



1 Einleitung und Motivation

Die Abhängigkeit der Industriestaaten von fossiler Energie wurde über viele Jahrzehnte aufgrund der politisch-wirtschaftlichen Stabilität weltweit als unproblematisch betrachtet. Ein Umdenken in der Energieversorgung Deutschlands begann durch die beiden Ölpreiskrisen in den 1970er Jahren. Weitere einschneidende Ereignisse waren sowohl die Reaktorkatastrophe von Tschernobyl 1986 als auch die Nuklearkatastrophe in Fukushima 2011. Durch die öffentliche sowie politische Diskussion wurden im Laufe dieser Jahre eine Vielzahl von politischen Entscheidungen getroffen, welche zu einem Wandel der Energieversorgung Deutschlands führten. Bis zum Jahr 2022 soll der Atomausstieg vollendet sein.

Damit eine adäquate Energieversorgung trotz des Atomausstiegs gewährleistet bleibt, entstand die Notwendigkeit alternative Technologien zu entwickeln und in das Stromnetz zu integrieren. Als Alternativen zu fossilen Brennstoffen werden sogenannte erneuerbare Energien favorisiert. Zu den fossilen Brennstoffen zählen Erdgas, sowie Steinkohle und Braunkohle. Bei der Verbrennung tragen fossile Brennstoffe zu einer erhöhten Kohlendioxidemission (CO₂-Emission) bei. Deshalb soll ihr Anteil am sogenannten Energiemix zumindest nicht erhöht werden. Als Alternative zur Stromerzeugung bleiben die erneuerbaren Energien, um den Atomausstieg zu bewältigen und gleichzeitig die CO₂-Emission durch fossile Brennstoffe nicht zu erhöhen.

Das wichtigste politische Instrument ist in diesem Zusammenhang das 1991 eingeführte Strom-einspeisegesetz. Das Gesetz verpflichtete Netzbetreiber zur Abnahme von Strom aus erneuerbaren Energien. Auch wurden Mindestpreise bei der Abnahme festgeschrieben. Im Jahr 2000 ersetzte das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) das Stromeinspeisegesetz. Es ist bis heute gültig und gilt als wichtigstes Instrument zur Förderung von regenerativen Energien. Im Jahr 2014 betrug der Anteil der erneuerbaren Energien am Strommix in Deutschland 25,8% [1]. Zum ersten Mal war der Anteil damit höher als bei den anderen einzelnen Energieträgern. Die erneuerbaren Energien setzen sich im Wesentlichen aus Wasserkraft 3,1%, Photovoltaik 5,8%, Biomasse 6,7% und Windkraft 9,1% zusammen. Die schon frühzeitig ausgebaute Wasserkraft gilt als Vorreiter der erneuerbaren Energien. Das Potential an Standorten ist fast ausgeschöpft und der Beitrag zum Energiemix kann nur noch mit der Modernisierung bestehender Kraftwerke gesteigert werden. Durch das jüngste EEG 2014 wird der Zubau von Biomassekraftwerken fast vollständig zum Erliegen kommen. Die Nutzung von Biogasanlagen mit nachwachsenden Rohstoffen wird gesellschaftlich wie politisch kontrovers diskutiert - in Hinblick auf die Reduzierung der Flächen für die herkömmliche Landwirtschaft. Ausschließlich die Energieproduktion aus landwirtschaftlichen Reststoffen und Bioabfällen wird noch signifikant gefördert. Somit ist auch für diese Technologie keine bedeutende Steigerung für die Zukunft zu erwarten. Die Windkraft ist die erneuerbare Energie, welche den höchsten Beitrag zum Energiemix leistet. Offshore spielt mit 0,2% eine vernachlässigbare Rolle im Vergleich zu Onshore-Anlagen. An guten Standorten ist diese Form der Energiegewinnung bereits konkurrenzfähig zu den fossilen Brennstoffen. Der Zubau wird nach einem Boom in den Jahren 2010 bis 2012 nicht mehr in dieser Schnelle vorangehen. Kontroverse Diskussionen über die Folgen für die Umwelt sowie die geringe



Akzeptanz der Bevölkerung für Anlagen in der Nähe von Wohnorten gestaltet die Standortsuche schwierig und verlangsamt somit den Ausbau. Die Photovoltaik liegt mit 5,8% beim Strommix noch hinter der Biomasse und Windkraft. Die Nutzung von großflächigen Anlagen auf Freilandflächen wird hier ebenso wie bei der Biomasse wegen des Flächenverbrauchs bzw. der Umwandlung von Agrarflächen zur Energiegewinnung kritisch gesehen. Das Potenzial von gewerblichen sowie privaten Dachflächen ist groß und lässt in diesem Bereich noch ein erhöhtes Wachstum für die Photovoltaik zu. Ein Vorteil liegt auch im durch das EEG geförderten Eigenverbrauch von solchen Anlagen. Bereits jetzt kann die Photovoltaik im Sommer bis zu einem Drittel der Spitzenlast decken. Als Herausforderungen für die Zukunft gelten neben der Speicherung des erzeugten Stroms die Aufnahmefähigkeit des Stromnetzes sowie die Konkurrenzfähigkeit zu fossilen Brennstoffen hinsichtlich des Strompreises. Die stetige Weiterentwicklung bestehender und Erforschung neuer Materialien liefert hierbei eine Vielzahl guter Ansätze und Möglichkeiten.

In der Photovoltaik wird zwischen verschiedenen Technologien zur Energiegewinnung unterschieden. Die Einteilung basiert im Wesentlichen auf den verwendeten Materialien und deren Eigenschaften. Der Großteil des Marktes wird von auf Silizium (Si) basierenden Technologien beherrscht. Es kann zwischen mono- und polykristallinen Solarzellen unterschieden werden. Polykristalline Si-Solarzellen sind mit einem Marktanteil von 60% die dominierende Technologie. Zählt man den monokristallinen Marktanteil von 30% hinzu, ergibt sich ein Anteil von 90% des Gesamtmarktes für Mono- und Polysilizium basierende Technologien. An dritter Stelle rangieren die Dünnschichttechnologien. Unter diesem Begriff sind alternative Materialien zu den bestehenden Siliziumtechnologien zusammengefasst, welche im Vergleich dazu mit geringen Schichtdicken auskommen. Die bekanntesten Dünnschichttechnologien sind Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (chemische Formel: $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) (Abk.: CIGS), Cadmium-Tellurid (CdTe) und amorphes Silizium. Die Technologie mit dem größten Potential für die Zukunft ist CIGS [2–5]. Zum Vergleich verschiedener Technologien wird im Wesentlichen der Wirkungsgrad herangezogen. Dieser beschreibt das Verhältnis von aufgenommener Energie einer Solarzelle zur umgewandelten, verwendbaren Energie. Mit Laborwirkungsgraden von bis zu 22,7% ist CIGS die führende Dünnschichttechnologie und übertrifft damit Polysilizium [6–8]. Die Vorteile liegen im geringen Materialverbrauch, einfachen Serienschaltung und gutem Schwachlichtverhalten. Weitere Vorteile im Vergleich zu kristallinen Solarmodulen sind ein geringerer Temperaturkoeffizient und eine verkürzte energetische Amortisationszeit. Die für amorphes Silizium beobachtete Degradation bedingt durch Sonneneinstrahlung findet bei CIGS-Dünnschicht solarzellen nicht statt. Eher ist eine Zunahme signifikanter Parameter unter Beleuchtung zu beobachten. Eine weitere nicht zu unterschätzende Kenngröße ist die Langzeitstabilität. Für Photovoltaikmodule werden Leistungsgarantien von 10-30 Jahren gegeben.

In der vorliegenden Arbeit wird die Langzeitstabilität von CIGS-Dünnschicht solarzellen untersucht. Langzeittests dienen als Basis dieser Studie. Erhöhte Temperaturen führen zu einem beschleunigten Altern der Solarzellen. Tests, welche im Feld mehrere Jahre dauern, können so in Monaten durchgeführt werden. Signifikante elektrische Parameter werden im Ausgangszustand, während des Langzeittests und im Endstadium des Versuchs detektiert. Dies führt zu einer Identifikation von Parameterdriften. Aktivierungsenergien der einzelnen Parameterveränderungen werden bestimmt und Extrapolationen auf Feldbedingungen bzw. Lebensdauervorhersagen durchgeführt. Der nächste Schritt ist die Identifizierung der physikalischen Degradationsmechanismen mit Hilfe geeigneter Charakterisierungsmethoden. Auf der Basis der ausgewerteten Daten und Charakteristika findet eine Modellbildung statt, gefolgt von einer Verifizierung des erstellten Modelles. Des Weiteren wird

der Einfluss metastabiler Phänomene auf die Langzeitstabilität untersucht. Abschließend findet eine theoretische Validierung möglicher Optimierungskonzepte hinsichtlich einer Verbesserung der Langzeitstabilität statt. Der Fokus dieser Arbeit liegt allein auf der Alterung des Materials. Einflüsse z.B. durch die Folie oder Laminierung wurden nicht untersucht. Im Folgenden werden die Inhalte der Arbeit (kapitelweise) grob skizziert.

