

1 Einleitung

Die photovoltaische Energiekonversion stellt eine wichtige Säule einer zukünftigen Energieversorgung aus erneuerbaren Energiequellen dar. Die verstärkte Nutzung erneuerbarer Energiequellen liefert dabei nicht nur die Möglichkeit, den steigenden Weltenergieverbrauch und die damit zusammenhängenden Klimaveränderungen voneinander zu entkoppeln, sondern bietet auch praktisch allen Nationen die Chance zu einer autonomen Energieversorgung. Somit vermag sie potentiell das Risiko von Kriegen um Energieressourcen zu verringern.

Der größte Teil aller weltweit hergestellten Solarzellen besteht aus Silizium. Um den Einsatz von Solarzellen in möglichst vielen Anwendungsgebieten unabhängig von staatlichen Subventionen wirtschaftlich konkurrenzfähig zu machen, müssen die Produktionskosten weiter verringert werden - die Betriebskosten sind im Falle der Photovoltaik vernachlässigbar. Bei der herkömmlichen Silizium-Technologie, basierend auf monokristallinem oder polykristallinem Silizium, machen die Materialkosten einen entscheidenden Teil der Produktionskosten aus. Das in diesen Solarzellen verwendete Silizium ist ein indirekter Halbleiter, der langwelliges Licht mit Photonenenergien nahe der Bandlücke nur schwach absorbiert. Um dennoch ausreichend große Anteile des Sonnenlichts in elektrische Energie umzuwandeln werden in den typischen Silizium-Solarzellen Schichtdicken von ca. 100 μm bis 300 μm von möglichst reinem Silizium verwendet. In Dünnschicht-Solarzellen werden die Photonen typischerweise in einem direkten Halbleiter mit einer Schichtdicke von ca. 3 μm absorbiert. Aus diesem Grunde haben sie das Potential die Produktionskosten und die Energierücklaufzeiten erheblich zu reduzieren. Die photogenerierten Ladungsträger müssen in den Dünnschicht-Solarzellen deutlich geringere Strecken zurücklegen, weshalb nur moderate Anforderungen an die Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger in diesem Material gestellt werden müssen. Deswegen können Dünnschicht-Solarzellen mit einem deutlich geringeren Materialverbrauch und aufgrund der niedrigeren notwendigen Prozesstemperaturen auch mit einem geringeren Energieaufwand hergestellt werden.

Als photovoltaisch aktive Schicht in Dünnschicht-Solarzellen können die zur Gruppe der Verbindungshalbleiter gehörenden Cu-Chalkopyrite verwendet werden. Zur Realisierung von Heterosolarzellen wird ein Halbleiter aus dieser Gruppe als p-leitende, polykristalline Schicht mit einer n-leitenden sogenannten Fensterschicht kombiniert, die für das Sonnenspektrum weitgehend transparent ist. In $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Chalkopyriten kann man durch eine Variation der Verhältnisse von Gallium zu Indium und Schwefel zu Selen die Bandlücke im Bereich von 1,0 eV bis 2,4 eV einstellen. Die höchsten Wirkungsgrade von bis zu 18,8 % [Contreras99] werden dabei mit $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -basierten Solarzellen erreicht, bei denen die Bandlücke des Chalkopyriten zwischen 1,1 eV und 1,2 eV liegt.

Der in dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersuchte Chalkopyrit CuInS_2 ist mit einer Bandlücke von 1,5 eV sehr gut an das Spektrum der Sonne angepasst. Idealerweise geht mit einer höheren Bandlücke eine größere Leerlaufspannung der Solarzelle einher, die wiederum bei einer Verschaltung zu Modulen die Effizienzverluste, welche durch Serienwiderstände

oder hohe Betriebstemperaturen verursacht werden, vermindert. Der für die CuInS_2 -basierten Solarzellen verwendete sequentielle Herstellungsprozess ist prinzipiell gut skalierbar und bildet die Grundlage einer geplanten Pilotproduktion von CuInS_2 -basierten Solarmodulen.

Mit CuInS_2 -basierten Solarzellen wurden bisher Wirkungsgrade bis zu 12,7 % erzielt [Siemer01], was jedoch weit von den theoretisch erreichbaren Werten entfernt ist [Blieske97]. Das größte Steigerungs-Potential liegt dabei in der Erhöhung der Leerlaufspannung. Aus ersten Untersuchungen an CuInS_2 -basierten Solarzellen ist bekannt [Hengel00b], dass die Leerlaufspannung durch die Rekombination von Ladungsträgern über Zustände an der Heterogrenzfläche begrenzt ist.

