

Von der Grundlagenforschung zur Produktion – Entwicklungspotenziale der Dünnschichtphotovoltaik an Beispielen aus der Si- und CIS-Technologie

Einleitung

Um Photovoltaikstrom langfristig konkurrenzfähig gegenüber Strom aus anderen Energiequellen zu machen, ist eine Kostenreduktion in der Photovoltaik von ca. 5 % pro Jahr erforderlich. Dafür müssen alle Reduktionspotenziale ausgeschöpft werden. Hierzu gehören insbesondere die Reduktion des Materialeinsatzes und die Kostenreduktion durch den Einsatz großflächiger, automatisierter industrieller Herstellungstechnik.

Im Gegensatz zur heutigen Standardtechnik, bei der Siliziumscheiben mit ca. 15 cm x 15 cm Größe und ca. 250 µm Dicke eingesetzt werden, geht man in der Dünnschichttechnik andere Wege. Moderne Glasbeschichtungsanlagen z. B. für Anwendungen in der Architektur beschichten heute schon 3 m x 6 m große Glasscheiben im 45-Sekunden-Takt. Für die photovoltaische Stromwandlung mit ihren sehr spezifischen Halbleiterschichtsystemen liegen die applizierten Produktgrößen heute bei ca. 1 bis 2 m² und reichen nur in Ausnahmen bis ca 6 m². Andere Techniken, wie z. B. in der Flachdisplaytechnik

[1], belegen eindeutig, dass die Kosten mit der Größe der produzierten Einheit sinken. Diesen Skalierungseffekt will man auch für die Photovoltaik nutzen.

Bei Dünnschichtsolarzellen wird die eigentliche Zelle mit einer Dicke von 3 µm bis 5 µm zwischen zwei Kontakten eingeschlossen und mit verschiedenen Beschichtungsmethoden auf einen Träger aufgebracht. Die Solarzellen werden mit in den Herstellungsprozess integrierten Strukturierungsmethoden (z. B. mit Laserschreiben) zu Modulen verschaltet. Die Halbleiter- und Kontaktschichten müssen zum Schutz vor Umwelteinflüssen verkapselt werden. Es werden zwei verschiedene Anordnungen verwendet:

- Substrat-Anordnung: Der Träger befindet sich auf der lichtabgewandten Seite.
- Superstrat-Anordnung: Der beschichtete Träger (Substrat) befindet sich auf der lichtzugewandten Seite

Den prinzipiellen Aufbau beider Anordnungsmöglichkeiten zeigt *Abbildung 1*.

