

■ Neue Konzepte zur Leistungssteigerung

- Photonenmanagement – Optische Strukturen
- Chalkopyrit-Dünnsolarzellen mit hoher Bandlücke
- Die Grenzfläche in Chalkopyrit-Solarzellen – Ein neuer Ansatz
- Isolations- und Diffusionsbarrieren für Solarzellen auf großen Flächen

Photonen-Management – Optische Strukturen

Einleitung

Eine bessere Ausnutzung des solaren Spektrums ist ein Schlüssel für höhere Wirkungsgrade von Solarzellen. Um dies zu erreichen, muss man mit Hilfe optischer Strukturen Photonen unterschiedlicher Energie sammeln und effizient einsetzen. Neben der Reduzierung der Reflexion spielen die Erhöhung der Absorption durch „Lichtfallen“ und die richtige „Verteilung“ der Photonen in die Absorberschichten beispielsweise bei Dünnschicht- und Stapelsolarzellen eine zentrale Rolle. Vergleichbare Anforderungen gelten auch für Hochleistungs- und Multispektral-Solarzellen.

sondern dazu beitragen, die Verluste in anderen Bereichen der Solarzellen zu minimieren.

Diese Anforderungen und auch die im Folgenden beschriebenen Lösungsansätze sind teilweise schon bekannt. Sie konnten aber oft aus technischen oder finanziellen Gründen nicht realisiert werden. Hier soll an Hand von Beispielen aufgezeigt werden, dass es notwendig und zielführend ist, mit neuen Erkenntnissen, neuen Materialien und neuen Techniken alte und neue Ideen umzusetzen und weiter zu entwickeln und so die Effizienz der Photovoltaik zu steigern und ihre Kosten zu reduzieren.

Dr. Reinhard Carius
FZ- Jülich
r.carius@fz-juelich.de

Dr. Thomas Dittrich
HMI
dittrich@hmi.de

Photonen-Management

Das auf die Erde einfallende Sonnenlicht setzt sich aus Photonen (Lichtquanten) sehr unterschiedlicher Energie oder Wellenlänge zusammen. Eine bessere Ausnutzung dieses solaren Spektrums ist ein Schlüssel für höhere Wirkungsgrade von Solarzellen. Unter Photonen-Management verstehen wir die effiziente Nutzung der Photonen für die Photovoltaik mit Hilfe optischer Strukturen:

- a) Durch **vollständige** Sammlung sollen alle für eine Ladungsträgererzeugung nutzbaren Photonen in die Solarzelle gelangen.
- b) Durch **Einsatz der Photonen am richtigen Ort** mittels Fokussierung und geeigneter Lichtfallen sollen sie in die Bereiche der Zellen gelenkt werden, in denen sie am effizientesten genutzt werden können. Ein Beispiel dafür sind Multispektralzellen wie z. B. Tandem- und Tripelzellen. Dort werden Photonen mit hoher Energie in den Zellen, die eine hohe offene Klemmspannung liefern, absorbiert und die Photonen mit geringerer Energie in den darunter liegenden Solarzellen [1, 2].
- c) Durch **Reduzierung der Verluste** in den verwendeten optischen Strukturen. Sie sollen selbst keine nutzbaren Photonen absorbieren,

Optik in Solarzellen

Die Leistungsbilanz einer handelsüblichen Solarzelle aus kristallinem Silicium (*Abb. 1*) zeigt, in welchen Bereichen die Optik und damit das Photonen-Management von Bedeutung ist.

Wichtige Verluste in der Solarzelle sind:

- Die Reflexion beträgt bei einer reinen Siliciumoberfläche für den relevanten Spektralbereich zwischen 30% und 40%. Durch Antireflexionschichten wird sie auf weniger als 5% reduziert.
- Durch Transmission gehen bei einem 300 Mikrometer dicken Siliciumwafer ca.

Reflexion & Transmission
Thermalisierung
$eV_{oc} < E_g$
Füllfaktor, Lebensdauer, Kontakte
Wirkungsgrad

*Abbildung 1
Leistungsbilanz einer Solarzelle aus kristallinem Silicium mit etwa 15% Wirkungsgrad. Die Flächen geben die entsprechenden prozentualen Anteile wieder.*

Abbildung 2

Externe Quantenausbeute einer typischen kommerziell erhältlichen Solarzelle (durchgezogene blaue Linie) im Vergleich zur besten Solarzelle aus kristallinem Silicium (Kreise)

33% der Photonen verloren. Durch geeignete Rückseitenverspiegelung und Lichtfallen lässt sich dies auf weniger als 26% verringern. Diese 26% der Photonen machen allerdings nur knapp 20% der Strahlungsleistung des Solarspektrums aus, da es sich um Photonen mit niedriger Energie handelt.

- Als Thermalisierung (Erwärmung) bezeichnet man den Verlust der Überschussenergie der Ladungsträger durch ihre optische Anregung mit Energien größer als die Bandlücke des Halbleiters. Für ein spezifisches Halbleitermaterial kann die Optik dies nicht beeinflussen. Wie später näher erläutert wird, können die Thermalisierungsverluste jedoch durch die Verwendung von Multispektralzellen stark reduziert werden [3]. Dabei spielt die richtige Verteilung der Photonen in die verschiedenen Bereiche der Zelle durch eine angepasste Optik eine wesentliche Rolle.
- Die erreichbare offene Klemmenspannung V_{oc} und damit die nutzbare potenzielle Energie der Ladungsträger, $e V_{oc}$, ist aus physikalischen Gründen immer niedriger als die Bandlücke des Halbleiters E_g . Die Differenz wird jedoch mit zunehmender Anzahl der erzeugten Ladungsträger pro Volumen (Ladungsträgerdichte) immer kleiner. Durch den Einsatz von Optik in Form von Konzentratoren und Lichtfallen kann man die Ladungsträgerdichte erhöhen und damit diese Verluste reduzieren.

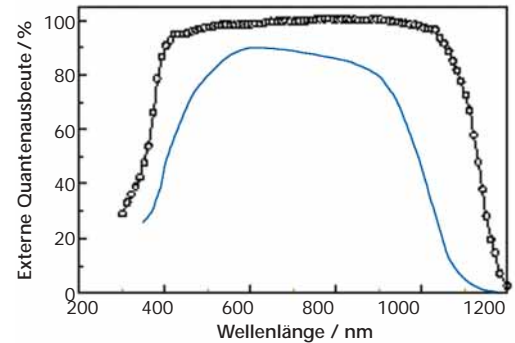
Kristalline Silicium-Solarzelle

In Abb. 2 sind die Quanteneffizienzen einer typischen kommerziellen Solarzelle aus kristallinem Silicium und die einer so genannten Weltrekordzelle [4] mit einem Wirkungsgrad von 24,7% zum Vergleich gezeigt. Die Weltrekordzelle hat eine deutlich höhere Quanteneffizienz in einem sehr weiten Spektralbereich und dies aus folgenden Gründen:

- Ein Teil der Verbesserung bei kurzen Wellenlängen ist auf die Verringerung der Absorption der n-Schicht und geeignete Kontaktstrukturen zurückzuführen.
- Die starke Erhöhung im Bereich von 1000 nm – 1200 nm wurde durch optimierte Lichtfallen erreicht, die zu einer bis zu

25-fachen Verlängerung des effektiven Lichtweges führen.

- Mit einer Reduzierung der Reflexion auf nahezu 0% wird eine Quantenausbeute von fast 100% über einen sehr weiten Spektralbereich erreicht.



Das Photonen-Management in Form einer effektiven Lichteinkopplung und -verteilung führt hier zu einer Kurzschlussstromdichte von $42,2 \text{ mA/cm}^2$, d.h. etwa 80% der auf die Solarzelle einfallenden Photonen werden genutzt. Im Vergleich dazu liefert eine kommerzielle Solarzelle etwa 32 mA/cm^2 .

Dünnschicht-Solarzellen

Für effiziente Dünnschicht-Solarzellen ist das Photonen-Management von essentieller Bedeutung. Einerseits müssen dort die Schichtdicken aus Kostengründen, oder auch wegen der elektronischen Eigenschaften der Materialien sehr dünn sein. Andererseits muss ein möglichst großer Teil des nutzbaren Sonnenlichts absorbiert werden, um einen hohen Photostrom zu erzeugen. Im Folgenden wird der Einsatz des Photonen-Managements in Dünnschicht-Solarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silicium erläutert. Viele der Problemlösungen sind direkt auf andere Dünnschicht-Solarzellen, z. B. aus Chalkopyriten, CdTe, oder kristallinem Silicium übertragbar.

Die Aufgabenstellung ist: Mit einer minimalen Schichtdicke soll der größte Teil des Sonnenlichts in der aktiven Schicht der Solarzelle absorbiert und damit ein möglichst großer Photostrom erzeugt werden. In Abb. 3 ist der Aufbau einer hochentwickelten Tandemzelle aus zwei p-i-n Solarzellen gezeigt. Auf einem Träger aus Glas

mit einer porösen Antireflexschicht ist zunächst eine transparente, elektrisch leitfähige Schicht (TCO) aus Zinkoxid (ZnO) aufgebracht. Dieses ZnO ist ein polykristallines Material und wird durch einen chemischen Prozess texturiert (aufgeraut). Auf dieser Schicht sind zwei Solarzellen mit einer p-i-n Schichtfolge übereinander abgedepontiert. Darauf folgt eine weitere TCO-Schicht und eine Schicht aus Silber, beide **zusammen** bilden den Rückseitenreflektor.

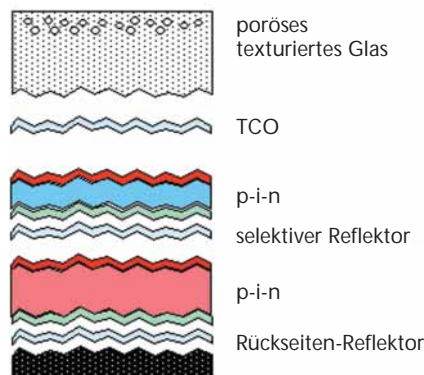


Abbildung 3

Aufbau einer hochentwickelten Tandemzelle aus zwei p-i-n Solarzellen mit Antireflexbeschichtung, Lichtfalle und selektivem Reflektor

Bei einfachen Dünnschicht-Solarzellen muss die aktive Absorberschicht einen möglichst großen Anteil des einfallenden Lichts absorbieren, das zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren führt. Bei Absorbieren aus Halbleitermaterial mit einer sogenannten „direkten“ Bandlücke (z. B. GaAs, Cu(In,Ga)(S,Se)₂) ist typischerweise eine Schichtdicke von etwa 1 Mikrometer ausreichend um mehr als 80% der Photonen mit der Energie der Bandlückenenergie (oder höher) zu absorbieren. Bei Material mit „indirekter“ Bandlücke (z. B. Silicium) sind dafür mehr als 100 Mikrometer Schichtdicke notwendig. Amorphe Halbleitermaterialien, wie amorphes Silicium (a-Si:H) oder amorphe Silicium-Germanium Legierungen haben bei Energien oberhalb der Bandlücke ein ähnliches Absorptionsverhalten wie direkte Halbleiter, d. h. auch hier reichen Schichtdicken in der Größenordnung von 1 Mikrometer für eine hohe Absorption aus. Allerdings gibt es hier zwei Aspekte, die berücksichtigt werden müssen:

- Die elektronischen Eigenschaften dieser Materialien begrenzen die maximale Schichtdicke auf etwa 100–200 nm.
- Der Absorptionsverlauf ermöglicht die Erzeugung beweglicher Ladungsträger auch mittels Photonen mit etwas niedrigeren Energien als der Bandabstand, die dann zum Photostrom der Solarzelle beitragen.

Auch aus Kosten- und Materialeinsparungsgründen sind kleine Schichtdicken für alle genannten Materialklassen äußerst wünschenswert. Um bei gegebener Schichtdicke die Absorption zu erhöhen, muss man den Weg des Lichts in der Absorberschicht verlängern. Die einfachste Möglichkeit ist der Einsatz eines Rückseitenreflektors, der bei fast hundertprozentiger Reflexion den effektiven Weg des Lichts etwa verdoppelt. Eine Strukturierung der

Oberfläche, wie sie in *Abb. 3* gezeigt ist, führt in Verbindung mit einem optimierten Reflektor zu einer weiteren Verlängerung des Lichtweges. Durch diese Maßnahmen (Lichtfalleneffekt oder „light-trapping“ genannt) wird das Licht viel stärker absorbiert als es durch die Schichtdicke zu erwarten ist.

Bereits 1974 wurde diese Technik mit strukturiertem Rückseitenreflektor für dünne Solarzellen aus kristallinem Silicium beschrieben und an einer 1 Mikrometer dicken Solarzelle eine 10-fache Verlängerung des Lichtweges mittels eines Rückseitenreflektors aus transparentem Kunststoff mit aluminiumbeschichteten Rillen demonstriert [5]. Der Effekt der internen Reflexion an inhomogenen und texturierten Schichten wurde erst später mittels statistischer Optik beschrieben [6]. Erste Anwendungen bei Dünnschicht-solarzellen aus amorphem Silicium wurden bereits in der Literatur beschrieben [7].

Aus theoretischen Überlegungen erhält man eine Erhöhung der Volumenabsorption im Bereich schwacher Absorption gemäß $4n^2$, wobei n der Brechungsindex bei der entsprechenden Wellenlänge ist. Würde man eine Siliciumschicht zwischen Luftschichten betten, ergäbe sich eine Erhöhung der Volumenabsorption um den Faktor 50. Für die gleiche Schicht eingebettet in typische Passivierungsschichten SiO₂ oder Si₃N₄ bzw. auf Glas beträgt die Absorptionserhöhung noch etwa den Faktor 16–20. Bei der Berechnung wurde allerdings vorausgesetzt, dass das Licht an den Grenzflächen zu den Nachbarmedien total reflektiert wird. Bei Schichtdicken (d) deutlich größer als die effektive Lichtwellenlänge ($d \gg \lambda/n$) ist diese Annahme gerechtfertigt, bei Schichtdicken mit $d \leq \lambda/n$ ist sie bisher nicht nachgewiesen. Die physikalische Beschreibung

und das Verständnis des light-trappings ist bei $d \leq \lambda/n$ bisher noch unzureichend. Bei den heute typischen Schichtdicken für Stapelzellen aus amorphem Silicium und seinen Legierungen mit $d \approx 80-200$ nm und $n = 3,4$ befindet man sich für den relevanten Wellenlängenbereich von etwa 800 nm genau in diesem kritischen Schichtdickenbereich und die Optimierung erfolgt durch trial and error (Versuch und Irrtum).

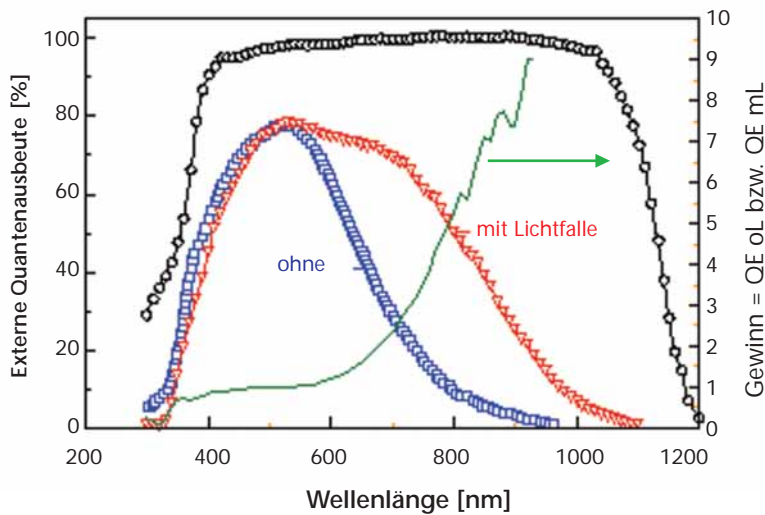
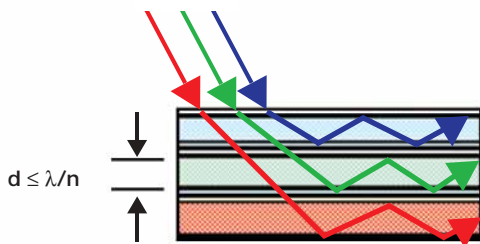


Abbildung 4
Externe Quantenausbeute von zwei 1 Mikrometer dünnen Solarzellen aus mikrokristallinem Silicium mit (▽) und ohne (□) Lichtfalle im Vergleich der 300 Mikrometer dicken optimierten Solarzelle („Weltrekordsolarzelle“) (○). Der Gewinn (rechte Achse) an Quantenausbeute durch Lichtfallen ist durch die grüne Kurve dargestellt.

Wie gut Lichtfallen in Dünnschichtszellen bereits funktionieren, ist in *Abb. 4* gezeigt. Dort ist die externe spektrale Quantenausbeute für eine Dünnschichtszelle aus mikrokristallinem Silicium mit und ohne Lichtfalle im Vergleich zu der Weltrekordzelle aus *Abb. 2* dargestellt. Die Lichtfalle wird hier durch das texturierte ZnO mit einem guten Rückseitenreflektor realisiert (ein Rückseitenreflektor aus Chrom mit einer sehr schlechten Reflexion dient hier als Referenz). Der Gewinn an Quantenausbeute durch die Lichtfalleneffekte, d. h. das Verhältnis von Ausbeute mit Lichtfallen (mL) zur Ausbeute ohne Lichtfallen (oL) ist ebenfalls gezeigt (rechte Achse). Er steigt deutlich zu größeren Wellenlängen, d. h. in Richtung schwacher Absorption, und beträgt hier bis zu einem Faktor 9. Man erkennt aber auch, dass die bisher erreichte externe Quantenausbeute selbst im Bereich starker Absorption erheblich geringer ist, als die der Rekordzelle. Dies zeigt sich auch bei der Kurzschlussstromdichte von etwa 22 mA/cm² für diese 1 Mikrometer dicke mikrokristalline Solarzelle. Damit ist klar, dass trotz der eindrucksvollen Ergebnisse der texturierten Schichten bezüglich des Lichteinfangs Verbesserungen durch Forschung und Entwicklung weiter erforderlich sind.

Bei Stapelzellen (Tandem-, Tripelzellen, usw.) sind außer einem möglichst guten Lichteinfang weitere Randbedingungen zu erfüllen. Da die übereinanderliegenden Zellen dort im Allgemeinen im elektrischen Kontakt, d. h. seriell verschaltet sind, muss in allen Teilzellen der gleiche Photostrom erzeugt werden, um eine Begrenzung der Stromausbeute durch eine Teilzelle zu verhindern. Dies lässt sich grundsätzlich durch eine Anpassung der Absorberschichtdicken in den Teilzellen erreichen. Für eine optimale Nutzung des Sonnenspektrums ist es aber erforderlich, mit einer gegebenen Photonenenergie die größtmögliche Zellenspannung zu erzeugen, d. h. eine Absorberschicht soll nach Möglichkeit alle verfügbaren Photonen absorbieren, die zu einer Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren ausreichen. Nur die Photonen, die dafür nicht ausreichen, sollen die Schicht durchdringen und in den tieferliegenden Zellen Photostrom erzeugen. Um dies in einer Stapelzelle zu erreichen, müssen transparente, selektiv reflektierende Schichten eingefügt werden, die nur die gewünschten Photonen effizient reflektieren, alle anderen aber hindurchlassen. Zusätzlich müssen diese Eigenschaften unabhängig vom Einfallswinkel des Lichts sein und die Wellenlänge, bzw. Photonenenergie der Reflexion muss sich an die verschiedenen Materialien anpassen lassen. Darüber hinaus müssen diese Schichten den Strom gut leiten und mit den Herstellungsprozessen der Solarzellen kompatibel sein.

Schichten, die zumindest einen Teil dieser Anforderungen erfüllen, sind bereits verfügbar und werden auf großen Flächen hergestellt. Beispielsweise werden selektiv reflektierende Schichten aus TiO₂ und SiO₂ für verschiedenste Anwendungen wie Kaltlichtspiegel in Halogenlampen oder Farbtrennfilter eingesetzt und sind grundsätzlich mit der Silicium-Dünnschichttechnologie kompatibel. Um die anderen erforderlichen Eigenschaften für die hier skizzierten Anwendungen z. B. die hinreichende elektrische Leitfähigkeit und eine winkelunabhängige Reflexion zu erreichen, sind allerdings noch erhebliche Forschungs- und Entwicklungsarbeiten erforderlich. Ob sich mit der zur Zeit genutzten Technologie einfacher planarer Schichtenfolgen die gewünschten Eigenschaften überhaupt realisieren lassen, ist unklar; auch



welchen Einfluss die Textur auf die selektive Reflexion hat, ist noch unbekannt. Zur Lösung der hier aufgezeigten Probleme können Ansätze aus dem sehr aktuellen Forschungsgebiet der photonischen Kristalle dienen. Als Beispiele seien hier Kolloid-Kristalle aus SiO_2 -Kügelchen mit 300 nm Durchmesser genannt, dessen selektive Transmission sich mit dem Grad der Ordnung verändert, oder selektive Reflektoren mit kugelförmiger Richtcharakteristik oder Bragg-Reflektoren zur effizienten Einkopplung von Licht in Wellenleiterstrukturen. Neue Strukturierungsverfahren auf der Nanometerskala, wie z. B. das „Mikrokontaktprinting“ und „selbstorganisierte“ Strukturen haben das Potenzial, kostengünstig auf große Flächen anwendbar zu sein und damit neue Wege für das Photonen-Management zu eröffnen.

Sowohl bei der Berechnung der optischen Eigenschaften von Strukturen auf der Nanometerskala, als auch bei der Realisierung solcher Systeme ist eine Zusammenarbeit der Forschung für Solarzellen mit der Forschung für photonische Bauelemente, wie sie z. B. im Vernetzungsprojekt „Photonen-Management und Bandstruktur-Design für effizientere Solarzellen“ stattfindet, unverzichtbar.

Zusammenfassung

Der effektive Einsatz der Photonen des solaren Spektrums durch ein Photonen-Management ist eine wesentliche Voraussetzung für bessere Wirkungsgrade von Solarzellen. Dies gilt insbesondere für Dünnschicht-Solarzellen, die das Potenzial haben, durch geringen Materialeinsatz, niedrige Prozesstemperaturen, die Verwendung von preiswerten Materialien und integrierte Serienschaltung auf großen Flächen einen steigenden Beitrag zur Energieversorgung mit erneuerbaren Energien zu leisten. Dazu müssen

die bereits bisher genutzten Effekte und Verfahren, wie Anti-Reflexbeschichtung und Lichtfallen weiter verbessert und neue Methoden entwickelt werden. Die Komplexität der Anforderungen an die Schichten und Materialien erfordern teilweise neue Ansätze mit nanostrukturierten Systemen. Hier sind Forschung und Entwicklung in Zusammenarbeit mit anderen Fachgebieten, insbesondere der Materialforschung und Photonik, unverzichtbar.

