

## Kapitel 1

### Einleitung

## 1. Einleitung

„Bis 2020 sollen Wind, Wasser, Sonne und Biomasse im EU-Durchschnitt ebenfalls einen Anteil von 20 Prozent am Gesamtenergieverbrauch ausmachen.“ [FAZo07] So lautet ein Beschluss des EU-Klimagipfels in Brüssel vom März 2007. Der heutige Anteil regenerativer Energien in Deutschland liegt mit 5.3% [AGEE07] jedoch noch weit hinter diesem Ziel. Das vermutlich größte Potential unter den regenerativen Energien hat die Photovoltaik. Zurzeit werden allerdings erst 0.3% [AGEE07] des Gesamtenergieverbrauchs in Deutschland durch photovoltaische Stromerzeugung gedeckt. Die hohen Wachstumsraten der Photovoltaikindustrie von jährlich 20-30% lassen nicht nur positive Prognosen zu, sondern verheißen der photovoltaischen Stromerzeugung in zukünftigen Energieszenarien eine wichtige Rolle. Der Ausgangspunkt dieser Art der Stromerzeugung ist die Sonne: Sie besitzt auf der für uns Menschen relevanten Zeitskala eine unendliche Lebensdauer und erklärt somit die Frage nach der Verfügbarkeit als nahezu uninteressant.

Der heutige Photovoltaikmarkt wird von der Wafer-basierten Siliziumtechnologie mit Marktanteilen von über 90% beherrscht. Dieser hohe Anteil kann jedoch nicht alleinig auf die technische Verfügbarkeit zurückgeführt werden – Silizium ist, nach Sauerstoff, das auf der Erde am häufigsten auftretende Element – sondern auch auf den technologischen Vorsprung den die Siliziumtechnologie hat. Ein großer Nachteil ist die enorm energie- und damit kostenaufwendige Herstellung des Rohstoffes Silizium, die durch die hohen Qualitätsansprüche an das Material begründet wird.

Eine kostengünstigere Alternative bieten die auf hochabsorbierenden Verbindungshalbleitern basierenden Dünnschichtsolarzellen. Diese Solarzellen der zweiten Generation setzen auf die Verwendung von nur wenigen Mikrometer dicken Halbleitermaterialien mit einer direkten Bandlücke als Absorbermaterial. Somit kann eine wesentlich geringere Menge an Ausgangsmaterialien verwendet werden, als das für die Wafer-basierte Siliziumtechnologie der Fall ist. Zur Familie der Dünnschichtsolarzellen gehören Heterostrukturen, die auf amorphem Silizium, Cadmiumtellurid und I-III-VI<sub>2</sub> Chalkopyritverbindungen basieren. Ein Vorteil ist die Möglichkeit, unterschiedlichste Substrate wie z.B. Glas, Keramik, Metall- oder sogar Plastikfolien zu verwenden und damit sowohl preiswerte Varianten wählen zu können, als auch auf die Anforderungen spezifischer Anwendungen eingehen zu können.

Die Familie der Chalkopyrite mit den Vertretern CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, und CuGaS<sub>2</sub> zeichnet sich dadurch aus, dass infolge der Kombination dieser ternären Verbindungen und Herstellung von quarternären oder pentärnären Materialien ein Bandlückenbereich von 1.0-2.4 eV abgedeckt werden kann. Dieser Bereich stellt den für terrestrische Anwendung interessanten Anteil des Sonnenspektrums dar. Solarzellen, basierend auf Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>, erreichen mit 20% im Labormaßstab die derzeit höchsten Wirkungsgrade dieser Familie. Auffällig ist dabei, dass für die Verwendung in diesen hocheffizienten Solarzellen Absorber mit Bandlücken im Bereich von  $E_G \approx 1.2-1.3$  eV zum Einsatz kommen. Warum werden nicht Chalkopyritverbindungen mit größeren Bandlückenenergien verwendet, wo doch deren theoretisch mögliche Wirkungsgrade mit  $\approx 25\%$  annähernd gleich sind? Die potentiell höheren Leerlaufspannungen, geringeren Serienwiderstandsverluste in Modulanwendungen sowie eine bessere Anpassung an die spektralen Anteile des terrestrischen Sonnenspekt-

rums wären Gründe genug für die Verwendung dieser Materialien. Außerdem zeigen diese eine bemerkenswert hohe Differenz zwischen experimentell nachgewiesenem zu theoretisch möglichem Potential im Vergleich zu den schmalbandigeren Vertretern auf.  $\text{CuGaSe}_2$  wäre ein Anwärter für die „Hochspannungs“-Solarzelle oder als Partner für  $\text{CuInSe}_2$  in Tandemsolarzellenanwendungen, da es mit einer Bandlückenenergie von 1.68eV optimal an das Maximum des Sonnenspektrums angepasst ist, zeigt aber wie die anderen Vertreter dieser Familie ( $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$ ) „nur“ Wirkungsgrade im Bereich von 10% [AbuS05, Saad96, Siem01].