Dr. Michael Powalla
ZSW
powalla@zsw-bw.de

Dr. Wolfhard Beyer
FZJ
w.beyer@fz-juelich.de

Prof. Dr. Martha Lux-Steiner
HMI
lux-steiner@hmi.de

Prof. Dr. Bernd Rech
HMI
bernd.rech@hmi.de

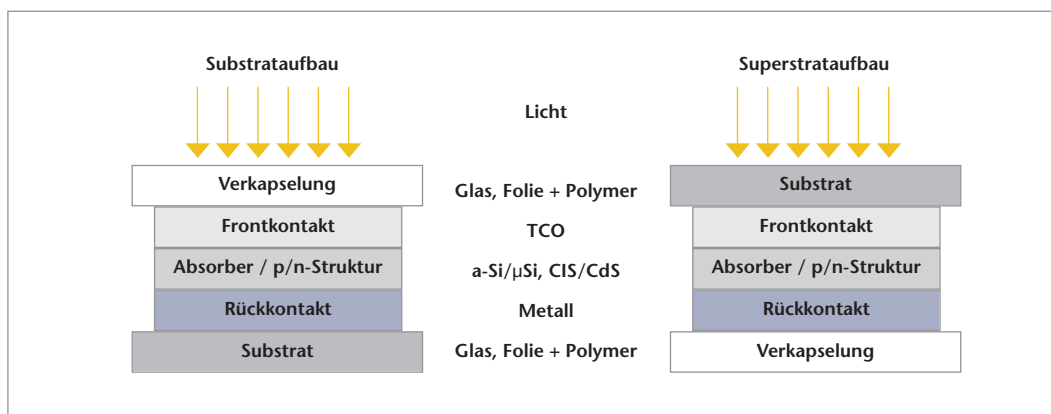
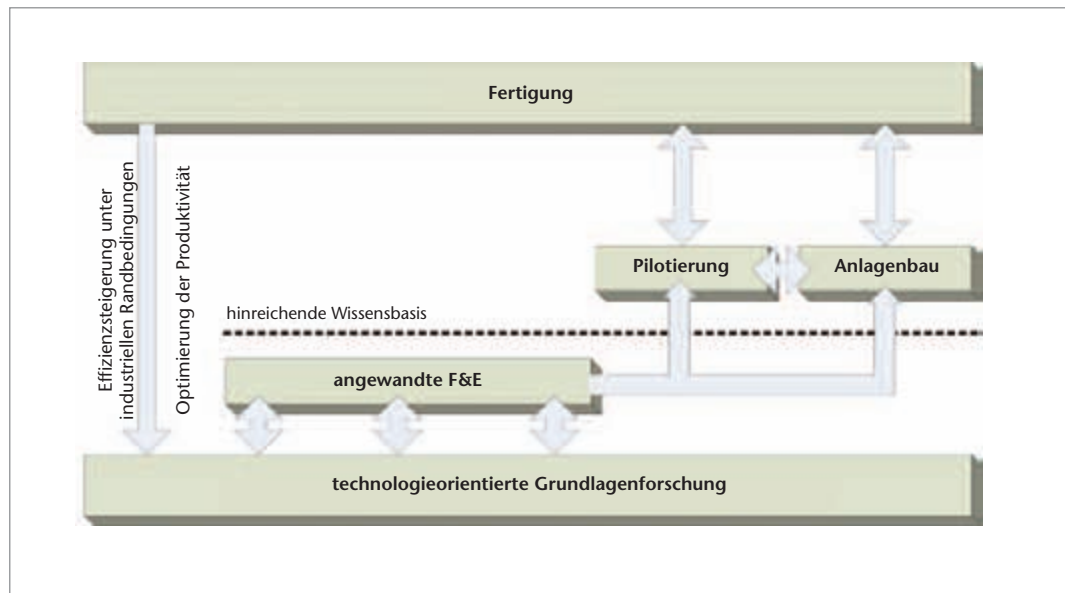


Abbildung 1
Aufbau von Dünnschichtsolarzellen in Substrat- bzw. Superstrattechnik

Abbildung 2
Von der technologieorientierten Grundlagenforschung zur Serienreife



Sowohl beim amorphen/mikrokristallinen Silizium als auch beim Kupfer-Indium-Selenid- (bzw. Schwefel-), kurz CIS, ermöglichten die Institute des Forschungsverbands Sonnenenergie – HMI, Forschungszentrum Jülich und ZSW – große Fortschritte in der angewandten Forschung in Deutschland und öffneten damit den Weg für sinnvolle größere Investitionen in Produktionsstätten in Deutschland.

Außerdem kann sie auf Erkenntnisse aus der Flachdisplaytechnik zurückgreifen, in der vor allem die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung wesentlich entwickelt worden ist.

3. Die Basis für eine Verbesserung des Preis-Leistungs-Verhältnisses der Dünnschichtsolarzellen bilden neue wesentliche Fortschritte aus der anwendungsnahen Grundlagenforschung.

1. Impulse aus der Grundlagenforschung in die Produktion

Siliziumdünnschichtsolarzellen und CIS-Solarzellen gibt es schon viele Jahre. Die grundlegenden Zellen- und Modul-Strukturen sind über 30 Jahre alt. Dass der bisher größte Investitionsschub in die Jahre 2006/2007 fällt, hat drei wesentliche Gründe, die insbesondere durch ihre Gleichzeitigkeit Wirkung entfalten.

1. Das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) in Deutschland garantiert den Investoren langfristig abgesicherte Märkte.
2. Die Großflächenbeschichtung hat, angetrieben durch andere Märkte, schnelle Fortschritte erzielt. Die Dünnschichtphotovoltaik kann Synergien aus der Sputtertechnik nutzen, die u. a. für die Herstellung von Wärmeschutzgläsern für Wärmeschutzmaßnahmen an Gebäuden entwickelt wurde.

