

Kapitel 6

Zusammenfassung

6. Zusammenfassung

Die Frage nach der Struktur, der damit verbundenen Eigenschaften und letztlich der Bezeichnung der kupferarmen- und galliumreichen Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 ist in der Literatur kontrovers diskutiert und war gleichzeitig Grundlage dieser Arbeit. Die Vorgehensweise zur Bearbeitung dieses Themas war zweigeteilt, zum einen in die Herstellung und Untersuchung von photovoltaisch relevantem Dünnschichtmaterial im Kompositionsbereich CuGaSe_2 - CuGa_3Se_5 und zum zweiten in der strukturellen Charakterisierung von kompaktem Referenzmaterial.

Die Untersuchung von Schichtmaterial beruhte auf der Tatsache, dass an der Oberfläche von hocheffizienten CuGaSe_2 -Absorberschichten Stöchiometrien der Elemente Kupfer, Gallium und Selen von 1:3:5 und 1:5:8 nachgewiesen wurden. Die Effizienz dieser Solarzellen wird zu einem Großteil durch die Eigenschaften des Übergangsbereiches von Absorber zu Puffer limitiert (Interface-limited), im Gegensatz zu den schmalbandigen Vertretern der Chalkopyritfamilie, und ist somit kritisch abhängig von den Eigenschaften der kupferverarmten Oberflächenphasen. Aufgrund der geringen Ausdehnung dieser Defektphasen im Bereich weniger Nanometer konnten strukturelle Untersuchungen mittels Röntgenbeugungstechniken nicht erfolgreich durchgeführt werden, an Kompaktmaterial hingegen schon. Aus diesem Grund wurde erstmalig eine kombinierte Studie an Schicht- und Kompaktmaterial analoger Kompositionen durchgeführt, um die Eigenschaften der Leerstellenverbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 miteinander zu vergleichen.

Ein neues, auf der Stannitstruktur (Raumgruppe $I\bar{4}2m$) basierendes, Strukturmodell wurde für die Leerstellenverbindungen (Die Elementarzellen enthalten statistisch verteilt 0.8 bzw. 1 Leerstelle, daher die Bezeichnung als Leerstellenverbindungen.) CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 entwickelt. Die Methode der Neutronenbeugungsmessung wurde zu diesem Zweck erstmalig erfolgreich an diesen Materialien durchgeführt und ausgewertet. Mittels der Rietveld-Analyse, unter Verwendung aller aus der Literatur verfügbaren Strukturvorschläge für Verbindungen vom Typ $\text{Cu(III)}_3\text{Se}_5$ bzw. $\text{Cu(III)}_5\text{Se}_8$, erfolgte die Aufstellung des neuen Strukturmodells für die Galliumhaltigen Leerstellenverbindungen an kompaktem Referenzmaterial. Gitterparameter (a_0 , c_0), die tetragonale Verzerrung (η), Bindungslängen ($R_{\text{Cu}_{2a}-\text{Se}_{8i}}$, $R_{\text{Ga}_{2b}-\text{Se}_{8i}}$, $R_{(\text{Cu,Ga}_{4d})-\text{Se}_{8i}}$) sowie die Besetzungsparameter für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 sind bestimmt worden. Die mittels der verwendeten Beugungsmethode vermessene Fernordnung ergab eine statistische Besetzung der Kationenpositionen 2a mit Kupfer und Leerstellen bzw. der Position 4d mit Gallium und Kupfer. Daraus lässt sich schließen, dass für die Betrachtung der Nahordnung unterschiedliche tetraedrische Koordinationspolyeder um Selenatome vorliegen. Sowohl die Gitterparameter als auch die tetragonale Verzerrung nehmen mit steigendem Gallium- und Selengehalt bzw. sinkendem Kupferanteil von $\text{CuGaSe}_2 \rightarrow \text{CuGa}_3\text{Se}_5 \rightarrow \text{CuGa}_5\text{Se}_8$ ab.