Danksagung

Arbeiten zum Photonenmanagement werden teilweise im Rahmen des Vernetzungsprojekts „Photonen Management und Bandstrukturdesign für effizientere Solarzellen“; Förderkennzeichen 01SF0120 gefördert. Wir danken unseren Kollegen im FZ-Jülich und im HMI Berlin, sowie unseren Partnern im Vernetzungsprojekt für ihre Unterstützung.

Literatur

- [1] B. Rech und P. Lechner, dieser Band, S. 17
- [2] W. Fuhs, dieser Band, S. 42
- [3] J. Zhao, A. Wang and M. A. Green, „24.7 % Efficient PERL Silicon Solar Cells and Other High Efficiency Solar Cell and Module Research at the University of New South Wales“, ISES Solar World Congress, Jerusalem, Israel, July 4–9, 1999
- [4] P. Würfel, Physik der Solarzellen, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 2000
- [5] D. Redfield, Applied Physics Letters, Vol. 25 (1974) p. 647 ff.
- [6] E. Yablonovic, J. Opt. Soc. Am., Vol. 72 (1982) p. 899 ff.
- [7] E. Yablonovic, G. D. Cody, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-29, No. 2 (1982) p. 300 ff.

Abbildung 5
Idealisierter Verlauf des Lichts unterschiedlicher Wellenlänge in einer Dünnschicht-Dreifach-Stapelzelle

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.

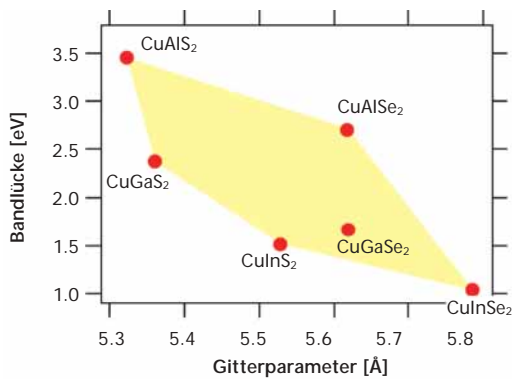
Die Gruppe der Chalkopyrite ist gekennzeichnet durch einen Kristallaufbau aus drei unterschiedlichen Atomsorten A, B und C. Man schreibt sie als A^IB^{III}C^{VI}₂, wobei die hochgestellten Ziffern die Einordnung der Atome in verschiedene Gruppen des Periodensystems anzeigen. Bekannte Vertreter sind CuInS₂, 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:

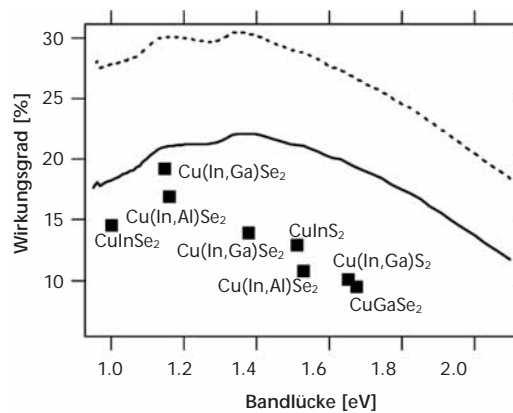
- Das Modell der Rekombination in der Raumladungszone (*durchgezogene Linie in Abb. 2*)

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 Chalkopyrit Halbleiter 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%.

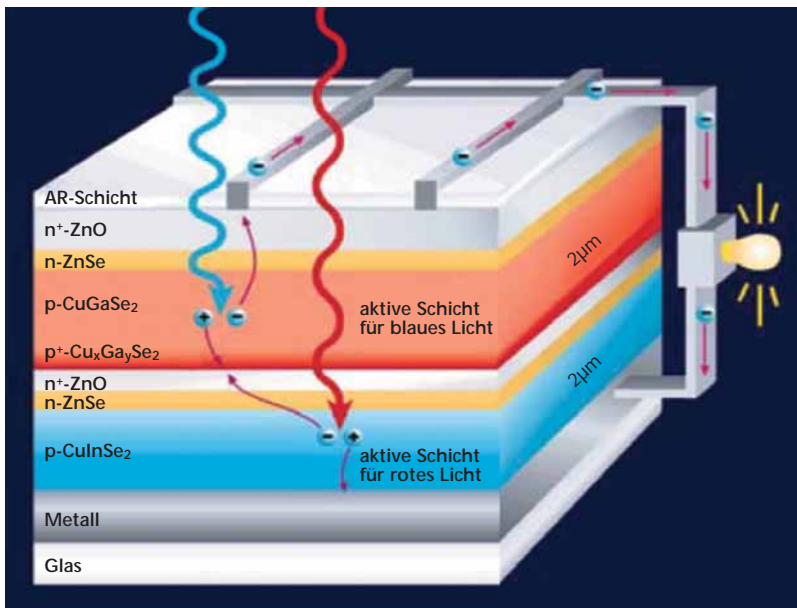
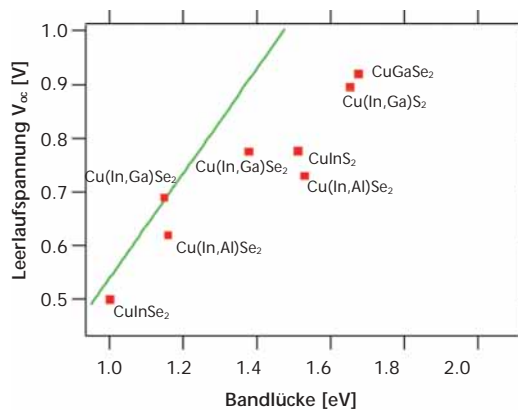


Abbildung 3
Schematischer Aufbau einer Multispektralzelle auf der Basis von Chalkopyritthalbleitern. Der blaue Spektralanteil des Sonnenlichtes wird in der Topzelle genutzt, während der rote Spektralanteil die Basiszelle erreichen kann.

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.

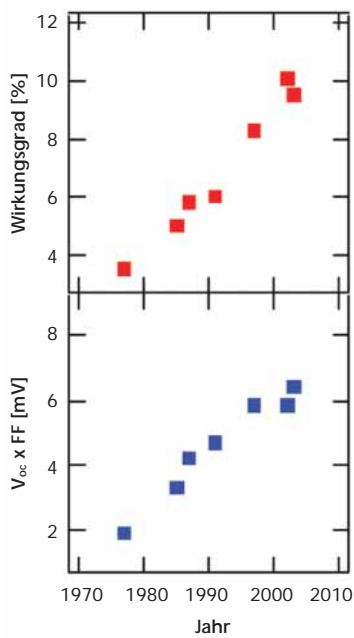
Welcher Parameter von Chalkopyritsolarzellen mit hoher Bandlücke in der Zukunft zuerst zu verbessern ist, vermittelt die Abb. 4. Dort ist die Leerlaufspannung V_{oc} von Solarzellen mit einem pn-Übergang als Funktion des Bandabstandes der Absorberschicht einem theoretischen Verlauf gegenübergestellt (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-



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 CuInS_2 -Solarzellen aufgrund von experimentellen Daten zum Schwachlichtverhalten und Temperaturkoeffizienten ermittelt. Es zeigte sich, dass der CuInS_2 -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

noch erhebliche Anstrengungen einfordern werden.