- Kapitel 2: Die Historie und der aktuelle Stand der Technik werden erläutert. Die Materialeigenschaften sowie der Aufbau einer CIGS-Dünnschichtzelle wird erklärt. Verschiedene Fertigungsverfahren werden vorgestellt.
- Kapitel 3: Beschreibung des prinzipiellen Aufbaus eines Heteroübergangs. Verschiedene Charakterisierungsmethoden werden vorgestellt und signifikante Parameter einer Solarzelle erläutert.
- Kapitel 4: Die Methodik und Phänomenologie der durchgeführten Langzeittests werden beschrieben. Eine Übersicht über bestehende Modelle zur Erklärung metastabiler Effekte, Auswirkung von Langzeittests und Anomalien in der Strom-Spannungs- $(I-U)$ -Charakteristik wird gegeben.
- Kapitel 5: Ergebnisse der durchgeführten Langzeittests werden vorgestellt. Die Veränderungen für verschiedene Charakteristika und Parameterdriften werden dokumentiert. Die Parameterdriften werden auf ihre Reversibilität hin untersucht.
- Kapitel 6: Ein alternatives Modell zur Beschreibung des beobachteten Kennlinienverhaltens wird eingeführt. Eine numerische Validierung des Modells findet statt. Auf dem Modell basierte Simulationen werden mit den Messergebnissen verglichen.
- Kapitel 7: Lebensdauerkalkulationen werden durchgeführt und eine Bewertung der Langzeitstabilität wird vorgenommen. Verschiedene Optimierungsprozesse werden beleuchtet.
- Kapitel 8: Eine Zusammenfassung der Arbeit wird gegeben und ein Ausblick für die Zukunft getroffen.



2 Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen

2.1 Historie und Stand der Technik

Der Halbleiter Kupfer-Indium-Diselenid (CIS) wurde 1953 von dem Forscher Harry Halm an der Universität von Heidelberg entdeckt. Im Jahr 1974 stellte der österreichische Forscher Sigurd Wagner in den Bell Laboratories (USA) die erste Solarzelle auf der Basis des Verbindungshalbleiters her [9]. Wenige Jahre später gelang Larry Kazmerski 1976 an der Universität von Maine (USA) durch eine veränderte Herstellung des Halbleitermaterials eine Verdopplung des Wirkungsgrads von Sigurd Wagner [10]. Durch eine neue Herstellungsmethode, bei welcher die einzelnen Elemente der Solarzelle „co-verdampft“ werden, gelang der Firma Boeing eine Verdopplung des Wirkungsgrads von Larry Kazmerski [11]. Eine weitere Steigerung des Wirkungsgrads konnte Boeing erzielen, indem Teile des Indiums (In) durch Gallium (Ga) ersetzt wurden [12]. Dies führte zum heute meist verwendeten Verbindungshalbleiter Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS). Das amerikanische Öl-Unternehmen Arco begann Anfang der 80er Jahre mit der Forschung an CIS-Dünnschichtsolarzellen. Im Vergleich zu Boeing wurde der Absorber nicht durch Co-Verdampfung erzeugt. Stattdessen wurde ein Depositions- Reaktions- Prozess präferiert [13]. Die Metalle Kupfer (Cu) und Indium (In) werden hierbei einzeln abgeschieden und der Absorber in einem zweiten Schritt unter einer Selenwasserstoff-Atmosphäre (H₂Se) hergestellt (auch sequenzieller Prozess genannt). Bis zum heutigen Tag wird bei der Absorberherstellung prinzipiell zwischen Co-Verdampfung und sequenziellem Prozess unterschieden. Die industrielle Fertigung schritt für sequentielle Prozesse schneller voran, Grund hierfür waren die bereits bekannten Herstellungsverfahren zur Metallabscheidung. Im Jahr 1998 nahm die erste Modulfertigung für CIGS-Dünnschichtsolarzellen ihren Betrieb auf. Die Firma Siemens Solar Industries fertigte CIGS-Module auf Basis eines sequentiellen Prozesses. Für die Co-Verdampfung war die Entwicklung des „3-Stage“ Prozesses am National Renewable Energy Laboratory (NREL) richtungsweisend. Dieses Fertigungsverfahren lieferte CIGS-Dünnschichtsolarzellen mit verbesserten Wirkungsgraden [14]. Die erste Pilotanlage für Module auf Basis der co-verdampften CIGS-Technologie wurde 1999 von der Würth Solar GmbH am Standort Schwäbisch Hall in Betrieb genommen und führte zur ersten Massenproduktion in 2006, die fortan Module mit einem Wirkungsgrad von 12% fertigte. Ein Jahr später eröffnete die Firma Solar Frontier aus Japan ihr erstes Werk zur Produktion von CIGS-Dünnschichtsolarzellen. Diese Firma ging aus einer Zusammenarbeit von Arco Solar und Showa Shell Sekiyu hervor. Heute ist sie mit einer Produktionskapazität von 1 GW der größte Produzent und Anbieter von CIGS-Dünnschichtsolarzellen weltweit. Wie bereits erwähnt, gibt es seit der frühen Erforschung und Entwicklung dieser Dünnschichttechnologie prinzipielle Unterschiede in der Absorberherstellung. Im Laufe der Zeit haben sich zahlreiche unterschiedliche Möglichkeiten zur Herstellung und Zusammensetzung des Absorbers entwickelt. Die wichtigsten werden in Kapitel 2.4 aufgezählt und beschrieben. Von der ersten Zelle bis heute gab es einige Schlüsselerkenntnisse für die CIGS-Dünnschichttechnologie, ohne diese sie heute nicht die erfolgversprechendste Alternative zur Siliziumtechnologie wäre:



- Natrium (Na) trägt durch eine Erhöhung der Dotierung im Absorber zu einer signifikanten Verbesserung der Zellperformance bei. Es wird entweder über das Glas (Diffusion) oder durch separates Einbringen beim Prozessieren des Absorbers zugefügt.
- Das Verwenden einer Pufferschicht aus Cadmiumsulfid (CdS) zwischen Absorber und Fenster. Shuntpfade konnten eliminiert und der Bandübergang CIS/Zinkoxid (ZnO) angepasst werden.
- Werden Anteile des Indiums im Absorber durch Gallium ersetzt, steigt die Zellperformance in Folge einer höheren Bandlücke. Ebenso verbessert Schwefel (S) an der Absorberoberfläche die Zelleigenschaften.
- Im Laufe der Zeit wurden die Herstellungsverfahren optimiert. Zum einen durch Parameteroptimierung und zum anderen durch die Abscheidung verschiedener Phasen in mehreren Stufen beim Absorberwachstum (Co-Verdampfung).
- Die in jüngster Vergangenheit erzielten Wirkungsgradrekorde wurden mit CIGS-Zellen erzielt, deren Absorber Kalium (K) beinhaltet. Die genaue Wirkung ist noch unbekannt, erste Untersuchungen zeigen vergleichbare Eigenschaften wie für Natrium.

Ein wichtiger Meilenstein in der Forschung von CIGS-Solarzellen war der im Oktober 2013 erzielte Weltrekordwirkungsgrad einer Laborzelle, hergestellt am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), mit 20,8%. Erstmals wurde der Rekordwert für Zellen aus polykristallinem Silizium (20,4%) von einer Dünnschichtsolarzelle übertroffen. Verglichen mit anderen Dünnschichttechnologien hat CIGS momentan den höchsten Laborwirkungsgrad von 22,6% auf Zellebene. Dieser wurde im Jahr 2016 vom ZSW aufgestellt. Dieser Laborwirkungsgrad übertrifft immer noch den Höchstwert für polykristalline Solarzellen (21,3%). In der jüngsten Vergangenheit konnten auch diverse Firmen erhebliche Fortschritte im Wirkungsgrad für kommerzielle Module erzielen. Zertifizierte Rekordmodule wurden 2015 von den Firmen Manz CIGS Technology GmbH mit 16% und der Taiwan Semiconductor Manufacturing Company (TSMC) mit 16,5% publiziert. Aktuell gibt es zwei Hersteller für Dünnschichtsolarzellen, welche mit relativ großen Produktionskapazitäten zeigen, dass es möglich ist, profitabel und konkurrenzfähig zu den gängigen Si-Technologien und Firmen zu produzieren. Zum einen ist es die Firma First Solar, welche Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von CdTe herstellt, und zum anderen ist es die schon erwähnte japanische Firma Solar Frontier, sie produziert CIGS-Module mit einer Produktionskapazität von annähernd 1 GW pro Jahr.

