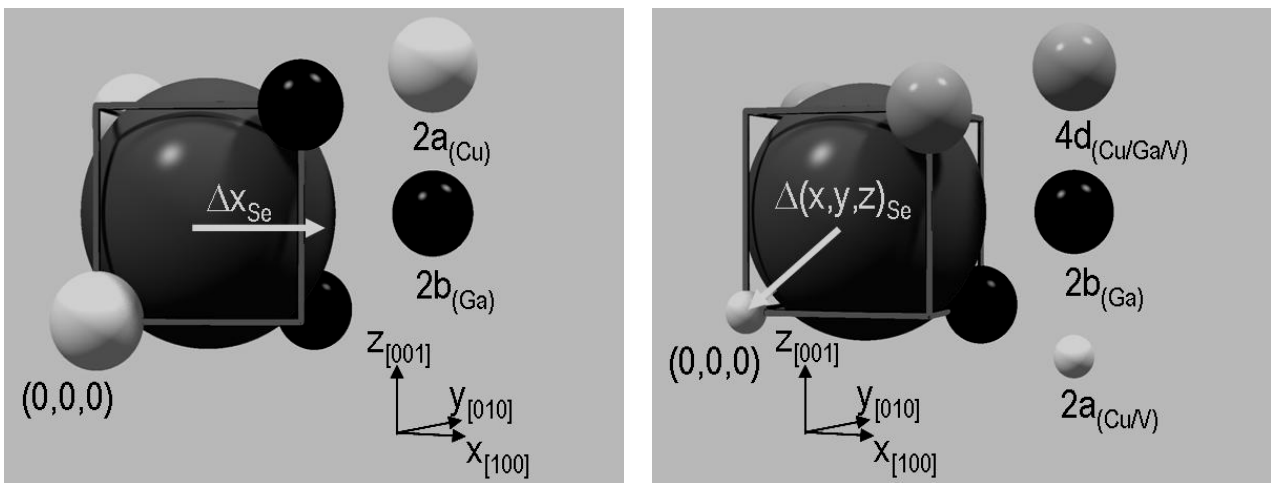


Abbildung 5.25 Koordinationspolyeder des Selen für CuGaSe_2 (links) und für CuGa_3Se_5 bzw. CuGa_5Se_8 (rechts). Die Auslenkung des Selenanions aus seiner Idealposition erfolgt um Δx_{Se} für CuGaSe_2 und um Δx_{Se} , Δy_{Se} und Δz_{Se} (mit $\Delta x_{\text{Se}} = \Delta y_{\text{Se}}$) für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 . Für die Darstellung sind Kugelradien entsprechend der Ionenradien nach [Shan67] verwendet worden ($\text{Cu}^+ = 0.64 \text{ \AA}$, $\text{Ga}^{3+} = 0.58 \text{ \AA}$, $\text{Se}^{2-} = 1.84 \text{ \AA}$). Die Besetzung der $2a$ Position durch ≈ 75 bzw. ≈ 92 % Leerstellen im Fall von CuGa_3Se_5 bzw. CuGa_5Se_8 wurde durch einen kleiner gewählten Radius veranschaulicht.

Die Koordinationspolyeder der Chalkopyritstruktur sind durch eine Auslenkung der Anionen in x -Richtung ($[100]_{\text{tet}}$) charakterisiert (Kapitel 2) (Abbildung 5.25). Diese Abweichung führt zur Bildung einer nicht idealen tetraedrischen Koordination der Anionenposition. Durch die Wahl einer Raumgruppe für die Struktur von $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ ($\text{III} = \text{In, Ga}$), die eine niedrigere Symmetrie als die der Chalkopyritstruktur besitzt, wird eine zusätzliche Auslenkung in y - und z -Richtung möglich. In [Hönl88] (Arbeit an CuIn_3Se_5) wurde beschrieben, dass Selen die $8n$ Positionen des vorgeschlagenen Strukturmodells in der Raumgruppe $P\bar{4}2c$ auf $(0.2575(5), 0.2353(7), 0.1178(3))$ besetzt. Dieser Effekt wurde als Leerstellen-Kompensations-Mechanismus beschrieben, da das Selen in die Raumrichtung der mit Leerstellen besetzten Kationenposition ausgelenkt wird. Über diesen Effekt wurde in [Pasz04] ebenfalls berichtet. Basierend auf der Rietveld-Analyse von Röntgenbeugungsmessungen an CuIn_3Se_5 wurde die Selenauslenkung experimentell bestimmt. Es wurde allerdings ein auf der Stannitstruktur basierendes Strukturmodell, im Gegensatz zu [Hönl88] verwendet. Aufgrund der höheren Symmetrie der verwendeten Raumgruppe $I\bar{4}2m$ waren die x - und y -Auslenkung der Selenposition $[8i(x, x, z)]$ nicht unabhängig, wie in der Raumgruppe $P\bar{4}2c$ $[8n(x, y, z)]$.

- Ein weiterer Unterschied der Strukturmodelle von CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 sind die Besetzungsparameter der Kationenpositionen, was durch die Kompositionsunterschiede der Verbindungen begründet werden konnte und aus Tabelle 5.3 sowie Abbildung 5.23 ersichtlich ist.

Tabelle 5.3 Strukturelle Parameter der CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Verbindungen, bestimmt mittels paralleler Rietveld-Analyse der entsprechenden Neutronen- (CuGaSe_2 , CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8) sowie mittels Synchrotronstrahlung gemessener Röntgenbeugungsmessungen (CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8). (Fehlerangaben in Klammern bezogen auf die entsprechenden Nachkommastellen)

	CuGaSe_2	CuGa_3Se_5	CuGa_5Se_8
a_0 [Å]	5.6170(1)	5.5160(1)	5.4814(1)
c_0 [Å]	11.0235(1)	10.9449(1)	10.9235(1)
η	0.981(1)	0.992(1)	0.996(1)
x_{Se}	0.2571(7)	0.2385(4)	0.2367(5)
z_{Se}	0.125	0.1197(3)	0.1182(3)
$R_{4a-\text{Se}}$ [Cu-Se] [Å]	2.441(2)	-----	-----
$R_{4b-\text{Se}}$ [Ga-Se] [Å]	2.394(2)	-----	-----
$R_{2a-\text{Se}}$ [(Cu+V _{Cu})-Se] [Å]	-----	2.275(3)	2.244(3)
$R_{2b-\text{Se}}$ [Ga-Se] [Å]	-----	2.424(3)	2.415(3)
$R_{4d-\text{Se}}$ [(Ga+Cu+V)-Se] [Å]	-----	2.418(3)	2.416(3)

5.4 Beugungsexperimente an den CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Leerstellen-Verbindungen bei hohen Temperaturen

Aus temperaturabhängigen, strukturellen Phasenumwandlungen von einer Hoch- in eine Tieftemperaturmodifikation können, anhand der Raumgruppen der Kristallstrukturen, Symmetriebeziehungen zwischen den strukturellen Modifikationen analysiert werden. In der vorliegenden Arbeit war dies von Interesse, um in der Literatur verwendete Bezeichnung der Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 als Chalkopyritstruktur-verwandte „Chalcopyrite related“ Strukturen zu überprüfen. Als Tieftemperaturmodifikation werden im Folgenden die für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 neu entwickelten Strukturmodelle bezeichnet (Abschnitt 5.3.3).

In [Pala67] wird über einen Hochtemperaturphasenübergang von tetragonaler Struktur zur Sphaleritstruktur berichtet, der für die Komposition CuGa_3Se_5 bei $T \approx 1050^\circ\text{C}$ auftritt. Dieser strukturelle Phasenübergang für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 wurde mittels Hochtemperatur-Beugungsexperimenten, die in Abschnitt 5.4.1 vorgestellt werden, untersucht.

Der betrachtete strukturelle Phasenübergang ist eine Mischung aus einem Displaziv- und Lageordnungsübergang, die in dem betrachteten Fall einander bedingen. Diese Zuordnung erfolgte aufgrund der im Folgenden aufgelisteten Gründe und traf auch auf die Hochtemperaturphasenübergänge der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Leerstellen-Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 zu:

- Displaziv ist ein struktureller Phasenübergang, wenn durch die Veränderung der Kristallstruktur eine Verschiebung von Atompositionen auftritt [Gebh80]. Im Fall des betrachteten strukturellen Phasenüberganges von CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Verbindungen von der tetragonalen Struktur der Tieftemperaturmodifikation (Abschnitt 5.3.3) in die Sphaleritstruktur der Hochtemperaturmodifikation tritt diese Verschiebung für die Anionenplätze auf. Dabei werden die Koordinaten der Anionenposition aus einer allgemeinen Lage der modifizierten Stannitstruktur ($\frac{1}{4}\text{-u}$, $\frac{1}{4}\text{-u}$, $\frac{1}{8}\text{-v}$) (mit den entsprechenden experimentell ermittelten Werten für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 aus Tabelle 5.3) verschoben und nehmen die spezielle Lage ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$) in der Sphaleritstruktur ein.
- Ein Übergang bezüglich der Lageordnung liegt vor, wenn die Ordnung von Atomen auf unterschiedlichen Positionen des Kristallgitters beim Übergang von der Tief- in die Hochtemperaturmodifikation aufgehoben wird und die vorhandenen Kationenplätze statistisch besetzt werden. Im vorliegenden Fall trifft das auf die Besetzung des Kationenuntergitters zu. In der modifizierten Stannitstruktur der Tieftemperaturmodifikation werden drei verschiedene Kationenplätze (2a, 2b und 4d) von unterschiedlichen Spezies, Kupfer, Gallium und Leerstellen besetzt (Abschnitt 5.3.3, Abbildung 5.23). In der Sphaleritstruktur der Hochtemperaturmodifikation liegt nur eine Kationenposition vor, die statistisch mit den erwähnten Spezies besetzt wird (Abschnitt 2.2, Abbildung 2.2b).

