

Übersichtsvorträge

Solarzellen auf der Basis von Silizium-Scheiben

Zusammenfassung

J. Schmidt
ISFH
j.schmidt@isfh.de

G. Willeke
Fraunhofer ISE
gerhard.willeke@ise.fraunhofer.de

Die Fortschritte in der Materialforschung und Prozesstechnologie für Solarzellen auf der Basis von Silizium-Wafern werden diskutiert. Hauptziel der Forschungsaktivitäten ist eine drastische Reduzierung der Kosten der Photovoltaik. Um dieses Ziel zu erreichen, werden verschiedene Ansätze verfolgt. Die gegenwärtige Prozesstechnologie wird konsequent weiterentwickelt, um die Kosten kurzfristig zu verringern. Mittel- und langfristige Konzepte zielen ab auf eine erhebliche Erhöhung des Wirkungsgrades bei gleichbleibenden Herstellungskosten sowie eine Reduzierung der Scheibendicke. Dazu werden neue Prozesstechnologien und alternative Silizium-Materialien erforscht.

Einleitung

Die Photovoltaik-Industrie ist derzeit eine der am schnellsten heranwachsenden neuen Industriezweige. Im Jahr 2002 wurden weltweit Solarzellen mit einer Spitzenleistung von 560 MWp produziert, was einem Anstieg von fast 40 % gegenüber den im Jahr 2001 produzierten 340 MWp entspricht [1]. Das rasche Wachstum basiert ausschließlich auf der kristallinen Silizium-Technologie mit einem derzeitigen Marktanteil von 93%. Solarzellen aus amorphem Silizium haben einen Marktanteil von 6% mit rückläufiger Tendenz, und CIS- und CdTe-Dünnschicht-Solarzellen liegen gegenwärtig noch bei knapp 1%. Die Tragfähigkeit der kristallinen Silizium-Wafer-Technologie basiert maßgeblich auf den langjährigen technologischen Erfahrungen aus der Mikroelektronik.

Da viele Standardprozesse aus der Mikroelektronik, wie beispielsweise die Photolithographie, jedoch viel zu teuer sind für das großflächige Niedrigkosten-Bauelement Solarzelle, müssen innovative und kostengünstige Verfahren entwickelt werden, die speziell auf die Solarzellenherstellung zugeschnitten sind. Auch beim Material, dem Silizium-Wafer, gibt es ein großes Kostenreduktionspotenzial. Während in der Mikroelektronik ausschließlich ein-kristalline Silizium-Scheiben verwendet werden, hat sich in der Photovoltaik relativ grobkörniges multikristallines Silizium, das in Form von Blöcken gegossen wird, als eine kostengünstigere Alternative erwiesen, allerdings zum Preis erhöhter Defektdichten. Ein weiterer Gegenstand aktueller Forschung sind bandgezogene Silizium-Folien, die nicht mehr unter hohem Materialverlust gesägt werden müssen.

Der wirkungsvollste Hebel zur Reduzierung der Kosten photovoltaisch erzeugter Elektrizität ist jedoch die Erhöhung des Umwandlungswirkungsgrades der Solarzelle bei unveränderten Herstellungskosten. Da etwa 70% der Gesamtkosten einer Photovoltaik-Anlage proportional zur Modulfläche sind und letztere durch erhöhte Wirkungsgrade deutlich reduziert werden kann, ist die Entwicklung kostengünstiger höchsteffizienter Solarzellen ein Thema, an dem derzeit mit großer Priorität geforscht wird. Die deutschen Forschungsinstitute belegen gegenwärtig einen internationalen Spitzenplatz im Bereich der Silizium-Wafer-Photovoltaik. Dies gilt sowohl für die eher kurzfristig angelegte Forschung und Entwicklung, die eine konsequente Weiterentwicklung der gegenwärtig in der Produktion befindlichen Technologie anstrebt, als auch für mittel- und langfristig angelegte innovative Zukunftskonzepte, wie neue Solarzellenstrukturen oder ultradünne Wafer.

In diesem Beitrag werden aktuelle Forschungsergebnisse der Silizium-Wafer-Photovoltaik aus Instituten des Forschungsverbunds Sonnenenergie (FVS) und dem PV-UNI-Netz vorgestellt. Es werden dabei sowohl Ergebnisse aus der Silizium-Materialforschung wie auch aus der Solarzellenentwicklung zusammengefasst.

Solarzellen aus multikristallinem Blockguss-Silizium

Multikristallines Blockguss-Silizium (mc-Si) ist gegenwärtig das am weitesten verbreitete Solarzellenmaterial. Im Jahr 2002 wurden ca. 52 % aller Solarzellen aus mc-Si-Scheiben hergestellt. Ein grundlegendes Problem für die Produktion ist die große Schwankungsbreite der elektronischen sowie der mechanischen Eigenschaften der multikristallinen Wafer. Die Streuung der elektronischen Eigenschaften führt in der Produktion zu einer sehr breiten Verteilung im Wirkungsgrad zwischen typischerweise 13 und 15 % und die unterschiedliche Bruchfestigkeit der Wafer lässt zudem die Ausbeute stark variieren.

Trotz hoher Dichten an kristallographischen Defekten, Präzipitaten sowie Korngrenzen können durch spezielle Behandlungen erstaunlich hohe Ladungsträgerlebensdauern auf handelsüblichen mc-Si-Scheiben erreicht werden [2]. *Abb. 1* zeigt drei orts aufgelöste Messungen der Ladungsträgerlebensdauer von mc-Si-Nachbarscheiben nach verschiedenen Behandlungen. Die Messungen wurden mit der kontaktlosen Methode des mikrowellendetektierten Photoleitfähigkeitsabklingens ("microwave-detected photoconductance decay", MW-PCD) durchgeführt [3].

Der unbehandelte Wafer hat eine für mc-Si-Material typische flächengemittelte Lebensdauer von etwa 25 μ s

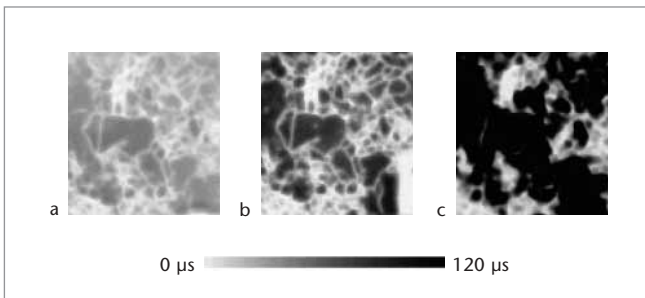


Abbildung 1:
Lebensdauer-Topographien eines mc-Si-Wafers
a) im "as-grown"
Zustand,
b) nach Phosphor-Diffusions-Gettern (PDG) und
c) nach PDG und
H-Passivierung [2]

(Abb. 1a). Durch eine optimierte Phosphor-Diffusion wird die Lebensdauer auf $80 \mu\text{s}$ erhöht (Abb. 1b), was auf die Getterung metallischer Verunreinigungen wie Eisen und Chrom zurückgeführt werden kann. Eine anschließende Wasserstoff-Passivierung nicht getterbarer Volumendefekte erhöht die über die Gesamtläche des Wafers gemittelte Lebensdauer weiter auf $140 \mu\text{s}$ (Abb. 1c), wobei lokal sogar Werte von über $400 \mu\text{s}$ gemessen wurden, was hochwertigem monokristallinem Silizium entspricht. Die H-Passivierung wurde dabei in einem zweistufigen Prozess durchgeführt, der äußerst elegant in den Solarzellenprozess integriert werden kann.

Dabei wird zunächst eine amorphe Siliziumnitrid-Schicht (SiN_x) auf beiden Oberflächen des Wafers mit Hilfe der plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung ("plasma-enhanced chemical vapour deposition", PECVD) bei $\sim 400^\circ\text{C}$ abgeschieden. Die so deponierten SiN_x -Filme besitzen einen sehr hohen Wasserstoff-Gehalt ($> 10 \text{ at}\%$). In einem anschließenden Tempersschritt im Temperaturbereich $800\text{-}900^\circ\text{C}$, der in einem klassischen Siebdruck-Metallisierungsprozess mit dem Kontaktfeuerschritt verbunden werden kann, diffundiert Wasserstoff in das Volumen des mc-Si-Wafers und wird an Defekte gebunden. SiN_x -Schichten haben sich dabei als äußerst wirkungsvolle

Wasserstoff-Quellen erwiesen und sind überdies exzellente Antireflexschichten.

Am ISFH wurden besonders schonende Varianten der PECVD, bei denen sich der Wafer nicht in direktem Kontakt mit dem Plasma befindet (Remote-PECVD), untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, dass Remote-PECVD-SiN_x zusätzlich zu den oben beschriebenen Eigenschaften eine ausgezeichnete elektronische Oberflächenpassivierung liefern kann [4]. Die Implementierung des Remote-PECVD-SiN_x sowohl zur Volumen- als auch zur beidseitigen Oberflächenpassivierung führte am ISFH bereits zu einer Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 18.1% (Zellfläche: 2 x 2 cm²) auf handelsüblichem mc-Si (Abscheidetemperatur des SiN_x: 400 °C) [5].

Es handelt sich dabei um den weltweit höchsten mit einem photolithographiefreien Prozess erzielten Wirkungsgrad auf mc-Si. Der derzeitige Wirkungsgrad-Weltrekord einer mc-Si-Solarzelle liegt bei 19.8% (Zellfläche: 1 cm²) und wurde an der University of New South Wales (UNSW), Australien, mit einem aufwändigen justierenden Photolithographieprozess (PERL) erreicht, der mit sehr hohen Kosten verbunden ist [6]. Der PERL-Prozess beinhaltet außerdem eine Hochtemperaturoxidation oberhalb von 1000 °C, die zu einer erheblichen Degradation der Ladungsträgerlebensdauer in handelsüblichem mc-Si führt.

Die PERL-Solarzelle wurde auf speziell gezüchtetem mc-Si-Material der Firma Eurosolare (Italien) hergestellt, das nicht kommerziell erhältlich ist. Die am ISFH entwickelte 18.1%-Solarzelle basiert auf kommerziell erhältlichem Baysix mc-Si der Firma Deutsche Solar. *Abb. 2* zeigt eine ortsaufgelöste Messung des Kurzschlussstroms (LBIC) der Solarzelle. Die sichtbaren Inhomogenitäten sind größtenteils auf die ver-

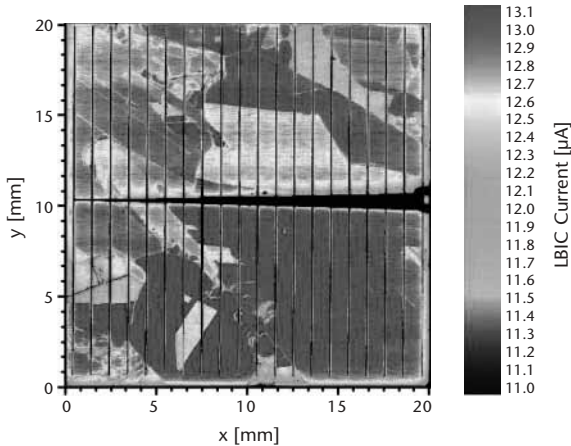


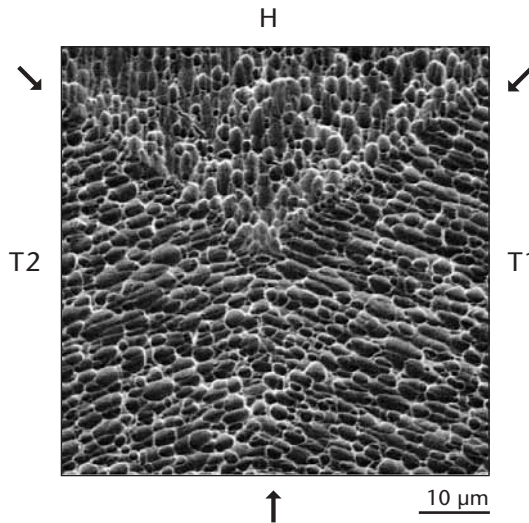
Abbildung 2:
LBIC ("light beam induced current")-Mapping einer hocheffizienten mc-Si-Solarzelle. Kristallite unterschiedlicher Orientierung besitzen verschiedene Reflexionsgrade. Im unteren linken Viertel sind rekombinationsaktive Korngrenzen erkennbar [5].

schiedenen Reflexionsgrade der unterschiedlich orientierten Kristallite zurückzuführen, die im Falle dieser Zelle mit einer anisotropen alkalischen Ätzlösung (KOH/Isopropanol) texturiert wurden.