In der vorliegenden Arbeit werden die Strom-Spannungs-Kennlinien von chalkopyrit-basierten Solarzellen analysiert, um die dominierenden Rekombinations-Mechanismen zu identifizieren. Die Ergebnisse an den schwerpunktmäßig untersuchten CuInS_2 -basierten Solarzellen werden zum besseren Verständnis mit den Ergebnissen aus Untersuchungen von CuInSe_2 - und CuGaSe_2 -basierten Solarzellen verglichen. Mit dem Einbau von Silber oder Gallium in die CuInS_2 -Absorber wird untersucht, ob die Limitation der Leerlaufspannung aufgrund von Rekombination von Ladungsträgern über Zustände an der Heterogrenzfläche überwunden werden kann und welche physikalischen Effekte daran beteiligt sind.

In dieser Arbeit werden für CuInS_2 -basierte Solarzellen zum ersten Mal die Transport-Mechanismen, die das Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinien unter negativen, anliegenden Spannungen dominieren, systematisch untersucht. Dabei wird analysiert, ob unter positiven und negativen, anliegenden Spannungen die gleichen physikalischen Ursachen für die Unterschiede zu den anderen chalkopyrit-basierten Solarzellen in den Transport-Eigenschaften verantwortlich sind. Mit dem angestrebten, besseren theoretischen Verständnis der Transport-Eigenschaften soll die weitgehend auf Empirie basierende Optimierung der CuInS_2 -basierten Solarzellen durch eine gezielte Modifikation der Solarzellen unterstützt werden.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt:

In **Kapitel 2** werden zunächst die Materialeigenschaften der Cu-Chalkopyrite sowie Wirkungsweise, Aufbau und Präparation der in dieser Arbeit untersuchten Dünnschicht-Solarzellen beschrieben. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden die theoretischen Grundlagen für das Verständnis der folgenden Kapitel formuliert. In der Beschreibung der theoretischen Grundlagen der Transport-Eigenschaften von chalkopyrit-basierten Solarzellen wird von der Ableitung der Charakteristik der sogenannten Shockley-Diode ausgegangen. Das Verhalten der Dünnschicht-Solarzellen lässt sich mit dieser Theorie jedoch nicht zufriedenstellend erklären, weswegen Modelle zur analytischen Beschreibungen der dominierenden Rekombinations-Mechanismen vorgestellt werden, wie sie speziell für die Cu(In,Ga)Se_2 -basierten Solarzellen entwickelt wurden. Die wesentlichen Parameter zur Identifikation der dominierenden Rekombinations-Mechanismen in Kapitel 4 werden herausgearbeitet.

Methodik und Beschränkungen beim Extrahieren der Dioden-Parameter aus der Analyse der Strom-Spannungs-Kennlinien werden in **Kapitel 3** vorgestellt.

Kapitel 4 bildet den Schwerpunkt dieser Arbeit. Das Transport-Verhalten der chalkopyrit-basierten Solarzellen unter positiven, angelegten Spannungen wird untersucht. Die dominierenden Rekombinations-Mechanismen bei Variation der Zusammensetzung der Absorberschichten werden analysiert. Mittels der Verbindung der Kennlinien-Analyse mit der Kelvinsonden-Mikroskopie werden die Einflüsse der Korngrenzen auf das Transport-Verhalten der chalkopyrit-basierten Solarzellen untersucht. Unter Einbeziehung sowohl der Ergebnisse zu den dominierenden Rekombinations-Mechanismen als auch zu den Einflüssen der Korngrenzen werden Erklärungen für die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften zum einen von der Zusammensetzung der Absorberschichten und zum anderen von dem Beleuchtungszustand der Solarzellen präsentiert.

Das Transport-Verhalten der CuInS_2 -basierten Solarzellen unter negativen, angelegten Spannungen wird in **Kapitel 5** untersucht. Mit Hilfe von numerischen Berechnungen und der Analyse von Solarzellen mit variierten Schichtaufbauten wird untersucht, welche der Schichten oder Grenzflächen der CuInS_2 -basierten Solarzellen die Transport-Eigenschaften unter negativen, angelegten Spannungen maßgebend beeinflusst. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird ein Modell zur Erklärung der Strom-Spannungs-Charakteristik in diesem Spannungsbereich entwickelt.

In **Kapitel 6** werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst und ein Ausblick auf die Ansätze gegeben, die aus dieser Arbeit folgen und zur Optimierung der CuInS_2 -basierten Solarzellenbeitragen können.