Die Herausforderung, der sich die Forschung und Entwicklung in Zukunft zu stellen hat, besteht darin, zwei Optimierungen gleichzeitig zu erreichen (siehe *Abbildung 2*):

1. Optimierung der Produktivität durch
 - Reduktion der Materialkosten (insbesondere Materialeinsatz)
 - Erhöhung des Anlagendurchsatzes (Prozessgeschwindigkeit) und
 - Anlagenverfügbarkeit (z. B. Automatisierung)
2. Steigerung der Umwandlungseffizienz der photovoltaischen Bauelemente durch
 - Minimierung der optischen Verluste wie z. B. Lichtfallen für die einfallende solare Strahlung oder verbesserte spektrale Nutzung des gesamten Sonnenspektrums wie, der elektrischen (ohmschen) sowie der elektronischen (Rekombinations-) Verluste.

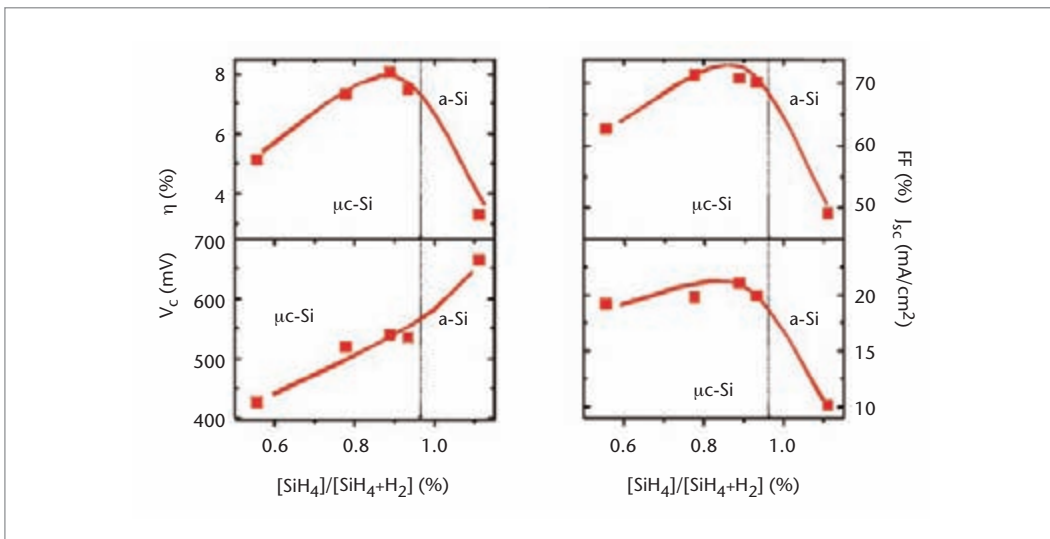


Abbildung 3

Die Variation der Silan-Wasserstoff-Mischung bei der Plasmadeposition verändert den relativen Anteil der Schichtkomponenten $\mu\text{c-Si}$ und a-Si und damit auch die Solarzellenparameter [2]

Langfristig betrachtet, müssen aus der Grundlagenforschung heraus neue Konzepte für Bauelementstrukturen und neue Materialien entwickelt werden. Mit neuen analytischen Methoden und Simulationstools erfolgt ein notwendiges grundlegendes Verständnis der Verlustmechanismen der Bauelementstrukturen.

Es müssen neue Ideen aus der anwendungsorientierten Grundlagenforschung in die Weiterentwicklung einfließen, damit sich in den schnell wachsenden Märkten die einzelnen Fertigungstechnologien im Wettbewerb nicht in eine Sackgasse bewegen. Nur bei langfristig erhaltenen hohen Lernraten in der Grundlagenforschung kann das Verhältnis von minimalem Einsatz von finanziellen Mitteln pro elektrisch erzielbarer Leistung (Wattpeak) auf die Zielgröße von unter 1 €/Wp gesenkt werden. Gerade die Rückkopplung mit der jetzt existierenden Fertigung ermöglicht eine zielgerichtete Entwicklung (Abb. 2).

1.1 Si-Dünnschichttechnik

Die Entwicklung der Silizium-Dünnschicht-Solarzelle basiert auf einer Vielzahl von Arbeiten der Grundlagenforschung und der Technikentwicklung über einen Zeitraum von 40 Jahren. In Form der amorphen Silizium-Technik (a-Si) wurde die Solarzelle bereits 1980 kommerzialisiert und dann kontinuierlich weiterentwickelt. In der jetzigen Kommerzialisierungsphase mit Produktionsankündigungen in Deutschland von etwa 200 MWp pro Jahr geht es sowohl um Einfachzellen aus amorphem Silizium als auch

um die Tandemsolarzelle auf der Basis von mikrokristallinem ($\mu\text{c-Si}$) und amorphem Silizium. Letztere wurde neben den Pionierarbeiten aus der Schweiz (Universität Neuchâtel) hauptsächlich in Japan (Kaneka, Mitsubishi Heavy Industries usw.), Deutschland (Forschungszentrum Jülich) und USA (United Solar) entwickelt.

