

# Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von Verbindungshalbleitern

Dr. Michael Powalla

ZSW

Powalla@zsw-bw.de

Bernhard Dimmler

Würth Solar

bernhard.dimmler@we-online.de

Karl-Heinz Groß

Würth Solar

Karl-Heinz.Gross@we-online.de

Dr. Susanne

Sieberttritt

HMI

sieberttritt@hmi.de

Dr. Rolf Reineke-Koch

ISFH

r.reineke-koch@isfh.de

Volker Probst

Shell Solar

Volker.V.Probst@si.shell.com

## Einleitung

Um langfristig eine Kostenreduktion in der Photovoltaik von ca. 5 % pro Jahr zu realisieren – wie vom EEG gefordert – müssen möglichst alle Reduktionspotenziale ausgeschöpft werden. Ein ganz wichtiger Punkt ist dabei die Reduktion des Materialeinsatzes und die großflächige, automatisierte Herstellungstechnik, die insbesondere in Industrieländern essentiell ist. Im Gegensatz zur heutigen Standardtechnik, bei der Siliciumscheiben mit ca. 10 cm x 10 cm Größe und ca. 300 µm Dicke eingesetzt werden, geht man in der Dünnschichttechnik andere Wege. Zum Beispiel in der Architekturglas-technologie beschichtet man heute schon 3 m x 6 m große Glasscheiben im 45s-Takt. Da man für die photovoltaische Stromwandlung jedoch hochwertigere Schichten aus Halbleitern benötigt, konnten solche Taktzeiten hier noch nicht realisiert werden. Die Produktgrößen sind heute im Maximum 60 cm x 120 cm. Andere Beispiele, wie z. B. die Flachdisplaytechnologie [1] belegen eindeutig, dass die Kosten mit der Größe der produzierten Einheit sinken. Dies will man auch für die Photovoltaik erreichen.

Eine Option zur Kostenoptimierung in der Photovoltaik (PV) sind Dünnschichtsolarzellen basierend auf dem Absorbermaterial  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . Bei diesem Solarzellentyp besteht die lichtabsorbierende Schicht aus den Elementen Kupfer (Cu), Indium (In), Gallium (Ga) und Selen (Se). Daher werden diese Solarzellen auch kurz CIS-Solarzellen oder CIGS-Solarzellen genannt. Die gesamte Solarzelle besteht aus einem Schichtaufbau von ca. 4 µm Dicke, welcher mit Beschichtungsverfahren auf Fensterglas aufgebracht wird. Das heißt, eine Schichtdicke von zwei tausendstel Millimetern reicht aus, um das Sonnenlicht zu absorbieren. Das Material ist sowohl bezüglich Stöchiometrie-abweichungen als auch Defekten sehr tolerant, so dass es auf quadratmetergroßen Flächen mit ausreichender Qualität hergestellt werden kann. Denn das hohe Kostenreduktionspotenzial kann

nur ausgeschöpft werden, wenn es gelingt, die Herstellung der Solarmodule großflächig in eine Serienproduktion umzusetzen.

In den FVS-Forschungseinrichtungen von ZSW, ISFH, HMI und in der Firma Shell Solar werden die Basistechnologien, Materialien und modifizierten Prozessansätze entwickelt. Durch diese kontinuierliche Forschung und Entwicklung konnten in Deutschland Pilotproduktionslinien für Module im Quadratmetermaßstab aufgebaut und stabilisiert werden. Damit ist ein wichtiger Nachweis erbracht: CIS-Solarmodule lassen sich auf Glas mit Wirkungsgraden von über 12 % auf Flächen bis zu 0,7 m<sup>2</sup> herstellen.

Schon 1975 konnten im Labor auf Flächen kleiner 1 cm<sup>2</sup> Wirkungsgrade von über 12 % demonstriert werden [2]. Die ersten kommerziell erhältlichen Module kamen von Shell Solar im Jahr 1998 und von der Firma Würth Solar im Jahr 2000 auf den Markt. In diesen Pilotproduktionen von Shell Solar in München und Würth Solar in Marbach a. N. liegt der Schwerpunkt auf der Produktionstechnologie. Inzwischen haben sich CIS-Module in verschiedenen PV-Anlagen bereits weltweit bewährt. Während die weltbesten CIS-Solarzellen in USA [3] und Japan [4] auf Flächen kleiner 1 cm<sup>2</sup> mit Wirkungsgraden über 19 % hergestellt werden, ist man in Deutschland führend bei der Erweiterung der Produktion auf große Flächen.