2.2 Materialeigenschaften

Prinzipiell setzt sich der Absorber heutiger CIGS-Solarzellen aus den Elementen Kupfer, Indium, Gallium und Selen zusammen. Dies ergibt einen I-III-VI₂-Verbindungshalbleiter mit der chemischen Formel Cu(In_xGa_{1-x})Se₂. Der CIGS-Mischkristall kristallisiert in der tetragonalen, flächenzentrierten Chalkopyritstruktur [15]. Diese ergibt sich aus der sp³-Hybridisierung [16]. In Abbildung 2.1 ist die Kristallstruktur einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle dargestellt. Die Einheitszelle der Chalkopyritstruktur besteht prinzipiell aus zwei in c-Richtung gestapelten Einheitszellen einer Zinkblende-Struktur und beinhaltet somit acht Atome. Die Bindung ist nicht rein kovalent sondern auch ionisch. Aus diesem Grund spricht man von Kationen und Anionen. Die Elemente



Kupfer (Nebengruppe I), Gallium und Indium (Hauptgruppe III) bilden aufgrund ihrer geringen Elektronegativität das Kationengitter und Selen (Hauptgruppe VI) das Anionengitter [17]. Jedes Selenatom ist von vier Kationen umgeben, je zwei der Gruppe I und III. Die Kationen sind jeweils von vier Anionen umgeben. Teilweise werden auch die Elemente Schwefel und/oder Kalium in den Verbindungshalbleiter eingebracht. Dies dient zur Beeinflussung bestimmter Eigenschaften des Verbindungshalbleiters [18–21].

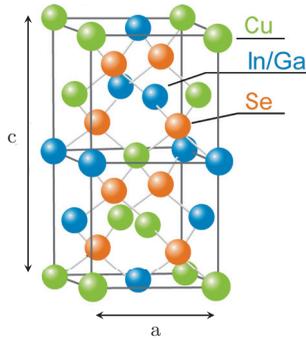


Abb. 2.1: Chalkopyrit-Kristallstruktur einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle aus [22].

Um die Vorteile des Halbleitermaterials CIGS zur Energiegewinnung zu verdeutlichen, wird im ersten Schritt die Charakteristik der Sonnenstrahlung genauer betrachtet. In Abbildung 2.2 ist die Strahlungsintensität der Sonne bei einer Air Mass AM 0 und AM 1,5 über der Wellenlänge dargestellt. Air Mass definiert den Weg, welche die Strahlung durch die Erdatmosphäre zurückgelegt hat. AM 0 entspricht dem extraterrestrischen Spektrum. Beim Durchqueren der Erdatmosphäre werden Teile der Sonnenstrahlung absorbiert. AM 1,5 beschreibt die Intensität des Sonnenspektrums nach dem Durchwandern der Erdatmosphäre mit einem Winkel von $48,2^\circ$ bezogen auf die Erdoberfläche. Für die Photovoltaik ist das Spektrum bei AM 1,5 relevant. Diese Intensität des Sonnenspektrums ist von der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) in der IEC-Norm 60904-3 für die Standard Testbedingungen zur Qualifizierung von Solarmodulen festgelegt.

Zur Umwandlung der Sonnenstrahlung in Elektrizität muss diese im ersten Schritt durch die Solarzelle absorbiert werden. Der Absorptionskoeffizient α , auch als Absorptionskonstante bekannt, beschreibt diese Eigenschaft für Halbleitermaterialien. Er ist ein Maß für die Größe der Absorption und ist definiert durch die Abnahme der Strahlungsintensität mit zunehmender Eindringtiefe in einen Halbleiter. In Abbildung 2.3 ist der Absorptionskoeffizient für verschiedene Halbleitermaterialien über der Wellenlänge aufgetragen. Der steile Abfall der Kurve hin zu niedrigeren Wellenlängen ist in der Bandlücke E_g begründet. Photonen mit Energien unterhalb der Bandlücke können keine Elektronen-Loch-Paare im Halbleiter erzeugen und werden somit nicht absorbiert. Für diese Wellenlängen ist das Material transparent. Ein Vorteil der CIS- und CIGS-Technologie ist der hohe Absorptionskoeffizient hin zu größeren Wellenlängen bzw. niedrigen Photonenenergien. Ein größerer Teil des Sonnenspektrums kann somit in elektrische Energie umgesetzt werden. Eine weitere Auffälligkeit in der Abbildung 2.3 ist der Verlauf für Silizium. Verglichen zu den anderen Photovoltaik-Technologien verfügt Silizium nicht über einen direkten Bandübergang sondern