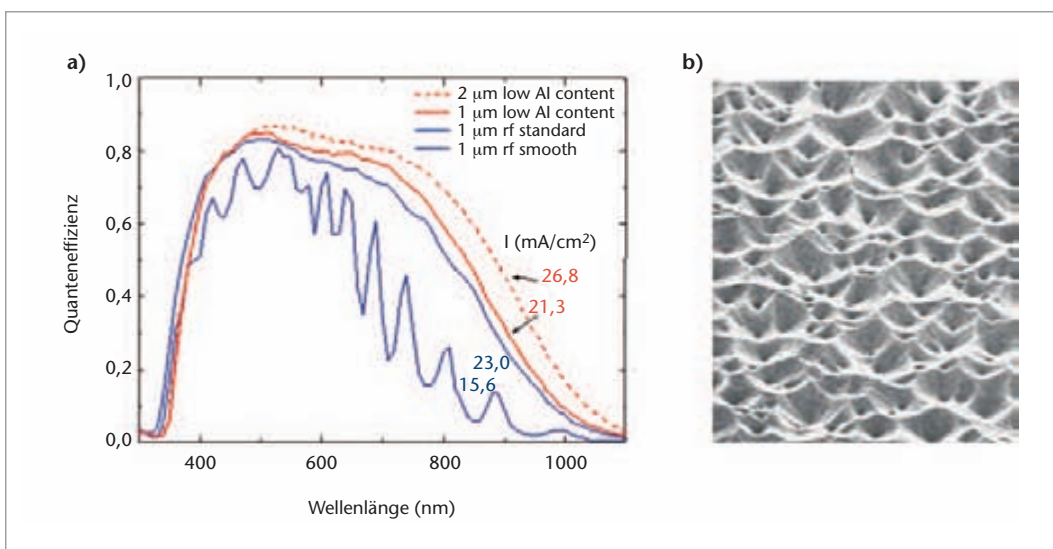
Bei der Jülicher PV-Technologie, die gegenwärtig von Brilliant 234 in die Produktion transferiert wird, spielten insbesondere zwei Forschungsthemen eine zentrale Rolle: die Depositionsbedingungen des mikrokristallinen Si-Materials und die Herstellung und Strukturierung der transparenten Kontaktschichten.

Strukturuntersuchungen zeigen mikrokristallines Si als ein komplexes Materialgefüge, das aus amorphen und kristallinen Bereichen besteht und Hohlräume sowie 5–10 % Wasserstoff enthält. Durch Variation der Depositionsbedingungen kann der relative Anteil der Schichtkomponenten verändert werden (Abb. 3).

Grundlagenforschungen zeigen, dass optimale Schichteigenschaften nicht durch einen hohen kristallinen Anteil erreicht werden, sondern dass Materialien im Übergangsbereich mit amorphen und mikrokristallinen Anteilen die besten Eigenschaften zeigen. Dies wurde für verschiedene Herstellungsverfahren wie Plasmadeposition bei den Frequenzen „RF“ (13.56 MHz) und „VHF“ (ca. 80 MHz) und Heißdrahtdeposition gefunden. Auch die Solarzellen zeigen für Absorber-

Abbildung 4
(a) Einfluss der Oberflächenstruktur und der Dotierung von ZnO-Kontaktschichten auf die Quanteneffizienz und den Kurzschlussstrom von mikrokristallinen Si-Solarzellen

(b) Optimierte Oberflächenstruktur von ZnO [3]



material aus diesem Übergangsbereich optimale Eigenschaften. Als Ursache dieser günstigen Eigenschaften wird eine optimale Grenzflächenpassivierung der Silizium-Kristallite durch amorphes Silizium angesehen.

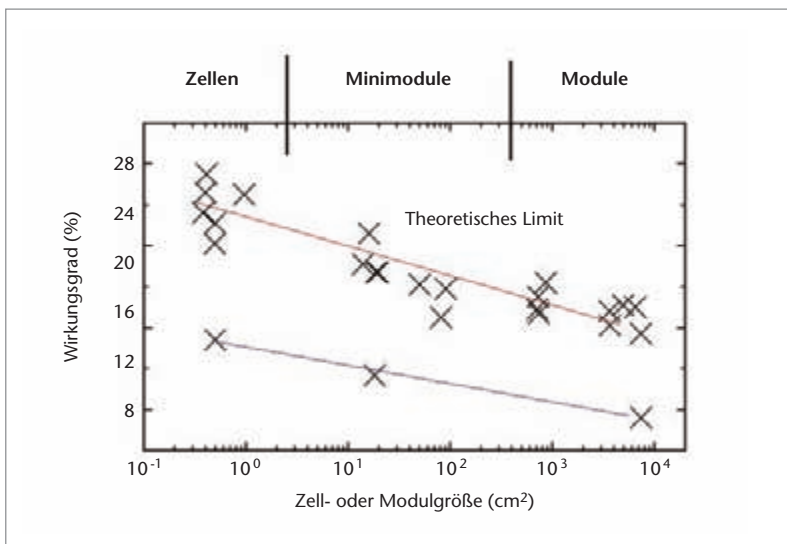
TCO sind Materialien mit hoher Transparenz und Leitfähigkeit. Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Oberflächenrauigkeit des Materials. Durch sie kann die Solarzelle als eine Lichtfalle hergestellt werden, was Material und Depositionszeit und damit Kosten spart. Die Grundlagenarbeiten in Jülich fokussierten sich auf Zinkoxid, das durch ein Sputterverfahren hergestellt wird. Nasschemisch ist dieses Material leicht zu strukturieren, und eine optimierte Oberflächenstruktur wurde durch Messreihen in Verbindung mit Simulationsrechnungen entwickelt (Abb. 4).

1.2 CIS-Technologie

Mit diesem Dünnschichtsolarzellentyp mit dem Absorbermaterial $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ (kurz: CIS) wurden in USA [4] und Japan [5] bisher die weltbesten CIS-Solarzellen hergestellt (auf Flächen kleiner 1 cm²) mit Wirkungsgraden von über 19 %. Damit hat die CIS-Technologie das höchste Wirkungsgradpotenzial aller Dünnschichttechniken. Für die Kommerzialisierung gibt es verschiedene Entwicklungsrichtungen:

- Die besten Wirkungsgrade für Zellen und Kleinmodule wurden bisher mit der Koverdampfungs-methode erzielt.
- Großmodule (0,7 m²) werden auch mit Sputtertechnik und anschließender Selenisierung bzw. Schwefelbehandlung sehr

Abbildung 5
Rekordwirkungsgrade von CIS-Zellen und -Modulen über der Aperturfläche aufgetragen (blau), sowie die theoretische Obergrenze (rot)



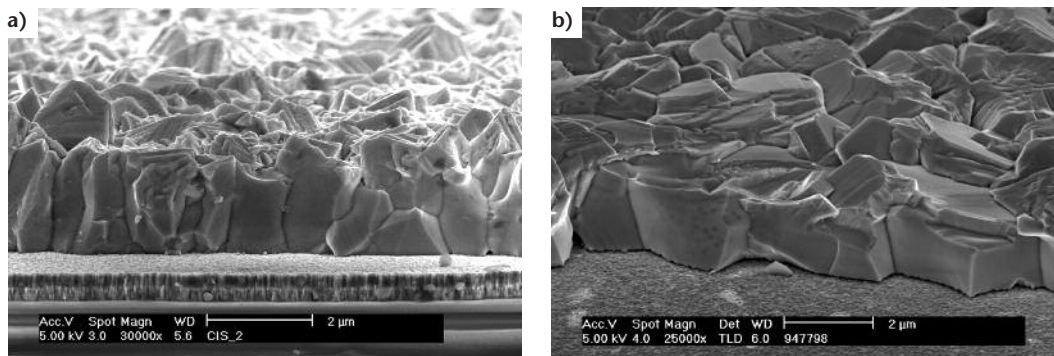


Abbildung 6
Elektronen-
mikroskopische
Aufnahme von
Bruchkanten:
(a) ZSW „standard
in-line“ Prozess [3].
(b) CIS-Schicht aus
modifiziertem Prozess.

erfolgreich hergestellt. *Abbildung 5* zeigt den aktuellen Stand sowie den noch deutlichen Abstand zur theoretischen Grenze.

Führend bei der hocheffizienten Selentechnologie ist die Firma Würth Solar in Schwäbisch Hall. Hier werden auf der Basis der Koverdampf-
fungstechnologie, entwickelt vom Forschungs-
partner ZSW, CIS-Module auf 0,6 m x 1,2 m
Fläche mit 15 MW_p Jahreskapazität produziert.
Beste Module erreichen 13 % Wirkungsgrad.

c) Ein Konzept mit deutlich vereinfachter
Prozesstechnik verfolgt die Firma Sulfurcell in
Berlin. Mit einer sehr schnellen, vom HMI
entwickelten zweistufigen Absorberabscheidung
werden reine Kupferindiumsulfidschichten
abgeschieden. Diese Module erreichen auf
ähnlicher Größe etwas weniger Effizienz, sind
aber leichter bzw. schneller herzustellen.

1.3 Aktuelle Forschungsergebnisse

Das ZSW erforscht mit Partnern anderer euro-
päischer Solarinstitute und Universitäten das
Wachstum der Halbleiterschicht Cu(In,Ga)Se₂.
Dabei spielt das Verständnis von Verunreinigun-
gen, Inhomogenitäten und anderen Verlust-
mechanismen z. B. an den Grenzflächen der
Kristallite eine wesentliche Rolle. Eine neue
Herstellungsmethode für CIS-Schichten im
Durchlaufverfahren lässt Kristalle wachsen, die
deutlich weniger Defekte aufweisen als die
Standardverfahren. Eine elektronenmikrosko-
pische Aufnahme einer Bruchkante im Vergleich
zum Standardprozess zeigt *Abbildung 6*.

Mit dieser verbesserten CIS-Halbleiterqualität
konnte der Laborbestwert für die kontinuierliche
Beschichtung um fast zwei Prozentpunkte auf
17,8 % (Fläche 0,5 cm²) gesteigert werden. Mit

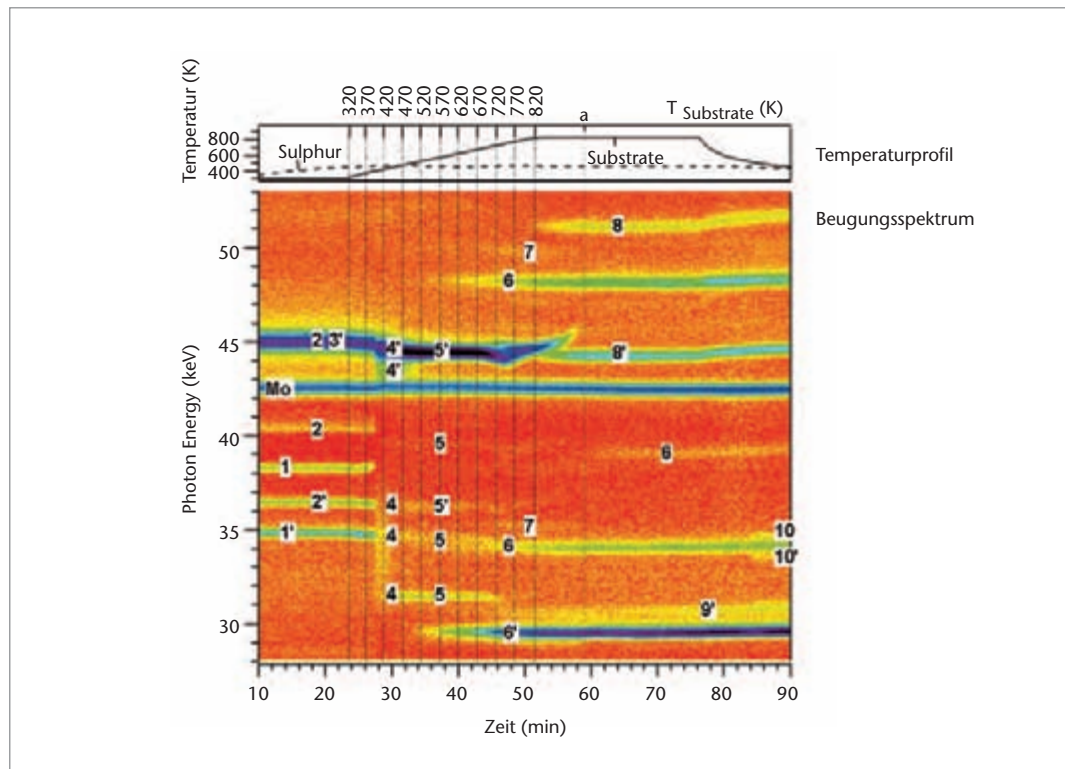
verbesserten Frontkontaktschichten wurden
dann Kleinmodule mit knapp 16 % Wirkungs-
grad (Fläche 10 cm x 10 cm) hergestellt.