Die in der Literatur verwendeten Bezeichnungen für CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 als geordnete Leerstellenverbindung („Ordered Vacancy Compound“) geordnete Defektverbindung („Ordered Defect Compound“) oder direkt der Chalkopyritstruktur verwandtes Material („Chalcopyrite related material“) konnten aufgrund struktureller Eigenschaften des neuen Strukturmodells ausgeschlossen werden (statistische Verteilung der Spezies Kupfer, Gallium und Leerstellen auf den 2a- und 4d-Positionen sowie die Raumgruppe $I\bar{4}2m$).

Auf Schichtmaterial, hergestellt mittels CCSVT-Verfahrens, konnte das neu entwickelte Strukturmodell erfolgreich übertragen werden. Die Verteilung von Kupfer auf den 2a- und 4d-Positionen war mit Werten von $\text{Cu}_{2a} = 0.37(5)$ und $\text{Cu}_{4d} = 0.59(16)$ (Verhältnis $\text{Cu}_{4d}/\text{Cu}_{2a} \approx 0.6$) allerdings verschieden von denen an Referenzmaterial ermittelten Größen. Eine Erklärung lieferte der Vergleich mit strukturellen Ergebnissen von Kompaktmaterial, das durch gezielte Temperaturbehandlung in einem bei Raumtemperatur strukturell, metastabilen Zustand vorlag und eine vergleichbare Kationenverteilung aufwies.

Es zeigte sich bei der Synthese des CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Referenzmaterials aus den entsprechenden Elementen (Kupfer, Gallium, Selen), dass eine Homogenisierung des Probenmaterials unerlässlich für hohe strukturelle Qualität und kompositionelle Homogenität war. Der Homogenisierungsschritt beinhaltete, als wichtigsten Bestandteil, eine Temperaturbehandlung des Materials (eingeschweißt unter Vakuum in Quarzglasampullen) bei einer Temperatur unterhalb des strukturellen Phasenübergangs. Die betrachteten Leerstellen-Verbindungen liegen bei Raumtemperatur in der tetragonalen Struktur des neu aufgestellten Strukturvorschlags vor (δ -Phase nach [Pala67]) und durchlaufen eine strukturelle Umwandlung in die Sphaleritstruktur, bei einer aus der Literatur nicht bekannten Temperatur. Durch die erfolgreiche Untersuchung von CuGa_3Se_5 - und CuGa_5Se_8 -Probenmaterial mittels Hochtemperatur-Röntgenbeugung konnte die Übergangstemperatur, im Rahmen der vorliegenden Arbeit, auf eine Temperatur von $700^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$ abgeschätzt werden. Basierend auf diesem Ergebnis wurde die Temperaturbehandlung während der Homogenisierung des kompakten Probenmaterials bei 650°C durchgeführt.

Nicht nur die Synthese des kompakten Referenzmaterials sondern auch die Herstellung der polykristallinen Dünnschichten bedurfte einer intensiven Studie. Das Chemical Close-Spaced Vapour Transport (CCSVT) Verfahren, bereits für die Herstellung hocheffizienter CuGaSe_2 -basierter Solarzellenabsorber eingesetzt, konnte, durch Anpassung von Prozessparametern und eines daraus folgenden veränderten Reaktionspfades, erfolgreich für die Synthese von Dünnschichtmaterial mit integralen Zusammensetzungen von CuGaSe_2 bis CuGa_5Se_8 , inklusive einphasiger Schichten der Leerstellen-Verbindungen CuGa_3Se_5 und CuGa_5Se_8 eingesetzt werden. Ein Bildungsmodell für diese Phasen, ausgehend von einer Schicht der integralen Komposition CuGaSe_2 in der Chalkopyritstruktur vorliegend, wurde entwickelt.