Ausblick

Am HMI sowie am IPE, Universität Stuttgart, wird intensiv an der Entwicklung von Chalkopyritsolarzellen 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.

Abbildung 5

Verlauf von Wirkungsgrad sowie dem Produkt aus Leerlaufspannung und Füllfaktor (FF) für CuGaSe_2 -Solarzellen. Literaturwerte sind als Funktion des Publikationsjahres aufgetragen.

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)

Die Grenzfläche in Chalkopyrit-Solarzellen – Ein neuer Ansatz

HMI:
Dr. Reiner Klenk
klenk@hmi.de

Thilo Glatzel
glatzel@hmi.de

Alexander Grimm
grimm@hmi.de

C.-H. Fischer
fischer@hmi.de

Michael Kirsch
kirsch@hmi.de

Dr. Iver Laueremann
iver.laueremann@hmi.de

Jörg Reichardt
reichard@hmi.de

Heike Steigert
steigert@hmi.de

Shell Solar GmbH:
Thomas P. Niesen
thomas.niesen@shell.com

Sven Visbeck
sven.visbeck@shell.com

Tabelle 1
Kenndaten von
 $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ -
Fenster-Solarzellen

Einleitung und Aufgabenstellung

Ein typisches Photovoltaikmodul auf Chalkopyritbasis besteht aus fünf nacheinander aufgetragenen Schichten auf ein Glassubstrat:

- Metallischer Rückkontakt (Molybdän)
- Absorber ($Cu(In,Ga)(Se,S)_2$)
- Pufferschicht (CdS)
- Fensterschicht 1 (ZnO)
- Fensterschicht 2 (ZnO:Al oder ZnO:Ga)

Dazu kommen je nach Technologie noch Barrierschicht(en) und eine Natriumquelle.

Die Optimierung der Produktionskosten und der Produktionsausbeute verlangt nach einer möglichst geringen Anzahl von Prozessen: Besonders attraktiv wäre es, die Pufferschicht zu eliminieren, da diese den Umgang mit Kadmiumhaltigen Rohstoffen und Abfällen erfordert. Da diese in der Regel die einzige naßchemisch abgeschiedene Schicht ist, verhindert dieser Präparationsschritt eine vollständig trockene, in-line Herstellung. Durch die Elimination der Pufferschicht definiert die Fensterschicht 1 den pn-Übergang (Hetero-Grenzfläche). Für die einwandfreie Funktion der Solarzelle sind an diese Grenzfläche bezüglich der Leitungsbandanpassung und Flächenladung bestimmte Forderungen zu stellen. Theoretische Überlegungen lassen vermuten, dass mit dem Übergang von reinem ZnO zu der Verbindung (Zn,Mg)O als Material der Fensterschicht 1 die Anpassung an den Absorber soweit verbessert werden kann, dass die Pufferschicht überflüssig wird. Dabei

soll aber das bewährte Präparationsverfahren, d. h. die Kathodenzerstäubung mit nur einer Sputterkathode, möglichst beibehalten werden.

Ergebnisse

Ergebnisse der strukturellen und optischen Charakterisierung zeigen, dass es gelungen ist, die Verbindung (Zn,Mg)O in der gewünschten Weise einphasig herzustellen. Die signifikante Erhöhung der Bandlücke (*Abb. 1*) sollte zu einer guten Anpassung der Leitungsbander an der Grenzfläche führen.

Das setzt voraus, dass die Erhöhung des Bandabstands mit steigendem Magnesiumgehalt tatsächlich zu einer Anhebung der energetischen Lage des Leitungsbandes führt. Indirekt kann dies durch die Messung der sogenannten Austrittsarbeit festgestellt werden. Am HMI wurde für solche Messungen die Kelvinmikroskopie im Ultra-Hochvakuum mit hoher Ortsauflösung entwickelt [1]. Nach Messungen an einer ZnO/(Zn,Mg)O/ZnO:Ga-Teststruktur auf einem GaP-Kristall verringert sich die Austrittsarbeit bei einem Magnesiumgehalt von 15 % um ca. 90 meV, was darauf schließen lässt, dass zumindest ein Teil der Bandlückenaufweitung zur gewünschten Verschiebung des Leitungsbandes führt (*Abb. 2*).

Ein Test am HMI im Labormaßstab mit kleinflächigen Solarzellen ($0,5\text{cm}^2$) aus der Pilotlinie von Shell Solar ergab ohne Pufferschicht Wirkungsgrade im Bereich von 6 % unter simulierter AM1,5 Beleuchtung. Durch den Austausch des Targetmaterials der Sputterkathode von Zinkoxid durch Zinkmagnesiumoxid konnte dieser Wert verdoppelt werden und liegt damit im Bereich der Referenzen mit CdS-Puffer (*Tab. 1*). Die Stabilität bei beschleunigter Alterung in feuchter Hitze war im Wesentlichen unverändert. Mehrere in wöchentlichem Abstand über den Zeitraum von zwei Monaten durchgeführte Experimente

Fenster	U_{LL} (mV)	FF (%)	j_{sc} (mA/cm ²)	η (%)
CdS/ZnO/ZnO:Ga	561	73	32,0	13,2
ZnO/ZnO:Ga	389	57	28,0	6,4
(Zn,Mg)O/ZnO:Ga	543	69	33,2	12,5

U_{LL} – Leerlaufspannung ist Solarzellenspannung ohne Belastung.
FF – Der Füllfaktor gibt das Verhältnis zwischen maximaler realer Leistung der Solarzelle und der idealen möglichen Leistung an, d. h. ohne innere Widerstände.
 j_{sc} – Kurzschlussstrom
 η – Wirkungsgrad

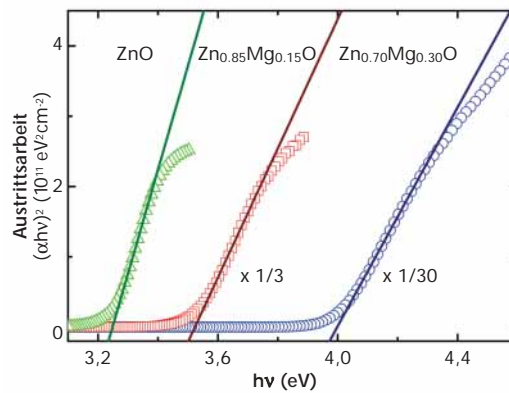
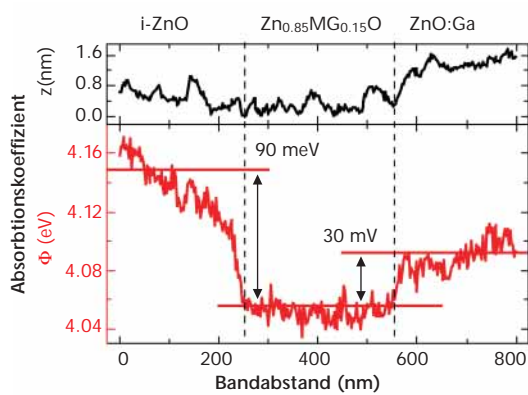


Abbildung 1 (links) Austrittsarbeit (unterer Bildteil) einer ZnO/(Zn,Mg)O/-ZnO:Ga-Schichtfolge in Abhängigkeit vom Magnesiumgehalt. Die Topographie der Probe ist im oberen Bildteil dargestellt.