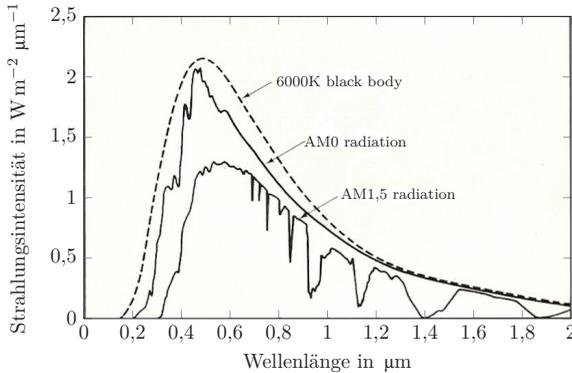


Abb. 2.2: Intensität des Sonnenspektrums in Abhängigkeit der Wellenlänge aus [23]. Das Spektrum ist dargestellt für AM 0 und AM 1,5.

über eine indirekte Bandlücke. Halbleiter mit einem direkten Bandübergang können aufgrund ihres hohen Absorptionskoeffizienten bereits mit geringen Schichtdicken einen Großteil des Sonnenspektrums absorbieren. Für indirekte Halbleiter sind im Vergleich dazu wesentlich höhere Schichtdicken notwendig. Deshalb sind für CIGS-Dünnschichtsolarzellen geringe Absorberdicken von 1,5-2,5 μm möglich, was im Vergleich zu Halbleitern mit einem indirekten Bandübergang und Schichtdicken von 150-300 μm eine erhebliche Materialeinsparung zur Folge hat.

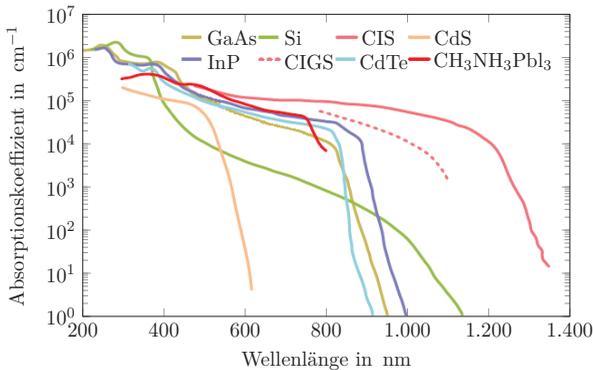


Abb. 2.3: Absorptionskoeffizient diverser Halbleiter in Abhängigkeit der Wellenlänge aus [24].

Im zweiten Schritt ist entscheidend, inwieweit die absorbierte Sonnenstrahlung in elektrischen Strom umgewandelt wird. Zum Vergleich verschiedener Photovoltaik-Technologien kann hierzu die externe Quantenausbeute (EQE) herangezogen werden. Diese beschreibt das Verhältnis der erzeugten Elektronen, welche zum Stromfluss beitragen, zu den eingestrahlenen Photonen. Dieser Wert kann



Eins nicht überschreiten und ist dimensionslos. Werden die Verluste durch Reflexionen an der Oberfläche der Solarzelle mit berücksichtigt, spricht man von der internen Quantenausbeute. In Kapitel 3.2.3 wird diese Charakterisierungsmethode ausführlicher beschrieben. In Abbildung 2.4 ist die externe Quantenausbeute für diverse Photovoltaik-Technologien dargestellt. Für CIGS ergibt sich ein breites Spektrum von 300 - 1200 nm. Im Bereich von 550 - 1000 nm befindet sich die externe Quantenausbeute auf einem sehr hohen Wert von 0,9. Der steile Abfall des Graphen zu hohen Wellenlängen ist durch die Tatsache begründet, dass Photonen mit einer Energie unterhalb der Bandlückenenergie keine Elektronen-Loch-Paare erzeugen und somit nicht zum Photostrom beitragen. Dies korrespondiert zum Absorptionskoeffizienten.

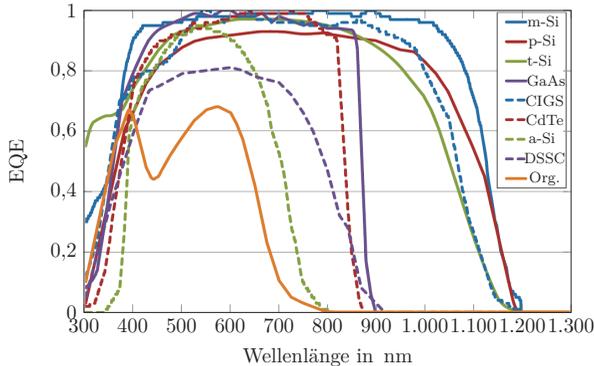


Abb. 2.4: Externe Quantenausbeute diverser Photovoltaik-Technologien aus [25].

