

# Kapitel 1

## Einleitung

Energie ist ein wesentlicher Grundpfeiler moderner Industriegesellschaften. Eine verlässliche und preiswerte Versorgung mit nutzbarer Energie ist für unser Leben in Wohlstand unverzichtbar. Seit James Watt mit seiner Erfindung der Dampfmaschine vor etwa 200 Jahren zum ersten Mal auch fossile Energien industriell nutzte, ist der Verbrauch von Energie weltweit auf  $10^{20}$  J/a gestiegen. Da es sich dabei vorwiegend um fossile und geologische Primärenergieträger handelt, deren natürliche Ressourcen begrenzt sind, macht es durchaus Sinn, von Energieverbrauch zu sprechen, auch wenn dies physikalisch nicht korrekt ist.

Unser heutiges Energiesystem ist nicht nachhaltig [31]. So sind der Anstieg des CO<sub>2</sub>-Gehaltes der Atmosphäre und die daraus resultierenden Veränderungen des globalen Klimas nach dem Stand der wissenschaftlichen Erkenntnis durch den Menschen verursacht und etwa zur Hälfte auf die Verbrennung fossiler Energieträger zurückzuführen. Die vielfältigen politischen Bemühungen zum Klimaschutz haben bisher noch keinen durchschlagenden Erfolg gezeitigt [39, 41]. Nach der Katastrophe von Tschernobyl werden die Risiken der Kernenergie von vielen nicht für verantwortbar gehalten. Die Bundesregierung hat den Ausstieg aus der Nutzung der Atomenergie beschlossen. Die Reserven der Energieträger Öl, Gas und Uran werden in wenigen Jahrzehnten erschöpft sein.

So einhellig wie die Auffassung vertreten wird, unser heutiges Energiesystem entspreche nicht den Kriterien einer nachhaltigen Entwicklung, so unterschiedlich sind die Vorstellungen, wie denn ein nachhaltiges Energiesystem aussehen müsste [92]. Während die einen den Ausbau der Kernenergie für unverzichtbar halten [55], schwebt anderen eine solare Weltwirtschaft vor [147] und wieder anderen eine globale Wasserstoffwirtschaft [140]. Eine drastische Erhöhung der Energieeffizienz ist technisch möglich, findet jedoch bisher keine entschlossene Unterstützung in Politik und Zivilgesellschaft [176].

Wiederum unstrittig ist, dass die erneuerbaren Energien einen steigenden Beitrag zur Energieversorgung leisten können und müssen [31, 33]. Seit Inkrafttreten des Erneuerbaren-

Energien-Gesetzes (EEG) im Jahr 2000 hat die Installation neuer Anlagen zur Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien exponentiell zugenommen, insbesondere bei der Windenergie und der Photovoltaik (PV) [16]. „Mit einer installierten Leistung von rund 400 Megawatt trägt die Photovoltaik zwar noch einen sehr geringen Beitrag zur bundesdeutschen Stromversorgung bei, sie hat aber von allen erneuerbaren Energien mit die weltweit größten Ausbaupotentiale“, erklärte Umweltminister Trittin anlässlich der Inbetriebnahme einer zweiten Produktionslinie von Shell Solar mit einer Solarzellen-Jahresproduktion von 25 MW am 9. Oktober 2003. Seit 1998 wächst der weltweite Markt für PV Solarstrom um durchschnittlich 33% p.a. [66]. Es gibt extreme Schätzungen, die es für möglich halten, dass die Photovoltaik im Jahr 2040 einen Anteil von 26% der globalen Elektrizitätsnachfrage decken könnte [16].

Voraussetzung für eine solche Entwicklung sind jedoch weitreichende Kostenreduktionen, erhebliche Verbesserungen beim Wirkungsgrad und eine deutliche Verringerung der energetischen Amortisationsdauer (Energierücklaufzeit [171]) für die Solarmodule. Eine Möglichkeit zur technischen Umsetzung dieser Ziele bietet die Halbleiter-Dünnschichttechnologie. Dies stellt Industrie und Wissenschaft vor neue Herausforderungen, da hier auf nanoskopischer Ebene gearbeitet werden muss. Dazu sind Fortschritte bei der Erforschung der Halbleiterstrukturen und deren zielgerichtete Optimierung bezüglich der Solarzellenparameter notwendig. Eine Weiterentwicklung der Charakterisierungsmethoden im Bereich der Nanotechnologie, wie z.B. der Rastersondenmikroskopie ist dazu unerlässlich [23].

Vor diesem Hintergrund wurde die vorliegende Arbeit durchgeführt. Sie zielt zum einen auf neue Erkenntnisse über die Heterostruktur von Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen und zum anderen auf Fortschritte bei der Kelvinsondenkraftmikroskopie.

Die bisher in der photovoltaischen Energiekonversion vorherrschende Silizium-Technologie geht einher mit einem hohen Material- und Energieaufwand. Die Energierücklaufzeiten liegen in der Größenordnung von 5 Jahren und damit deutlich oberhalb aller konkurrierenden Stromerzeugungssysteme. Bei den Wirkungsgraden wurden erhebliche Fortschritte erreicht. Zur Zeit stellt BP die ertragreichsten Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 18.3% her [86]. So liegen die Gründe für die weite Verbreitung des Siliziums in Solarzellen auch nicht in einer besonderen physikalischen Eigenschaft dieses Materials, sondern in der technologischen Beherrschbarkeit, die auf der langjährigen Erfahrung für die Verwendung in der Mikroelektronik basiert.

Als zweite Generation der Solarzellentechnologie sind Dünnschichtkonzepte zu betrachten, denen erhebliches Potential eingeräumt wird, kostengünstige, großflächige und effi-

ziente Energieumwandlung zu gewährleisten. Prognosen betreffend die Energierücklaufzeit sind vielversprechend [56]. Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen basieren auf dem I-III-IV-Verbindungshalbleiter  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  und werden bereits in Pilotproduktionen großflächig hergestellt. Dabei kann bei diesem Materialsystem auf eine rapide verlaufende Entwicklung zurückgegriffen werden. So belaufen sich die damit erzielten Wirkungsgrade auf 18.8% im Labormaßstab [21] und bis zu 12.7% bei Modulen aus industrieller, großflächiger Fertigung [127, 132].

Die Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle wird auch Heterosolarzelle genannt, da sie aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien besteht. Das ihnen zugrundeliegende Konzept basiert auf der Verwendung einer für das Sonnenspektrum weitgehend transparenten n-dotierten Fensterschicht in Kombination mit einem hochabsorbierenden, p-leitenden Absorber. Vorteil dieser Struktur ist, dass sich der Erzeugungsbereich der photogenerierten Ladungsträger zu einem beträchtlichen Teil mit der Raumladungszone überschneidet, in deren Feld diese getrennt werden und zum Photostrom der Solarzelle beitragen. Als Folge müssen zwar nur moderate Anforderungen an die Qualität des Absorbermaterials gestellt werden, jedoch ist ein hoher Anspruch an die Qualität der Heterogrenzfläche zur Maximierung der Solarzelleneffizienz zu stellen.

Nach dem gegenwärtigen Entwicklungsstand der Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzellen werden zur Optimierung der Heterogrenzfläche zwei unterschiedliche Fensterschichten sowie eine zusätzliche Pufferschicht verwendet. Auf dem  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -Absorber wird eine Cadmiumsulfid ( $\text{CdS}$ )-Pufferschicht abgeschieden, der zunächst eine Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ )-Fensterschicht ohne Fremddotierung (oft als i-ZnO bezeichnet) und darauf die hochdotierte  $\text{ZnO}$ -Fensterschicht folgt. Unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten ist die Cadmium-haltige und nass-chemisch abgeschiedene Pufferschicht in dem ansonsten trockenen Herstellungsprozess für die industrielle Produktion nachteilig. Ein Verzicht auf diese Methode ist allerdings bisher ohne gravierende Verluste in der energetischen Effizienz dieser Solarzelle nicht möglich.

In dieser Arbeit wird eine Möglichkeit vorgestellt, sowohl die i-ZnO-Schicht als auch die  $\text{CdS}$ -Pufferschicht durch eine Legierung aus Zinkoxid und Magnesiumoxid ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ) zu ersetzen und gleichzeitig die guten Parameter der herkömmlichen Solarzellen beizubehalten. Der Vorteil ist einerseits ein komplett trockener Herstellungsprozess und andererseits die zusätzliche Variable  $x$ , der Magnesium-Anteil dieser Legierung, wodurch sich zusätzliche Möglichkeiten zur Optimierung der Solarzellenparameter ergeben.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Untersuchungen lassen sich in zwei Bereiche aufteilen. Zum einen wird die Herstellung der Solarzellen mit der  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ -Legierung und unterschiedlichem Magnesium-Anteil beschrieben; die Parameter sowie die Stabilität dieser neuen Solarzellen werden mit denen herkömmlicher Solarzellen verglichen. Zum an-

deren werden die durchgeführten Untersuchungen der Grenz- und Oberflächen der einzelnen Schichten dieser Heterostrukturen diskutiert.

Neben der normalen und der inversen Photoelektronenspektroskopie wird ein Schwerpunkt der Ausführungen auf die fortentwickelte Methode der Kelvinsondenkraftmikroskopie gelegt. Die Kelvinsondenkraftmikroskopie im Ultrahochvakuum bietet die einzigartige Möglichkeit, den Potentialverlauf an Oberflächen mit einer lateralen Auflösung im Nanometerbereich abzubilden. Durch eine geeignete Kalibrierung der Messsonde kann die Austrittsarbeit der Probenoberfläche orts aufgelöst gemessen werden.

Die Analyse der Oberflächen der Einzelschichten bietet eine indirekte Möglichkeit, vielfältige Informationen über die Grenzflächen der Heterostrukturen zu erhalten. Deshalb wurden detaillierte Messungen der Austrittsarbeit der einzelnen Schichten mit Photoelektronenspektroskopie und Kelvinsondenkraftmikroskopie durchgeführt. Aus den für die Oberflächen ermittelten energetischen Positionen des Leitungsbandminimums sowie des Valenzbandmaximums werden die für den Wirkungsgrad der Solarzellen charakteristischen Banddiskontinuitäten an den Grenzflächen der Heterostrukturen bestimmt. Durch den Vergleich der pufferfreien Heterostrukturen mit einem Magnesium-Anteil von  $x = 0\%$  und  $x = 30\%$  mit der herkömmlichen Solarzelle wird ein konsistentes Bild der ermittelten Banddiskontinuitäten mit den Solarzellenparametern hergestellt.

Zur direkten Bestimmung der Grenzflächeneigenschaften von Heterostrukturen werden hier erstmals orts aufgelöste Messungen der Austrittsarbeit an Querschnitten von Solarzellen vorgestellt. Die Probenstruktur sowie die Geometrie der Messsonde haben einen erheblichen Einfluss auf die Ergebnisse der Querschnittsmessungen. Durch Simulationen der Wechselwirkung zwischen der Messsonde und der verwendeten Probenstruktur wird das beobachtete Verhalten semi-quantitativ beschrieben. Die hier gewonnenen Ergebnisse sind als Grundstein für weitergehende Untersuchungen zu begreifen, die die Beantwortung einer Vielzahl offener Fragen ermöglichen.

Die vorliegende Abhandlung gliedert sich wie folgt:

**Kapitel 2** behandelt die für diese Arbeit wichtigen physikalischen Grundlagen der Oberflächen und Grenzflächen von Halbleitern. Insbesondere werden die Struktur von Heterogrenzflächen und die an sie gestellten Anforderungen in den verwendeten Chalkopyrit-Dünnschicht solarzellen erläutert.

**Kapitel 3** stellt die verwendeten experimentellen Methoden dieser Arbeit vor. Speziell wird auf die Kelvinsondenkraftmikroskopie eingegangen und ein Modell zur Simulation der Spitzen-Proben-Wechselwirkung eingeführt.

**Kapitel 4** motiviert die in Kapitel 5 und 6 diskutierten Grenz- und Oberflächenmessungen durch die Entwicklung einer neuen pufferfreien Solarzellenstruktur. Die photovoltaischen Eigenschaften dieser Solarzellen werden mit denen herkömmlicher Solarzellen mit

und ohne Pufferschicht verglichen. Diese Solarzellenparameter und die durchgeführten Stabilitätstests belegen das Potential dieser neuen Struktur. Abschließend werden die dominierenden Rekombinationsprozesse in diesen Solarzellen analysiert.

**Kapitel 5** und **Kapitel 6** bilden den Schwerpunkt dieser Arbeit. Die strukturellen und elektronischen Untersuchungen der einzelnen Oberflächen werden präsentiert und diskutiert. Mit normaler und inverser Photoelektronenspektroskopie werden die Austrittsarbeit, das Leitungsbandminimum und das Valenzbandmaximum der jeweiligen Oberflächen bestimmt. In Kelvinsondenkraftmikroskopie-Untersuchungen wird die Struktur wie auch die Austrittsarbeit der Oberflächen im Nanometerbereich analysiert.

**Kapitel 6** zeigt erstmals die direkte Analyse des Potentialverlaufs von Heterostrukturen durch orts aufgelöste Kelvinsondenkraftmikroskopie-Messungen an Querschnitten. Diese Methode wird zuerst an einer Modellstruktur eingeführt und dann zur detaillierten Analyse der neuen Solarzellen verwendet. Die gewonnenen Ergebnisse werden durch vergleichende Simulationen semi-quantitativ interpretiert.

**Kapitel 7** diskutiert die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse übergreifend und leitet ein Modell zur Erklärung der Solarzellenparameter der neuen Heterostruktur ab.

**Kapitel 8** gibt neben einer kurzen Zusammenfassung der Ergebnisse einen Ausblick auf noch ungeklärte Themenbereiche dieser Arbeit sowie die Verwertbarkeit der neu gewonnenen Erkenntnisse.