Dieser Wirkungsgradunterschied kann nicht alleinig durch den Aufbau der Heterostrukturen erklärt werden, da dieser, bis auf das verwendete Absorbermaterial, keine Unterschiede aufzeigt: Die Dünnschicht-Chalkopyritsolarzellen stellen ein hochkomplexes Multischichtsystem dar mit einem Substrat (üblicherweise Standard-Fensterglas), einem Molybdänrückkontakt, der photoaktiven Absorberschicht (Chalkopyritverbindung), dem Puffermaterial (üblicherweise CdS), der i-ZnO/ZnO:Ga-Al Fensterschicht und dem Ni-Al (Frontkontakt). In diesen Strukturen kommt es zur Ausbildung von strukturellen und elektronischen Interfaces, die einen großen Einfluss auf die Solarzeleigenschaften haben. Dem Interface zwischen Puffer und Absorber wird bei dieser Darstellung eine besondere Beachtung zuteil.

Oberflächensensitive Untersuchungen an  $\text{CuGaSe}_2$  haben gezeigt, dass diese Schichten abweichenden Oberflächenstöchiometrien aufweisen –  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  [Klen93, Meed03]. Verbindungen dieser Kompositionen zeigen, verglichen mit dem  $\text{CuGaSe}_2$  Antagonisten, eine Bandlückenaufweitung. Im Falle der Indium-haltigen Verbindungen tritt sogar ein Leitungstyp-Wechsel von p nach n auf, der für die Gallium-haltigen Verbindungen nicht nachgewiesen werden konnte. Können die unterschiedlichen Eigenschaften dieser 1:3:5 und 1:5:8 Phasen eine Erklärung für die beobachteten Wirkungsgraddifferenzen der entsprechenden Solarzellen sein? Im Gegensatz zu den indiumhaltigen Verbindungen  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuIn}_5\text{Se}_8$  existieren für  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  vergleichsweise wenig verfügbare Informationen.

Ausgehend von diesen Grundlagen beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Synthese und Untersuchung von Verbindungen im Kompositionsbereich  $\text{CuGaSe}_2$ - $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ , sowohl an photovoltaisch relevantem Schichtmaterial, als auch an dazu korrelierbarem idealen Referenzsystemen.

In Kapitel 2 werden zunächst die grundlegenden Eigenschaften der Chalkopyritphase  $\text{CuGaSe}_2$  und der Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  vorgestellt. Dies bezieht sich auf strukturelle und elektronische Eigenschaften sowie das Phasendiagramm  $\text{Cu}_2\text{Se}$ - $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , in dem alle für diese Arbeit relevanten Verbindungen dargestellt werden können.

Hocheffiziente Solarzellen wurden basierend auf  $\text{CuGaSe}_2$  Absorbermaterial hergestellt, das mittels des Chemical Close-Spaced Vapour Transport (CCSVT) Verfahrens synthetisiert wurde [Rusu04]. In Kapitel 3 wird sowohl der CCSVT-Prozess allgemein, als auch das für die Synthese von  $\text{CuGaSe}_2$  Material eingesetzte Standard-Prozessregime nach [Rusu04] vorgestellt. Das in der vorliegenden Arbeit genutzte Schichtmaterial ist unter Veränderung der Standard-Prozesscharakteristika hergestellt worden. Diese Parametervariationen werden zusammen mit deren Einfluss auf kompositionelle Probeneigenschaften in dem Kapitel vorgestellt.

Kapitel 4 präsentiert die kompositionellen, strukturellen und elektronischen Untersuchungen an dem mittels CCSVT-Verfahren hergestellten Schichtmaterial ( $\text{CuGaSe}_2\text{-CuGa}_5\text{Se}_8$ ). Besondere Berücksichtigung fand hierbei die Entwicklung eines Bildungsmodells der Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$ , basierend auf der Analyse der Schichteigenschaften, des Übergangsbereiches, der Morphologie - Kompositionsbeziehung und elektronischer Eigenschaften.

$\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  Referenzmaterial wurde für Strukturuntersuchungen herangezogen. Erstmals ist die Neutronenbeugung erfolgreich zur Strukturbestimmung an diesen Verbindungen eingesetzt und ein neues Strukturmodell für diese Verbindungen entwickelt worden. In Kapitel 5 werden sowohl die neuen Strukturmodelle, als auch die korrespondierenden Messungen und Auswertungen gezeigt. Auch mittels CCSVT hergestelltes Schichtmaterial wurde diesen Untersuchungen unterzogen und mit den Referenzproben korreliert. Dabei stellte sich heraus, dass das neu entwickelte Strukturmodell nur in veränderter Form – unterschiedliche Kupferverteilungen auf den Kationenplätzen – anwendbar war.

Es konnte ein struktureller Phasenübergang für  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  von der tetragonalen Tieftemperaturmodifikation in die kubische Hochtemperaturmodifikation (Sphaleritstruktur) nachgewiesen werden. Unter Verwendung von Hochtemperatur-Beugungsexperimenten (Neutronen und Röntgen) wurde die Übergangstemperatur mit unterhalb von  $700^\circ\text{C}$  bestimmt und liegt damit weit unterhalb der berichteten Umwandlungstemperatur von  $> 1000^\circ\text{C}$  [Pala67]. Aus den Symmetriebeziehungen zwischen Hoch- und Tieftemperaturmodifikation sowie dem Vergleich mit der Chalkopyritstruktur wurde Rückschlüsse auf die in der Literatur verwendete Bezeichnung der Verbindungen  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  und  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  als Chalkopyritstruktur-verwandte Materialien getroffen.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst.