

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Installation von Solaranlagen wird in Deutschland im Rahmen des 100 000-Dächer-Programms gefördert. Zusätzlich dazu trat am 1. April diesen Jahres das „Erneuerbare-Energien-Gesetz“ (EEG) in Kraft. Damit wird bundesweit für jede Kilowattstunde Solarstrom, die in das öffentliche Netz eingespeist wird eine Vergütung von 99 Pfennig garantiert [51]. Daher ist in den nächsten Jahren eine wachsende Bedeutung des Solarenergiemarktes in Deutschland zu erwarten, so stieg die Zahl der Kreditanträge im Rahmen des 100 000-Dächer-Programms im März auf den sechsfachen Wert des Vormonats [136].

Die kommerziell erhältlichen Module arbeiten bis dato zum weitaus größten Teil auf der Basis von Silizium. Aufgrund der indirekten Bandlücke des Si ist der Verbrauch des Materialverbrauch pro Kilowattstunde jedoch relativ hoch. Da für die technologische Umsetzung der Kostenfaktor eine entscheidende Rolle spielt, wird verstärkt nach kostengünstigeren Materialien gesucht.

Die Dünnschichttechnologie stellt dabei eine Alternative dar. Die photovoltaisch aktive Schicht der Dünnschichtsolarzelle besteht aus Materialien mit direkter Bandlücke und hohem Absorptionskoeffizienten, was die vollständige Absorption des eingestrahlten Lichts bei Schichtdicken von wenigen  $\mu\text{m}$  ermöglicht. Die höchsten Wirkungsgrade im Labormaßstab wurden dabei mit Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen erzielt. Vertreter dieser Materialgruppe sind  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$  und  $\text{CuGaSe}_2$  mit Bandlücken zwischen 1 eV und 1.7 eV. Durch isovalente Substitution von In durch Ga und Se durch S kann die Bandlücke innerhalb des angegebenen Bereichs beliebig variiert werden. Diese Flexibilität ermöglicht eine Anpassung der Bandlückenenergie an das Sonnenspektrum. Außerdem sind Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen auch für Tandemzellen geeignet, in denen Materialien mit unterschiedlichen Bandlücken kombiniert werden, und theoretisch Wirkungsgrade bis zu 36.6 % erreichbar sind [57].

Chalkopyrite sind strahlungsresistent, und somit auch für die Anwendung im Weltraum geeignet [108]. Im Labormaßstab wurden für das  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -System Wirkungsgrade bis zu 18.8 % erreicht. In Modulen, die unter anderem Verluste durch Verschattung aufweisen, liegen die Rekordwirkungsgrade um 15 % [23].

Seit 1998 sind Module auf der Basis von  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  kommerziell erhältlich (Siemens Solar, Kalifornien). An einer großtechnischen Umsetzung des Materialsystems wird derzeit in weiteren Gruppen gearbeitet [15,23,40,54,69]

In dieser Arbeit wird das  $\text{CuInS}_2$  untersucht, das mit einer Bandlücke von 1.5 eV sehr gut an das Sonnenspektrum angepaßt ist. Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen mit den

bisher höchsten Wirkungsgraden besitzen eine kleinere Bandlücke.  $\text{CuInS}_2$  hat als Ausgangsmaterial aufgrund seiner erhöhten Bandlücke das Potential zu höheren Spannungen, was einen Vorteil in der Verschaltung zu Modulen darstellt. Eine gute Homogenität bezüglich der Kristallitgrößen in den Schichten, sowie bezüglich der photovoltaischen Eigenschaften der Zellen und die Möglichkeit zu einer schnellen Prozeßführung wurden für die Cu-reiche Präparation des  $\text{CuInS}_2$  bereits nachgewiesen [48]. Eine Skalierung von Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von  $\text{CuInS}_2$  auf größere Flächen ist bereits in Planung [65]. Für hohe Wirkungsgrade (bis zu 12.7 % [48,114]) wird  $\text{CuInS}_2$  meist unter Kupferüberschuß hergestellt. Erst neuere Ansätze bezüglich Cu-armer Präparation führten zu Effizienzen von 11.2 % [133]. Die erzielten Wirkungsgrade sind jedoch weit von den theoretisch möglichen Werten entfernt, wobei das größte Potential zur Steigerung der Energiewandlungseffizienz in der Erhöhung der Leerlaufspannung liegt [8].

Die Leerlaufspannung der Solarzelle wird durch die Rekombination von Ladungsträgern beschränkt. Trotz des technologischen Fortschritts ist wenig über den elektrischen Transport in  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichtsolarzellen bekannt. Andererseits scheinen die Grenzen der empirischen Bauteil-Entwicklung jedoch bei circa 70 % der theoretisch möglichen Leerlaufspannung (1.2 eV) erreicht zu sein. Eine systematische Untersuchung der Mechanismen, die die Leerlaufspannung begrenzen existiert bisher in der Literatur nicht. Diese kann jedoch wichtige Erkenntnisse liefern, die eine gezielte Modifikation der Solarzellen ermöglichen.

In dieser Arbeit wird eine systematische Untersuchung der Rekombinationsmechanismen in  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichtsolarzellen anhand der Temperaturabhängigkeit der Kennlinien vorgenommen. Dabei wird auf theoretische Modelle aus der Literatur zurückgegriffen. Unterstützend werden Simulationsrechnungen durchgeführt, mit denen Ansätze zur Erhöhung des Wirkungsgrades aufgezeigt werden. Diese werden durch gezielte Absorbermodifikationen experimentell umgesetzt.

Im Einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen:

In Kapitel 2 wird das Material bezüglich seiner Phasenbreite und seiner elektrischen Eigenschaften anhand von Daten aus der Literatur beschrieben. Die Funktionsweise einer Solarzelle und der Zellaufbau werden außerdem behandelt.

In Kapitel 3 werden Modelle aus der Literatur vorgestellt, die die prinzipiellen Rekombinationsmechanismen beschreiben. Teilweise gelten diese Modelle in Strenge nur für einen Schottky-Übergang. Diese werden mit eigenen Berechnungen im Hinblick auf die zu untersuchende Struktur korrigiert.

Die Anwendbarkeit der analytischen Modelle auf die komplexe  $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ -Struktur wird anhand von Simulationsrechnungen in Kapitel 4 diskutiert. Des weiteren werden theoretisch Ansätze zur Erhöhung des Wirkungsgrades mit diesen Rechnungen herausgearbeitet. Diskussionsschwerpunkte sind dabei der Einfluß der Grenzflächenzustände und die Inversion der Grenzfläche.

Die experimentelle Umsetzung der Ergebnisse aus der Simulationsrechnung wird in Kapitel 5 gezeigt, nachdem das hier entwickelte Standardverfahren zur Präparation der Absorberschichten im sequentiellen Verdampfungsprozeß vorgestellt wurde. Die mor-

phologischen und elektrischen Eigenschaften der Absorberschichten werden hier ebenso diskutiert, wie die Sammlungseigenschaften der Solarzellen und deren Wirkungsgrade.

Die Analyse der dominierenden Rekombinationsmechanismen in  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichtso-larzellen stellt einen Schwerpunkt der Arbeit dar und wird in Kapitel 6 vorgestellt. Die Leerlaufspannungs-bestimmenden Prozesse werden auch im Hinblick auf ihre Beleuch-tungsabhängigkeit untersucht. Der dominierende Rekombinationsmechanismus wird für die unbeleuchtete und die beleuchtete Solarzelle mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der Kennlinien identifiziert. Es wird ein Modell entwickelt, das beleuchtungsabhängige Effekte erklärt, und dessen Gültigkeit mit gezielten Experimenten überprüft wird.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit ist in Kapitel 7 gegeben.