Charakteristisch für diese Phasenübergänge, ist die Tatsache, dass es bei der Umwandlung einer Hoch- in eine Niedrigtemperaturmodifikation zu einer Symmetrierniedrigung kommt [Gebh80]. Für die Strukturen der Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen gelten dabei spezielle Regeln. So müssen die Raumgruppen der auftretenden Kristallstrukturen in einem Ober- Untergruppenverhältnis stehen. Diese Symmetrieverwandtschaft

der kristallographischen Raumgruppen, für alle für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 überprüften Strukturmodelle, wurde bereits in Abschnitt 5.3.3 bei der Aufhebung der Symmetrieabhängigkeit von Kationenpositionen kurz erläutert. Bei den Ober- Untergruppenbeziehungen werden drei Fälle unterschieden:

- Als translationsgleiche Untergruppen werden Gruppen bezeichnet, die bei einer Symmetrierniedrigung das Translationsgitter beibehalten und nur einzelne Symmetrieelemente entfernt werden.
- Als klassengleiche Untergruppen werden Strukturen bezeichnet, die im selben Kristallsystem vorliegen, jedoch mit verändertem Translationsgitter (gleiche Kristallklasse). Dies kann durch Aufhebung der Zentrosymmetrie sowie Vervielfachung der Gittervektoren realisiert werden.
- Isomorphe Untergruppen sind ein Spezialfall der klassengleichen Untergruppen, da die Strukturen sowohl im selben Translationsgitter als auch in derselben Raumgruppe auftreten.

Aus den Ober- Untergruppenverhältnissen der auftretenden Strukturen der Hoch- und Tieftemperaturmodifikationen für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 konnte geschlossen werden, dass die Struktur, in der die Tieftemperaturmodifikation dieser Leerstellen-Verbindungen vorliegt, keine der Chalkopyritstruktur direkt verwandte Struktur ist (Abschnitt 5.4.1). Basierend auf den Hochtemperatur-Beugungsexperimenten an demselben CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Probenmaterial, das bereits mittels Neutronenbeugung untersucht worden ist, konnte nur ein struktureller Phasenübergang bestimmt werden – von der modifizierten Stannitstruktur in die Sphaleritstruktur.

In Abbildung 5.26 sind die Ober- Untergruppenverhältnisse der für diese Arbeit relevanten Kristallstrukturen mit den entsprechenden Raumgruppen dargestellt. Basierend auf diesen Symmetrieverhältnissen der Raumgruppen für die entsprechenden überprüften Strukturmodelle (Abschnitt 5.1) für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 , konnte die Bezeichnung als der Chalkopyritstruktur direkt verwandte Kristallstruktur ausgeschlossen werden, da zwischen der Chalkopyritstruktur (RG. Nr. $I\bar{4}2d$) und der für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 ermittelten modifizierten Stannitstruktur (RG. Nr. $I\bar{4}2m$) kein direktes Ober- Untergruppenverhältnis besteht, wie bereits in Abschnitt 5.3.3 erwähnt.

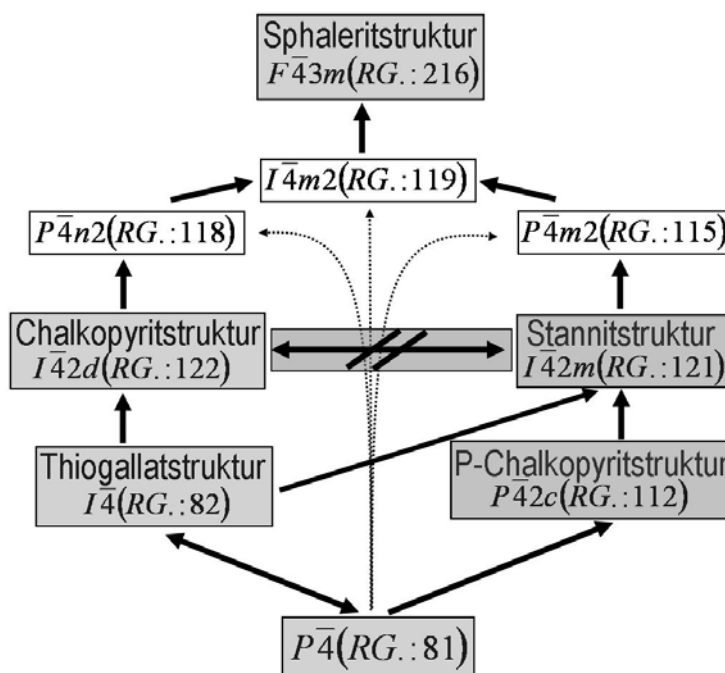


Abbildung 5.26 Symmetrieverhältnisse, basierend auf direkten Ober- Untergruppenbeziehungen, von Raumgruppen der überprüften Strukturmodelle für die Leerstellen-Verbindungen (siehe Abschnitt 5.1) sowie der Sphaleritstruktur (Kapitel 2, Abschnitt 2.2). Grau hervorgehoben sind die für diese Arbeit relevanten Raumgruppen, weil die überprüften Strukturvorschläge (siehe Abschnitt 5.1) für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 in diesen kristallographischen Raumgruppen auftraten. Die Sphaleritstruktur ist in dieser Darstellung ebenfalls grau hervorgehoben, da die Hochtemperaturmodifikation von CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 in dieser Struktur vorliegt.

5.4.1 Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimente an CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8

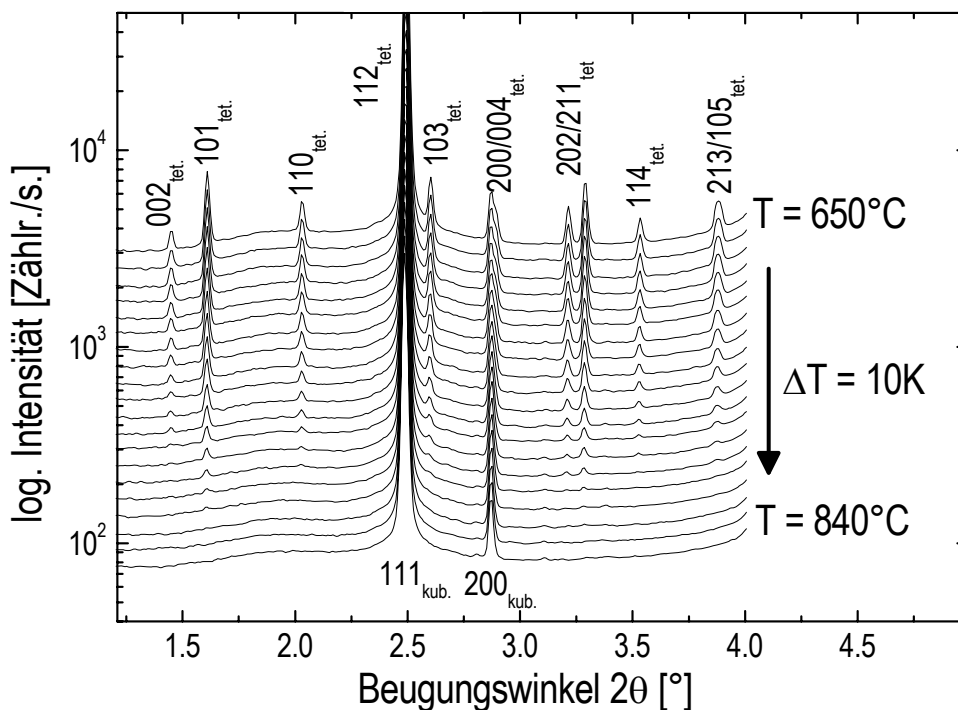
Erstmals sollte mittels Hochtemperaturbeugungsexperimenten der strukturelle Phasenübergang von der tetragonalen Tief- (Abschnitt 5.3.3) in die kubische Hochtemperaturmodifikation (Sphaleritstruktur – siehe Kapitel 2, Abschnitt 2.2) für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 nachgewiesen werden.

Zu diesem Zweck wurden von CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Probenmaterial Hochtemperaturbeugungsaufnahmen mittel Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0.13888\text{\AA}$) aufgenommen. (Dieses lag in der tetragonalen Struktur (Abschnitt 5.3.3) der Tieftemperaturmodifikation vor (Materialsynthese siehe Abschnitt 5.2)). Das Probenmaterial ist pulverförmig in einer Quarzglasampulle eingeschweißt und anschließend vermessen worden.

Um Diffraktogramme während der Erhitzung, in situ, aufzeichnen zu können, war die Verwendung von Synchrotronstrahlung hoher Intensität notwendig. Somit konnten Messwerte über den gesamten 2θ -Bereich (0° - 8.9°) in weniger als zwei Minuten aufgenommen werden. Da die strukturelle Umwandlung von der tetragonalen Tief- in die kubische Hochtemperaturmodifikation im Temperaturbereich von 650°C bis 870°C erwartet wurde (siehe Abschnitt 5.2.1), ist für diesen Temperaturbereich mit 38 K/h eine geringere Heizrate verwendet worden, als für den Bereich von Raumtemperatur bis 650°C (300 K/h).

In Abbildung 5.27 sind Details der Diffraktogramme ($2\theta = 1.4^\circ$ - 4.0°), aufgenommen an den a) CuGa_3Se_5 - und b) CuGa_5Se_8 -Proben im Temperaturbereich von 650°C bis 840°C bzw. 850°C dargestellt, mit Temperaturdifferenzen zwischen den Einzelmessungen von 10 K . Bei 650°C lagen beide Proben, CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 , in der modifizierten Stannitstruktur der Tieftemperaturmodifikation vor (Abschnitt 5.3.3). Dies konnte durch das Auftreten der charakteristischen Beugungsreflexe, die entsprechend in Abbildung 5.27 indiziert wurden, bewiesen werden. Ab einer Temperatur von 820°C konnten die auftretenden Beugungsreflexe nur noch der Sphaleritstruktur der Hochtemperaturmodifikation zugeordnet werden.

a)



b)

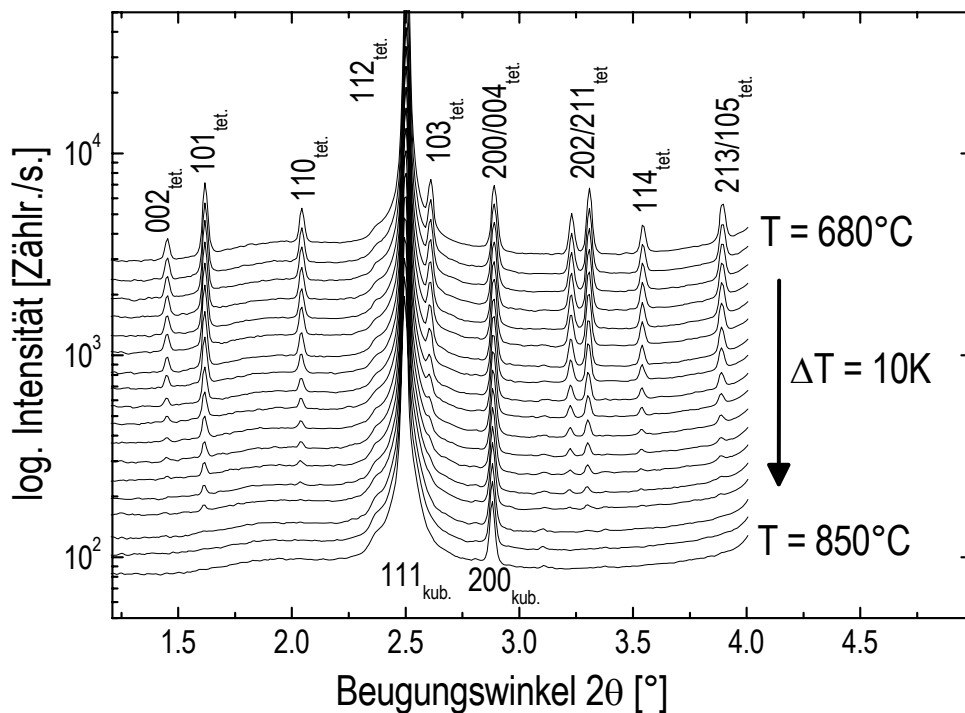


Abbildung 5.27 Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme von CuGa_3Se_5 - (a) und CuGa_5Se_8 -Probenmaterial(b), aufgenommen mittels Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0.13888\text{\AA}$). Die dargestellten Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 650°C - $840/850^\circ\text{C}$ aufgenommen, mit einer Heizrate von 38 K/h . Die Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen abgebildeten Diffraktogramme beträgt 10 K . Die auftretenden Beugungsreflexe wurden indiziert, entsprechend der beobachteten modifizierten Stannitstruktur für die Tieftemperaturmodifikation und der Sphaleritstruktur für die Hochtemperaturmodifikation. (Die Einzeldiagramme wurden zur besseren Veranschaulichung in y-Richtung zueinander versetzt dargestellt.)

In der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation von CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 wurde die tetragonale Verzerrung $\eta = c_0 / 2a_0$ mit Werten von 0.992 für CuGa_3Se_5 und 0.996 für CuGa_5Se_8 bestimmt (Tabelle 5.3). Daher trat eine 2θ -Aufspaltung der 400 - und 008 -Reflexe im Diffraktogramm auf, die für die Probe CuGa_3Se_5 mit $\Delta\theta = 0.046^\circ$ größer war, als für die Probe CuGa_5Se_8 mit $\Delta\theta = 0.021^\circ$. Nach dem strukturellen Phasenübergang beider Proben, CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 , von der tetragonalen Tief- in die kubische Hochtemperaturmodifikation, bei Temperaturen oberhalb von 820°C konnte nur der 400 -Reflex der Sphaleritstruktur indiziert werden. In Abbildung 5.28 sind Details aus den Hochtemperatur-Röntgendiffraktogrammen dargestellt, die die temperaturabhängige Entwicklung des $400/008$ -Doppelpeaks, der bei 650°C für CuGa_3Se_5 deutlich (Abbildung 5.28 a) und für CuGa_5Se_8 anhand der höheren Halbwertsbreite (Abbildung 5.28 b) erkennbar ist, zeigen.

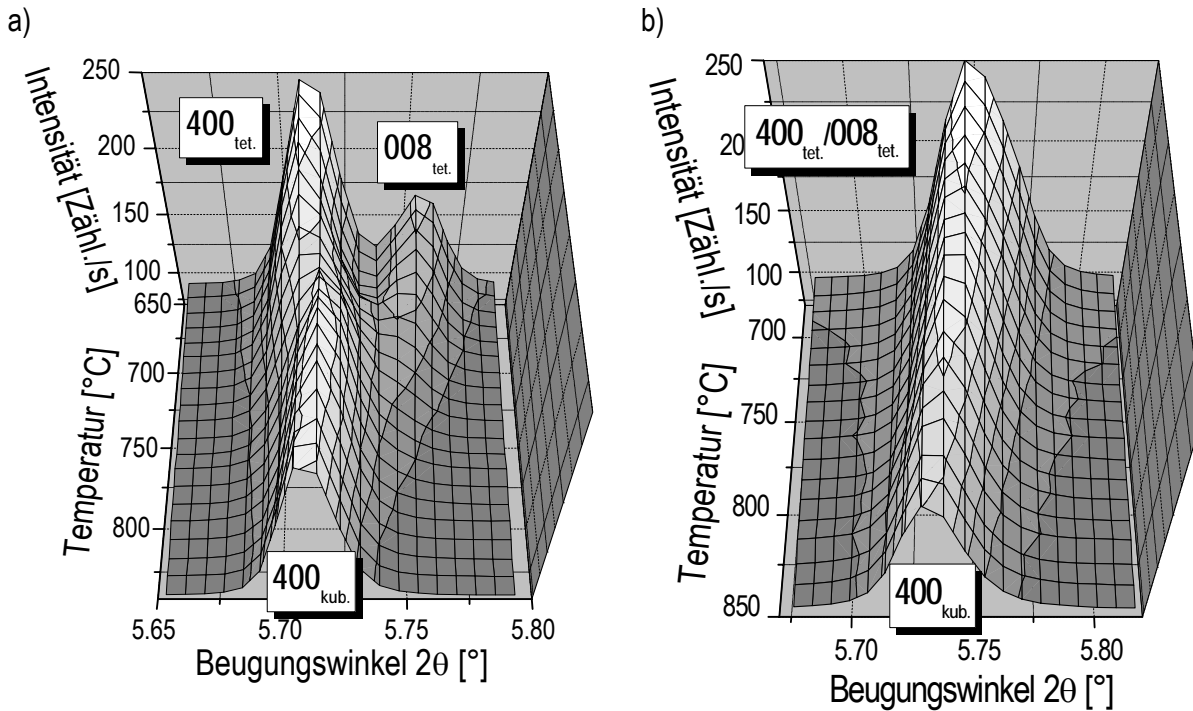


Abbildung 5.28 Details aus Hochtemperatur-Beugungsmessungen aufgenommen mittels Synchrotronstrahlung ($\lambda=0.13888\text{\AA}$) von Proben der Compositionen CuGa_3Se_5 (a) und CuGa_5Se_8 (b), die bereits mittels Neutronenbeugung untersucht worden sind. Dargestellt ist der Temperaturbereich von 650°C bis 840°C für CuGa_3Se_5 (a) und von 650°C bis 850°C für CuGa_5Se_8 (b). Die Beugungsreflexe 400 und 008 der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation sowie der 400-Reflex der kubischen Hochtemperaturmodifikation wurden indiziert.

Die temperaturabhängigen Beugungsaufnahmen der Probe CuGa_3Se_5 wurden mittels Rietveld-Analyse ausgewertet. Dabei wurde der Temperaturbereich von 650°C bis $810\text{--}820^\circ\text{C}$, in dem Reflexe beobachtet wurden, die der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation zugeordnet werden konnten (Abbildung 5.27 a), betrachtet. (Die im Folgenden erläuterte strukturelle Auswertung wurde nur für CuGa_3Se_5 vorgenommen, da ein analoges Verhalten auch für die Probe der Composition CuGa_5Se_8 beobachtet wurde (Abbildung 5.27 b).)

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Intensität der für die tetragonale Phase indizierten Reflexe ab. Dies wird aus den Abbildung 5.27 und 5.28 deutlich. Für dieses Verhalten sollen im Folgenden zwei Erklärungsansätze diskutiert werden. Dieses Vorgehen wird dadurch begründet, dass die Messwerte, unter Verwendung des in Abschnitt 5.3.3 vorgestellten Strukturmodells und der entsprechenden Besetzungen der Kationenpositionen für die Verbindung CuGa_3Se_5 , in diesem Temperaturbereich nur unzureichend angepasst werden konnten.

- Es koexistieren die Tief- und die Hochtemperaturmodifikation. Ausgehend von einer Temperatur von 650°C nahm der Anteil der tetragonalen Phase (Tieftemperaturmodifikation) mit zunehmender Temperatur ab und der der kubischen Hochtemperaturmodifikation zu. Um diesen Ansatz zu simulieren sind diese Messungen zweiphasig verfeinert worden, unter Verwendung des neu entwickelten Strukturmodells aus Abschnitt 5.3.3 und einer Phase der Composition CuGa_3Se_5 mit Sphaleritstruktur. Im Temperaturbereich von 650°C - 770°C konnte diese Vorgehensweise erfolgreich umgesetzt werden. In Abbildung 5.29 sind sowohl die aus dieser Auswertung ermittelten Gitterparameter c_0 und $2 \times a_0$ der tetragonalen Phase (Tieftemperaturmodifikation), als auch $2 \times a_0$ der kubischen Hochtemperaturmodifikation dargestellt. Mit zu-

nehmender Temperatur nehmen die Differenzen der Gitterparameter $|2 \times a_0(\text{kubisch}) - 2 \times a_0(\text{tetragonal})|$ sowie $|2 \times a_0(\text{kubisch}) - c_0(\text{tetragonal})|$ ab.