Abbildung 2 (rechts) Bestimmung des optischen Bandabstands aus dem gemessenen Absorptionskoeffizient. Der Bandabstand steigt mit zunehmendem Magnesiumgehalt.

zeigten eine gute Reproduzierbarkeit der Zelle ohne Pufferschicht. Auf der Grundlage dieser erfolgreichen Experimente wurde auch in der Pilotanlage von Shell Solar eine modifizierte Sputterkathode eingesetzt. Versuche mit monolithisch integrierten Modulteststrukturen (10 cm x 10 cm) verliefen ebenfalls erfolgreich; der Übergang zu größeren Flächen ist in Vorbereitung.

Diskussion

Es hat sich gezeigt, dass der Wirkungsgrad der Solarzelle ohne Pufferschicht wesentlich stärker von der Zusammensetzung und dem Zustand der Absorberoberfläche abhängt als derjenige des Standardaufbaus mit nasschemisch abgeschiedener Pufferschicht. Insbesondere waren auch Versuche mit Chalkopyritabsorbern aus anderer Produktion weniger erfolgreich. Die eingangs erwähnten einfachen theoretischen Modelle können dies nur teilweise erklären. Zur weiteren Klärung wurden Oberflächen und Grenzflächen auch mit Photoelektronen-Spektroskopie im Rahmen des CISSY-Projekts an der Universität Würzburg [2] und am BESSY Synchrotron vermessen. Die Auswertung dieser Messungen ist noch nicht abgeschlossen.

Zusammenfassung

Zur Herstellung einer Chalkopyrit-Solarzelle wird neben Rückkontakt und Absorberschicht ein Fenster benötigt, das beim derzeitigen Entwicklungsstand aus drei Schichten besteht. Es wurde gezeigt, wie die zweite dieser Schichten, unter Beibehaltung der bewährten und kostengünstigen Präparation durch Kathodenerstäubung, so modifiziert werden kann, dass sie die Funktion der ersten (Pufferschicht) mit übernimmt. Diese Entwicklung ermöglicht mit Absorbern aus der Pilotlinie von Shell Solar eine komplett trockene, Kadmium-freie Herstellung der Solarzelle. Zukünftige Arbeiten sollen zur Verfeinerung der theoretischen Modelle und zur Anwendbarkeit der Technologie auf Absorber aus anderer Herstellung, insbesondere auf Absorber mit hohem Bandabstand, beitragen.

Literatur

- [1] Ch. Sommerhalter, Th. W. Matthes, Th. Glatzel, A. Jäger-Waldau, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 286
- [2] C. Heske, E. Umbach, Experimentelle Physik II, Universität Würzburg

Isolations- und Diffusionsbarrieren für Solarzellen auf großen Flächen

Dr. Dirk Herrmann
ZSW

dirk.herrmann@zsw-bw.de

Andreas Schulz
Institut für Plasmaforschung
Universität Stuttgart
schulz@ipf.uni-stuttgart.de

Nico Niegisch
Institut für
Neue Materialien GmbH
niegisch@inm-gmbh.de

Dr. Christian Wenzel
Institut für Halbleiter-
und Mikrosystemtechnik,
TU Dresden
wenzel@ihm.et.tu-dresden.de

Einleitung

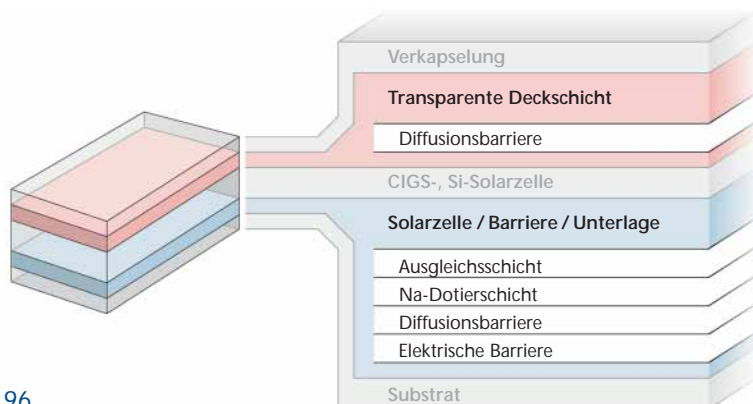
Diffusionsbarrieren dienen dazu, die Bewegungen von Atomen und Molekülen zwischen angrenzenden Materialien zu unterbinden. Sie kommen dort zum Einsatz, wo Diffusionsprozesse zu Verunreinigungen bzw. unerwünschten chemischen Reaktionen führen würden. Mit elektrischen Isolationsbarrieren wird der elektrische Kontakt zweier angrenzender Materialien vermieden. Damit ist es möglich, Bauelemente galvanisch zu trennen, um sie in definierter Weise verschalten zu können.

Beispiele für Diffusionsbarrieren liefert die Displaytechnik: Die heute bereits in Autoradios und Mobiltelefonen eingesetzten organischen Leuchtdioden (OLEDs) weisen starke Degradationen unter Feuchteeinwirkung auf. Will man auf die starre Glasverkapselung verzichten, benötigt man flexible Verkapselungen, die in ihren Feuchtediffusionsraten an die Werte von Glas heranreichen („flexibles Glas“). Eine solche Verkapselung, die aus einer Abfolge organischer und anorganischer Schichten besteht, wird z. B. von der Firma Vitex Systems unter dem Handelsnamen „Barix“[®] angeboten. Mit derartigen Verkapselungen ist es heute möglich, Feuchtediffusionsraten zu erreichen, die etwa drei Größenordnungen unter denen der standardmäßig verwendeten anorganisch beschichteten Polymerfolien liegen [1].

Auch in der Mikroelektronik kommen Diffusionsbarrieren zum Einsatz. So sind die hochleitfähigen Kupfermetallisierungen der Bauelemente nur einsetzbar bei Verwendung hochtemperaturstabiler, ultradünner und leitfähiger Diffusionsbarrieren, welche die Eindiffusion des sehr mobilen Kupfers in Silicium bzw. die dielektrischen Schichten unterbinden. Standardmäßig werden hierzu Tantal-haltige Materialien Barrieren mit Dicken kleiner 30 nm eingesetzt, während der Trend zu noch dünneren Barrieren geht [2]. So hat Infineon im Mai 2003 gezeigt, dass sogar mit 2 nm dicken Barrieren die Kupferdiffusion vermieden werden kann [3].

Auch elektrische Isolationsbarrieren finden eine weite Verbreitung in der Mikroelektronik: So basieren MOS-Bauelemente (z. B. MOSFET: Metall-Oxid-Halbleiter Feldeffekttransistor) auf der Verwendung des elektrisch isolierenden Eigenoxids des Siliciumsubstrats als Gate- und Feldoxid (bis 100 nm dick). Feldoxide trennen hierbei die einzelnen Bauelemente elektrisch voneinander, Gateoxide stellen als Dielektrika das eigentliche Herzstück der MOS-Bauelemente dar [4]. Das in diesen Technikbereichen vorhandene Know-how kann sehr gut auch für die Entwicklung von Diffusions- und Isolationsbarrieren für Solarzellen genutzt werden.

Abbildung 1
Barrieren für Solarzellen



Barrieren für Solarzellen

Abb. 1 zeigt, welche Barrierearten bei Solarzellen zum Einsatz kommen. Im Wesentlichen handelt es sich um Diffusionsbarrieren für die frontseitige Verkapselung und um rückseitige Diffusions- und Isolationsbarrieren.

Frontseitige Diffusionsbarrieren benötigt man sowohl für flexible Solarzellen als auch bei Verzicht auf die Glasverkapselung (zur Gewichtsersparnis). Sie müssen demzufolge die Eindiffusion von Feuchtigkeit und Sauerstoff während des Betriebes der Solarzellen unterbinden. Zusätzlich

sollten sie eine hohe Transparenz, eine gute UV-Stabilität und eine große mechanische Stabilität (z. B. gegen Verkratzen) aufweisen.