Eine homogenere Textur, die unabhängig von der Orientierung der Kristallite ist, kann mit sauren isotropen Ätzlösungen erreicht werden. *Abb. 3* zeigt die gute Homogenität einer optimierten sauren Textur auf einem trikristallinen Silizium-Wafer [7], die über das AM1.5G-Spektrum gewichtet die Reflexion der Solarzelle gegenüber einer einfachen Antireflexschicht auf planarer Oberfläche um fast 40% vermindert. Gegenwärtig gibt es an den großen deutschen Solarforschungsinstituten gemeinsam mit der Photovoltaik-Industrie große Bestrebungen, saure Texturen in mc-Si-Solarzellenprozesse zu implementieren.

Mit dem Buried Contact-Solarzellenprozess wurden kürzlich an der Universität Konstanz relativ hohe Wirkungsgrade für großflächige mc-Si-Solarzellen ($12.5 \times 12.5 \text{ cm}^2$) erreicht. Auf Polix mc-Si des französischen Herstellers

Abbildung 3:
REM-Aufnahme
eines in saurer Ätz-
lösung texturierten
trikristallinen Si-Wafers
mit Tripelpunkt [7]



Photowatt wurden Wirkungsgrade bis zu 17.5% erzielt und auf Baysix-Material 16.5% [8]. Zur Reduzierung der Reflexionsverluste wurden diese Zellen mechanisch mit V-Gräben texturiert. Die Volumenpassivierung erfolgte in einem Wasserstoff-Plasma, was sich jedoch im Vergleich mit der oben beschriebenen Temperung von PECVD-SiN_x-Schichten als weniger effektiv erwies.

Aufgrund der sehr positiven Laborergebnisse sowohl auf kleinen als auch auf großen Flächen erscheint es realistisch davon auszugehen, dass mittelfristig Wirkungsgrade von bis zu 18% auf multikristallinem Silizium in der Produktion erreichbar sind. Dieses hochgesteckte Ziel kann jedoch nur durch eine konsequente Weiterentwicklung derzeitiger Produktionstechnologien sowie durch die Einführung neuer Prozesse und Materialherstellungsverfahren in direkter Zusammenarbeit von der PV-Industrie mit den Solarforschungsinstituten erreicht werden.

Solarzellen aus Folien-Silizium

Ein großer Anteil der Herstellungskosten einer Silizium-Solarzelle entfällt auf den Wafer. Sowohl beim Blockguss-Silizium als auch beim einkristallinen Czochralski-Silizium gehen durch das Sägen der Blöcke bzw. Kristallstäbe in Scheiben allein mehr als 50% des Siliziums verloren. Bandgezogenes Folien-Silizium bietet hier eine interessante Alternative, da es die Sägeverluste drastisch vermindert. Obwohl mehr als 30 unterschiedliche Herstellungsmethoden für Folien-Silizium in den letzten Jahrzehnten erprobt wurden [9], werden bis heute nur drei Verfahren industriell eingesetzt: Edge-defined Film-fed Growth (EFG) der deutschen Firma RWE Schott Solar, String Ribbon der US-Firma Evergreen Solar und Silicon Film der US-Firma Astropower. Insbesondere EFG-Si wurde in den letzten Jahren intensiv charakterisiert und verbessert. Gegenwärtig werden auf EFG-Si-Scheiben typische Wirkungsgrade zwischen 13 und 14 % in der Produktion erreicht [9].

EFG-Si wird in Form von meterlangen Oktagons gezogen, deren Wandstärke der späteren Wafer-Dicke (derzeit ~300 μm) entspricht. Die Oktagons werden anschließend mit einem Laser in einzelne Scheiben zerteilt, wobei es nur zu geringfügigen Materialverlusten kommt. Aufgrund des Ziehprozesses treten in EFG-Silizium-Scheiben höhere Dichten kristallographischer Defekte auf als in blockier-startarten multikristallinen Silizium-Wafern. Darüber hinaus sind die Verunreinigungskonzentrationen vieler Defektarten (z. B. Eisen, Chrom, Kohlenstoff) relativ hoch im Vergleich zu mc-Si.

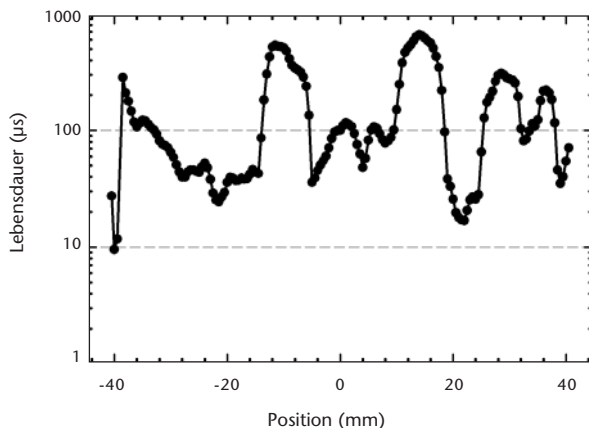
Aus diesen Gründen ist das Gettern von Verunreinigungen sowie die Wasserstoff-Passivierung des EFG-Materials unabdingbar, um Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden

herstellen zu können. Die Wasserstoff-Passivierung durch Temperung einer PECVD-abgeschiedenen SiN_x -Schicht erwies sich im Falle des EFG-Si als wesentlich effektiver als beim mc-Si. Während im as-grown Zustand die über einen EFG-Wafer gemittelte Ladungsträgerlebensdauer nur wenige μs beträgt, kann die Lebensdauer durch eine optimale Kombination aus Phosphor-Diffusions-Gettern (PDG) und H-Passivierung verzehnfacht werden [10]!

Abb. 4 zeigt einen Lebensdauer-Linien-Scan eines EFG-Si-Wafers nach optimierter PDG-Behandlung und H-Passivierung [11]. Auffällig ist die heterogene Verteilung der Lebensdauer. Direkt neben Bereichen mit sehr hohen Lebensdauern $>200 \mu\text{s}$ gibt es Gebiete, in denen auch die Kombination aus Gettern und Wasserstoff-Passivierung kaum einen positiven Effekt zeigt. Genau aus diesem Grund ist es bisher auch nur gelungen, auf relativ kleinen Zellflächen ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) hocheffiziente Solarzellen herzustellen.

Mit photolithographisch hergestellten Vorderseitenkontakten wurden an der Universität Konstanz im Rahmen

Abbildung 4:
MWPCD-Linien-Scan
(über eine Breite
von 2 cm)
eines EFG-Si-Wafers
senkrecht zur
Ziehrichtung nach
PDG und
H-Passivierung [11]



des vom BMWi geförderten Verbundprojektes ASiS ("Alternatives Silizium für Solarzellen"), an dem sowohl Institute aus dem FVS wie auch aus dem PV-UNI-Netz beteiligt sind, Wirkungsgrade bis zu 16.7% [12] und am Georgia Institute of Technology (USA) 18.2% erreicht [13]. Diese hohen Wirkungsgrade belegen das große Potenzial von EFG-Si für hocheffiziente Zellen.

Das derzeitige Hauptproblem, ähnlich hohe Wirkungsgrade auch auf großen Flächen zu erreichen, sind die relativ ausgedehnten Bereiche, deren Lebensdauer durch PDG und H-Passivierung nur geringfügig verbessert wird. Die Identifizierung der für die niedrigen Lebensdauern verantwortlichen Defekte ist Gegenstand aktueller Forschung. Mögliche Kandidaten für derartige Defekte sind dekorierte Versetzungen oder Präzipitate. Der im Material enthaltene Kohlenstoff, dessen Konzentration im EFG-Si oberhalb der Löslichkeitsgrenze von C in Si liegt, könnte ebenfalls an den ausgedehnten Defekten beteiligt sein. Die in früheren Jahren im EFG-Si nachgewiesenen hohen Konzentrationen an Eisen und Chrom konnten im derzeit produzierten Material so weit vermindert werden, dass sie praktisch keine Rolle mehr spielen.

Höchsteffiziente Solarzellen aus einkristallinem Silizium

Der Energieumwandlungswirkungsgrad der Solarzellen bestimmt in erheblichem Maße die Kosten eines Photovoltaiksystems. Da durch eine Erhöhung des Wirkungsgrades die gleiche elektrische Leistung mit weniger Modulfläche erzielt werden kann, verringern sich so sämtliche flächenproportionalen Kosten des PV-Systems, die mehr als 70% der Gesamtkosten ausmachen. Wichtige Voraussetzung ist allerdings, dass die Herstellung der hoch-

effizienten Solarzellen möglichst nicht kostspieliger ist als die herkömmlicher Zellen, um den Kostenvorteil durch die Wirkungsgraderhöhung voll nutzen zu können. Dies macht die Entwicklung neuartiger, auf hohe Wirkungsgrade zugeschnittener Prozesse und kostengünstiger Silizium-Materialien hinreichend hoher elektronischer Qualität erforderlich.

Der höchste weltweit erzielte Wirkungsgrad einer kleinflächigen Solarzelle ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) auf Silizium-Basis liegt bei 24.7% [14] und wurde mit dem äußerst komplizierten PERL-Prozess auf sehr teurem zonengezogenen (FZ) Silizium realisiert. In eine Massenproduktion ist dieser Solarzellentyp aufgrund der sehr hohen Kosten nicht übertragbar. Im Vergleich dazu liegen kommerzielle Solarzellen aus einkristallinem Czochralski-gezogenen (Cz)-Silizium derzeit im Wirkungsgradbereich zwischen 14 und 16%. Seit einiger Zeit gibt es jedoch einen starken Trend der Industrie hin zu höchsteffizienten Silizium-Solarzellen [15]. So wurde von der japanischen Firma Sanyo (HIT-Zelle) und der US-Firma SunPower erst kürzlich die Produktion von Solarzellen mit Wirkungsgraden um 20% angekündigt. In Deutschland wurde am ISFH ein neuer Solarzellentyp (OECO-Zelle) entwickelt, der eine Massenproduktion von großflächigen Solarzellen ($B100 \text{ cm}^2$) mit sehr hohen Wirkungsgraden ($>20\%$) erlaubt und der sich derzeit im Pilotlinien-Stadium befindet [16].

OECO-Solarzellen:

> 20 % Wirkungsgrad für die Massenfertigung

Der neuartige Solarzellenprozess basiert auf einer maskenfremen selbstjustierenden Methode der Kontakttherstellung in Verbindung mit einer strukturierten Zellenoberfläche. Da das Verfahren den Selbstabschattungseffekt bei der Schrägaufdampfung der Kontaktfinger im Vakuum ausnutzt (Obliquely Evaporated Contacts), wurde für die auf diese

Weise hergestellten Bauelemente die Bezeichnung "OEEO-Solarzelle" eingeführt. Der Aufbau der Standard-OEEO-Solarzelle ist in *Abb. 5* schematisch dargestellt.

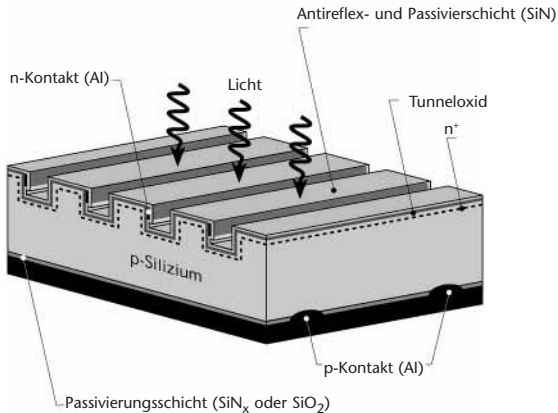


Abbildung 5:
OEEO-Solarzelle mit
mechanisch erzeugter
Oberflächenstruktur und
maskenlos schräg aufgedampfter Vorderseiten-
Metallisierung [17]

Die Besonderheiten dieser Zellstruktur sind:

- Die mechanisch erzeugte Oberflächenstruktur, bei der sich die Vorderseitenkontakte an senkrecht verlaufenden Grabenflanken befinden. Dadurch sind die Abschattungsverluste durch die Metallfinger auf ein Minimum reduziert, was einen hohen Kurzschlussstrom zur Folge hat.
- Hochwertige Metall-Isolator-Halbleiter (MIS)-Kontakte werden durch Aufwachsen eines ultradünnen (1.5 nm) Tunneloxids sowie anschließender Schrägaufdampfung von Aluminium im Vakuum maskenlos hergestellt.
- Ein einstufiger flacher n⁺-Emitter (optimal passiviert mit PECVD-SiN_x) mit hoher Quantenausbeute im kurzwelligen Bereich des Sonnenspektrums, der in der Lage

ist, deutlich höhere Leerlaufspannungen zu liefern als die in herkömmlichen kommerziellen Solarzellen verwendeten tiefen Emittier.