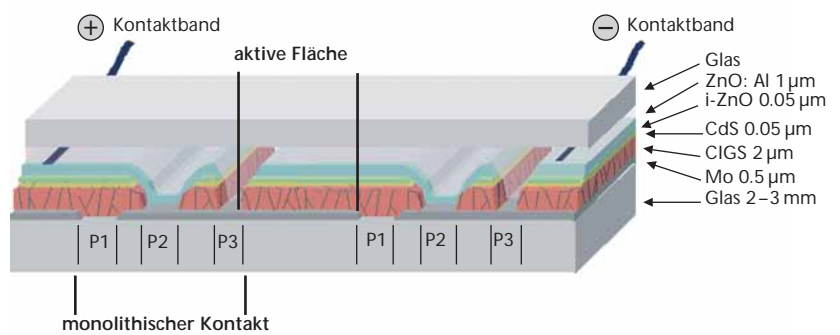
Die Anwendungen reichen von produktintegrierter Photovoltaik bis zu gebäudeintegrierten Dünnschichtsolarzellen. Die typische Größe bisher installierter Anlagen liegt zwischen ca. 1 und 50 kW<sub>p</sub>. Die CIS-Module zeigen stabile Ertragsdaten, die mit den Werten von polykristallinen Siliciummodulen vergleichbar sind.

## CIS-Dünnschichtsolarzellen

Für die Herstellung einer CIS-Solarzelle werden insgesamt fünf verschiedene Schichten nacheinander auf einen Glasträger aufgebracht. Diese Schichten werden mehrfach strukturiert, sodass einzelne Zellen elektrisch in Serie verschaltet werden und ein photovoltaischer Generator mit wählbarer Ausgangsspannung entsteht. Schließlich werden an den zwei äußeren Zellen Kontakte montiert und das Rohmodul zum Schutz vor Umwelteinflüssen mit einem Deckglas versiegelt. Das Endprodukt entsteht somit vom Rohglas bis zum fertigen Solarmodul in einem geschlossenen Fertigungsablauf. *Abb. 1* zeigt einen Schnitt durch ein CIGS-Modul. Beispielhaft ist die serielle Verschaltung zweier Einzelzellen, die in der Regel ca. 6 mm breit sind, schematisch dargestellt. Die Gesamtdicke der Schichten beträgt nur etwa 4 µm.

Sowohl Frontseitenkontakt bestehend aus Zinkoxid (ZnO) als auch Rückseitenkontakt bestehend aus Molybdän werden mit dem Kathodenzerstäubungsverfahren deponiert. Eine besondere Herausforderung stellt die Herstellung der photoaktiven Halbleiterschicht dar. Verschiedene Prozessvarianten werden im Folgenden beschrieben: Bei ZSW/Würth Solar wird die CIS-Halbleiterschicht auf einer Fläche von 60 cm x 120 cm in einem Schritt im „in-line“ oder Durchlaufverfahren mittels Koverdampfung der Elemente abgeschieden (*Abb. 2*). Das für die Dotierung wichtige Natrium diffundiert während der Beschichtung vom natriumhaltigen Glassubstrat in die CIS-Schicht. Für die Großflächenbeschichtung mussten zunächst thermische Verdampferquellen mit senkrecht zur Bewegungsrichtung homogenem Abstrahlprofil entwickelt werden. Derzeit befindet sich die Abscheidung auf 60 cm Breite in der Pilotproduktion, wobei die Verdampferquellen für 120 cm Abscheidebreite beim ZSW bereits erfolgreich getestet werden. Die technologische Herausforderung besteht hauptsächlich in der Entwicklung der Verdampferquellen und der Stabilisierung des Prozesses.