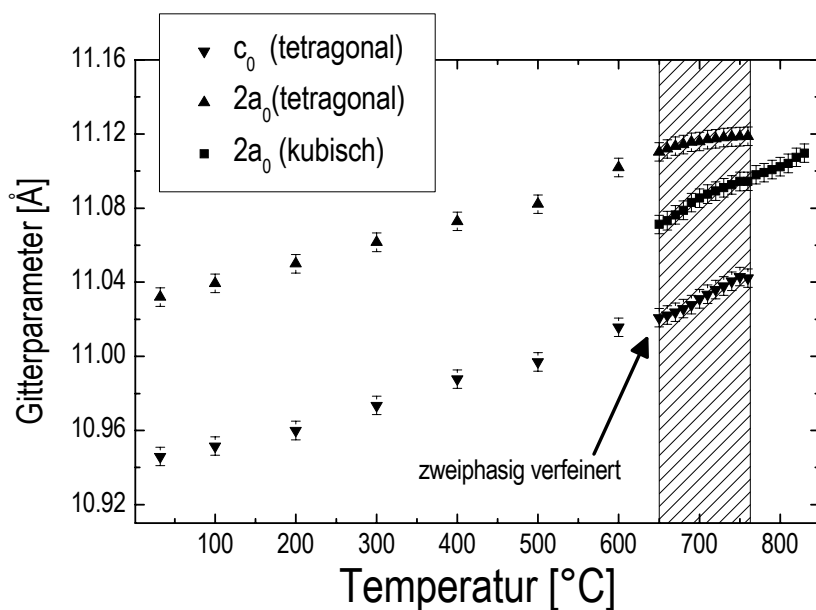


Abbildung 5.29 Temperaturabhängige Gitterparameter $2a_0$ und c_0 für die tetragonale Tief- und kubische Hochtemperaturmodifikation, bestimmt mittels Rietveld-Analyse aus Hochtemperatur-Beugungsexperimenten einer CuGa_3Se_5 -Probe. Die Daten wurden zweiphasig verfeinert.

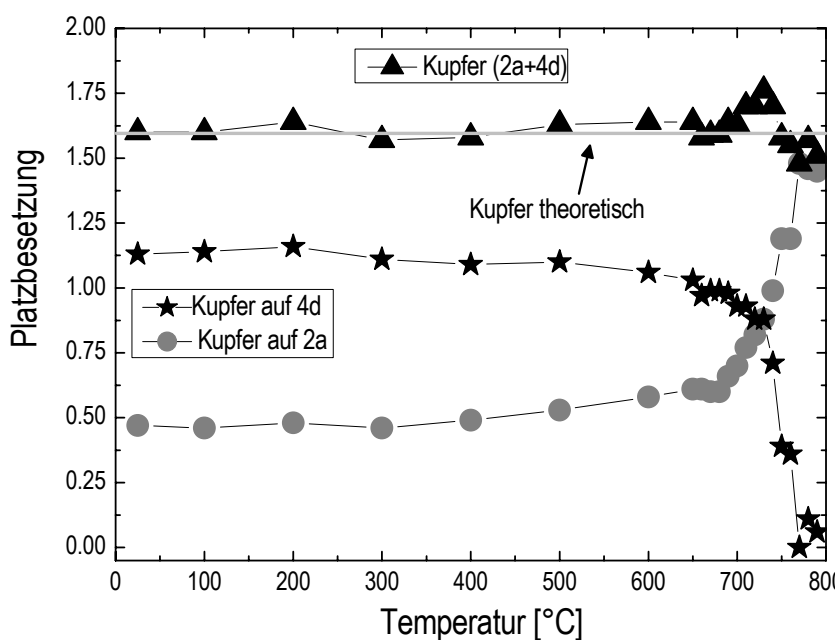


Abbildung 5.30 Besetzungsparameter der 2a- (graue Kreise) und 4d-Positionen (schwarze Sterne) mit Kupfer, für die modifizierte Stannitstruktur (Abschnitt 5.3.3), bestimmt aus den Rietveld-Analysen der Hochtemperaturbeugungsversuche an der CuGa_3Se_5 -Kompaktmaterialprobe. Ebenfalls dargestellt ist die Summe der Kupferbesetzungen 2a und 4d (schwarze Dreiecke) sowie der aus der Kompositionsanalyse theoretisch ermittelte Wert dieser Größe (graue Linie). Die ermittelten Besetzungsparameter basieren auf einphasigen Verfeinerungen. (Die berechneten Abweichungen sind durch die Größe der Symbole berücksichtigt.)

Der zweite Interpretationsansatz geht von der Veränderung der Besetzungsparameter auf den Kationenpositionen aus. Wie in Abschnitt 5.4 beschrieben kommt es beim vorliegenden strukturellen Phasenübergang zur statistischen Besetzung der Kationenplätze mit den drei Spezies Kupfer, Gallium und Leerstellen. Der betrachtete Übergang wurde in den vorgenommenen Messungen nicht bei einer konkreten Temperatur sondern in einem Temperaturbereich festgestellt. In diesem Übergangsbereich kommt es zu Umbesetzungsvorgängen der Kationenplätze. Lediglich der Trend der Zu- oder Abnahme der Besetzung mit Kupfer bzw. Leerstellen auf den 2a- und 4d-Positionen konnte simuliert werden (Die Wahl dieser Parameter beruhte auf der Auswertung von

Hochtemperatur-Neutronenbeugungsmessungen, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.). In Abbildung 5.30 sind die aus den Rietveld-Analysen ermittelten Besetzungsparameter für die Positionen 2a und 4d dargestellt. Mit zunehmender Temperatur sinkt der Anteil von Kupfer auf der 4d-Position und nimmt auf der 2a Position zu. Die Summe beider Besetzungsparameter ($\text{Cu}_{2a} + \text{Cu}_{4d}$) ist ebenfalls dargestellt und stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 1.6 überein (mit der Strukturformel $\text{Cu}_{1.6}\text{Ga}_{4.8}\text{Se}_8$ pro Elementarzelle). Ab einer Temperatur von 710°C zeigte diese Summe allerdings Abweichungen von den theoretischen Besetzungen, die außerhalb der Fehlergrenzen lagen. Dies deutet darauf hin, dass weitere Umbesetzungsvorgänge ablaufen, die anhand der Auswertung der Röntgenbeugungsmessungen jedoch nicht ermittelt werden konnten (Das beruhte auf der Tatsache, dass die Atomformfaktoren für die Kationen Cu^+ und Ga^{3+} annähernd gleich sind (siehe Abschnitt 5.3).).

Die zwei Auswertungsansätze konnten nicht parallel verwendet werden, da dies zu keiner eindeutigen Lösung geführt hätte. Trotzdem wird aus den beiden Auswertungsansätzen und den entsprechenden Abbildungen 5.29 und 5.30 deutlich, dass der strukturelle Phasenübergang für CuGa_3Se_5 von der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation in die kubische Hochtemperaturmodifikation im Temperaturbereich zwischen 650°C und 770°C abläuft, so das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerungen. Die qualitative Auswertung der temperaturabhängigen Messungen (Abbildungen 5.27 a,b) zeigte jedoch, dass erst ab einer Temperatur von 810°C - 820°C keine Reflexe der tetragonalen Phase mehr beobachtet werden konnten.

Wie bereits erläutert wurden für diese Auswertung mittels Rietveld-Verfeinerung Modelle verwendet, die das Verhalten der Probe, aufgrund der verwendeten Methode, nicht eindeutig beschreiben konnten, den beobachteten Trend der strukturellen Umwandlung jedoch gut wiedergaben.

5.4.2 Hochtemperatur-Neutronenbeugung an CuGa_5Se_8 -Kompaktmaterial

Im Temperaturbereich des strukturellen Phasenübergangs von der tetragonalen Tief- in die kubische Hochtemperaturmodifikation finden Umbesetzungsvorgänge auf den Kationenpositionen statt, mit dem Ergebnis der statistischen Besetzung dieser Positionen mit Kupfer, Gallium und Leerstellen für die Hochtemperaturmodifikation. Der Nachweis und die Bestimmung dieser Umbesetzungsvorgänge war das Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen.

Mittels Hochtemperaturneutronenbeugung wurde die identische CuGa_5Se_8 -Probe, an der bereits sowohl die Raumtemperaturneutronen- (Abbildung 5.22) als auch Hochtemperatur-Synchrotronbeugungsexperimente (Abbildung 5.27) durchgeführt wurden, vermessen. Das erste Diffraktogramm wurde bei einer Temperatur von 685°C aufgezeichnet und im Temperaturbereich von 710°C bis 800°C mit $\Delta T = 15\text{K}$ sieben weitere. Dieser Temperaturbereich wurde, basierend auf dem aus Hochtemperatur-Röntgenbeugungsaufnahmen bestimmten Übergangsbereich (650°C - 820°C), gezielt gewählt (Abschnitt 5.4.1). Abbildung 5.31 zeigt Details aus diesen Beugungsmessungen in einem Winkelbereich, der die 400- und 008-Beugungsreflexe der tetragonalen Struktur und den 400-Beugungsreflex der kubischen Hochtemperaturmodifikation zeigt, dargestellt. Aus dieser Abbildung wird ersichtlich, dass mit zunehmender Temperatur die 2θ -Aufspaltung zwischen den 400- und 008-Beugungsreflexen der tetragonalen Phase abnimmt, wie das bereits im vorgegangenen Abschnitt in Abbildung 5.28 gezeigt werden konnte. Ab einer Messtemperatur von 740°C war nur noch der kubische 400-Reflex eindeutig nachweisbar, woraus gefolgert wurde, dass die Probe in der Sphaleritstruktur vorlag. Aus dem „Verschwinden“ der für die tetragonale Phase charakteristischen Reflexe 101, 110 und 103 konnte dieses Fazit bestätigt werden (Abbildung 5.31).

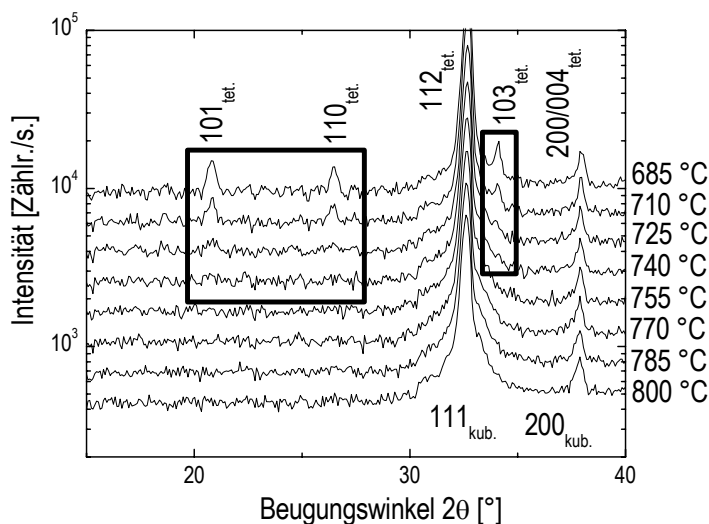


Abbildung 5.31 Ausschnitte aus Hochtemperatur-Neutronendiffraktogrammen ($\lambda = 1.797\text{\AA}$), die in einem Temperaturbereich von 685°C bis 800°C aufgenommen worden sind. Nur in den bei 685°C , 710°C und 725°C aufgenommenen Diffraktogramme treten die durch die tetragonale Phase hervorgerufenen Beugungsreflexe auf, hervorgehoben (Rechtecke). Ab einer Temperatur von 740°C waren die auftretenden Reflexe nur der Struktur der kubischen Hochtemperaturmodifikation zuzuordnen.

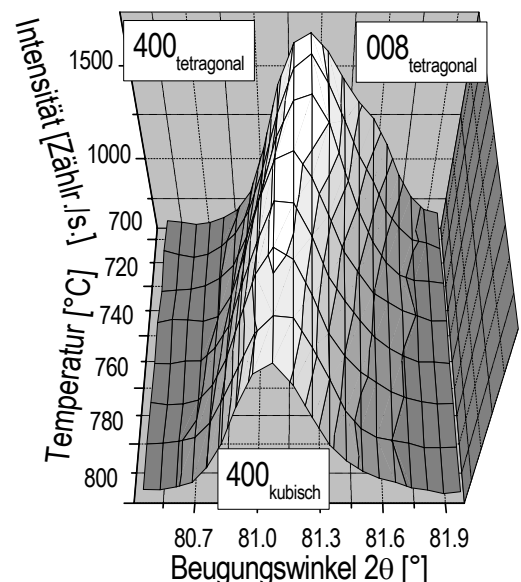


Abbildung 5.32 Ausschnitte aus Hochtemperatur-Neutronenbeugungsmessungen, die in einem Temperaturbereich von 685°C bis 800°C aufgenommen worden sind und die 400- und 008-Beugungsreflexe der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation bzw. 400-Reflexe der kubischen Hochtemperaturmodifikation zeigen, abhängig von der Messtemperatur. Aufgrund einer schlechten Statistik der Einzelmessungen sind die abgebildeten Details aus den Messdaten zur besseren Veranschaulichung geglättet worden.

Die Erwärmung der Probe auf die gewünschten Temperaturen erfolgte zwischen den einzelnen Messungen, innerhalb weniger Minuten. Anschließend wurde die Probe für eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten und danach erst das entsprechende Diffraktogramm über einen Zeitraum von 6h aufgenommen. Durch dieses Vorgehen sollte sichergestellt werden, dass eine möglichst homogene Temperaturverteilung in der Probe vorlag. Da die Messzeit limitiert war, konnten längere Temperzeiten nicht verwendet werden.

Da in den bei 685°C und 710°C aufgenommenen Diffraktogrammen die tetragonale Phase eindeutig nachweisbar war, wurden diese unter Verwendung der Rietveld-Analyse ausgewertet. Das bei 725°C aufgenommene Diffraktogramm wurde für die Rietveld-Analyse nicht verwendet, da die Existenz der tetragonalen Phase bei dieser Temperatur vermutet, aber nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte (Abbildung 5.31). Für die Verfeinerung wurden die Beugungsaufnahmen unter Verwendung des Strukturmodells, das in Abschnitt 5.3.3 für die tetragonale Raumtemperaturmodifikation der Verbindung CuGa_5Se_8 vorgeschlagen worden ist, durchgeführt.

Obwohl die Auswertung der Hochtemperatur-Röntgenbeugungsexperimente gezeigt hat, dass bei schnellem Aufheizen sowohl die Hoch- als auch die Tieftemperaturmodifikation koexistieren können (Abschnitt 5.4.1), konnte dieses zweiphasige Auswertungsmodell nicht erfolgreich für die Verfeinerungen der Neutronenmessungen überprüft werden. Dies beruhte auf der Tatsache, dass die Intensitäten der auftretenden Beugungsreflexe, sowohl durch die Variation der Kationenbesetzung der tetragonalen Phase (Strukturmodell für CuGa_5Se_8) als auch durch unterschiedliche Verhältnisse der kubischen und tetragonalen Phasen zueinander, simuliert werden konnten und die Auswertung somit nicht eindeutig war. Aus diesem Grund wurden die Daten einphasig mit dem in dieser Arbeit entwickelten Strukturmodell angepasst (Abschnitt 5.3.3, Abbildung 5.23). Dabei wurden die Besetzungsparameter der Kationenpositionen als freie Parameter behandelt. Für die Auswertung bedeutete dies folgendes:

- Die Verfeinerung wurde einphasig durchgeführt, eine kubische Phase wurde nicht berücksichtigt.
- Besetzungsinhomogenitäten, hervorgerufen durch das Auftreten von Domänen unterschiedlicher struktureller Eigenschaften, wurden vernachlässigt – die ermittelten Besetzungsparameter der Kationenpositionen (2a, 2b und 4d) spiegeln die mit dieser Methode vermessene Fernordnung wider und sind somit statistische Besetzungswerte.
- Die Ergebnisse spiegeln nicht den thermodynamischen Gleichgewichtszustand der Probe bei den entsprechenden Temperaturen wider.

In Abbildung 5.33 sind die Beugungsmessungen mit den entsprechenden simulierten Diffraktogramm für die tetragonale Phase dargestellt. Die hohen R_{Bragg} -Werte von 11.9% und 13.5% und die hohen Restintensitäten in den Residuen wurden hauptsächlich auf eine schlechte Statistik der Messungen sowie teilweise auf strukturelle Inhomogenitäten zurückgeführt.

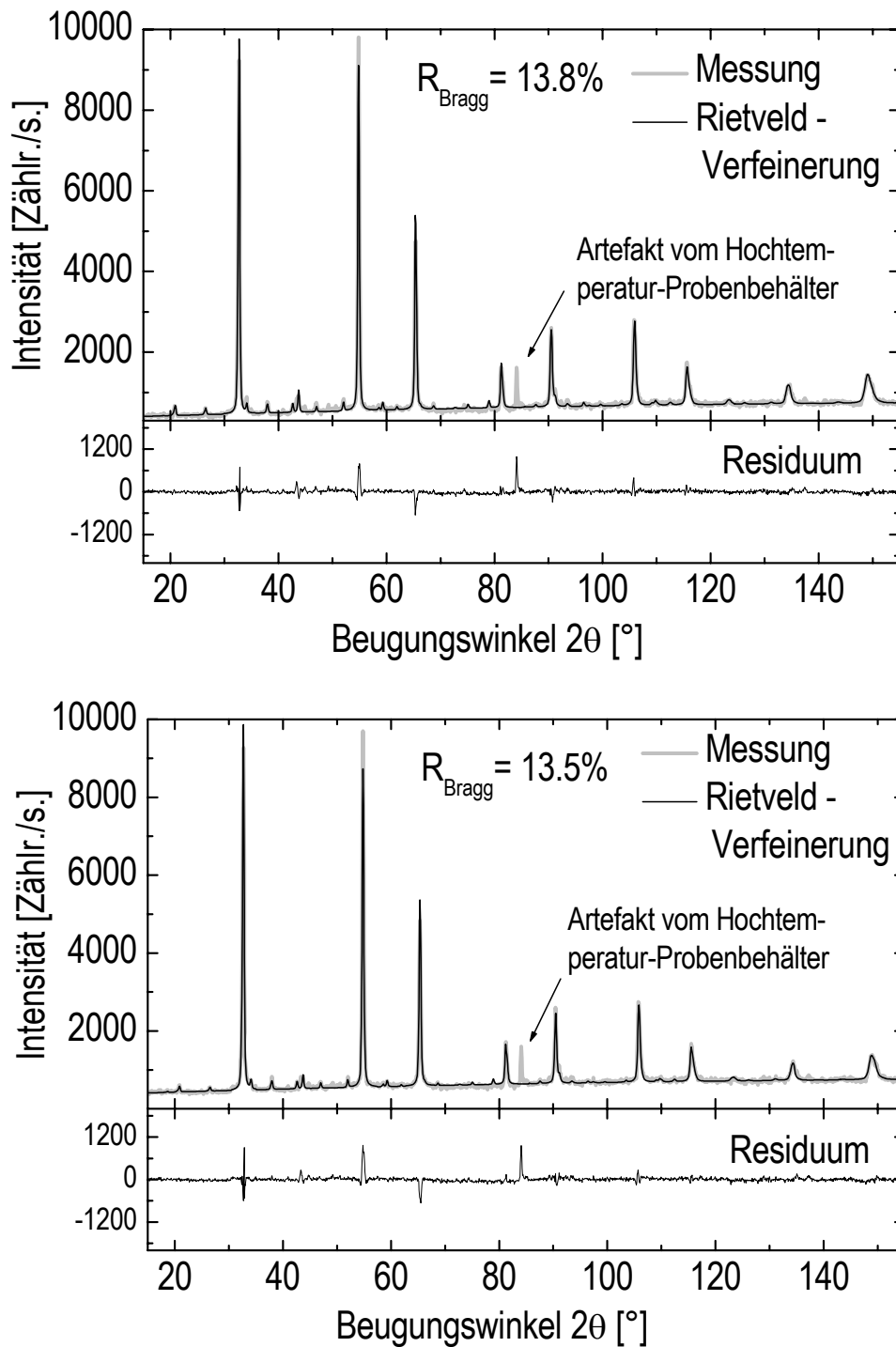


Abbildung 5.33 Hochtemperatur-Neutronenbeugungsmessungen ($\lambda = 1.79734\text{\AA}$) der Probe CuGa_5Se_8 , aufgenommen bei 685°C (oben) und 710°C (unten) mit den entsprechenden berechneten Diffraktogrammen aus den Rietveld-Analysen sowie der Residuen.