Rückseitige Diffusionsbarrieren werden ebenfalls für flexible Solarzellen auf Metall- bzw. Polymerfolien benötigt. Daneben kommen sie auch bei alternativen Herstellungsverfahren konventioneller Solarzellen zum Einsatz. Ihre Aufgabe besteht darin, Verunreinigungen des Absorbers während des Herstellungsprozesses zu vermeiden. Demnach müssen sie eine Temperaturstabilität von bis zu 1000 °C und eine große Stabilität in aggressiven Medien (z. B. Fluorwasserstoffsäure, Selen) aufweisen.

Rückseitige elektrische Isolationsbarrieren werden verwendet, wenn eine monolithische Verschaltung von Solarzellen zu einem Modul auf (leitfähigen) Metallfolien realisiert werden soll. Neben einer fehlerfreien Isolation auf der gesamten Modulfläche müssen sie die gleichen Stabilitätskriterien wie die rückseitigen Diffusionsbarrieren erfüllen.

Barrierearten und ihre Herstellung

Grundsätzlich steht eine Vielzahl von Barrietertypen für die beschriebenen Anwendungen zur Verfügung. Da die nächste Generation von Solarzellen leicht und flexibel sein soll, müssen auch die verwendeten Barrieren diese Anforderungen erfüllen. Daneben ist klar, dass Solarzellen in großen Fläche benötigt werden. Somit muss für die Barrieren eine großflächige Abscheidung möglich sein und sie müssen auch auf den großen Flächen die gestellten Qualitätsanforderungen erfüllen. Aus diesen Forderungen ergibt sich, dass keine klassischen Dickschichten (z. B. Emaille, Lack), sondern Dünnschichtbarrieren verwendet werden müssen. Im Folgenden werden drei Barrietertypen vorgestellt, die repräsentativ für die eingesetzten Dünnschichttechniken sind.

Tantal-basierte Barrieren mit PVD-Verfahren hergestellt

Tantalbasierte Barrieren (z. B. TaSiO) werden mit Hilfe der Kathodenzerstäubung („Sputtern“) abgeschieden. Hierbei handelt es sich um ein Verfahren der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase (PVD), bei dem Material von dem Target durch Ionenbeschuss abgetragen wird und sich als Schicht auf dem Substrat niederschlägt. Die so präparierten Schichten sind einige hundert Nanometer dick.

SiO_x-Barriere mit CVD-Verfahren hergestellt

SiO_x-Barrieren werden mit Hilfe der Mikrowellen-Plasma-unterstützten chemischen Abscheidung aus der Gasphase (MWPECVD) deponiert. Hierzu wird eine organische Vorläufersubstanz (Hexamethyldisiloxan) unter Plasmaeinwirkung zerlegt und auf dem Substrat mit anderen Reaktionspartnern (z. B. Sauerstoff) chemisch zu SiO_x umgesetzt. Die abgeschiedenen Schichten sind einige Mikrometer dick.

SiO_x:Na-Barriere mit Sol/Gel-Verfahren hergestellt

SiO_x:Na-Barrieren werden nach der Sol/Gel-Methode in einem Dip-Coating-Verfahren abgeschieden. Hierbei handelt es sich um eine Methode der nasschemischen Abscheidung aus der Flüssigphase. Ein Organosilan-Sol wird dabei katalytisch hydrolysiert und anschließend auf dem Substrat thermisch in SiO_x umgesetzt. Die eingesetzten Schichten sind auch hier einige Mikrometer dick.

Die folgenden Beispiele für Barriereanwendungen in Solarzellen stammen alle aus dem Bereich der Cu(In,Ga)Se₂-(CIS)-Dünnschichttechnik. Analoge Anwendungsbeispiele lassen sich aber auch für alle anderen Dünnschichtsolarzellentypen (z. B. a-Si, CdTe) finden.

Frontseitige Diffusionsbarrieren für Solarzellen

Die oben vorgestellten Barrieren wurden auf ihre Eignung als frontseitige Verkapselungen für CIS-Solarmodule getestet.

Abb. 2 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer ca. 3,5 µm dicken SiO_x-Barriere (CVD-Verfahren) auf einer CIS-Solarzelle an der Kante einer Strukturierungslinie. Die SiO_x-Schicht folgt dabei sehr gut der vorgegebenen Kontur der Unterlage: Während sie auf dem rauhen Bereich der CIS-Solarzelle rau aufwächst (rechts in Abb. 2), offenbart sie auf dem glatten Molybdän eine ebenfalls glatte Oberfläche (linker Bereich in Abb. 2).

Abbildung 2
SiO_x-Barriere (CVD-Verfahren) auf CIS-Solarzelle (REM¹-Aufnahme an Strukturierungslinie)

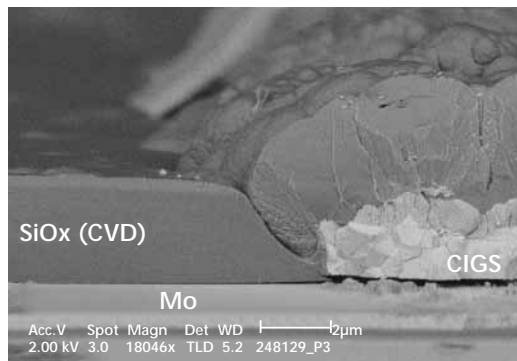


Abbildung 3
SiO_x:Na-Barriere (Sol/Gel-Verfahren) und TaSiO-Barriere (mit PVD-Verfahren hergestellt) auf CIS-Solarzelle (REM-Aufnahme an Strukturierungslinie)

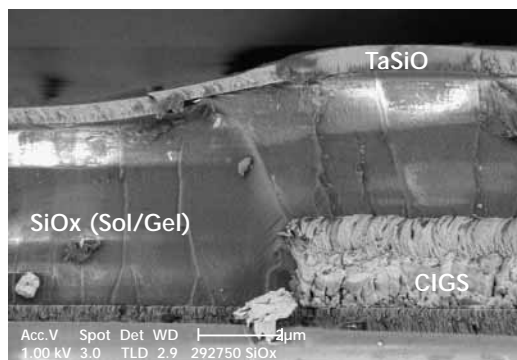


Abb. 3 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer ca. 4 µm dicken SiO_x:Na-Barriere (Sol/Gel-Verfahren) zusammen mit einer darüberliegenden ca. 300 nm dicken Tantal-siliciumoxid (TaSiO)-Barriere (im PVD-Verfahren hergestellt). Die SiO_x:Na-Barriere weist einen sehr guten Glättungseffekt auf. Dadurch ist es möglich, die

sehr dünne TaSiO-Schicht als Diffusionsbarriere auch über die hohe Stufe an der Strukturierungslinie ohne Unterbrechung zu deponieren.

Die Wirksamkeit solcher Diffusionsbarrieren kann man mit Hilfe eines beschleunigten Alterungstests in einer Klimakammer überprüfen. Hierzu werden die beschichteten Solarmodule bis zu 1000 Stunden bei 85 °C und 85 % relativer Feuchte gelagert. In regelmäßigen zeitlichen Abständen werden durch elektrische Messung der Kenndaten die Degradationen ermittelt.