- Effektive Oberflächenpassivierung der Solarzellenrückseite durch PECVD-SiNx oder thermisch gewachsenes SiO₂.

Am ISFH wurden im Rahmen des Aufbaus einer Pilotlinie neue kostengünstige und einfach automatisierbare Produktionsanlagen und -prozesse entwickelt. Darüber hinaus wurde eine neuartige Solarzellen-Verbindungstechnik unter Verwendung von leitfähigen Klebstoffen entwickelt. Ein entscheidender Erfolg ist, dass der bereits zuvor im Labormaßstab erreichte Wirkungsgrad von 20% auf einer Zellfläche von 10 x 10 cm² trotz drastisch gesenkter Prozesskosten auch in der Pilotlinie aufrecht erhalten werden konnte. Für 4 cm² große Zellen wurde ein Wirkungsgrad von 21.1 % erreicht [17].

Die wohl eleganteste Variante der OECO-Technik verlegt beide Kontaktsysteme auf die Rückseite der Solarzelle (BACK-OECO). Es ergeben sich dadurch erhebliche Vorteile [18]: keine Abschattung durch das vorderseitige Kontaktgitter, Vereinfachung der Modulfertigung (da beide Kontakte auf der Rückseite), besseres Erscheinungsbild des Solarmoduls sowie, ohne Zusatzaufwand, doppelseitige Lichtempfindlichkeit (Bifacialität).

In *Abb. 6* ist eine Ausführungsform der neuen rückseitenkontaktierten OECO-Solarzelle schematisch dargestellt.

Schon in sehr kurzer Zeit konnten Wirkungsgrade von 18.1 % bei Beleuchtung von der Vorderseite und 17.4 % bei rückseitiger Beleuchtung erzielt werden. Aus zweidimensionalen Simulationsrechnungen geht hervor, dass

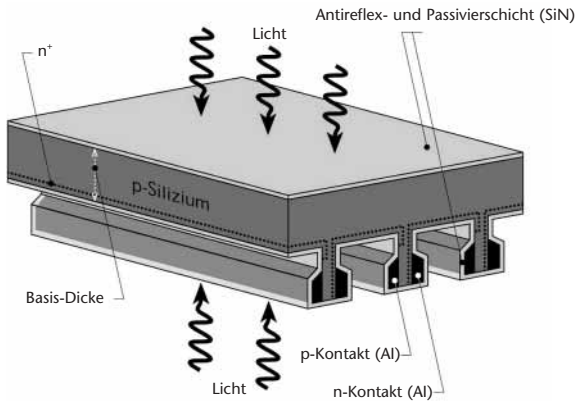


Abbildung 6:
Rückseitenkontaktierte
bifaciale OEKO-Solarzelle
(BACK-OECO) [18]

Wirkungsgrade um 22% für Vorder- und Rückseite möglich sind, so dass es sich hier um eine höchsteffiziente symmetrische bifaciale Solarzelle handelt. Sie wird derzeit zusammen mit den beiden eingangs genannten Solarzellen von Sanyo und SunPower als Kandidat für den künftigen industriellen Wirkungsgradbereich über 20% diskutiert [15].

Laser-Prozesstechnik

Voraussetzung zur Erzielung hoher Solarzellenwirkungsgrade ist eine sehr gute Passivierung der nicht metallisierten rückseitigen Oberfläche sowie möglichst kleine Metallkontaktflächen, um die flächengemittelte Ladungsträgerrekombination an der Solarzellenrückseite so gering wie möglich zu halten. Zur Oberflächenpassivierung werden dielektrische Schichten aus thermisch gewachsenem SiO_2 oder PECVD- SiN_x aufgebracht.

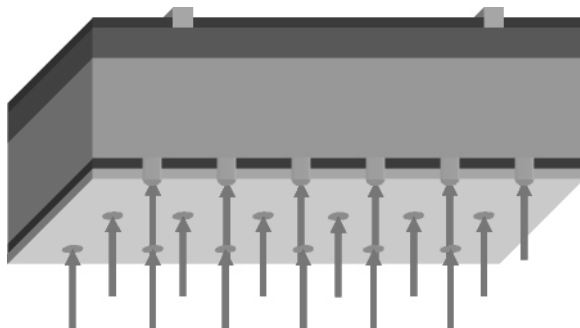
Um Kontaktöffnungen in diese Isolatorschichten einzubringen, wird bei den bisherigen Labor Höchsteffizienzsolarmodulen aufwändige Photolithographietechnik verwendet, die für eine industrielle Produktion nicht geeignet ist.

Am Fraunhofer ISE wurde das sogenannte Laser-fired Contacts (LFC)-Verfahren entwickelt, mit dem ohne Öffnung der dielektrischen Passivierschicht eine ideale Rückseite mit nur drei Prozessschritten hergestellt werden kann [19]:

- Passivierung (SiO_2 , SiN),
- ganzflächige Metallisierung (Al) und
- feuern der Punktkontakte mit einem Laser.

Die so hergestellte Rückseitenstruktur ist in *Abb. 7* dargestellt. Es wurde ein automatisiertes Pilotlinien-Lasersystem (Nd:YAG) aufgebaut, mit dem auf einer $10 \times 10 \text{ cm}^2$ Solarzelle 10.000 LFC-Punkte in ca. 1 s prozessiert werden können. Die Ablenkung des Laserstrahls erfolgt über ein sehr schnelles Spiegelsystem. Der beste bisher mit der LFC-Methode erreichte Solarzellenwirkungsgrad liegt bei 21.3%. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass durch den Laser-Prozess auch ein lokales Rückseitenfeld unter den Aluminium-Kontakten (Al-BSF) gebildet wird, was insbesondere bei der Verwendung niedrig dotierter Silizium-Wafer von großem Vorteil ist [20].

Abbildung 7:
Kontaktierung
einer passivierten
Solarzellenrückseite
mit Laser-fired
Contacts (LFC) [19]



Eine weitere Maßnahme zur Kostensenkung von Solarzellen stellt die Verwendung von dünnen Silizium-Scheiben dar, um damit teures Halbleitermaterial einzusparen. Hierbei ist zur Erzielung hoher Wirkungsgrade eine gute Rückseitenpassivierung von besonderer Bedeutung. Weiterhin ist es mit der momentan üblichen Siebdrucktechnologie nicht möglich, sehr dünne Wafer zu prozessieren, da es hierbei zu einer starken Verbiegung der Wafer kommt. Mit der am Fraunhofer ISE patentierten LFC-Technologie gelang es hingegen, sowohl auf 90 μm dicken Cz-Silizium-Wafern als auch auf 50 μm dicken FZ-Si-Scheiben Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 20% herzustellen. Wie in *Abb. 8* gezeigt, zeichnen sich diese dünnen Zellen durch höhere Biegsamkeit aus und können deshalb auch gekrümmten Oberflächen angepasst werden.

Dass auch die Vorderseite einer Silizium-Solarzelle auf elegante Weise mittels Laser-Prozessierung hergestellt werden kann, wurde kürzlich am Institut für Physikalische Elektronik (IPE) der Universität Stuttgart demonstriert [21]. Die am IPE entwickelte Technik basiert auf dem Aufbringen einer phosphorhaltigen Flüssigkeit auf der Vorderseite des Silizium-

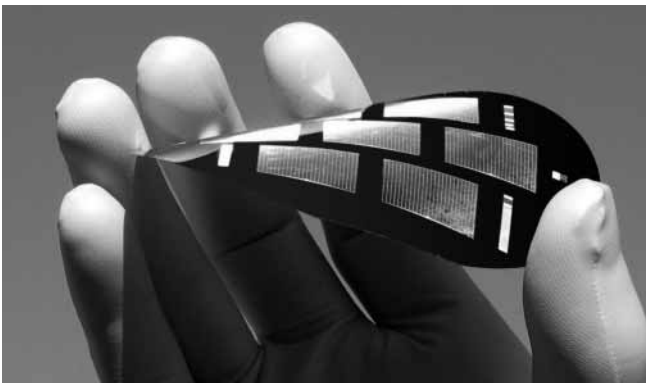


Abbildung 8:
Mit LFC-Technologie
hergestellte dünne
Solarzelle (50 μm)
mit erhöhter Flexibilität.

Wafers und einer anschließenden Laser-Behandlung. Dieser Laser-Dotier-Prozess funktioniert bei niedriger Temperatur an Luft ohne Verwendung spezieller Schutzgase und könnte sich daher gegenüber der herkömmlichen Emitterdiffusion bei hohen Temperaturen als überlegen erweisen. Bereits erste Solarzellen, die mit dieser neuen Methode hergestellt wurden, erreichten vielversprechende Wirkungsgrade von 15.6% [21].

Wirkungsgrad-limitierende

Defekte in Czochralski-Silizium

Mehr als ein Drittel aller heute industriell gefertigten Solarzellen werden aus bordotiertem monokristallinen Czochralski-Silizium hergestellt [1]. Die Si-Einkristalle werden in Form von meterlangen Stäben unter langsamer Rotation an einem Impfkristall aus der Silizium-Schmelze gezogen, die sich in einem Quarztiegel befindet. Die Stäbe werden anschließend mit Hilfe von Drahtsägen zu ~300 µm dicken Scheiben zersägt, aus denen die Solarzellen hergestellt werden. Ein grundlegendes Problem von Solarzellen aus Cz-Si ist, dass sich ihr Wirkungsgrad bei Beleuchtung erheblich verschlechtert. Obwohl dieses Degradationsproblem bereits seit Anfang der 70er Jahre bekannt ist, konnte der grundlegende physikalische Mechanismus der Degradation bislang nicht aufgeklärt werden.

Im vom BMBF geförderten Verbundprojekt VOCSI (“Sauerstoff-korrelierte Defekte in Cz-Si für Photovoltaikanwendungen”), an dem ISFH, Fraunhofer ISE und die Universität Erlangen-Nürnberg beteiligt sind, gelang es nun durch detaillierte Untersuchungen an einer großen Zahl verschiedenartiger Cz-Si-Materialien, ein geschlossenes Bild des Degradationsprozesses zu entwickeln. Bereits erste Experimente hatten gezeigt, dass die Degradation auf die

Bildung eines Bor-Sauerstoff-Komplexes im Cz-Si zurückzuführen ist, da sowohl die Reduzierung des Dotierstoffes Bor als auch der Sauerstoff-Kontamination zu einer Verminderung der Degradation führten [22,23]. Bei dem herkömmlichen Cz-Verfahren ist eine Kontamination des Si-Kristalls mit Sauerstoff nicht vermeidbar, da der Sauerstoff aus dem Quarztiegel direkt in die Si-Schmelze diffundiert und dort über die Konvektion der Schmelze weiter verteilt wird.

Mit Hilfe von quantitativen Untersuchungen an über 30 verschiedenen Cz-Si-Materialien mit unterschiedlichen Bor- und Sauerstoff-Konzentrationen konnte nun nachgewiesen werden, dass die Dichte des sich bei Beleuchtung bildenden Bor-Sauerstoff-Komplexes im Si-Gitter linear mit der Bor- und quadratisch mit der Sauerstoff-Konzentration anwächst (Abb. 9 und 10) [24]. Diese Ergebnisse zusammen mit Untersuchungen der Bildungs- und Vernichtungs-kinetik des Bor-Sauerstoff-Komplexes führten zu dem

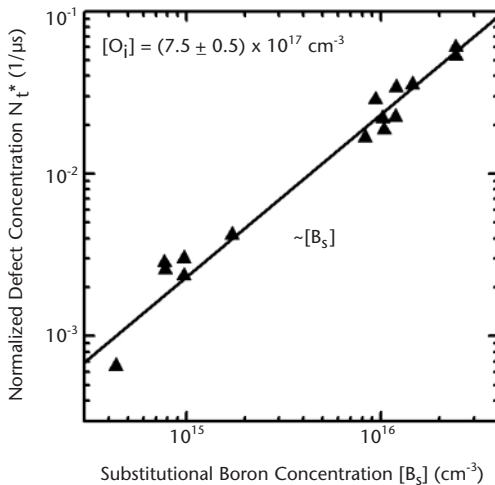
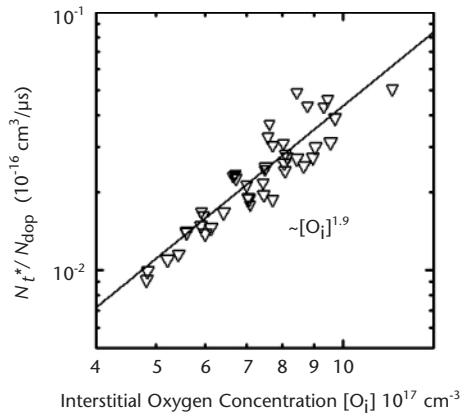


Abbildung 9:
Linearer Anstieg der Defektkonzentration in Cz-Si mit der Bor-Konzentration [24,27]

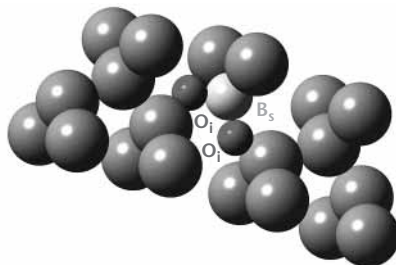
Abbildung 10:
Quadratischer Anstieg
der Defektkonzentration
in Cz-Si mit der
Sauerstoff-Konzentration
[24,27]



in Abb. 11 gezeigten Modell [24]. In diesem Modell lagert sich ein schnell diffundierendes O_{2i} -Molekül, ein sogenanntes Sauerstoff-Dimer, an ein substitutionelles Bor-Atom B_s an, um einen metastabilen B_s-O_{2i} -Komplex zu bilden. Auf der Grundlage dieses Modells wurden verschiedene Gegenmaßnahmen zur Verminderung bzw. zur vollständigen Unterdrückung der Degradation entwickelt.

Zunächst wurde untersucht, inwieweit durch eine gezielte Optimierung des Solarzellenprozesses eine Verminderung der Degradation erreicht werden kann. Es ist bekannt, dass die Konzentration des Sauerstoff-Dimers durch gezielte

Abbildung 11:
Modell des für die
Degradation von Cz-Si-
Solarzellen verantwort-
lichen Bor-Sauerstoff-
Komplexes [24]

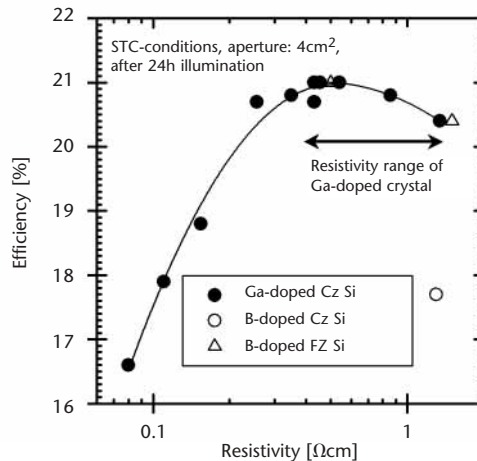


Temperaturbehandlungen erheblich reduziert werden kann. Es wurde daher der Einfluss der Aufheiz- und Abkühlrampen des Phosphor-Diffusionsschrittes auf die Konzentration des bei Beleuchtung erzeugten B_5-O_{2i} -Komplexes untersucht. Der Phosphor-Diffusionsschritt kommt in praktisch allen industriellen Solarzellenprozessen vor und eignet sich daher besonders gut zur Optimierung. Durch Verwendung schneller Rampen gelang es, die Konzentration des lichtinduzierten Defektes um einen Faktor 3.5 zu reduzieren [25].

Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass ausschließlich das Temperaturprofil und nicht die Getterwirkung des Phosphors für diese Verbesserung des Materials verantwortlich ist, da Oxidationsprozesse mit gleichem Temperaturprofil die gleiche Reduzierung ergaben [23,25]. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mittels RTP ("rapid thermal processing") gewonnen [26]. Trotz der erheblichen Verbesserung des bordotierten Cz-Materials durch die Prozessoptimierung gelang es bislang nicht, stabile Wirkungsgrade oberhalb 20% auf Standard-Cz-Si zu erreichen, da nach wie vor ein gewisses Maß an Verschlechterung bei Beleuchtung zu beobachten ist.

Der zweite Ansatz zur Verminderung der Degradation setzt auf eine gezielte Modifizierung des Cz-Ausgangsmaterials. So gelang es nachzuweisen, dass durch Ersetzen des Dotierstoffes Bor mit Gallium die Degradation vollständig verhindert werden kann [22,23]. Aufgrund des wesentlich größeren Atomradius des Galliums gegenüber Bor steht dem O_{2i} -Dimer nicht ausreichend Platz zur Verfügung, um sich an das Gallium anzulagern [27]. Mit dem OECO-Prozess konnten Solarzellen mit stabilen Wirkungsgraden oberhalb 21% auf Gallium-dotiertem Cz-Si erreicht werden, was die sehr hohe Materialqualität unmittelbar bestätigt (Abb. 12) [28].

Abbildung 12:
Wirkungsgrade von
OECO-Solarzellen aus
Ga-dotiertem Cz-Si als
Funktion des spezifi-
schen Widerstandes
der Wafer [28]



Ein anderes alternatives Cz-Material ist das sogenannte “magnetic-field-assisted” Czochralski-Silizium (MCz-Si). Es wird unter dem Einfluss eines Magnetfeldes aus der Si-Schmelze gezogen. Das Magnetfeld unterdrückt Konvektionsströmungen in der Si-Schmelze und verhindert so die Verteilung des Sauerstoffs aus dem Quarztiegel in der Schmelze. Dies reduziert die Sauerstoff-Konzentration im MCz-Si gegenüber konventionell hergestelltem Cz-Si um bis zu einer Größenordnung. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Degradation von der Sauerstoff-Konzentration, wird eine erhebliche Verminderung der Degradation beobachtet. Sowohl OECO- als auch RP-PERC-Solarzellen, die aus Bor-dotiertem MCz-Si hergestellt wurden (Abb. 13), wiesen stabile Wirkungsgrade deutlich oberhalb 20% auf [27,29].

Damit sind die untersuchten alternativen Cz-Materialien trotz erheblich niedrigerer Herstellungskosten dem hochreinen, sehr teuren Float-Zone (FZ)-Silizium qualitativ gleichgestellt und sind daher optimal geeignet für eine

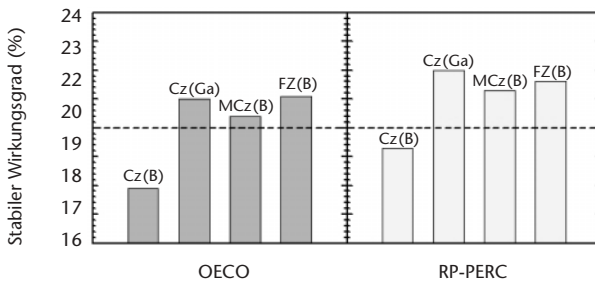


Abbildung 13:
Stabile Wirkungsgrade von OEKO- und RP-PERC-Solarzellen aus B- und Ga-dotiertem Cz-Si sowie B-dotiertem MCz-Si und FZ-Si (gemessen nach 24 h Beleuchtung bei 1 Sonne) [27,29]

industrielle Produktion hocheffizienter Silizium-Solarzellen. Weitere vielversprechende alternative Cz-Materialien, wie z. B. absichtlich mit Kohlenstoff verunreinigtes Cz-Material, werden derzeit auf Ihre Solarzellen-Anwendbarkeit hin untersucht.

Literatur

- [1] M. Schmela, Photon International 3 (2003) 42.
- [2] H. Nagel, J. Schmidt, A.G. Aberle, R. Hezel, Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Barcelona, Spain (Stephens, Bedford, 1997), 762.
- [3] J. Schmidt, A.G. Aberle, J. Appl. Phys. 81 (1997) 6186.
- [4] T. Lauinger, J. Schmidt, A.G. Aberle, R. Hezel, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1232.
- [5] L. Mittelstädt, S. Dauwe, A. Metz, R. Hezel, C. Häßler, Prog. Photovolt. 10 (2002) 35.
- [6] J. Zhao, A. Wang, P. Campbell, M. Green, IEEE Trans. Electron Dev. 46 (1999) 1978.
- [7] C. Schmiga, J. Schmidt, A. Metz, A. Endrös, R. Hezel, Prog. Photovolt. 11 (2003) 33.

- [8] W. Joos, P. Fath, E. Bucher, S. Roberts, T.M. Bruton, Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., New Orleans, USA (IEEE, New York, 2002) 202.
- [9] J.P. Kalejs, Solid State Phenomena 95-96 (2004) 159.
- [10] L. Mittelstädt, A. Metz, R. Hezel, Sol. Energy Mat. Sol. Cells 72 (2002) 255.
- [11] C. Schmiga, ISFH, 2003.
- [12] G. Hahn, P. Geiger, Proc. 13th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes, Vail, Colorado, USA (NREL, Golden, 2003) 146.
- [13] D.S. Kim, K. Nakayashiki, V. Yelundur, B. Rounsaville, A. Rohatgi, A.M. Gabor, B.R. Bathey, J.P. Kalejs, Proc. 13th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes, Vail, Colorado, USA (NREL, Golden, 2003) 219.
- [14] J. Zhao, A. Wang, M. Green, Prog. Photovolt. 7 (1999) 471.
- [15] J. Bernreuter, Photon 5 (2003) 50.
- [16] R. Hezel, Proc. 13th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes, Vail, Colorado, USA (NREL, Golden, 2003) 26.
- [17] R. Hezel, Sol. Energy Mat. Sol. Cells 74 (2002) 25.
- [18] J.W. Müller, A. Merkle, R. Hezel, Proc. 3rd World Conf. Photovolt. Energy Conv., Osaka, Japan (2003), in press.
- [19] E. Schneiderlöchner, R. Preu, R. Lüdemann, S.W. Glunz, Prog. Photovolt. 10 (2002) 29.
- [20] S.W. Glunz, A. Grohe, M. Hermle, E. Schneiderlöchner, J. Dicker, R. Preu, H. Mäckel, D. MacDonald, A. Cuevas, Proc. 3rd World Conf. Photovolt. Energy Conv., Osaka, Japan (2003), in press.

- [21] A. Esturo-Bretón, T.A. Wagner, J.R. Köhler, J.H. Werner, Proc. 13th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell Materials and Processes, Vail, Colorado, USA (NREL, Golden, 2003) 186.
- [22] J. Schmidt, A.G. Aberle, R. Hezel, Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Anaheim, CA, USA (IEEE, New York, 1997), 13.
- [23] S.W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch, W. Wettling, Proc. 2nd World Conf. Photovolt. Solar Energy Conv., Vienna, Austria (EC, Ispra, 1998) 1343.
- [24] J. Schmidt, K. Bothe, Phys. Rev. B (2004), in press.
- [25] K. Bothe, J. Schmidt, R. Hezel, Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., New Orleans, USA (IEEE, New York, 2002) 194.
- [26] J. Lee, S. Peters, S. Rein, S. Glunz, Prog. Photovolt. 9 (2001) 417.
- [27] J. Schmidt, Solid State Phenomena 95-96 (2004) 187.
- [28] A. Metz, T. Abe, R. Hezel, Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow, UK (James&James, London, 2000), 1189.
- [29] S. Glunz, S. Rein, J. Lee, W. Warta, J. Appl. Phys. 90, (2001) 2397.

Dünnschichttechnologie mit Silizium: Von amorph bis einkristallin

Einführung

Bernd Rech
FZ Jülich
b.rech@fz-juelich.de

Markus Schubert
Universität Stuttgart
schubert@
ipe.uni-stuttgart.de

Die derzeitige Situation der Photovoltaik (PV) ist erfreulich. Produktion und Verkauf von Photovoltaik-Modulen stiegen in den letzten Jahren weltweit um ca. 30 % pro Jahr. Dabei wurde dieses Wachstum besonders durch Markteinführungsprogramme in Japan und Deutschland gefördert. Ein nachhaltiges Wachstum des deutschen PV-Marktes ist durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) in der Fassung von Juli 2004 auf absehbare Zeit gesichert.

Am Markt dominieren Solarmodule, die aus ein- oder multi-kristallinen Silizium-Wafern gefertigt werden. Der Ausbau der Produktionskapazitäten und die Erhöhung der Modulwirkungsgrade führt dabei zu deutlichen Kostensenkungen. Von den Dünnschichtmodulen weisen bisher nur solche aus amorphem Silizium einen merklichen Marktanteil von derzeit etwa 5 % weltweit aus. Dünnschichtmodule aus Cadmium-Tellurid (CdTe) und aus Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid (CIGS) befinden sich in der Phase der Markteinführung. Die CIGS- und CdTe-Technologie präsentiert der Beitrag von U. Rau und M. Powalla in diesem Workshop [1].

Damit die Photovoltaik langfristig einen nennenswerten Beitrag zur Energieversorgung leisten kann, ist über die nächsten Jahrzehnte ein starkes Wachstum notwendig, das kontinuierliche Kostensenkungen bewirkt. Die Abschätzung der Produktionskosten für verschiedene Dünnschichttechnologien zeigt, dass solche Kostensenkungen möglich sind [2].

Allerdings gelang es bisher nur eingeschränkt, diese tatsächlich in der Produktion zu realisieren. Die Gründe hierfür sind vielfältig. Wesentlich scheint, dass die Produktionsmengen noch immer deutlich zu niedrig sind und die notwendigen Dünnschicht-Produktionsverfahren bisher nicht auf großen Flächen etabliert sind. Zugleich besteht bei vielen materialwissenschaftlichen und technologischen Fragestellungen noch umfangreicher Forschungs- und Entwicklungsbedarf.

Intensive F&E-Anstrengungen motivieren sich für Dünnschichtsolarzellen aus Silizium aufgrund der im Folgenden aufgeführten Vorteile: Die benötigten Materialien sind ausreichend vorhanden und ökologisch unbedenklich; eine kostengünstige Produktion erscheint möglich; die Si-Technologie ist zuverlässig und hat das Potenzial zu hohen Wirkungsgraden; es gibt zahlreiche Synergieeffekte durch vielfältige Anwendungen in anderen Technologien wie Mikroelektronik, Sensorik oder Displays. Si-Dünnschichtsolarzellen haben deshalb das Potenzial, einen wichtigen Beitrag beim langfristig notwendigen Aufbau einer nachhaltigen Energieversorgung zu leisten. Dies erfordert langfristig orientierte Forschung, bei der sowohl bereits fortgeschrittene Technologien weiter vorangetrieben als auch innovative Ansätze erprobt werden.

Dieser Beitrag soll die verschiedenen in Deutschland verfolgten Forschungs- und Entwicklungsansätze für Silizium-Dünnschichtsolarzellen kurz zusammenfassend darstellen und - zumindest ansatzweise - im internationalen Vergleich einordnen.

Prinzipielle Grenzen

Die bekannten und in Deutschland untersuchten Silizium-Dünnschichttechnologien umfassen praktisch alle Modifikationen des Siliziums. Die Korngröße d kristalliner Dünnschichten variiert von wenigen Nanometern bis zur Größe einkristalliner Wafer mit Durchmesser von 150..200 mm. In amorphem Silizium fehlt jegliche kristalline Fernordnung ($d = 0$). Die Herstellungsbedingungen variieren vom thermodynamischen Gleichgewicht nahe der Schmelztemperatur (über 1.000 °C) für poly- und einkristallines Silizium bis zu extremen Nichtgleichgewichtsbedingungen in der Gasphasenabscheidung amorphes Siliziums unter 100 °C.

Die dabei entstehenden Modifikationen von "Dünnschicht-Silizium" bilden sehr unterschiedliche strukturelle, kristallographische, optische und elektronische Eigenschaften aus. Amorphes (a-Si:H) und nano- bzw. mikrokristallines ($\mu\text{c-Si:H}$) Silizium werden in der Gasphase aus wasserstoffhaltigen Gasen bei niedrigen Temperaturen hergestellt (in der Literatur werden die Bezeichnungen nano- und mikrokristallines Silizium meist synonym verwendet). Der Wasserstoffgehalt in den Schichten beträgt für a-Si:H typischerweise 10..20% und für $\mu\text{c-Si:H}$ typischerweise ca. 5%. Wasserstoff bewirkt eine Passivierung elektronischer Defekte und vermittelt diesen Materialien so überhaupt erst eine Halbleiterqualität, die sich für optoelektronische Bauelemente wie Solarzellen eignet. Abschnitt "Amorphe und mikrokristalline Solarzellen" gibt einen Überblick über den Stand der Technologie von a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$.

Bei höheren Substrattemperaturen T_s von 500 °C und darüber liefern verschiedene Methoden polykristallines Silizium mit Kristallitgrößen von 0.1..100 μm . Die Kristallstruktur polykristalliner Si-Schichten hängt sehr stark vom gewähl-

ten Substratmaterial ab. Saatschichten spielen hier eine ganz entscheidende Rolle. Epitaktisches Wachstum einkristalliner Si-Schichten mit guter Qualität erfordert in der Regel Temperaturen von $T_s > 1.000\text{ }^\circ\text{C}$. In Abschnitt "Polykristallines Material, Saatschichten und Epitaxie" fassen wir die verschiedenen Ansätze zur Herstellung polykristalliner Schichten und Solarzellen kurz zusammen.

Als relativ junge Technologie ist vor etwa fünf Jahren der Transfer einkristalliner Si-Dünnschichten auf den Plan getreten, um die Vorteile der Wafertechnologie mit denen der Dünnschichttechnologie zu verbinden. Abschnitt "Transfer einkristalliner Dünnschichten" widmet sich einer kurzen Darstellung dieser Transfertechnologie.

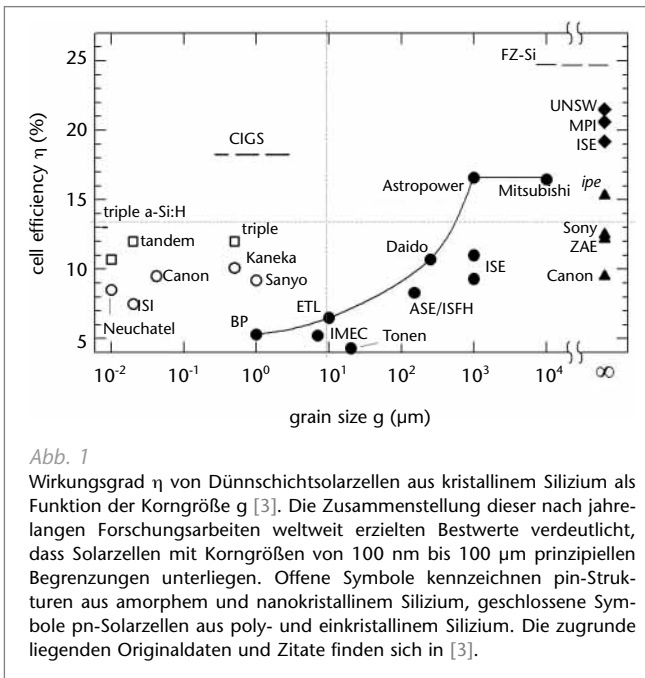


Abbildung 1:

Abb. 1

Wirkungsgrad η von Dünnschichtsolarzellen aus kristallinem Silizium als Funktion der Korngröße g [3]. Die Zusammenstellung dieser nach jahrelangen Forschungsarbeiten weltweit erzielten Bestwerte verdeutlicht, dass Solarzellen mit Korngrößen von 100 nm bis 100 μm prinzipiellen Begrenzungen unterliegen. Offene Symbole kennzeichnen pin-Strukturen aus amorphem und nanokristallinem Silizium, geschlossene Symbole pn-Solarzellen aus poly- und einkristallinem Silizium. Die zugrunde liegenden Originaldaten und Zitate finden sich in [3].

Die Solarzellenstruktur muss an die gewählte Silizium-modifikation angepasst werden. Dünnschichtzellen aus amorphem und mikrokristallinen Silizium funktionieren nur als (überwiegend) driftbestimmte Bauelemente in pin- oder nip-Struktur. Hier bauen die sehr dünnen dotierten n- und p-Schichten ein elektrisches Feld in der intrinsischen, d. h. nominell undotierten i-Schicht auf. Polykristalline und einkristalline Si-Zellen nutzen diffusionsbestimmte pn-Übergänge, bei denen die Ladungsträgerpaare analog zur Scheibentechnologie in einer schwach dotierten p-Basis erzeugt werden, um dann zum pn-Übergang zu diffundieren, wo sich die räumliche Trennung der Ladungsträger vollzieht.

Abb. 1 fasst die weltweit in den letzten Jahren veröffentlichten Wirkungsgrade von Silizium-Solarzellen als Funktion der Korngröße zusammen [3]. Aus *Abb. 1* ist offensichtlich, dass für Kristallitgrößen im Bereich $d = 0.1..100 \mu\text{m}$ weltweit nur unbefriedigend niedrige Wirkungsgrade erzielt werden¹. Um die Begrenzung der Wirkungsgrade für $d = 0.1..100 \mu\text{m}$ besser und quantitativ zu verstehen, haben K. Taretto, U. Rau und J.H. Werner die Begrenzung der Leerlaufspannung von Solarzellen in einem analytischen Modell als Funktion einer effektiven Diffusionslänge der Minoritätsladungsträger beschrieben [4] und die Ergebnisse mit denselben Literaturangaben verglichen, die in *Abb. 1* zusammengefasst sind.

¹ Anm.: Für die Einordnung der Literaturdaten verwendet *Abb. 1* die Angaben der jeweiligen Autoren zur Kristallitgröße. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass die tatsächliche Si-Korngröße d für die Datenpunkte "triple" und "Kaneka" wahrscheinlich bei $10..100 \text{ nm}$ liegt, während die entsprechenden Autoren sich bei ihrer Angabe auf die in $\mu\text{-Si:H}$ typischerweise auftretenden Überstrukturen im Mikrometerbereich beziehen. Der Datenpunkt "Sanyo" bezieht sich auf Material aus einer Festphasenkristallisation, welches neben größeren Körnern immer auch viele kleine enthält, vgl. die Diskussion in Abschnitt "Polykristallines Material, Saatschichten und Epitaxie".

Abbildung 2:

Effektive Diffusionslänge L_{eff} in Solarzellen aus polykristallinem Silizium als Funktion der Korngröße g [4]. Durchgezogene Linien geben den gemäß einer einfachen analytischen Beschreibung erwarteten Zusammenhang mit der Korngrenz-Rekombinationsgeschwindigkeit S_{GB} als Parameter. Die zum Vergleich eingetragenen Daten zahlreicher Veröffentlichungen entsprechen der Datenbasis aus Abb. 1, ebenso die Zuordnung der offenen und geschlossenen Symbole. Ausführliche Originaldaten und Zitate finden sich in [4].

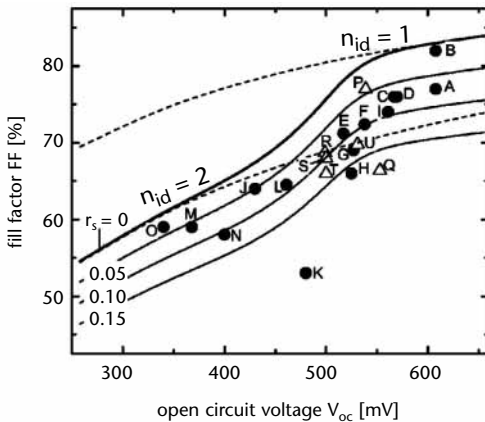
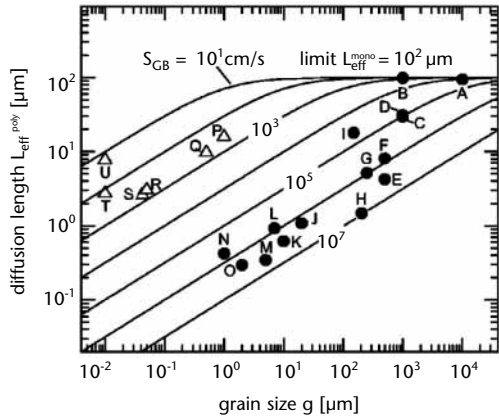


Abbildung 3:

Abhängigkeit des in Solarzellen aus polykristallinem Silizium erreichbaren Füllfaktors FF von der Leerlaufspannung V_{oc} [4]. Kennzeichnung und Zuordnung der Symbole und Originaldaten ist dieselbe wie in Abb. 2; detaillierte Angaben finden sich in [4]. Die Berücksichtigung von Rekombination in der Raumladungszone in einem 2-Dioden-Modell (durchgezogene Linien, normierter Serienwiderstand r_s als Parameter) reproduziert die experimentellen Daten wesentlich besser als ein 1-Dioden-Modell (gestrichelte Linien für Diodenidealitäten $n_{id} = 1$ und $n_{id} = 2$).

In *Abb. 2* gruppieren sich diese international verfügbaren Daten sehr anschaulich entsprechend ihrer Korngröße: Korngrößen im nm-Bereich erscheinen gut passiviert mit Korngrenz-Rekombinationsgeschwindigkeiten von $S_{GB} = 10^3 \cdot 10^1 \text{ cm s}^{-1}$, während Korngrößen im μm -Bereich eindeutig höhere Korngrenzrekombination mit $S_{GB} = 10^7 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ aufweisen. Die Ursache für diese klare Unterscheidung liegt in der Aufladung der Korngrenzen, die für Kristallitgrößen $d > 100 \text{ nm}$ auftritt und im pn-Übergang einer Solarzelle lokale Kurzschlusspfade entlang der Korngrenze öffnet, die den Sperrsättigungsstrom solcher pn-Übergänge drastisch erhöhen [5,6]. Unter Berücksichtigung der Rekombination in der Raumladungszone anhand eines Zwei-Dioden-Modells liefert dieselbe analytische Beschreibung [4] in *Abb. 3* einen generellen Zusammenhang zwischen der Leerlaufspannung und den maximal erreichbaren Idealitäten polykristalliner Solarzellen.

In der Konsequenz der empirischen Ergebnisse aus *Abb. 1* und der Analyse von Taretto, Rau und Werner [4] scheinen nur zwei Routen zur Realisierung effizienter Dünnschicht-solarzellen aus kristallinem Silizium erfolgversprechend: Die Verwendung nanokristallinen Materials profitiert davon, dass sich Korngrenzen wegen der kleinen Korngröße nicht aufladen können und zudem durch Wasserstoff aus dem Herstellprozess effizient passiviert werden [5]. Im Übrigen verhindert die Zellstruktur als driftbestimmter pn-Übergang das Auftreten spannungsbegrenzender Kurzschlusspfade.

Um die mit zunehmender Korngröße verbesserte elektronische Qualität von polykristallinem Silizium tatsächlich für pn-Solarzellen nutzbar zu machen, muss vor allem die Dichte geladener Korngrenzen am pn-Übergang reduziert werden. Diese Forderung lässt sich nur mit Korngrößen

$d > 100 \mu\text{m}$ erfüllen, wie die weltweit erreichten Bestwerte in *Abb. 1-3* eindrucksvoll demonstrieren. Insbesondere reicht es nicht aus, die Ladungsträgersammlung innerhalb eines Kornes zu bewerkstelligen, indem Korngrößen in die Größenordnung der Absorberdicke und der Minoritätsträgerdiffusionslänge Verwendung finden.

Anhand der Betrachtung einer effektiven Diffusionslänge kann Taretto auch die Begrenzung des Idealitätsfaktors von pin-Dioden analytisch angeben [7] und erreicht damit ein besseres Verständnis der Solarzellen aus nanokristallinem Silizium. Seine Analyse und experimentelle Untersuchungen von Wyrsh [8] belegen eindeutig, dass pin-Strukturen aus nanokristallinem Silizium, die sich bei kleinen Korngrößen in *Abb. 1* und *Abb. 2* finden, nicht ausschließlich driftbestimmt zu beschreiben sind. Falls die effektive Diffusionslänge in solchen Strukturen die Dicke der i-Schicht übersteigt, sind Idealitätsfaktoren nahe eins möglich, während zu niedrige Diffusionslängen Idealitätsfaktoren um zwei begründen [7].

Lichteinfang in Dünnschichtzellen

- eine Herausforderung

Kristallines Silizium ist ein indirekter Halbleiter und damit nur unter bestimmten Randbedingungen als Absorbermaterial für Dünnschichtsolarzellen geeignet. Damit Licht im roten und nahen infraroten Spektralbereich effizient absorbiert wird, muss es die Solarzelle mehrfach durchlaufen. Dies ist in *Abb. 5* für Solarzellen aus mikrokristallinem Silizium veranschaulicht. Eine $1 \mu\text{m}$ dünne mikrokristalline Siliziumschicht absorbiert beispielsweise bei einer Wellenlänge von 900 nm nur wenige Prozent des Sonnenlichts. Durch die Verwendung einer rauen TCO-Schicht als transparenter, lichtstreuender Frontkontakt kann das einfallende Licht an der Grenzfläche TCO/Silizium gestreut werden und

im Zusammenwirken mit einem verspiegelten Rückkontakt in der Solarzelle "eingefangen" werden (light-trapping).

Für Licht im nahen infraroten Spektralbereich ergibt sich in unserem Beispiel mindestens eine Verzehnfachung des optische Lichtwegs. Wird die Schichtdicke auf knapp 3 μm vergrößert, so kann der Kurzschlussstrom weiter erhöht werden. Im Fall der in *Abb. 5* gezeigten Solarzelle aus $\mu\text{-Si}$:H verschlechtern sich jedoch wegen der größeren Absorberdicke bereits die Sammlungseigenschaften, so dass sich Schichtdicken im Bereich 1..2 μm aus physikalischen, aber auch aus produktionstechnischen Gründen (Kosten!) als vorteilhaft erweisen.

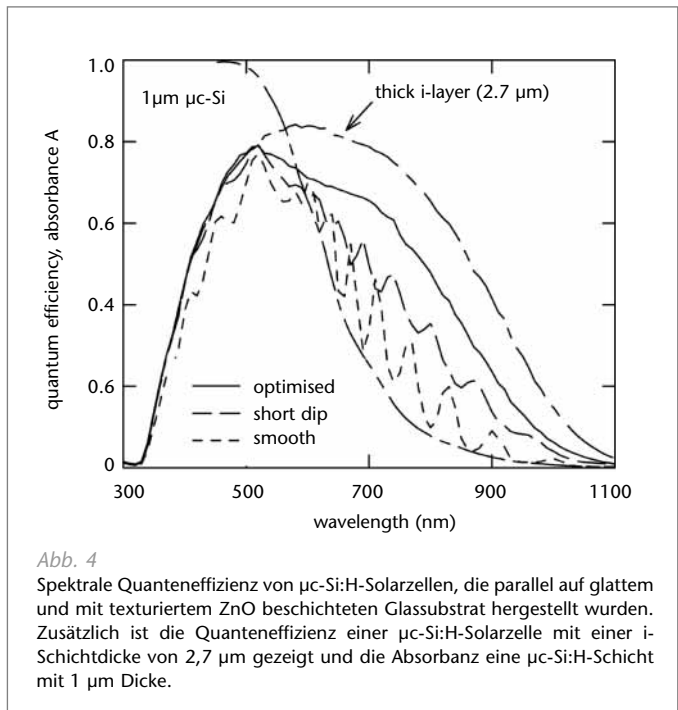


Abbildung 4:

Abb. 4

Spektrale Quanteneffizienz von $\mu\text{-Si}$:H-Solarzellen, die parallel auf glattem und mit texturiertem ZnO beschichteten Glassubstrat hergestellt wurden. Zusätzlich ist die Quanteneffizienz einer $\mu\text{-Si}$:H-Solarzelle mit einer i-Schichtdicke von 2,7 μm gezeigt und die Absorbanz eine $\mu\text{-Si}$:H-Schicht mit 1 μm Dicke.

Darstellung der verschiedenen Si-Dünnschichttechnologien

Die Ansätze zur Realisierung von Si-Dünnschichtzellen lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- Abscheidung auf temperaturstabile Substrate wie Keramiken bei Temperaturen um $T_s = 1.100\text{ °C}$ durch CVD-Verfahren (Hochtemperaturpfad) und
- Abscheidung auf kostengünstige Substrate wie Glas bei $T_s < 600\text{ °C}$ (Niedertemperaturpfad).

Der Hochtemperaturpfad kann wiederum grob in zwei Ansätze eingeteilt werden, zum einen in die Suche nach geeigneten, aber dennoch kostengünstigen Substraten und zum anderen in die sogenannten Transferverfahren, bei denen die Solarzelle epitaktisch auf einkristallinen Wafern prozessiert, anschließend abgelöst und transferiert wird. Auch der Niedertemperaturpfad verzweigt in zwei Problemkreise: Solarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium werden bei Temperaturen von $T_s = 100..300\text{ °C}$ direkt aus der Gasphase hergestellt. Dafür sind im Prinzip eine Vielzahl kostengünstiger Trägermaterialien nutzbar. Rekristallisierungs- und Saatschichtkonzepte erfordern Temperaturen oberhalb von $T_s = 500..600\text{ °C}$. Im Folgenden geben wir einen kurzen Überblick über die verschiedenen Ansätze.

Amorphe und mikrokristalline Solarzellen

Auf amorphem Silizium (a-Si:H) und amorphen Si/Ge-Legierungen basierende Solarmodule werden heute mit Modulwirkungsgraden von 6-7% produziert. Die a-Si:H-Technologie ist in einigen Nischen am Markt etabliert. Weltweit produziert eine Reihe von Herstellern Solarmodule aus amorphem Silizium auf Glas, Stahlfolie oder Kunst-

stoffolie und zielt damit auf verschiedene Märkte. In Deutschland besitzt die Firma RWE SCHOTT Solar derzeit eine Produktionskapazität von 3 MW und ist damit Marktführer für a-Si:H-Solarmodule in Europa. Größere Produktionen betreiben die Firmen Kaneka und Mitsubishi in Japan sowie die Firma Uni-Solar in den USA.

Die besonderen Vorteile der a-Si:H-Technologie sind:

- Bei der Herstellung sind nur niedrige Prozesstemperaturen erforderlich, was einerseits die Verwendung kostengünstiger Substratmaterialien ermöglicht (z. B. Fensterglas) und andererseits den Energieverbrauch bei der Herstellung senkt. Daraus resultieren kurze Energierücklaufzeiten [9].
- Die Herstellung mit Plasmadepositionsverfahren ermöglicht die Beschichtung großer Flächen. Daraus ergibt sich das Potenzial für signifikante Kostensenkungen.
- Die Dünnschichttechnologie erlaubt eine integrierte Serienschaltung der Solarzellen zu Solarmodulen und damit auch eine einfache Anpassung der Modulspannung.

Aktuelle Forschungs- und Entwicklungsarbeiten reichen von einer konsequenten Weiterentwicklung der bestehenden a-Si:H-Technologie inklusive der Entwicklung neuer Produkte und Produktionstechniken bis zu der Entwicklung einer neuen Generation von Dünnschichtmodulen mit deutlich verbessertem Wirkungsgrad durch den Einsatz von $\mu\text{c-Si:H}$ [10].

Die a-Si:H-Technologie zeigt einige Besonderheiten, die den – im Vergleich zur konventionellen kristallinen Wafer-technologie – niedrigen Wirkungsgrad teilweise kompensieren: Der Temperaturkoeffizient des Wandlungswirkungs-

grades TK_{η} beträgt für a-Si:H-Solarmodule nur etwa $TK_{\eta} = -0.1\%/K$, d. h. bei einem Anstieg der Modultemperatur nimmt der Wirkungsgrad nur um 0.1 % pro K Temperaturerhöhung ab. Dies ist für den praktischen Einsatz sehr bedeutsam, da die Leistung von Solarmodulen bei 25 °C gemessen und spezifiziert wird, unter den sogenannten Standardtestbedingungen (standard test conditions - STC). Die Betriebstemperatur in der Anwendung liegt aber typischerweise bei 50 °C und darüber. Für kristallines Silizium beträgt der Temperaturkoeffizient meist ca. $TK_{\eta} = -0.4\%/^{\circ}C$. Damit ist die relative Abnahme des Wirkungsgrads mit steigender Betriebstemperatur höher als beim a-Si:H.