In Tabelle 5.4 sind die Besetzungsparameter der Kationenplätze gegeben, die aus der Analyse der bei 685°C, 710°C und Raumtemperatur aufgenommenen Neutronenbeugungsmessungen bestimmt wurden. Der Vergleich zeigt, dass nur geringe Änderungen für die Besetzungsparameter von Gallium auf den 2b und 4d Positionen auftreten. Für die Besetzung der 2a- und 4d-Positionen mit Kupfer war jedoch ein Trend erkennbar. Mit zunehmender Temperatur nahm die Besetzung der 2a-Position mit Kupfer zu und die der 4d-Position ab. Zur besseren Veranschaulichung ist das Verhältnis von $\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$ in Tabelle 5.4 gegeben.

Tabelle 5.4 Aus den Rietveld-Analysen bestimmte Besetzungen der Kationenpositionen, basierend auf Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen, ermittelt für eine Kompaktmaterialprobe der Komposition CuGa_5Se_8 . (Fehlerangaben in Klammern, bezogen auf die entsprechenden Nachkommastellen)

Kation	Position	Besetzungsparameter		Besetzungsparameter		Besetzungsparameter	
		CuGa_5Se_8 (Raumtemperatur)	$\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$	CuGa_5Se_8 (685°C)	$\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$	CuGa_5Se_8 (710°C)	$\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$
Kupfer	2a	0.16(3)		0.40(5)		0.52(5)	
Gallium	2b	1.94(5)	≈ 5.3	2.01(6)	≈ 1.5	1.85(6)	≈ 0.9
Kupfer	4d	0.85(10)		0.60(10)		0.48(10)	
Gallium		3.05(8)		3.00(9)		3.15(9)	

Wie in Abschnitt 5.4.1 erläutert, zeichnete sich der betrachtete strukturelle Phasenübergang der Verbindung CuGa_5Se_8 , von der tetragonalen Struktur in die korrespondierende Hochtemperaturmodifikation mit der Sphaleritstruktur, dadurch aus, dass die Kationenpositionen mit Annäherung an die Übergangstemperatur zunehmend statistisch besetzt werden. Es wurde im Laufe der Auswertung versucht, diesen Trend zu simulieren, indem die Fehlstellenbesetzung der 2a-Position mit Gallium und die Besetzung der 2b-Position mit Kupfer in den entsprechenden Simulationen berücksichtigt wurden. Das für die Rietveld-Verfeinerung verwendete Strukturmodell beinhaltete zu diesem Zweck die Möglichkeit, die 2a-Position mit Gallium und die 2b-Position mit Kupfer zu besetzen. Dieser Trend konnte jedoch anhand der Rietveld-Analysen nicht nachgewiesen werden.

Über eine Möglichkeit, die Hochtemperaturmodifikation durch „Abschrecken“ in einen bei Raumtemperatur strukturell metastabilen Zustand zu überführen, wurde bereits in Abschnitt 5.2.1 im Rahmen der Syntheseparameter für dieses Material diskutiert. Aus den Abbildungen 5.20 und 5.21 geht hervor, dass das CuGa_5Se_8 -Probenmaterial während der Messungen oberhalb von 725°C in der Sphaleritstruktur vorlag. Nachdem das Probenmaterial auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde es mittels Röntgenbeugung untersucht. In Abbildung 5.34 ist die entsprechende Messung sowie eine Messung des Materials vor und nach den Hochtemperaturrexperimenten gezeigt. Die Auswertung ergab, dass die Probe bei Raumtemperatur in der Struktur der Hochtemperaturmodifikation, der Sphaleritstruktur, vorlag. Im Hinblick auf die Syntheseabläufe für Material der betrachteten Kompositionen, unabhängig ob Kompakt- oder Schichtmaterial, konnte damit ein weiterer direkter Beweis für die kritische Abhängigkeit der strukturellen Parameter dieser Verbindungen von der durchlaufenen Synthesegeschichte gefunden werden (Abschnitt 5.2.2). Durch die Wahl unterschiedlicher Temperaturbehandlungen ist es möglich, Proben derselben Komposition entweder, in verschiedenen Strukturen (modifizierte Stannitstruktur oder Sphaleritstruktur) oder in der modifizierten Stannitstruktur mit verschiedenen Besetzungsparametern von Kupfer, Gallium und Leerstellen für die Kationenpositionen 2a, 2b und 4d, bei Raumtemperatur zu erhalten. Auf diesen Ansatz wird im folgenden Abschnitt 5.5 noch eingegangen.

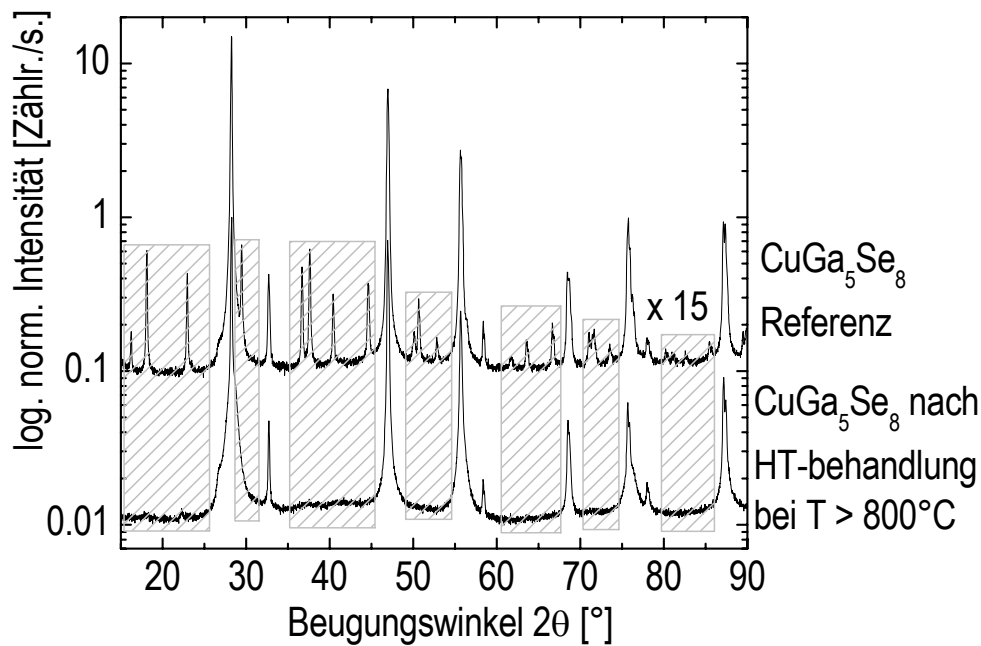


Abbildung 5.34 Röntgendiffraktogramme der Probe CuGa_5Se_8 vor und nach der Temperaturbehandlung, aufgenommen bei Raumtemperatur ($\text{Cu } \kappa\alpha_{1,2}, \lambda = 1.5406/1.5444\text{\AA}$). Vor den Hochtemperaturexperimenten lag das Material in der modifizierten Stannitstruktur vor (Abschnitt 5.3.3), danach in der Sphaleritstruktur. Hervorgehoben sind die Bereiche von „nur“ durch die tetragonale Phase hervorgerufener Reflexe.

5.5 Kristallstruktur von CCSVT-hergestelltem $\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_8$ -Schichtmaterial

Die Entwicklung eines neuen Strukturmodells für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 konnten anhand der Auswertung von Neutronenbeugungsmessungen mittels Rietveld-Analyse an kompaktem Referenzmaterial erfolgreich durchgeführt werden (Abschnitt 5.3). Ein Hauptziel der vorliegenden Arbeit war es, die Eigenschaften von photovoltaisch relevantem Material im Kompositionsbereich CuGaSe_2 - CuGa_5Se_8 , hergestellt mittels CCSVT (Kapitel 3), mit dem von polykristallinem Referenzmaterial (Abschnitt 5.2) zu vergleichen. In diesem Rahmen war vor allem der Vergleich der strukturellen Eigenschaften von Schichtmaterial mit dem für die Leerstellen-Verbindungen neu entwickelten Strukturmodell (Abschnitt 5.3.3) von Interesse. Zu diesem Zweck wurde Probenmaterial der Komposition $\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_{8,0}$ mittels CCSVT in Form von Dünnschichten für die Untersuchung mittels Neutronenbeugung hergestellt. Die Kompositionsanalyse der Dünnschichten erfolgte durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

Die strukturelle Analyse der Neutronenbeugungsmessung dieser Probe wurde, basierend auf dem in Abschnitt 5.3.3 vorgestellten Strukturmodell, durchgeführt. Die experimentell ermittelten Messdaten sind gemeinsam mit dem aus der Rietveld-Analyse simulierten Diffraktogramm und der Differenz aus beiden in Abbildung 5.35 gezeigt. Aus dieser Darstellung und dem niedrigen R_{Bragg} -Wert von 6.7% wird deutlich, dass eine gute Anpassung erreicht werden konnte. Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Strukturmodell (Abschnitt 5.3.3) konnte also erfolgreich auch für Schichtmaterial vergleichbarer Komposition nachgewiesen werden, wie aus Abbildung 5.35 hervorgeht. Nach genauerer Betrachtung der ermittelten Besetzungsparameter der Kationenpositionen 2a, 2b, 4d und vor allem dem Verhältnis von Kupfer auf der 4d- zu Kupfer auf 2a-Position zeigte sich, dass diese Werte nicht mit denen in Abschnitt 5.3.3 ermittelten übereinstimmten.