Bei dem Shell Solar Verfahren werden die Materialien Cu, In, Ga und Se durch Kathodenzerstäubung und Verdampfung zunächst einzeln



auf 60 cm x 90 cm Glasscheiben aufgebracht und diese Vorläuferschicht in einem schnell aufheizenden Ofen kristallisiert. Um unkontrollierbare Diffusion von Natrium aus dem Fensterglas in die CIS-Schicht zu vermeiden, wird zusätzlich eine Barrierschicht zwischen Glas und Molybdän aufgebracht. Die benötigte Na-Dotierung kann dann gezielt und homogen in die Vorläuferschichten eingebracht werden. Das Technologiekonzept von Shell Solar in München ist eine Weiterentwicklung der Prozesse von Shell Solar in Camarillo Kalifornien, wo seit 1998 erfolgreich CIS-Module der Größe 1" x 4" produziert werden. In *Tab. 1* sind die aktuellen Spitzenwirkungsgrade von CIS-Solarzellen und Modulen nach der Größe sortiert aufgelistet. Die Spitzenwirkungsgrade für Module haben inzwischen Werte erreicht, die durchaus mit Werten von polykristallinem Silicium aus der Produktion vergleichbar sind.

*Abbildung 1*  
Prinzipialquerschnitt eines CIS-Dünnschichtsolarmoduls. Durch die in den Herstellungsprozess integrierten Strukturierungsprozesse (P1, P2, P3) wird eine elektrische Serienverschaltung der Einzelzellen realisiert, die als ca. 6 mm breite Streifen ausgeführt werden.



*Abbildung 2*  
CIS-Modul (60 cm x 120 cm) aus der Pilotlinie von Würth Solar GmbH & Co. KG

Tabelle 1  
Spitzenwirkungsgrade von CIS-Solarzellen und Modulen

Spitzenwirkungsgrade von CIS-Solarzellen und Modulen					
Fläche					
Zelle [cm <sup>2</sup> ]	Modul [cm <sup>2</sup> ]	Wirkungsgrad [%]	Jahr	Labor/Firma	Bemerkung
0,5		19,2	2003	NREL (USA) [3]	3-Stufen-Prozess, Labor
0,5		18,6	2003	NREL/AGU (J) [5]	beste Cd-freie Laborzelle
	16	16,6	2000	ASC (S) [6]	Laborprozesse
	18,9	14,7	1999	Siemens [7]	sequentielle Prozessierung
	736	12,9	2003	ZSW [8]	Ko-Verdampfung, Cd-frei
	864	14,2	2003	Showa Shell (J) [9]	sequent. Prozess., Cd-frei
	3651	12,1	1999	Shell Solar (USA) [10]	sequentielle Prozessierung
	4938	13,1	2003	Shell Solar [11]	sequentielle Prozessierung
	6507	12,2	2003	Würth Solar/ZSW [8]	Ko-Verdampfung

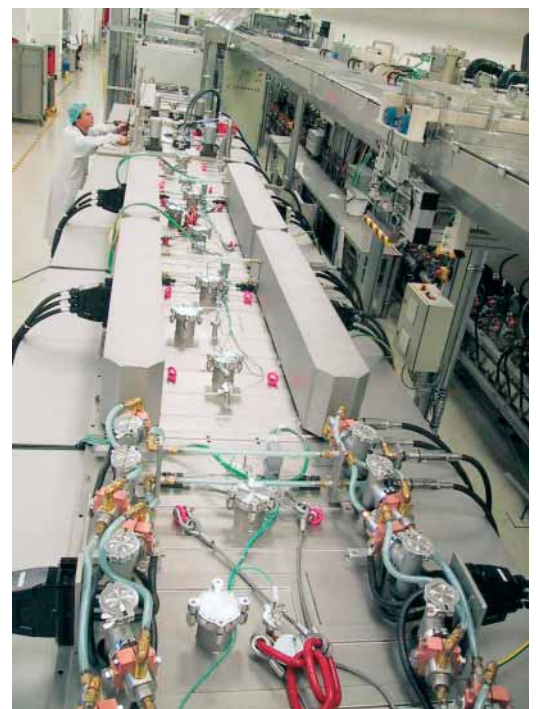
## Industrielle Produktion von CIS-Modulen

Für die Produktion ist es entscheidend, dass die Ausbeute der Einzelprozesse hoch genug ist, um eine Gesamtausbeute von mindestens 85 % zu realisieren. Dies ist in der Fertigung von Shell Solar in Camarillo in den Jahren 2002 /2003 gelungen. Eine Statistik, die fast 16 000 Module der Größe 1" x 4" beinhaltet, zeigt eine Normalverteilung mit einem mittleren Wirkungsgrad von 10,9% ± 0,9% [12].

