

Chalkopyrit-Dünnschicht-Solarzellen mit hoher Bandlücke

Dr. Roland Scheer

HMI

Scheer@hmi.de

Dr. Susanne Siebentritt

HMI

siebentritt@hmi.de

Einführung

Solare Wirkungsgrade von polykristallinen Chalkopyritsolarzellen übertreffen inzwischen jene von Dünnschichtsilicium und CdTe und nähern sich der Marke von 20% unter Standardbedingungen im Labormaßstab [1]. Auch Chalkopyrit-Module aus verschiedenen Pilotfertigungen weisen den höchsten Wirkungsgrad im Bereich der neuen photovoltaischen Dünnschichttechnologien auf und sind heute bereits am Markt erhältlich. Sie haben sich in der Praxis als stabil erwiesen und sind mit einem hohen Kostenreduktionspotenzial verbunden. Die hohen Wirkungsgrade werden mit Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellen mit einer Bandlücke von 1,15 eV erzielt. Die Bandlücke ist eine fundamentale Eigenschaft jedes Halbleiters, die die Absorptionskante angibt. Bandlücken zwischen 1 und 2 eV liegen im Bereich des Maximums des Sonnenspektrums und sind grundsätzlich für Solarzellen geeignet. Höhere Bandlücken als 1,15 eV weisen verschiedene Legierungen aus dem System CuBC₂ mit B=Al,Ga,In und C=S,Se auf. Diese höheren Bandlücken versprechen bedeutende Vorteile für die solare Energieumwandlung: Ein höherer theoretischer Wirkungsgrad unter Standardbedingungen, ein höherer Wirkungsgrad in der Praxis und die Realisierung eines rein auf Chalkopyrit-halbleitern basierenden Tandemkonzeptes.

Stand der Forschung

In Deutschland, sowie in Japan und den USA, wird gegenwärtig intensiv nach Wegen zur

weiteren Erhöhung des Wirkungsgrades geforscht, denn das Potenzial der Chalkopyritsolarzellen ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Wie schon in der Vergangenheit richten sich die Anstrengungen insbesondere auf die Verbesserung der Absorberschicht in der Solarzelle, also auf die Chalkopyritschicht.

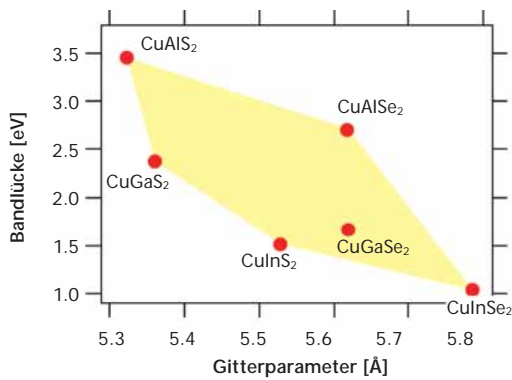
Die Gruppe der Chalkopyrite ist gekennzeichnet durch einen Kristallaufbau aus drei unterschiedlichen Atomsorten A, B und C. Man schreibt sie als A^IB^{III}C^{VI}₂, wobei die hochgestellten Ziffern die Einordnung der Atome in verschiedene Gruppen des Periodensystems anzeigen. Bekannte Vertreter sind CuInS₂, CuInSe₂, CuGaSe₂ oder CuAlSe₂. Ihnen allen ist die tetragonale Kristallstruktur gemeinsam und die Verwendung des Elementes Cu für die Atomsorte A^I. Die *Abb. 1* zeigt Gitterkonstanten und Energiebandlücken von verschiedenen Chalkopyrit-Kristallen. Man erkennt, dass die Energiebandlücken einen Bereich von ca. 1 eV bis zu 3,5 eV überstreichen. Durch die Mischbarkeit dieser ternären Chalkopyrite ist es möglich, Energiebandlücke und Gitterkonstante in einem weiten Bereich einzustellen. In Abhängigkeit von ihren Energiebandlücken werden die Materialien in einer Solarzelle unterschiedlich angewendet (*Tab. 1*).