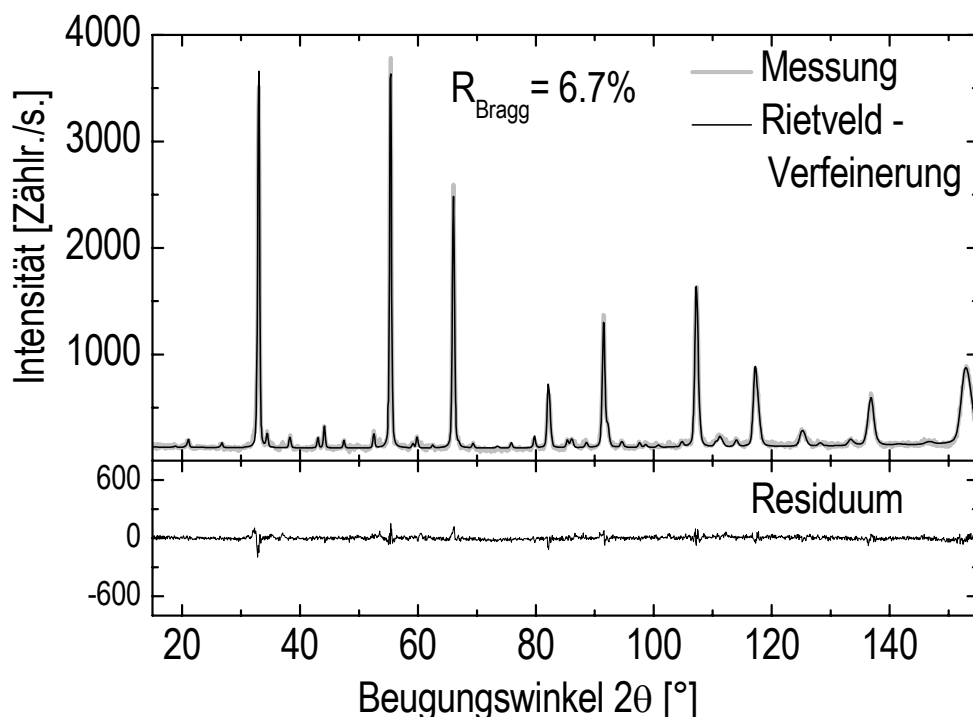


Abbildung 5.35 Darstellung der Neutronenbeugungsmessung an mittels CCSVT-Verfahrens hergestellten Schichtmaterials der integralen Komposition von $\text{CuGa}_{5.2}\text{Se}_{8.0}$. Ebenfalls dargestellt sind das berechnete Diffraktogramm aus der Rietveld-Verfeinerung sowie das Residuum.

In Tabelle 5.5 sind die Besetzungsparameter für die Kationenpositionen 2a, 2b, 4d sowie das Verhältnis $\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$ gegeben – für kompaktes CuGa_5Se_8 -Referenzmaterial (Abschnitte 5.2, 5.3.3), gemessen bei Raumtemperatur und 685°C (Abschnitt 5.4.2), sowie CCSVT-Schichtmaterial vergleichbarer Komposition ($\text{CuGa}_{5.2}\text{Se}_{8.0}$). Die Gegenüberstellung der Daten zeigte, dass die Besetzungsparameter der 2b- und 4d-Positionen mit Gallium innerhalb der Fehlergrenzen gleich waren. In der Besetzung der 2a- und 4d-Positionen mit Kupfer traten jedoch Unterschiede auf. Kupfer besetzte, im Gegensatz zum Raumtemperaturmodell (Abschnitt 5.3.3) zu einem größeren Anteil die 2a-Position und zu einem geringeren die 4d-Position. Deutlich wird dieses Verhalten aus der Darstellung des Verhältnisses $\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$ (Tabelle 5.5). Die Besetzungsparameter, die für das CCSVT-Schichtmaterial ermittelt worden sind, stimmten gut mit denen überein, die für die bei 685°C vermessene kompakte CuGa_5Se_8 -Referenzprobe ermittelt wurden.

Tabelle 5.5 Aus den Rietveld-Analysen bestimmte Besetzungen der Kationenpositionen ermittelt, basierend auf Messungen an CuGa_5Se_8 -Referenzmaterial bei Raumtemperatur und 685°C sowie $\text{CuGa}_{5.2}\text{Se}_{8.0}$ -Schichtmaterial. (Fehlerangaben in Klammern bezogen auf die entsprechenden Nachkommastellen)

Kation	Position	Besetzungsparameter		Besetzungsparameter	
		CuGa_5Se_8 (Raumtemperatur)	$\text{CuGa}_{5.2}\text{Se}_{8.0}$ -CCSVT- Schichtmaterial (Raumtemperaturmessung)	CuGa_5Se_8 (685°C)	$\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$
Kupfer	2a	0.16(3)	0.37(5)	0.40(5)	
Gallium	2b	1.94(5)	1.92(10)	2.01(6)	$\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$
Kupfer	4d	0.85(10)	0.59(20)	0.60(10)	≈ 1.5
Gallium		3.05(8)	3.07(16)	3.00(9)	

Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass die Syntheseabläufe für das Schicht- und das Kompaktmaterial hinsichtlich des Herstellungsprozesses und der gewählten Temperaturen unterschiedlich waren (siehe dazu Abschnitte 3.4 und 5.2). Das Schichtmaterial wurde bei einer Maximaltemperatur von $T_S = 530^\circ\text{C}$ während

des zweiten Depositionsschrittes (Abschnitt 3.4) synthetisiert, also einer Temperatur die weit unterhalb der Übergangstemperatur in die Sphaleritstruktur lag. Somit kann eine Zweiphasigkeit (modifizierte Stannitstruktur, Sphaleritstruktur) dieses Materials ausgeschlossen werden und der Ansatz der Inhomogenitäten (Abschnitt 5.4.2) als wahrscheinlich angenommen werden, die einen bei Raumtemperatur metastabilen strukturellen Zustand der Probe beschreiben. Dieser Ansatz wurde bereits in Abschnitt 5.4.2 diskutiert.

Eine Kompaktmaterialprobe wurde gezielt so hergestellt, dass sie diese Inhomogenitäten aufweist, um die These der strukturellen Inhomogenitäten in dem untersuchten Schichtmaterial der Komposition $\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_{8,0}$, basierend auf dem Vergleich struktureller Daten, zu bestätigen. Dazu wurde Material der Komposition CuGa_3Se_5 (die strukturellen Parameter einer Probe dieser Komposition verhalten sich analog zu CuGa_5Se_8 (Abschnitte 5.3.3, 5.4)) während des Homogenisierungsvorgangs (siehe Abschnitt 5.2.1) für 368h bei 750°C , eingeschweißt in einer Quarzglasampulle, getempert. Bei dieser Temperatur lag das Material in der Sphaleritstruktur der Hochtemperaturmodifikation vor (Abschnitt 5.4.1). Anschließend wurde es mit einer Abkühlrate von 5 K/h auf eine Temperatur unterhalb des strukturellen Phasenübergangs (600°C) abgekühlt. Durch diese Temperaturbehandlung sollte sichergestellt werden, dass die Probe in einem bei Raumtemperatur strukturell metastabilen Zustand vorliegt. Dass dies im Allgemeinen durch schnelles Abkühlen erreicht werden kann, wurde in Abschnitt 5.4.2 gezeigt.

Dieses CuGa_3Se_5 -Probenmaterial wurde anschließend mittels Neutronenbeugung untersucht und Rietveld-Analysen, basierend auf dem modifizierten Stannit-Strukturmodell (Abschnitt 5.3.3), durchgeführt (Abbildung 5.36). Die Besetzungen der Kationenpositionen 2a, 2b und 4d stimmten nicht mit den Werten des Raumtemperaturmodells von CuGa_3Se_5 überein (Tabelle 5.6). Das ermittelte Verhältnis der Besetzungsparameter $\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$ war analog dem für CuGa_5Se_8 bei 710°C bestimmten (Abschnitt 5.4.2). In Tabelle 5.6 sind die ermittelten Besetzungsparameter der Kationenpositionen für diese CuGa_3Se_5 -Probe, die des CuGa_3Se_5 -Raumtemperaturmodells (Abschnitt 5.3.3) sowie der CCSVT-Schicht der Komposition $\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_{8,0}$ gegeben. Von der für das (CuGa_5Se_8)-Raumtemperaturmodell bestimmten Kupferverteilung (Abschnitt 5.3.3) abweichende Besetzungsparameter zeigte ebenfalls das ($\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_{8,0}$)-CCSVT-Schichtmaterial. Aus diesen Ergebnissen wird geschlussfolgert, dass die mittels CCSVT-Verfahren hergestellten Dünnschichten der Leerstellen-Verbindungen der untersuchten Komposition ebenfalls strukturelle Inhomogenitäten aufweisen.