Mittelfristig interessant sind die Ergebnisse von
CIS-Solarzellen auf flexiblen Folien. Höhere
Wirkungsgrade (aktuell ca. 7 % am ZSW) und
modifizierte Verschaltungskonzepte für flexible
Module bilden die aktuellen Forschungs-
schwerpunkte.

Im Bereich der Chalkopyrit-Solartechnik arbeitet
das HMI in Zusammenarbeit mit verschiedenen
industriellen Partnern an Modifikationen der
Cu(In,Ga)Se₂-Technologie. Beispiele sind flexible
Substrate in Kombination mit Absorbern höchster
Güte (ca. 15 % am HMI), alternativen Puffer-
schichten, Methoden für die Prozess- und
Qualitätskontrolle und alternative Dünnschicht-
Präparationsmethoden. Die Arbeiten umspannen
einen weiten Bereich von der grundlegenden
Materialforschung bis hin zur Entwicklung von
kleinflächigen Prototypen und anschließendem
Technologietransfer. Ein Beispiel hierfür sind die
CuInS₂-Module, die am HMI auf einer Fläche
von 5 cm x 5 cm demonstriert und von der
ausgegründeten Firma Sulfurcell Solartechnik
auf Produktgröße 0,65 m x 1,25 m skaliert
wurden. Die Materialforschung wird insbeson-
dere durch umfangreiche orts- und tiefenaufge-
löste Analytik – teilweise auch in Verbindung mit
Großgeräten wie dem BESSY Synchrotron –
gestützt.

Ein aktuelles Beispiel grundlagengestützter Bau-
elemententwicklung ist die Weiterentwicklung
der Sulfid-Module in Richtung höherer Wir-
kungsgrade durch den zusätzlichen Einbau von
Gallium. Zunächst wurde im Labormaßstab
unter Verwendung einer Verdampfungstechnik

Abbildung 7
Echtzeitanalyse
(EDXRD) des reaktiven
Anlassens (Temperns)
metallischer Vorläufer-
schichten (Kupfer,
Gallium, Indium) im
Schwefeldampf.
Die Ziffern bezeichnen
identifizierte Phasen.



das Konzept bestätigt [6]. Im Übergang zur sequentiellen Technik traten Probleme auf, die einen Rückgriff auf die Materialforschung notwendig machten: Die Reaktionskinetik und Phasenbildung wurde mit Röntgendiffraktometrie (EDXRD) in Echtzeit am Synchrotron analysiert [7].

Abbildung 7 zeigt eine kinetisch gehemmte Reaktion, bei der ein Teil der metallischen Vorläufer auch nach sehr langer Zeit nicht mit dem Schwefel reagiert hat. Im oberen Teil der Abbildung ist das Temperaturprofil des Substrats dargestellt und das der Schwefelquelle. Im unteren Teil der Abbildung sind die Beugungsspektren zu sehen. Die Intensität ist farblich kodiert. Die Ziffern stehen für die identifizierten Phasen. Zwar bildet sich die Chalkopyritphase (6), aber nicht alle metallischen Phasen werden umgesetzt (8).

Anhand der weitergehenden Analyse konnten modifizierte Prozesse gefunden und die Kinetik so weit verbessert werden, dass eine technologische Umsetzung nunmehr möglich ist.

2. Ausblick auf 2020

Langfristig können Wirkungsgrade beim CIS von mehr als 20 % bzw. mehr als 15 % für a-Si/ μ c-Si nur erreicht werden, wenn die Wissensbasis erheblich fortentwickelt wird. Der langfristige Forschungsausblick wird im Folgenden für beide Technologien getrennt diskutiert.