Bei Shell Solar in München ist es mit dem neu entwickelten Verfahren gelungen, mittlere Wirkungsgrade um 11 % für 30 cm x 30 cm Module (mit ausreichender Statistik) herzustellen. Herstück ist ein neu entwickelter speziell für große Flächen optimierter RTP (rapid thermal process)-Reaktor zur CIGS-Schichtbildung, der mit ausreichend hoher und homogener Heizleistung ausgestattet ist, um die 3 mm dicken Glassubstrate mit 10 K/s aufzuheizen, ohne diese zu zerbrechen oder zu verbiegen. Mit dieser Technologie konnten bei Shell Solar Spitzenwirkungsgrade von über 13 % auf einer Modulfläche von 60 cm x 90 cm erreicht werden. Bei Würth Solar konnte durch einen kontinuierlichen Betrieb die Qualität in 2002 weiter verbessert werden. So konnte der mittlere Wirkungsgrad der 60 cm x 120 cm Module von ca. 9 % (entspricht ca. 58 W<sub>p</sub>) auf über 10 % (entspricht ca. 65 W<sub>p</sub>) gesteigert werden. Die Verbesserungen resultierten hauptsächlich aus der Stabilisierung und Homogenisierung der

Prozesse durch Vermeiden von typischen Fehlern wie z. B. Glasbruch, Haftungsproblemen der Schichten auf dem Glaträger. Ganz entscheidend war die Einführung einer ganzheitlichen Prozesskontrolle und Datenerfassung. Zur Analyse tiefer liegender Effekte werden vom ZSW produktionsbegleitende Methoden wie Thermografie, Rasterelektronenmikroskopie, lateral aufgelöste elektrische, optische und analytische Messungen und Kreuzvergleiche eingesetzt. Zur Steigerung der Anlagenkapazität wurde in 2003 eine neue CIS-Durchlaufbeschichtungsanlage in Betrieb genommen (Abb. 3).

Abbildung 3  
Die neue CIS-Beschichtungsanlage in der Fertigung von Würth Solar GmbH & Co. KG



Während auf dieser Anlage die 120 cm x 60 cm Substrate längs auf der Breite von 60 cm beschichtet werden, wird am ZSW schon der nächste Anlagentyp mit Prozesseinbauten und Verdampferquellen entwickelt. In 2003 wurden in der ZSW-Anlage für 120 cm breite Beschichtungen erste CIS-Schichten hergestellt. Vorausgesetzt der Prozess besteht alle Langzeit- und Stabilitätstests, bedeutet diese Neuentwicklung eine Verdopplung des Durchsatzes und langfristig auch die Möglichkeit größere Einheiten, z. B. 120 cm x 120 cm, zu fertigen. Obwohl die CIS-Technik damit ihre Machbarkeit im Prinzip gezeigt hat, ist eine erhebliche Kostenreduktion nur durch Produktionseinheiten mit Fertigungskapazitäten von mehreren MW<sub>p</sub> pro Jahr (entspricht mehreren Zigtausend Quadratmetern) erreichbar. Um dieses damit verbundene hohe Investment zu rechtfertigen, sind allerdings noch einige Entwicklungen sowohl im anlagentechnischen als auch verfahrenstechnischen Bereich nötig.

## Alternativentwicklungen

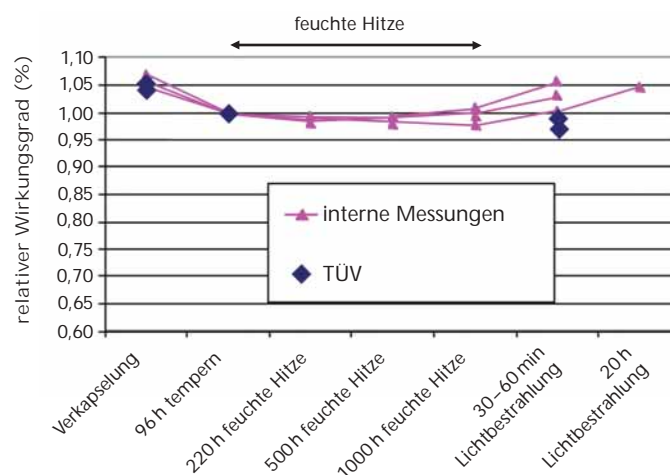
Neben der CIS-Abscheidung selbst sind vor allem die Grenzflächen CIS/Puffer/Frontkontakt Gegenstand intensiver Forschung, da sie die Leistungsfähigkeit und Stabilität der Solarzelle entscheidend beeinflussen.