Mit Kompositionen von CuGaSe_2 bis $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8}$ sind die Schichten einphasig (Chalkopyritstruktur) mit einem geringen Galliumgradienten zwischen der Vorder- und Rückseite. Gitterparameter und tetragonale Verzerrung nehmen in diesem Bereich mit steigendem Gallium- und Selengehalt ab ($a_0 = 5.62(1)\text{Å}-5.58(1)\text{Å}$, $c_0 = 11.00(1)\text{Å}-10.97(1)\text{Å}$, $\eta = 0.979(4)-0.983(4)$). An der Oberfläche dieser Schichten befindet sich eine wenige Nanometer dicke CuGa_3Se_5 -Phase. Ausgehend von dieser bildet sich bei weiterer Gallium- und Selenanreicherung die Sekundärphase CuGa_3Se_5 , die in der Kristallstruktur des neu entwickelten Strukturvorschlags für die Leerstellen-Verbindungen vorliegt. Aus der Sekundärphasenbildung folgt, dass die Schichten mit Zusammensetzungen im Bereich von $\text{CuGa}_{1.5}\text{Se}_{2.8}$ bis CuGa_3Se_5 zweiphasig vorliegen. Zwischen diesen beiden Phasen bildet sich ein Übergangsbereich mit einer Ausdehnung von $d_{\text{Übergang}} \approx 250$ nm aus, dessen Position annähernd parallel zur Rückseite der Schicht verläuft, mit einem von der integralen Komposition abhängigen Abstand zu dieser. Die Versetzungsdichte ist in Körnern der CuGa_3Se_5 -Phase höher als in denen der Chalkopyritphase, jedoch wesentlich geringer, als in der Übergangsregion.

In dem dritten sich anschließenden Kompositionsbereich von CuGa_3Se_5 bis CuGa_5Se_8 liegen die Dünnschichten einphasig, in der tetragonalen Struktur des neuen Strukturvorschlags, vor und weisen einen geringen Galliumgradienten auf. Der Verlauf der Gitterparameter und der tetragonalen Verzerrung ist analog dem ersten betrachteten Bereich ($a_0 = 5.50(1)\text{\AA}$ - $5.47(1)\text{\AA}$, $c_0 = 10.93(1)\text{\AA}$ - $10.91(1)\text{\AA}$ und $\eta = 0.995(4)$ - $0.996(4)$).

Über den gesamten betrachteten Kompositionsbereich mittels CCSVT hergestellter Dünnschichten konnte eine Zunahme der direkten Bandlückenenergie mit steigendem Gallium- und Selengehalt bei gleichzeitiger Kupferabreicherung nachgewiesen werden sowie eine Verringerung der Kristallfeldaufspaltung (Δ_{CF}). Ebenfalls über diesen Bereich betrachtet, ändert sich der Habitus der Kristallite von isometrisch nach plattig mit einer ausgeprägten Wachstumsanisotropie der polaren $\{112\}$ -Flächen zugunsten der $\{112\}_{\text{Metall}}$ -Flächen.

Auf die in dieser Studie gewonnenen strukturellen und elektronischen Informationen über die Bildung und Eigenschaften der Leerstellen-Verbindungen im System Cu-Ga-Se kann für das Design und die Herstellung von CuGaSe_2 -basierten Solarzellen direkt zurückgegriffen werden, um diesen speziellen Typ Dünnschicht-Solarzelle zu optimieren. Dabei müssen zukünftige Arbeiten hauptsächlich daran ausgerichtet sein, eine Reduzierung der Interface-korrelierten Verlustmechanismen zu erreichen, entweder durch Verbesserung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Phasen an der CuGaSe_2 -Absorberoberfläche oder durch Entfernung dieser. Auf diesem Weg kann ein Beitrag geleistet werden, die Rolle der auf hochabsorbierenden, hochbandigen Verbindungshalbleitern aufgebauten Solarzellen im Verbund der regenerativen Energieträger zu stärken, um das ambitionierte Ziel zu erreichen, 20% des gesamten Energiebedarfs im Jahr 2020 durch erneuerbare Energien zu decken.