2.1 Si-basierte Dünnschichttechniken

Eine Reihe von Ansätzen wird weltweit in der Grundlagenforschung verfolgt, um Wirkungsgrade über 15 % bei kurzer Depositionszeit zu erreichen. Insbesondere durch verbesserte TCO-Materialien und generell durch eine optimierte Lichteinkopplung werden höhere Wirkungsgrade bei kürzeren Depositionszeiten erwartet, weil die Solarzelle als Lichtfalle ausgelegt wird.

Andere wichtige Fragestellungen betreffen das Verständnis des Absorbermaterials selbst, die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten, und das Erzielen hochleitfähiger Kontaktschichten. Weiterhin werden Tripel-Solarzellen, in denen eine weitere dritte Schicht das Sonnenlicht absorbiert, zu einer weiteren Steigerung

des Wirkungsgrades führen. Bereits jetzt sind die höchsten Wirkungsgrade mit Tripelzellen erzielt worden (Anfangswirkungsgrad ca. 15 %; stabilisierter Wirkungsgrad ca. 13,5 %) [8, 9].

2.2 CIS-basierte Dünnschichttechniken

Grundsätzlich können mit der CIS-Technologie Modulwirkungsgrade über 18 % realisiert werden. Voraussetzung hierfür ist, dass die Verlustmechanismen (Defekte, Inhomogenitäten, Verunreinigungen, Metastabilitäten) des Materialsystems besser verstanden werden. Verbesserte und auf die spezifischen Materialeigenschaften abgestimmte Untersuchungsmethoden wie z. B. die mikroskopische Abbildung der optoelektronischen Eigenschaften [10] müssen entwickelt werden. Gezielt werden neue Strukturen entwickelt, die bei minimalem Materialeinsatz das Sonnenspektrum gut ausnutzen. Multistapelzellen und Lichteinfang und -lenkung sind zwei Methoden, die in der Si-Wafertechnik bereits gut bekannt sind. Sie könnten künftig auch in der CIS-Technik zur Optimierung verwendet werden.

Eine weitere Möglichkeit ist, durch Reduzierung der Kontaktfläche Rekombinationsverluste zu verringern. Die um Größenordnungen kleinere Diffusionslänge der Ladungsträger in den Chalkopyriten erfordert zunächst eine theoretische Überprüfung des Konzeptes durch dreidimensionale numerische Modellierung.

Auch effizientere Materialien mit hohen Bandabständen und verbesserte p-leitfähige transparente Schichten müssen entwickelt werden und das Zusammenspiel von Präparationsparametern und Volumen- bzw. Grenzflächeneigenschaften muss besser verstanden werden. Nur mit besserem Materialverständnis können auch kostengünstige Produktionsmethoden mit hohen Wirkungsgraden erfolgreich entwickelt werden.

Selbstorganisierende Nanostrukturen sind ein Erfolg versprechender Ansatz. Empirisch wurden bereits kleinere Verluste gefunden, nachdem eine vollflächig kontaktierende Pufferschicht (Indiumsulfid) mit einer semi-isolierenden Passivierung (Zinksulfid) gemischt wurde [11].

Danksagung

Die Arbeiten wurden und werden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF), dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), dem Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), 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] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, J. Müller, R. Schmitz, W. Appenzeller, *Thin Solid Films* 427 (2003), 157–165
- [3] B. Rech, T. Repmann, M.N. van den Donker, M. Berginski, T. Kilper, J. Hüpkes, S. Calnan, H. Stiebig, S. Wieder, *Thin Solid Films* 511–512 (2006), 548–555
- [4] M. Contreras, K. Ramanathan, J. A. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Eggas, and R. Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 13 (2005), 209
- [5] T. Negami et al., *Sol. Energy Materials and Solar Cells* 67 (2001), 331–335
- [6] R. Kaigawa et al., *Thin Solid Films* 415 (2002), 266
- [7] R. Mainz et al., *Thin Solid Films* 515 (2007), 5934
- [8] K. Yamamoto et al., In *Proceedings of 4th WCPEC, Hawaii* (2006), 1489
- [9] B. Yan et al., In *Proceedings of 4th WCPEC, Hawaii* (2006), 1477
- [10] R. Kniese, M. Powalla, U. Rau, *Thin Solid Films* 515 (2007), 6163–6167
- [11] N. A. Allsop, Ch. Camus, S. Gledhill, T. Unold, M. Ch. Lux-Steiner, T. Niesen, and Ch.-H. Fischer, *Thin Solid Films* (2007), im Druck