Seit mehreren Jahren werden am HMI Cadmiumfreie Puffer für CIS-Solarzellen entwickelt. Mit mittels chemischem Bad abgeschiedenem ZnS wurden Wirkungsgrade bis zu 14,4 % (mit ZnSe 14,0%) auf Shell Solar-Absorbern erzielt, was praktisch kein Unterschied zur Standard-Referenz ist (14,6 % mit CdS Puffer), siehe auch [13]. Damit ist nachgewiesen, dass die Vermeidung von auch minimalsten Mengen Cadmium kein prinzipielles Problem darstellt. Bei Shell Solar konnten bereits auf 30 cm x 30 cm erste Cd-freie Module mit bis zu 11,9 % Wirkungsgrad (Mittelwert 11,7 %) unter Anwendung eines CBD<sup>1</sup>-Zn(S,OH)-Puffers hergestellt werden. Durch den Ersatz des einzigen nasschemischen Prozesses in der Herstellungskette durch einen

trockenen Prozess kann möglicherweise eine weitere Prozessvereinfachung erzielt werden. Während man mit einem gepulsten CVD-Verfahren (chemical vapour deposition) am ZSW 12,9 % auf 30 cm x 30 cm erzielt hat, wurden am HMI mit MOCVD (metal organic CVD) auf kleinen Flächen 13,4 % erreicht. Das MOCVD-Verfahren hat den Vorteil, dass es relativ schnell (Abscheidezeit ca. 3 min) und gut skalierbar ist.

Ganz neue Wege geht das ISFH gemeinsam mit der CIS Solartechnik GmbH. Durch eine galvanische Abscheidung, die für eine Metallbandbeschichtung geeignet ist, sollen die relativ teuren und entwicklungsaufwändigen Vakuumprozesse ersetzt werden. Gleichzeitig sollen als Substrate Metallfolien (Kupfer oder Edelstahl) dienen, die man z. B. für ein begehrtes Metaldach einsetzen könnte. Bisher wurden ein Wirkungsgrad bis zu 9 % (Fläche 0,247 cm<sup>2</sup>) mit einer sequenziellen Abscheidung der Vorläuferschichten mit hohen Abscheidungsraten (<10 min/pro Solarzelle) erreicht. Bevor größere Solarzellen hergestellt werden können, muss die Homogenität und die Schichthaftung noch deutlich verbessert werden. Falls dies erfolgreich ist, ist die Verschaltung zu Modulen einfach: Die 35 mm breiten „Solarzellenbänder“ werden mit einem Kontaktgitter versehen und mittels einer Schindeltechnik mechanisch und elektrisch verbunden.

Abbildung 4  
Hitze/Feuchte-Messungen  
an 30 cm x 30 cm-  
Modulen aus der Pilot-  
fertigung von Shell Solar



Der Wirkungsgrad der Module wird nach verschiedenen Schritten gemessen: nach der Verkapselung und anschließenden Temperung, nach Temperung in feuchter Hitze, sowie nach einer Bestrahlung mit Licht

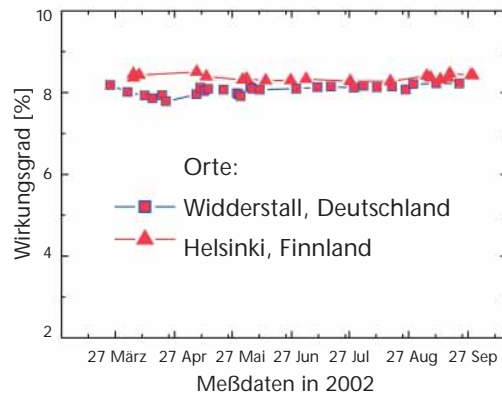
<sup>1</sup> CBD = chemical bath deposition (chemische Badabscheidung)



## CIS-Module im Test und Anlagenbeispiele

Für die Anwendung ist vor allem die Langzeitstabilität wichtig. Einer der wichtigsten beschleunigten Alterungstests in der IEC-Norm 61646 ist der Hitze/Feuchte-Test. Nach 1000 Stunden bei 85 °C und 85 % relativer Feuchte darf die Leistung der Module nur um maximal 5 % schlechter werden. Diesen Test haben die 30 cm x 30 cm-Module aus der Shell Solar-Pilotlinie ausgeführt als Glas/Glas-Laminat ohne Randversiegelung bestanden, wie sowohl Shell interne als auch Messungen vom TÜV belegen (Abb. 4).