Neben der spezifizierten Modulleistung, die natürlich zunächst das zentrale Kriterium ist, bestimmen der Temperaturkoeffizient und weitere Abhängigkeiten die Energieausbeute eines Solarmoduls in der praktischen Anwendung. Insgesamt zeigen aktuelle unabhängige Untersuchungen der Jahresenergieausbeute Vorteile der a-Si:H-Technologie [11]. In einem mediterranen Klima (Mallorca) zeigten die a-Si:H-Solarmodule von RWE SCHOTT Solar eine im Mittel um 22% und in England (UK) eine um 17% höhere Energieausbeute bezogen auf die installierte Modulleistung im Vergleich zu Solarmodulen aus kristallinem Silizium. Die Referenz-Leistung der jeweiligen Module wurde dabei unter STC-Bedingungen bestimmt.

Ihre Stärken kann die a-Si:H-Solarzellentechnologie einerseits bei Anwendungen im Bereich der gebäudeintegrierten Photovoltaik (BIPV – building integrated PV) ausspielen. Hier ist das Solarmodul ein Bauteil, welches in Fassaden, Überdachungen, Sonnenschutzeinrichtungen oder allgemein in Gebäuden integriert, verschiedene Aufgaben wie Wärmeschutz, Verschattung, Blendschutz und Design mit der Erzeugung elektrischer Energie verknüpft.

Andererseits erlauben die niedrigen Prozesstemperaturen auch die Beschichtung verschiedener flexibler Substrate und damit ganz neue PV-Anwendungen.

In den letzten Jahren haben sich Tandemsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium als eines der vielversprechendsten Konzepte für die Dünnschichtphotovoltaik herausgestellt. Weltweit führend ist hier die Firma Kaneka, die in Japan solche Module produziert und dort auf dem heimischen Markt verkauft. Der stabile Aperturwirkungsgrad dieser Module wird mit 10% angegeben.

Solarzellen aus $\mu\text{c-Si:H}$ lassen sich wie solche aus a-Si:H mit dem Verfahren der "Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition" (PECVD) abscheiden, zeigen jedoch im Gegensatz zu a-Si:H -Solarzellen keine oder nur eine sehr geringe lichtinduzierte Degradation und nutzen auch den langwelligen Spektralbereich des Sonnenlichts. Allerdings erfordern die niedrigen Absorptionskoeffizienten für langwelliges Licht ein effektives "light trapping" und Absorberdicken von 1..3 μm (bei a-Si:H nur etwa 0.3 μm).

Solche $\mu\text{c-Si:H}$ -Solarzellen werden auf Flächen bis 30 x 30 cm^2 im Forschungszentrum Jülich hergestellt und als sogenannte "Bottomzellen" in $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemsolarzellen eingesetzt. Der Verlauf des Wirkungsgrads als Funktion der Beleuchtungsdauer ist in *Abb. 6* für drei verschiedene Silizium-Dünnschicht solarzellen dargestellt. Die pin-Zelle aus a-Si:H zeigt eine deutliche Degradation und stabilisiert sich bei einem Wirkungsgrad von ca. 7%. Die mikrokristalline Zelle ist stabil und erreicht einen Wirkungsgrad von 8.9%. Den höchsten Wert liefert die Tandemzelle mit einem stabilisierten Wirkungsgrad von 11.2%. Um die Technologie der $\text{a-Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ Tandemzellen zur Produktionsreife zu bringen, wurde am Forschungszentrum

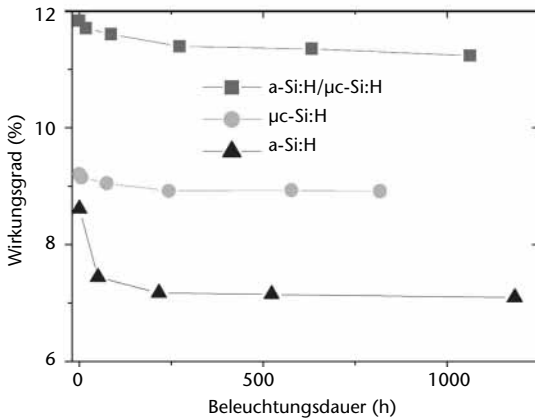


Abbildung 5:
Wirkungsgrade von a-Si:H-, μc-Si:H- und a-Si:H/μc-Si:H-Solarzellen als Funktion der Beleuchtungsdauer



Abbildung 6:
Beispiele von a-Si:H/μc-Si:H-Solarmodulen, die am Institut für Photovoltaik des Forschungszentrums Jülich hergestellt wurden.

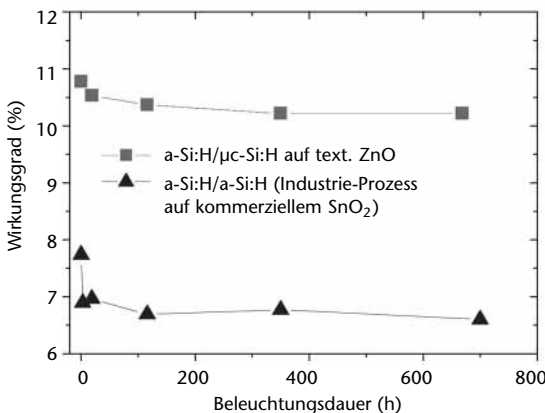


Abbildung 7:
Vergleich eines kommerziellen a-Si:H-Kleinmoduls mit einem Labormodul auf der Basis von a-Si:H/μc-Si:H. Dargestellt ist der Wirkungsgrad als Funktion der Beleuchtungsdauer.

Jülich als erster Schritt eine komplette Modultechnologie für Flächen von $30 \times 30 \text{ cm}^2$ aufgebaut, die seit einem Jahr in Betrieb ist. Diese Anlage soll hohe Modulwirkungsgrade mit industrierelevanten Fertigungsverfahren realisieren. Neben der Entwicklung von Siliziumschichten steht die Optimierung von Lichtfallen ("light trapping") auf der Basis von Zinkoxidschichten im Vordergrund.

Von unbeschichteten Glassubstraten ausgehend, stellt das IPV inzwischen voll funktionsfähige Module mit Abmessungen von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ und $30 \times 30 \text{ cm}^2$ her, und zwar ausschließlich auf eigenen Anlagen. *Abb. 6* zeigt Beispiele solcher Module. Die monolithische Serienschaltung erfolgt dabei ausnahmslos mit Laserprozessen. *Abb. 7* illustriert das Potenzial der a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ -Tandemtechnologie des IPV durch den Vergleich zweier Kleinmodule mit einer Substratgröße von $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Die stabilen Wirkungsgrade (bezogen auf die Aperturfläche) betragen 10.2% für das a-Si:H/ $\mu\text{c-Si}$ -Modul und 6.5% für das a-Si:H/a-Si:H-Modul, welches aus einem industriellen Produkt geschnitten wurde.

Dieser Vergleich belegt, dass die in Jülich entwickelte Silizium-Dünnschichttechnologie Modulwirkungsgrade von 10% erreichen kann. Eine industrielle Umsetzung erfordert jedoch den Transfer dieser Technologie auf großflächige Produktionsanlagen bzw. die Entwicklung solcher Anlagen. In Deutschland stellt sich dieser Herausforderung der Anlagenhersteller Applied Films, Alzenau, der in Kooperation mit der Firma FAP GmbH, Dresden, großflächige Depositionsanlagen zur Herstellung von Solarzellen aus a-Si:H und $\mu\text{c-Si:H}$ entwickelt.

Auf dem Weg zu 14% Modulwirkungsgrad

Das langfristige Ziel dieser Aktivitäten ist es, Wandlungswirkungsgrade zu erreichen, die konkurrenzfähig mit denen der heutigen Wafertechnologie sind. Ausgehend vom derzeitigen Stand der Technologie sind dazu intensive Materialforschung, die Entwicklung geeigneter Solarzellenstrukturen und die Verbesserung großflächiger Depositionsverfahren gleichermaßen notwendig:

Die Ladungsträgersammlung in Solarzellen aus $\mu\text{-Si:H}$ und a-Si:H verschlechtert sich mit zunehmender Dicke der Absorberschicht. Dies trifft insbesondere auf a-Si:H im stabilisierten Zustand zu, wo ein möglichst hohes elektrisches Feld in der undotierten Absorberschicht notwendig ist, um trotz hoher lichtinduzierter Defektdichte eine effektive Trennung der Ladungsträger zu gewährleisten. Die Materialforschung sucht daher weiterhin, die optischen und elektronischen Eigenschaften von a-Si:H und $\mu\text{-Si:H}$ möglichst gut zu verstehen und theoretisch zu beschreiben. Parallel dazu entwickelt die Prozesstechnologie neue Methoden zur Herstellung verbesserter Materialien.

Wegen der inhärenten Dickenabhängigkeit der Ladungsträgersammlung sind optimale Konzepte zur Einkopplung und zum Einfang des Lichtes von entscheidender Bedeutung für die Leistungsfähigkeit amorpher und mikromorpher Solarzellen. Um optimalen Lichteinfang zu gewährleisten, sind Anti-Reflexionsschichten, selektive Zwischenreflektoren und perfekte Spiegelschichten als Rückkontakt sowie TCO-Schichten mit sehr hoher Beweglichkeit notwendig. Dank solchermaßen optimiertem Lichteinfang können Solarzellen geringer Dicke trotzdem hohe Stromdichten erzeugen und damit hohe Wirkungsgrade ermöglichen. Neue Konzepte zur Lichteinkopplung

und -lenkung werden beispielsweise in einem Forschungsnetzwerk zum Thema "Photonenmangement" diskutiert und entwickelt [12].

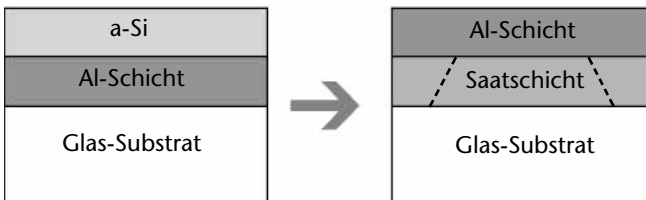
Polykristallines Material, Saatschichten und Epitaxie

Dieser Abschnitt versucht, einen Überblick über die verschiedenen Ansätze zur Herstellung von polykristallinem Silizium zu geben, welches genügend große Kristallite ausbildet, um jenseits der in Abschnitt "Prinzipielle Grenzen" dargestellten Einschränkungen Solarzellen mit konkurrenzfähigem Wirkungsgrad aufzubauen. Da der niedrige optische Absorptionskoeffizient von polykristallinem Silizium Absorberdicken im Bereich einiger zehn Mikrometer erfordert, gehen die meisten dieser Ansätze von der Bildung einer geeigneten Saatschicht aus, die anschließend mit möglichst hohen Raten und guter Kristallqualität epitaktisch verdickt werden soll. Je nach verwendetem Substrat verzweigen die Entwicklungsarbeiten in einen Niedertemperaturpfad, der Glas als Substratmaterial zu verwenden sucht, und in einen Hochtemperaturpfad, auf dem zwar das epitaktische Schichtwachstum leichter realisierbar ist, der jedoch die Suche nach großflächigen, kostengünstigen und dennoch temperaturbeständigen Substraten einschließen muss.

Eine rein thermische Festphasenkristallisation amorph oder nano- bis mikrokristallin hergestellter Si-Dünnschichten erscheint aus heutiger Sicht wenig aussichtsreich, da die Kristallisation unterhalb der Schmelztemperatur von Silizium in jedem Fall zu einer log-normalen Korngrößenverteilung führt [13], die neben einigen großen immer auch viele kleine Kristallite enthält, welche entsprechend *Abb. 2* die Diffusionslänge der Minoritätsträger und damit die erreichbare Leerlaufspannung begrenzen. Sanyo hatte mit dieser Technik Mitte der 90er Jahre Solarzellen mit

über 9% Wirkungsgrad präsentiert [14], hat die entsprechenden Entwicklungsarbeiten inzwischen aber eingestellt. Pacific Solar hat einen ähnlichen Ansatz aufgegriffen, erste Prototypen von Solarmodulen mit 8% Wirkungsgrad demonstriert und eine Kostenrechnung vorgelegt, die die Konkurrenzfähigkeit dieser Technologie auf dem heutigen Markt nachweisen soll [15].