Photonen mit einer Energie $h\nu \gg E_g$ erzeugen ein Elektron-Loch-Paar, jedoch kann nicht die komplette Energie genutzt werden. Das Elektron wird ins Leitungsband gehoben und gibt die Energie, welche über die Bandlückenenergie hinaus geht, durch thermische Relaxation an das Gitter des Halbleiters ab (Phonon). Durch Kenntnis der Intensität des Sonnenspektrums und den Einfluss der Bandlücke auf die Umwandlung von Sonnenstrahlung in elektrischen Strom ist es möglich, die Bandlücke mit dem theoretisch optimalen Wirkungsgrad zu bestimmen. Dies wurde von W. Shockley und H.J. Queisser in [26] publiziert. Das Ergebnis ist auch unter dem Namen Shockley-Queisser-Limit bekannt. In Abbildung 2.5 ist der maximale Wirkungsgrad in Abhängigkeit der Bandlückenenergie nach dem Shockley-Queisser-Limit aufgetragen. Die Bandlücke diverser Photovoltaik-Technologien ist ebenfalls in der Abbildung dargestellt. Der theoretisch maximale Wirkungsgrad von 33,2% lässt sich mit einer Bandlücke von 1,34 eV erzielen. Das Shockley-Queisser-Limit gilt für Einfachsolarzellen und berücksichtigt nicht die Effizienzsteigerungen, welche zum Beispiel durch Technologien wie der Tandem- oder Konzentrator-technologie erzielt werden. Dies führt zu einer Verschiebung der optimalen Bandlückenenergie.

Ein weiterer Vorteil des Materials ist die Variabilität der Bandlücke. Für die CIGS-Technologie lässt sich dieser Wert durch das Verhältnis von Indium zu Gallium bestimmen. Dieses wird für $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ mit dem Parameter x beschrieben. Für $x=0$ ergibt sich reines CIS und für $x=1$ Kupfer-Gallium-Diselenid (CGS). Für CIS ergibt sich eine minimale Bandlücke von 1,02 eV. Diese kann mit Erhöhung des Gallium-Gehalts gesteigert werden. Für reines CGS ergibt sich letztendlich

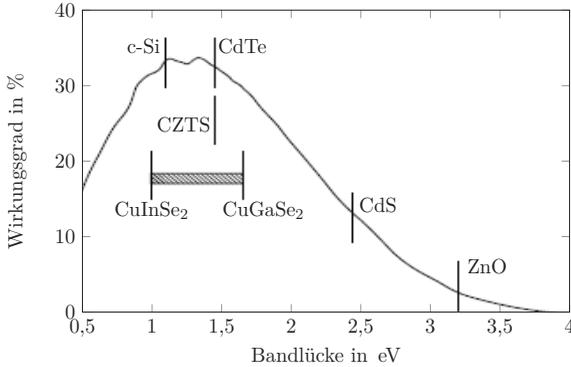


Abb. 2.5: Shockley-Queisser-Limit des Wirkungsgrades in Abhängigkeit der Bandlückenenergie für AM 1,5 aus [27].

eine maximale Bandlücke von 1,68 eV. Für übliche Fertigungsverfahren bewegt sich die Bandlücke zwischen 1,1 bis 1,2 eV (x entspricht ca. 0,3). In Abbildung 2.6 ist die Bandenergie in Abhängigkeit des Ga/(Ga-In)-Verhältnisses dargestellt.

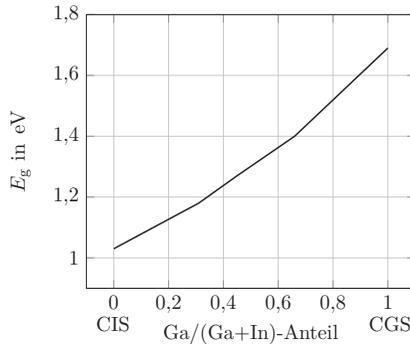


Abb. 2.6: Energie der Bandlücke in Abhängigkeit des Ga/(Ga-In)-Verhältnisses nach [28].

Im Vergleich zu amorphen Siliziumsolarzellen zeigen CIGS-Dünnschichtsolarzellen keine lichtinduzierte Degradation. Ein entgegengesetztes Verhalten wird beobachtet. Die charakteristischen Kenndaten verbessern sich unter Beleuchtung. Auf dieses Phänomen wird im nächsten Kapitel noch genauer eingegangen.