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle mit einem pn-Übergang hängt von der Energiebandlücke des Absorbers ab. Diese Abhängigkeit zeigt *Abb. 2* mit modellierten und tatsächlich erreichten Wirkungsgraden von Einzelsolarzellen. Hierbei wurden zwei verschiedene Modelle für die Wirkungsgradberechnung zugrunde gelegt:

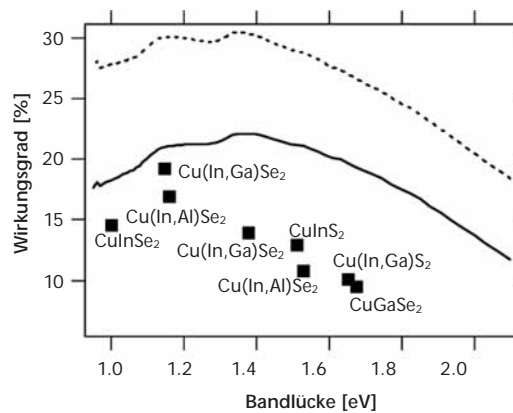
- Das Modell der Rekombination in der Raumladungszone (*durchgezogene Linie in Abb. 2*)

Tabelle 1

E _g [eV]	Einteilung	Verwendung in der Chalkopyrit-Solarzelle
1,05 – 1,2	Chalkopyrit-halbleiter (CH) mit niedriger Bandlücke	Absorber in einer Zelle mit einem pn-Übergang oder Basisabsorber in einer Tandemsolarzelle mit zwei pn-Übergängen
1,2 – 1,5	CH mit hoher Bandlücke	Absorber in einer Zelle mit einem pn-Übergang
1,5 – 1,8	CH mit hoher Bandlücke	Topabsorber in einer Tandemsolarzelle mit zwei pn-Übergängen
2,8 – 3,5	CH mit sehr hoher Bandlücke	potenziell geeignet als Fenstermaterial



Die Punkte geben die Positionen der reinen ternären Chalkopyrite an. Durch Mischung der reinen Verbindungen lassen sich Bandlücken und Gitterparameter innerhalb des hinterlegten Feldes einstellen.



gestrichelte Kurve: Annahme von Rekombination im neutralen Bereich; durchgezogene Kurve: Annahme von Rekombination in der Raumladungszone des Absorbers.

Abbildung 1 (links)
Bandlücken und Gitterparameter von Cu-Chalkopyriten

Abbildung 2 (rechts)
Vergleich modellierter Wirkungsgrade und experimentell im Labor erzielter Wirkungsgrade von Chalkopyrit-Solarzellen mit verschiedenen Bandlücken

geht von der Funktion gegenwärtiger Chalkopyritsolarzellen aus. Aufgrund einer hohen Dichte von Störstellen erreichen die Ladungsträger nicht den neutralen Bereich der Schicht, sondern rekombinieren in der Raumladungszone.

- Könnte die Störstellendichte erheblich reduziert werden, würden die Ladungsträger ähnlich wie in Si-Solarzellen im neutralen Bereich des Absorbers rekombinieren. Diese Annahme zugrunde gelegt, erhält man einen anderen Verlauf des Wirkungsgrades als Funktion der Bandlücke (*gestrichelte Linie in Abb. 2*).

Man erkennt in der *Abb. 2*, dass höhere Wirkungsgrade erlangt werden können, auch wenn die Rekombination im neutralen Bereich erfolgt. Fragt man jedoch nach der optimalen Bandlücke, so weisen beide theoretischen Kurven ein flaches Maximum bei einem Wert von ca. 1,35 eV auf. Das Maximum der durchgezogenen Kurve (Rekombination in der Raumladungszone) ist etwas zu einer höheren Bandlücke verschoben und der maximale Wirkungsgrad fällt zu niedrigen Bandlücken hin deutlicher ab.

Damit ist zweierlei gezeigt:

- Theoretisch ließe sich mit bereits heute erreichten minimalen Defektdichten in den Chalkopyritschichten ein Wirkungsgrad oberhalb von 20% in einer Einzelzellenanordnung erzielen. Vorteilhaft dafür ist eine Bandlücke der Absorberschicht oberhalb von ca. 1,2 eV [2].
- Ein erheblich weitergehendes Wirkungsgradpotenzial steckt in einer Reduzierung der

Defektdichten verbunden mit der Verwirklichung des Prinzips der Rekombination in der neutralen Zone des Absorbers. Sicherlich ist dieses Potenzial nur durch langfristige Forschung auszuschöpfen. Wir halten hier jedoch fest, dass Energiebandlücken zwischen 1,2 und 1,5 eV theoretisch ideal sind für hohe Wirkungsgrade von Dünnschichtzellen mit einem pn-Übergang.

Um das Licht noch wirkungsvoller in elektrische Energie umzuwandeln, hat man in anderen Materialsystemen bereits das Konzept der Multispektralzellen angewandt. Eine Übertragung auf die Chalkopyrite zeigt *Abb. 3*. Eine obere Topsolarzelle sammelt hier den blauen Anteil des Sonnenlichts und lässt genügend rotes Licht zur Basiszelle hindurch, sodass diese den gleichen Strom generieren kann wie die Topzelle. Rechnungen ergaben, dass für die Funktion der Topzelle eine Energiebandlücke von 1,5 eV bis 1,8 eV besonders geeignet ist [2]. Ein vielversprechender Kandidat für die Top-Solarzelle ist der Chalkopyrithalbleiter CuGaSe₂ mit $E_g = 1,67$ eV. Er könnte zusammen mit einer CuInSe₂-Basiszelle bis zu 28% des Lichtes umwandeln, selbst unter der Voraussetzung von Raumladungszonenrekombination, also dem bereits heute zugänglichen Transportprozess (siehe oben). Es sei jedoch angemerkt, dass zwei Drittel der Leistung in einer solchen Multispektralzelle von der Topzelle generiert werden müssen. Für einen Spitzenwirkungsgrad einer Multispektralzelle verlangt dies von der Topzelle, also der Chalkopyritzelle mit hoher Bandlücke, einen Wirkungsgrad von 16%.

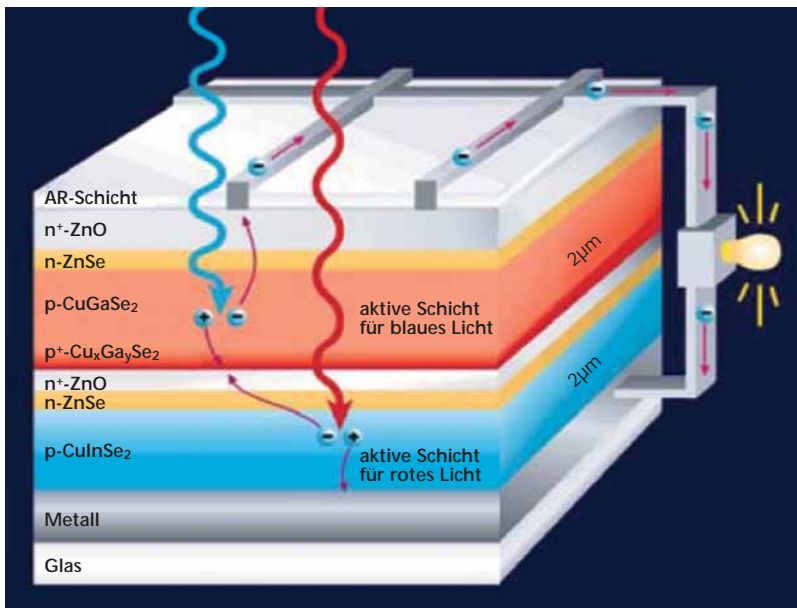
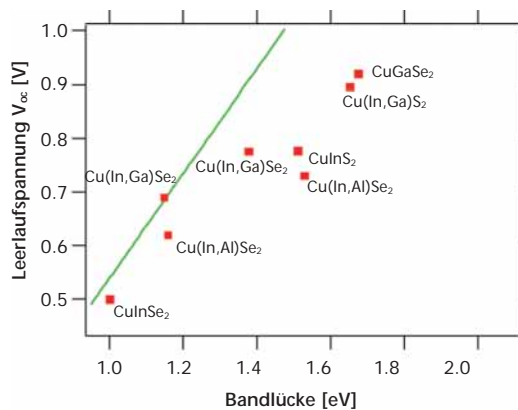


Abbildung 3
Schematischer Aufbau einer Multispektralzelle auf der Basis von Chalkopyritthalbleitern. Der blaue Spektralanteil des Sonnenlichtes wird in der Topzelle genutzt, während der rote Spektralanteil die Basiszelle erreichen kann.

Eine Übersicht über die bislang erzielten Laborwirkungsgrade von Chalkopyritsolarzellen mit einem pn-Übergang vermittelt die Abb. 2. Man erkennt den maximal erzielten Wirkungsgrad von 19,2% bei einer Bandlücke von 1,15 eV, erzielt mit dem Absorbermaterial $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ und einem Wert x von 0,25. Dieser Wirkungsgrad liegt nahe dem theoretischen Limit unter Voraussetzung der Raumladungszonenrekombination. Verschiedene gemischte Chalkopyritthalbleiter mit höherer Bandlücke wurden bereits getestet, so die quaternären Materialien $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ mit $x > 0,3$ und CuInS_2 . Leider bleiben die Wirkungsgrade derartiger Teststrukturen derzeit noch hinter den Erwartungen zurück und sinken ab einer Band-

Abbildung 4
Theoretische (durchgezogene Linie) und experimentell erzielte Leerlaufspannungen (rote Messpunkte) von Chalkopyritsolarzellen mit unterschiedlichen Bandlücken



Für die theoretische Berechnung wurde das Modell der Raumladungszonenrekombination gewählt.

lücke von 1,15 eV im Widerspruch zu den theoretischen Erwartungen ab.

Welcher Parameter von Chalkopyritsolarzellen mit hoher Bandlücke in der Zukunft zuerst zu verbessern ist, vermittelt die Abb. 4. Dort ist die Leerlaufspannung V_{oc} von Solarzellen mit einem pn-Übergang als Funktion des Bandabstandes der Absorberschicht einem theoretischen Verlauf gegenübergestellt (wieder wurde die Theorie der Raumladungszonen-Rekombination zugrunde gelegt). Man erkennt, dass mit zunehmender Bandlücke die Differenz zwischen theoretischer und experimenteller Leerlaufspannung zunimmt: Die von den Solarzellen abgegebene Spannung ist nicht ausreichend. Als Ursache hierfür werden gegenwärtig drei physikalische Ursachen diskutiert:

- eine erhöhte Rekombination an der Grenzfläche zum Fenstermaterial aufgrund ungünstiger Bandanpassung
- eine zu geringe Ausdehnung der Raumladungszone aufgrund ungünstiger Dotierung sowie
- eine verminderte Kristallqualität der Absorberschichten mit höherer Bandlücke [3].

An der Beseitigung und dem weiteren Verständnis dieser Ursachen wird international intensiv geforscht.

Den Fortgang der Entwicklung von Chalkopyritsolarzellen mit hoher Bandlücke kann man beurteilen, wenn man sich den Wirkungsgrad von z. B. CuGaSe_2 -Solarzellen (Bandlücke $E_g=1.67$ eV) anschaut. In der Abb. 5 sind die Maximalwerte von Wirkungsgrad und Produkt $V_{oc} \times$ Füllfaktor über die Entwicklungszeit aufgetragen. Die ersten Forschungsergebnisse wurden in der Mitte der 70er Jahre berichtet, damals lag der Wirkungsgrad bei 2%. Fast 30 Jahre Forschung haben sich ausgezahlt: Der Wirkungsgrad ist auf nahe 10% gestiegen. Dieser Anstieg ist in der Tat einer Erhöhung von V_{oc} und Füllfaktor zuzuschreiben [4].