Unverkapselte CIS-Module der Größe 10 cm x 10 cm ohne Diffusionsbarriere sind in diesem Alterungstest nach 1000 Stunden nicht mehr elektrisch aktiv. Verwendet man hingegen eine einfache Diffusionsbarriere (z. B. SiO_x-Barriere aus Abb. 2), so zeigen die Module nach 1000 Stunden noch eine Resteffizienz von ca. 30 % (bezogen auf den Ausgangswirkungsgrad). Wird die in Abb. 3 dargestellte Kombinationsbarriere (SiO_x:Na und TaSiO) eingesetzt, ergeben sich sogar Resteffizienzen von etwa 55 % nach 1000 Stunden. Da ein Großteil der Moduldegradation auf Randeffekte zurückzuführen sind, kann für große Module, bei denen der Rand bezogen auf die Gesamtfläche geringer ist, eine weitgehende Stabilität über 1000 Stunden im Alterungstest bei Verwendung solcher Kombinationsbarrieren erwartet werden.

Rückseitige Diffusionsbarrieren für Solarzellen

Insbesondere die SiO_x-Barrieren (mit CVD-Verfahren hergestellt) sind gut als rückseitige Diffusionsbarrieren für Solarzellen geeignet. Dies zeigen SIMS (Sekundärionenmassenspektrometrie) Messungen an CIS-Solarzellen auf Metallfolien: Die Verunreinigungen im Absorber reduzieren sich beim Einsatz dieser Barrieren stark. Während in CIS-Zellen auf Stahlfolien ohne Barriere das SIMS-Signal für Eisen im CIS eine sehr hohe Intensität hat (10⁵ cps), reduziert sich diese Intensität im CIS-Absorber bei Verwendung einer etwa 3 µm dicken SiO_x-Barriere

¹ REM – Rasterelektronenmikroskopie

CIS-Solarzelle	V _{OC} [mV]	J _{SC} [mA/cm ²]	FF [%]	η [%]
auf Glas (Referenz)	689	27,5	77	14,7
auf Metallfolie ohne Barriere	406	21,4	35	3,1
auf Metallfolie mit SiO _x :Na-Barriere	581	25,3	69	10,2
auf Metallfolie mit SiO _x -Barriere und SiO _x :Na-Barriere	656	26,9	74	13,1

U_{LL} – Die Leerlaufspannung ist die Solarzellenspannung ohne Belastung.
 J_{SC} – Kurzschlussstrom
 η – Wirkungsgrad

FF – Der Füllfaktor gibt das Verhältnis zwischen maximaler realer Leistung der Solarzelle und der idealen möglichen Leistung an, d. h. ohne innere Widerstände.

Tabelle 1
 Elektrische Kenndaten für CIS-Solarzellen (0,5 cm² Fläche) mit verschiedenen Barrieren, Messung unter AM 1,5¹ (100 mW/cm²)-Beleuchtung, CIS-Beschichtung mittels In-line Koverdampfung, keine Antireflexschicht

auf dem Stahlsubstrat um etwa drei Größenordnungen (auf 10² cps). Sie liegt damit bereits im Rauschuntergrund der sehr empfindlichen SIMS-Messung. Die Eindiffusion von Eisenatomen aus dem Trägersubstrat in die CIS-Halbleiterschicht wird durch eine Barriere also wirksam unterbunden.

Den Effekt von Diffusionsbarrieren kann man Tab. 1 entnehmen: Während der CIS-Herstellungsprozess auf Glas mit einem Wirkungsgrad von etwa 14,7% resultiert, zeigt eine identisch hergestellte Zelle auf Metallfolie ohne Barriere nur Wirkungsgrade von ca. 3%. Durch die Verwendung einer SiO_x:Na-Barriere (mit Sol/Gel-Verfahren hergestellt) wird dieser Wert bereits auf etwa 10% verbessert. Die Kombination von SiO_x:Na- und SiO_x-Barriere erbringt eine Effizienz von über 13%, was fast dem Referenzwert auf Glas entspricht.

Elektrische Isolationsbarriere für Solarzellen

Möchte man die dargestellten Barrieren auch als elektrische Isolationsbarrieren einsetzen, um eine monolithische Verschaltung von Solarzellen auf Metallfolien zum Modul zu realisieren, benötigt man Analyseverfahren zur Beurteilung der Isolationsfähigkeit der verschiedenen Barrieren. Eine Möglichkeit hierfür stellt ein Isolations-test dar, der das Prinzip der Elektrolyse ausnutzt.

Gemäß Abb. 4 wird hierfür die zu untersuchende Isolationschicht auf dem Substrat in ein Lichtmikroskop eingebracht und über eine Elektrolytlösung und eine Goldelektrode elektrisch kontaktiert. Eine Fehlstelle in der Isolationsbarriere,

die einen Stromfluss erlaubt, wird nun durch die Bildung von H₂-Bläschen sichtbar. Die Entwicklung von H₂-Bläschen ist in Abb. 5 deutlich zu erkennen für den Fall eines Metallsubstrates ohne Barriere. Mit Hilfe einer Markierung ist es möglich, die so gefundenen Fehlstellen auch im Rasterelektronenmikroskop wiederzufinden.

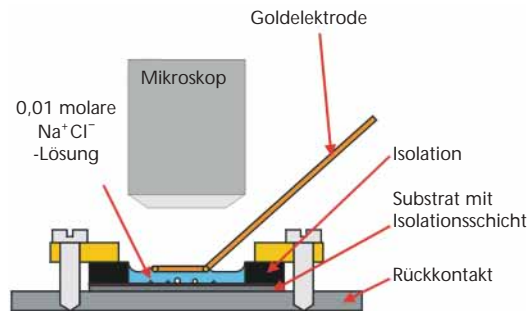


Abbildung 4
 Isolationstest mittels Elektrolyse



Abbildung 5
 H₂-Bläschenbildung bei Stromfluss (Metallsubstrat ohne Barriere)



Abbildung 6
 CIS-Solarmodul (20 cm x 30 cm), monolithisch verschaltet

¹ AM 1,5 bezeichnet die Luftmasse (air mass), die das Sonnenlicht durchqueren muss, bevor es auf die Solarzellen fällt.

Analysen für SiO_x-Barrieren (mit CVD-Verfahren hergestellt) auf verschiedenen Metallsubstraten ergaben, dass Kratzer bzw. Walzspuren oder eingebettete Partikel auf den Substraten die Hauptursache für Fehlstellen in der Isolationsbarriere sind. Diese können durch entsprechende Vorbehandlungen der Substrate beseitigt werden. Daneben treten einige Fehlstellen auf Grund fehlerhaften Schichtwachstums auf, deren Ursache noch nicht völlig geklärt werden konnte. Es gelang aber durch eine Vergrößerung der SiO_x-Schichtdicke auf bis zu 3 µm auch solche Fehlstellen restlos zu beseitigen. *Abb. 6* zeigt ein erstes monolithisch verschaltetes CIS-Solarmodul auf Metallfolie mit einer SiO_x-Barriere. Dieses Modul ist derzeit das weltbeste monolithisch verschaltete große CIS-Solarmodul. Die elektrischen Kennlinien lassen erkennen, dass nur sehr wenige Kurzschlüsse auf der Fläche vorliegen. Der Wirkungsgrad ist zwar noch gering ($\eta = 1,9\%$), durch Weiterentwicklung der Strukturierungsverfahren und damit Verringerung der hohen seriellen Widerstände werden jedoch deutliche Verbesserungen erwartet.

Literatur

- [1] P. E. Burrows et al.: Plastic Organic Light Emitting Displays, MRS Spring Meeting, April 2002
- [2] C. Wenzel, H.-J. Engelmann: Moderne Barriersysteme für die Kupfermetallisierung höchstintegrierter Halbleiterbauelemente, Vakuum in Forschung und Praxis (2001) Nr. 1, 20-28
- [3] Infineon Technologies Demonstrates Shrinking of Barrier Films into Nanotechnology Geometries: Milestone to Fulfill Metallization Requirements for Chip Manufacturing into Next Decade, www.infineon.com/news/, Mai 2003
- [4] S. M. Sze: Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, New York, 1981