In Abbildung 2.7 ist das Gibbsche Phasendreieck eines CIS-Absorbers abgebildet. Allgemein werden in einer solchen Darstellung die existenten binären und ternären Phasen zwischen drei Elementen einer Phase abgebildet. Die äußeren Linien beschreiben die jeweiligen Zweiphasensysteme. Im vorliegenden Beispiel ist das pseudobinäre Isoplethe zwischen den Phasen Cu_2Se und In_2Se_3 gekennzeichnet.



net [29]. α entspricht hierbei der CuInSe_2 -Chalkopyrit-Phase, β der CuIn_3Se_5 -Phase und δ stellt für die unter hoher Temperatur modifizierten CuInSe_2 - und CuIn_3Se_5 -Hochtemperaturphasen [30]. Die β -Phase stellt hierbei einen Defekt-Chalkopyrit dar. Diese wird durch den Kupfer-Indium-Fehlstellenkomplex ($2V_{\text{Cu}}\text{-In}_{\text{Cu}}$) gebildet. Für das in Abbildung 2.7 dargestellte Phasendiagramm entlang des Cu_2Se und In_2Se_3 Schnittes, ergibt sich für einen schmalen Bereich (Cu-Anteil von 24–24,5 at%) die CuInSe_2 Single-Phase. Das Kupfer zu Indium Verhältnis entspricht demzufolge $0,94 < [\text{Cu}]/[\text{In}] < 0,97$. Für einen Kupferanteil von 25 at% ergeben sich keine Zellen mit Single-Phase mehr. Es bildet sich eine zusätzliche Sekundärphase aus Cu_2Se . Unterhalb eines Kupferanteils von 24 at% beinhalten die Zellen eine δ -Phase [31]. Die Zuführung von Natrium oder das Ersetzen von Indium durch Gallium führt zu einer Verbreiterung der α -Phase hin zu gallium- und indiumreichen Zusammensetzungen. Die Chalkopyrit-Struktur bleibt also über einen breiten Bereich der Kupfervariation bestehen. Durch den Anteil des Kupfers wird die Dotierung beeinflusst. Dies bietet die Möglichkeit einer Beeinflussung der Dotierkonzentration während der Zellherstellung. Kupferreiche Absorber weisen eine hohe Dotierkonzentration auf, wohingegen kupferarme Absorber im Vergleich eine niedrigere Dotierkonzentration besitzen.

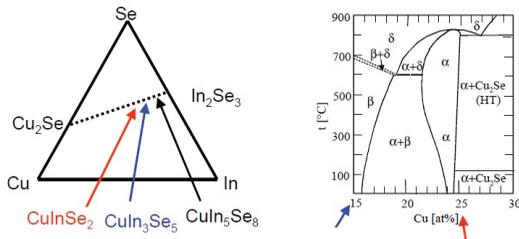


Abb. 2.7: CIS-Phasendreieck nach [32] und zugehörige Pseudobinaire Gleichgewichts-Phasendiagramm von Cu_2Se - In_2Se_3 nach [29].

2.3 Aufbau von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Dünnschichtsolarzellen

Der Aufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle besteht im Wesentlichen aus einem Substrat, welches einen Molybdän-Rückkontakt, einen CIGS-Absorber, eine Pufferschicht und einen Frontkontakt trägt. Als Substrat der Solarzelle wird im allgemeinen Glas verwendet, dies bildet gleichzeitig die Rückseite der Solarzelle. Eine Alternative als Grundlage für flexible CIGS-Dünnschichtsolarzellen bilden Metallfolien wie zum Beispiel Aluminium oder Edelstahl. Zur Kontaktierung wird Molybdän als Rückseitenmetallisierung verwendet, dieses ist zwischen $0,3\text{-}1\ \mu\text{m}$ dick und dient gleichzeitig als Reflexionsschicht. Nach der Rückseitenmetallisierung wird der CIGS-Absorber aufgebracht. Dieser ist mit Akzeptoren dotiert und besitzt eine Schichtdicke zwischen $1\text{-}2\ \mu\text{m}$. Eine Übersicht zu den verschiedenen Herstellungsverfahren wird im folgenden Unterkapitel 2.4 gegeben. Nach der Absorberabscheidung wird eine dünne Schicht Cadmiumsulfid (CdS , $0,03\text{-}0,06\ \mu\text{m}$) aufgebracht. Diese schützt den Absorber vor Sputterschäden, welche durch das Aufbringen des Frontkontakts entstehen können und dient gleichzeitig zur Oberflächenpassivierung. Ebenso werden Rekombinationsverluste am Grenzübergang reduziert infolge eines Bandalignment der Pufferschicht zwischen