Tabelle 5.6 Aus den Rietveld-Analysen bestimmte Besetzungen der Kationenpositionen ermittelt, basierend auf Messungen an (CuGa_3Se_5)-Referenz- und ($\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_{8,0}$)-Schichtmaterial. (Fehlerangaben in Klammern bezogen auf die entsprechenden Nachkommastellen)

Kation	Position	CuGa_3Se_5		CuGa_3Se_5		$\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_{8,0}$ -	
		kompaktes Referenzmaterial (Raumtemperaturmodell Abschnitt 5.3.3)		kompaktes Referenzmaterial (bei Raumtemperatur strukturell metastabil)		CCSVT-Schichtmaterial	
Kupfer	2a	0.47(2)		0.84(6)		0.37(5)	
Gallium	2b	2.00(5)	$\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$	1.87(9)	$\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$	1.92(10)	$\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a}$
Kupfer	4d	1.15(9)	≈ 2.5	0.75(18)	≈ 0.9	0.59(20)	≈ 1.6
Gallium		2.79(8)		2.92(16)		3.07(16)	

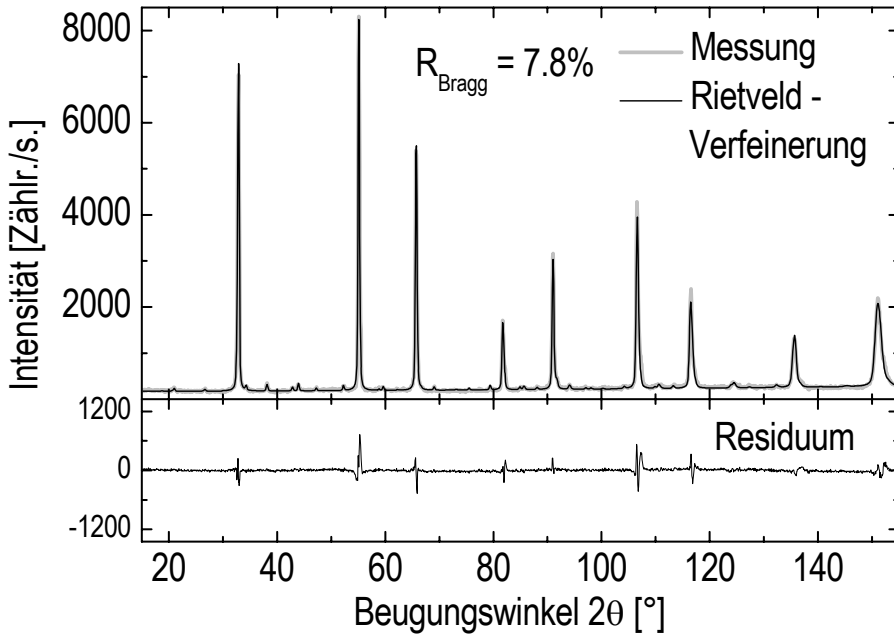


Abbildung 5.36 Raumtemperatur-Neutronenbeugungsmessung einer CuGa_3Se_5 -Probe, die einen bei Raumtemperatur strukturell metastabilen Zustand aufweist. Ebenfalls dargestellt sind das berechnete Diffraktogramm aus der Rietveld-Verfeinerung sowie das Residuum.

Die ermittelte Komposition des CCSVT-Schichtmaterials war mit $\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_{8,0}$ abweichend von der Zusammensetzung von CuGa_5Se_8 . In Abschnitt 4.5 wurde diskutiert, dass Schichtmaterial mit einer galliumreicheren Komposition als CuGa_5Se_8 eine Überstruktur in Form einer periodischen Wiederholung von Stapelfehlern aufweisen kann. Dies führte zu Zusatzreflexen von geringer Intensität in den Röntgenbeugungsaufnahmen. In Abbildung 5.37 sind die entsprechenden Röntgenbeugungsaufnahmen der CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Referenzproben (5.2) und des CCSVT-Schichtmaterials gezeigt. Die 2θ -Positionen der Zusatzreflexe, hervorgehoben im Diffraktogramm der Schichtprobe, waren in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 4.5 gezeigten (siehe dazu Abbildung 4.23). Diese Beobachtung bestätigte den diskutierten Ansatz der strukturellen Inhomogenitäten in dieser Probe.

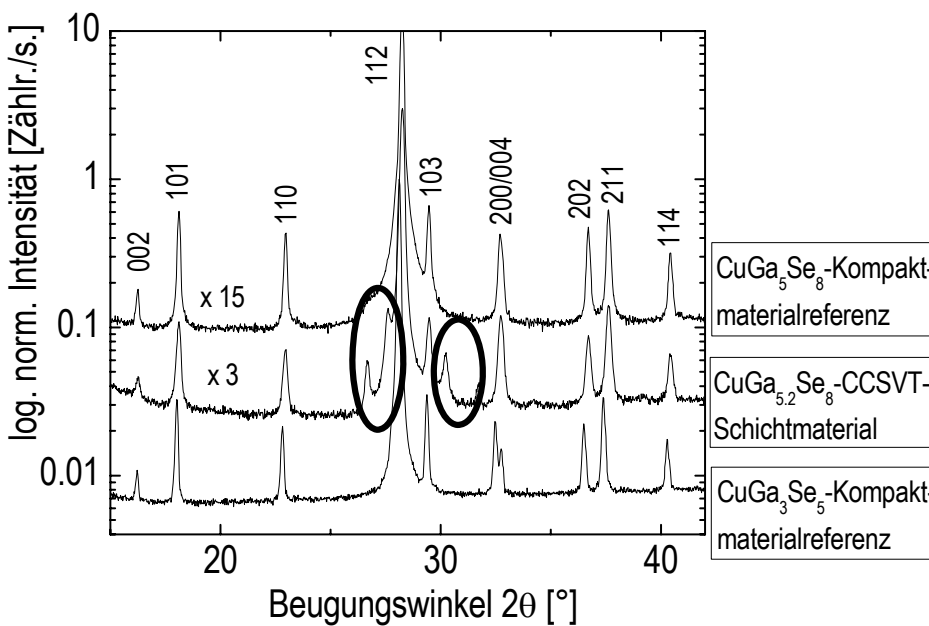


Abbildung 5.37 Vergleich von Röntgenbeugungsaufnahmen der polykristallinen CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Referenzproben, sowie der mittels CCSVT Verfahren hergestellten $\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_{8,0}$ -Schichtprobe. Hervorgehoben sind Zusatzreflexe, die im Diffraktogramm des Schichtmaterials auftraten.

5.6 Zusammenfassung Kapitel 5

Ein neues Strukturmodell wurde, basierend auf der Stannitstruktur, für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 entwickelt. Zum ersten Mal sind Neutronenbeugungsmessungen zur strukturellen Charakterisierung von Material dieser Kompositionen eingesetzt worden. Dabei stellte sich das bisher in der Literatur verwendete Strukturmodell für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 als nicht zutreffend heraus. Der in der vorliegenden Arbeit entwickelte Strukturvorschlag basiert auf einer modifizierten Stannitstruktur, für dessen Entwicklung die verfügbaren, vorgeschlagenen strukturellen Modellen – für die strukturell verwandten Verbindungen CuIn_3Se_5 und CuIn_5Se_8 entwickelt – herangezogen wurden und darauf basierende Bezeichnungen überprüft und bestätigt oder widerlegt wurden.

Die Bezeichnung der Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 als „Chalcopyrite related material“ (Chalkopyritstruktur-verwandtes Material) konnte ausgeschlossen werden, wegen der Symmetriebeziehungen der Raumgruppe des vorgeschlagenen Strukturmodells $I\bar{4}2m$ zur Raumgruppe der Chalkopyritstruktur $I\bar{4}2d$, die nicht direkt voneinander ableitbar sind.

Die Bezeichnung dieser Phasen (CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8) als „Ordered Vacancy Compounds“ (geordnete Leerstellenverbindungen) wurde, basierend auf dem ermittelten Strukturvorschlag ebenfalls nicht bestätigt, da eine Ordnung von Leerstellen bzw. Gallium-Fehlstellen auf den Kationenplätzen entsprechend der theoretischen Rechnungen von [Zhan97] nicht nachgewiesen werden konnte. Trotzdem konnte die Existenz einer Überstruktur, die diese Spezies beinhaltet, nicht ausgeschlossen werden, da die Qualitätsparameter der Rietveld-Verfeinerungen (R_{Bragg} -Werte) für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 größer als die der Referenzmessungen waren.

Die strukturellen Parameter der untersuchten Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 sind kritisch abhängig von den Syntheseparametern. Erst nach einer Homogenisierung konnte das Probenmaterial einphasig hergestellt werden. Der Vergleich von Syntheseparametern für Verbindungen vom Typ $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ und $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$ (I-II = Ga, In) zeigte, dass in Abhängigkeit von der Herstellung unterschiedliche Strukturmodelle für die Verbindungen vorgeschlagen wurden.

Das für CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Kompaktmaterial entwickelte neue Strukturmodell konnte erfolgreich auf Dünnschichtmaterial vergleichbarer Komposition übertragen werden, das im Rahmen der vorliegenden Arbeit mittels des CCSVT-Verfahrens hergestellt worden ist. Die für dieses $\text{CuGa}_{5,2}\text{Se}_{8,0}$ -Schichtmaterial bestimmten Besetzungsparameter der Kationenpositionen waren vergleichbar mit denen von CuGa_5Se_8 -Kompaktmaterial, das strukturelle Inhomogenitäten aufwies. Daraus wurde die Schlussfolgerung getroffen, dass die eine Variation der Kationenbesetzungen in Dünnschichtmaterial mit Kompositionen im Bereich CuGa_3Se_5 - CuGa_5Se_8 auftreten.

Die Existenz eines strukturellen Phasenüberganges von der modifizierten Stannitstruktur der Tieftemperaturmodifikation in die Sphaleritstruktur der Hochtemperaturmodifikation konnte für die Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 nachgewiesen werden. Dieser tritt unterhalb von 700°C auf.