**Abbildung 5**  
Freifeldtests von 60 cm x 120 cm-Modulen von Würth Solar in Helsinki (Finnland) und Widderstall (Deutschland); Die Daten sind korrigiert zu 25 °C und 1000 W/m<sup>2</sup> (EU Projekt „Pythagoras“).



ZSW-Module der Größe 30 cm x 30 cm haben schon 1998 den Hitze/Feuchte-Test bestanden. Aktuell läuft die offizielle Zertifizierung von 60 cm x 120 cm Würth Solar-Modulen und sie wird voraussichtlich im Oktober 2003 erfolgreich erreicht werden. Weltweit konnten verschiedene CIS-Anlagen installiert und dabei gute Energieertragsdaten gemessen werden. So wurden z. B. jährliche Ertragsdaten von

**Abbildung 6**  
CIGS-Anlage auf dem Dach einer Schule in Marbach a.N. mit 50 kW<sub>p</sub>



ca. 1000 kWh pro installierter kW<sub>p</sub> Leistung (DC-Wert) bei einer Anlagengröße von ca. 1 kW<sub>p</sub> nachgewiesen [14]. Freifeldtests an verschiedenen Standorten (Helsinki, Widderstall) belegen die Stabilität der Module. Abb. 5 zeigt den stabilen temperaturkorrigierten Wirkungsgrad (25 °C/1000 W/m<sup>2</sup>) von 60 cm x 120 cm Würth Solar-Modulen, der im 10 min-Takt über eine Periode von einem halben Jahr gemessen wurde.

Ein weiteres Beispiel ist die weltweit größte CIS-Anlage auf einem Flachdach des Berufsbildungszentrums in Marbach am Neckar, siehe Abb. 6. Hier sind 880 Module mit je 0.7 m<sup>2</sup> Fläche installiert. Die gesamte installierte Leistung beträgt 50 kW<sub>p</sub> und es wird ein jährlicher Ertrag von ca. 42 500 kWh erwartet.

## Danksagung

Die Arbeiten wurden und werden vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF), dem Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA), dem Wirtschaftsministerium Baden-Württemberg, der Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg und der Europäischen Kommission gefördert.

## Literatur

- [1] A. Büchel, Vortrag im Workshop Materials Valley, Alzenau, 2002
- [2] J.L. Shay, S. Wagner, H.M. Kasper, Applied Physics Letters, Vol. 27, No.2 15 July 1975, p. 89
- [3] M. J.Romero, K. Ramanathan, M. A. Contreras, M. M. Al-Jassim, J. AbuShama, R. Noufi, Proceedings of the NREL Photovoltaic Review Meeting (2003) 7 pp.; NREL Report No. CP-520-33566
- [4] T. Negami et al., Sol. Energy Materials and Solar Cells, vol. 67, 2001, p. 331-335
- [5] M. A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, A. O. Pudov, J. R. Sites, to be published in proc. of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003
- [6] J. Kessler, M. Bodegård, L. Stolt, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow. James & James Ltd: UK, 2000; 2057-2060
- [7] F. H. Karg, Solar Energy Materials & Solar Cells 2001; 66, 645-653
- [8] M. Powalla, B. Dimmler, to be published in proc. of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003
- [9] K. Kushiya, to be published in proc. of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003
- [10] Press Release Siemens Solar, 19.04.1999
- [11] V. Probst, W. Stetter, J. Palm, R. Tölle, S. Visbeck, H. Calwer, T. Niesen, H. Vogt, O. Hernandez, M. Wendel, F. H. Karg, in proc. of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003
- [12] D. E. Tarrant, R. Gay, V. Probst, F. H. Karg, in proc. of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003
- [13] A. Ennaoui, W. Eisele, M. Lux-Steiner, T.P. Niesen, F. Karg, Thin Solid Films, 431-432 (2003) 335-339
- [14] F. H. Karg, D. Kohake, T. Nierhof, B. Kühne, S. Grosser, M. Ch. Lux-Steiner, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow. James & James Ltd: UK, 2000; 391-395