In den 90er Jahren wurde am HMI in Zusammenarbeit mit dem IPE, Universität Stuttgart, ein Chalkopyritthalbleiter mit hoher Bandlücke entwickelt, der sich aufgrund seines einfachen Herstellungsprozesses besonders für die Fabrikation von Einfachzellen (mit einem pn-Übergang) anbietet: CuInS_2 hat ein Wirkungsgradpotenzial von über 20% und konnte bereits mit nahe 13% hergestellt werden [5]. Diesen neuen Solar-

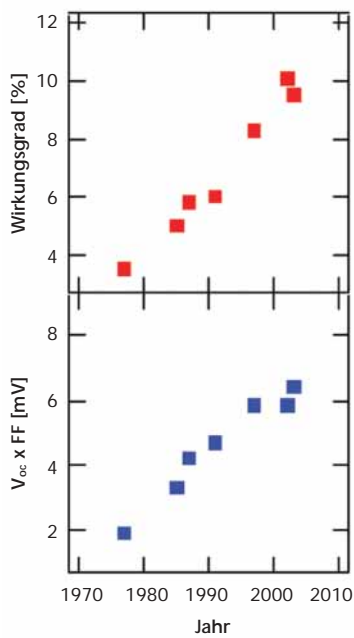


Abbildung 5

Verlauf von Wirkungsgrad sowie dem Produkt aus Leerlaufspannung und Füllfaktor (FF) für CuGaSe₂-Solarzellen. Literaturwerte sind als Funktion des Publikationsjahres aufgetragen.

noch erhebliche Anstrengungen einfordern werden.

Ausblick

Am HMI sowie am IPE, Universität Stuttgart, wird intensiv an der Entwicklung von Chalkopyrit-solarzellen mit hoher Bandlücke gearbeitet. Dabei liegen die Schwerpunkte auf der Vertiefung des Verständnisses dieser Materialien und der Verbesserung der Grenzflächeneigenschaften. Auch die Kristallqualität soll insbesondere durch die Erprobung neuer Herstellungsmethoden verbessert werden. Durch das Beschreiten neuer Herstellungswege und die geduldige Optimierung bewährter Methoden ist ein weiterer Anstieg der Wirkungsgrade langfristig zu erreichen.

zellentyp in eine industrielle Fertigung zu überführen hat sich die Firma SULFURCELL, die sich in 2003 aus dem HMI ausgegründet hat, zur Aufgabe gemacht.

In einer Studie des Fraunhofer ISE wurde der mittlere Jahreswirkungsgrad von CuInS₂-Solarzellen aufgrund von experimentellen Daten zum Schwachlichtverhalten und Temperaturkoeffizienten ermittelt. Es zeigte sich, dass der CuInS₂-Halbleiter mit seiner hohen Bandlücke einem Chalkopyriten mit niedriger Bandlücke in der Praxis kaum nachsteht, auch wenn die Standardwirkungsgrade für niedrige Bandlücken noch durchaus höher sind.

Auch erste experimentell realisierte Multispektralzellen liegen inzwischen vor. Die monolithische Stapelung zweier Chalkopyritsolarzellen erfordert hohe Wirkungsgrade der Einzelzellen, Teiltransparenz der Topzelle, Stabilität der Basiszelle gegen die thermische Belastung beim Aufbau der Topzelle sowie die Realisierung von geeigneten Kontaktschichten zur Verbindung der beiden Zellen. Zur Konzeptüberprüfung ist man daher am HMI zunächst den Weg über eine mechanisch gestapelte Multispektralzelle gegangen. Hiermit konnte bereits ein Wirkungsgrad von 7,4 % bei einer Gesamtspannung von fast 1,2 V erzielt werden [6]. Es muss gesagt werden, dass die Probleme bei der Realisierung dieses Konzeptes

Literatur

- [1] K. Ramanathan, M. A. Contreras, C. L. Perkins, S. Asher, F. S. Hasoon, J. Keane, D. Young, M. Romero, W. Metzger, R. Noufi, J. Ward, and A. Duda, Progress in Photovoltaics 11, 225-230 (2003)
- [2] T. Coutts, S. Ward, D. Young, K. Emery, T. Gessert, and R. Noufi, Progress in Photovoltaics 11, 359-375 (2003)
- [3] S. Siebentritt, Thin Solid Films 403-404, 1-8 (2002)
- [4] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, and H. W. Schock, Journal of Applied Physics 87, 584-593 (2000)
- [5] J. Klaer, I. Luck, A. Boden, R. Klenk, I. G. Perez, and R. Scheer, Thin Solid Films 431-432, 534-537 (2003)
- [6] S. Nishiwaki, S. Siebentritt, P. Walk, and M. C. Lux-Steiner, Progress in Photovoltaics 11, 243-248 (2003)