Verschiedene Saatschichtkonzepte zielen darauf, die Begrenzungen bei der thermischen Kristallisation einer kompletten Solarzellenstruktur zu umgehen. Idee ist die Realisierung einer Dünnschichtzelle aus grobkörnigem polykristallinen Si (Korngrößen $d > 10 \mu\text{m}$) auf Fremdsubstraten wie Glas. Dabei soll die Korngröße in lateraler Richtung größer sein als die Schichtdicke der Absorberschicht. Die Entwicklung einer solchen Zelle steht beispielsweise im Zentrum der Arbeiten der Silizium-Gruppe am Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin.



Zur Herstellung polykristalliner Saatschichten setzt das HMI die Aluminium-induzierte Kristallisation amorphes Siliziums bei 500°C ein [16]. Abb. 8 veranschaulicht die Al-induzierte Bildung der Kristallite und die Wanderung des Aluminiums zur Oberfläche des Schichtstapels.

Die obere (Al+Si)-Schicht in Abb. 8 bzw. Abb. 9 wird am Ende des Prozesses entfernt und die mit Al stark p-dotierte poly-Si-Schicht erzeugt das "back-surface field" in einer epitaktisch aufgebauten, polykristallinen Solarzelle.

Abbildung 8:
Schematische Darstellung des Austauschs der Aluminium- und Silizium-Schichten während der Al-induzierten Kristallisation von a-Si:H. Aluminium vermittelt die Kristallisation der anfangs amorphen Schicht und wird am Ende des Prozesses von der Oberfläche der polykristallinen Si-Schicht entfernt.

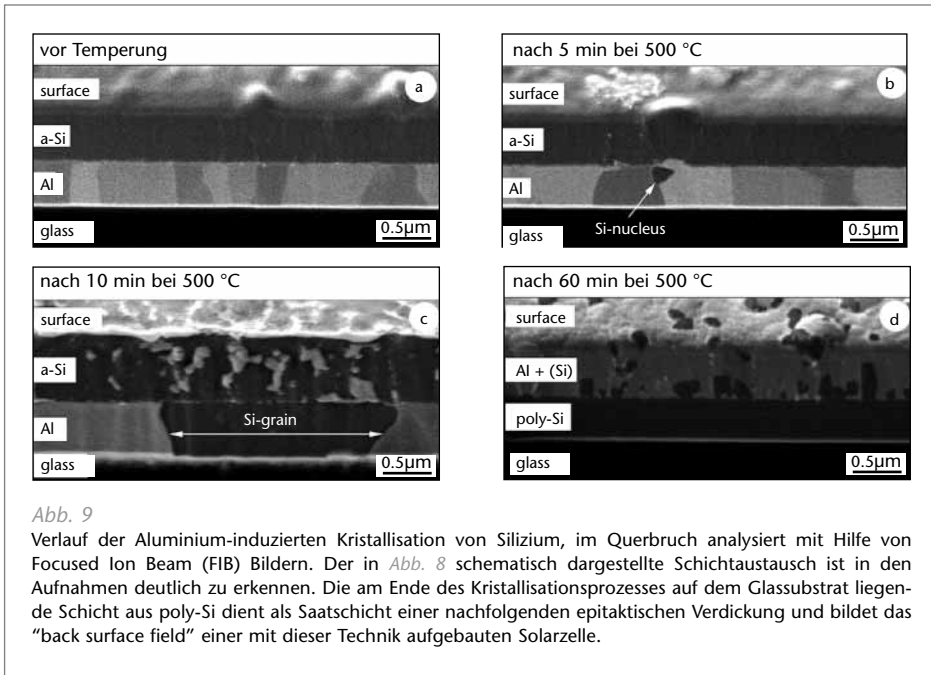


Abbildung 9:

Je nach erzielter Korngröße werden die Leistungsdaten entsprechender Solarzellen den in Abschnitt "Prinzipielle Grenzen" diskutierten Begrenzungen unterliegen. Gegenüber der nachfolgend dargestellten Laserkristallisation weist dieses Verfahren zur Bildung der Saatschicht jedoch den ganz entscheidenden Vorteil auf, eine Vorzugsorientierung in (100)-Richtung auszubilden. Ob diese Vorzugsorientierung parasitäre Wachstumsrichtungen bei der anschließenden epitaktischen Verdickung hinreichend unterdrückt, ist ein Thema aktueller Forschung.

Das Institut für Physikalische Hochtechnologie der Universität Jena (IPHT) verfolgt nach anfänglichen Arbeiten zur Herstellung von Saatschichten für eine konventionelle Ver-

dickung mittels Niedertemperaturepitaxie nun den komplett lasergestützten Ansatz einer "Layered Laser Crystallization" (LLC), um polykristalline Solarzellen auf Glas mit Korngrößen im Bereich von 100 μm herzustellen [17]. Die durch Ausdiffusionen aus dem Borosilikatglas-Substrat stark verunreinigte Saatschicht wird mit Laserlicht im sichtbaren Spektralbereich (ca. 520 nm) kristallisiert und nachfolgend durch sequentielle Abscheidung und Kristallisation mit einem Excimer-Laser epitaktisch verdickt. *Abb. 10* zeigt ein Schema der verwendeten Plasmadepositionsanlage mit den zur Kristallisation eingekoppelten Lasern. Die bisher erzielten Solarzellenwirkungsgrade erreichen 3.3% bei einer Leerlaufspannung von etwa 460 mV. Wichtiger Forschungsbedarf besteht hier bei der Frage der Defektpassivierung und der Entwicklung von Konzepten zum Lichteinfang.

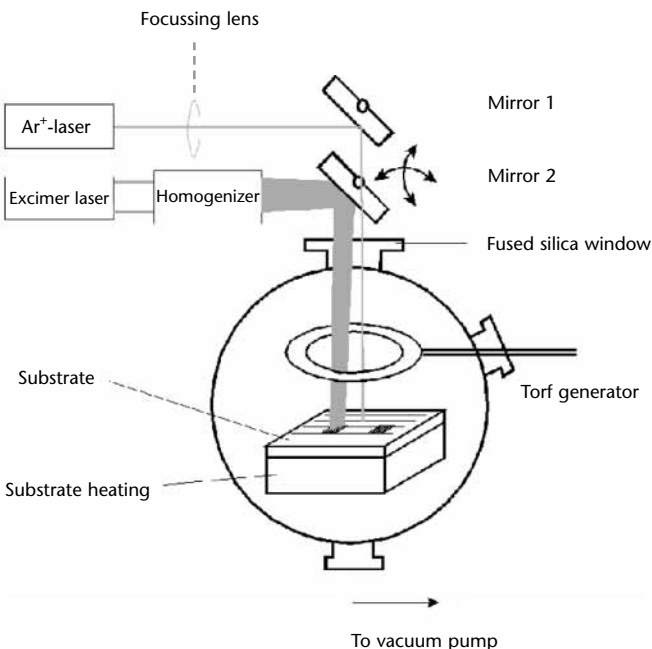


Abbildung 10:
Schematische Darstellung der Beschichtungs- und Kristallisationsanlage des IPHT Jena für "Layered Laser Crystallization" (LLC). Die sequentielle Abscheidung und Kristallisation dünner Si-Schichten, die mit Hilfe eines Excimer-Lasers aus der Schmelze an der Oberfläche erfolgt, umgeht die aus der Festphasenkristallisation bekannte Begrenzung einer log-normalen Korngrößenverteilung.

Abbildung 11a:
Schematische Darstellung
der an der TU Hamburg-
Harburg verwendeten
Kristallisationsanordnung,
die amorph bis nano-
kristallin hergestelltes
Silizium mit Hilfe eines
linienförmigen Elektro-
nenstrahls in einem
Zonenziehverfahren
aufschmilzt und
rekristallisiert.

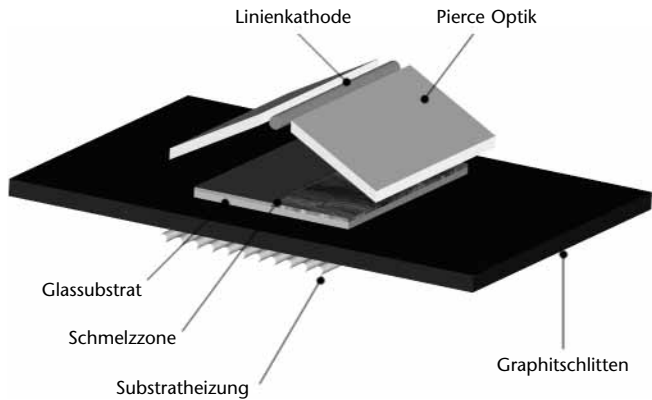
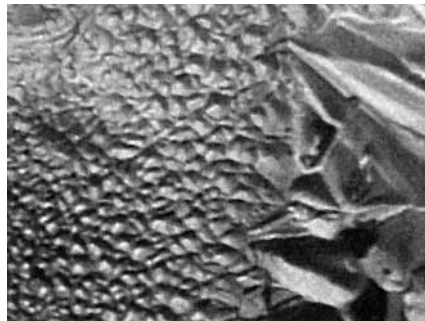


Abbildung 11b:
Ergebnis eines Rekrystalli-
sationsprozesses nach
Abb. 11 a: Die lichtmi-
kroskopische Aufnahme
zeigt den Übergang
zum gerichteten Kristall-
wachstum.



50 µm

Das Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE und die Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH) verwenden Zonenschmelzverfahren zur Kristallisation bzw. Rekristallisation. Das Verfahren des Fraunhofer ISE setzt auf eine Lampenheizung zur Erzeugung der Saatschicht auf hochtemperaturfesten Keramiks substraten [18], während die TUHH die komplette Basis der Dünnschichtsolarzelle mit Hilfe eines linienförmigen Elektronenstrahls von 10 cm Breite kristallisiert [19]. Abb. 11 zeigt ein Ergebnis dieser Kristallisation durch abgestimmtes Zonenschmelzen und

Zonenziehen. Dabei wird spezielles Glas mit einer Erweichungstemperatur von 800°C eingesetzt und mit einer Metallnitridschicht gegen die Ausdiffusion unerwünschter Elemente geschützt.

Zentrale Bedeutung für die wirtschaftliche Herstellung der oben projizierten polykristallinen Solarzellen, aber auch der in Abschnitt "Transfer einkristalliner Dünnschichten" behandelten einkristallinen Transferzellen kommt der kostengünstigen Realisierung einer Siliziumepitaxie mit möglichst hohen Wachstumsraten zu. Bei glasverträglichen Temperaturen unter 600°C scheinen Ionen-unterstützte Aufdampfverfahren (Ion Assisted Deposition - IAD) zumindest den Ansatzpunkt einer Lösung zu bieten [20], vorausgesetzt, die Saatschicht weist eine hinreichend eindeutige (100)-Orientierung auf.

Für Substrate und Si-Schichten, die bis zu Temperaturen von 1.150°C belastbar sind, entwickeln das Fraunhofer ISE in Freiburg sowie das Bayerische Zentrum für Angewandte Energieforschung (ZAE) in Kooperation mit RWE Schott Solar in Alzenau kostengünstige großflächige Epitaxieverfahren [21,22]. Die auf Keramik- oder Graphitsubstraten mit optimierten Diffusionsbarrieren erreichten Wirkungsgrade liegen mit 10..12% bisher nicht in einem Bereich, der eine ernsthafte Konkurrenz zu gängigen multikristallinen Siliziumscheiben erschließen könnte.

Der Transfer einkristalliner Dünnschichten, die in solchen Epitaxieanlagen im Durchlauf oder auf großen Flächen epitaktisch verdickt und anschließend auf beliebige, ggf. auch flexible Substrate transferiert werden können, eröffnet hier jedoch ganz neue Möglichkeiten.

Transfer einkristalliner Dünnschichten

Angesichts der oben dargestellten Schwierigkeiten in der Herstellung und der prinzipiellen Begrenzung der Leistungsfähigkeit polykristalliner Si-Solarzellen bietet der Einsatz einkristalliner Dünnschichten die elegante Möglichkeit, die elektronische Qualität von Si-Wafern mit einigen Vorteilen der Dünnschichttechnologie zu kombinieren. Das jüngste Kind der deutschen Entwicklung von Si-Dünnschichttechnologien ist die Transfertechnik monokristalliner Schichten, die am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart (IPE) [23] und am Bayerischen Zentrum für Angewandte Energieforschung (ZAE) in Erlangen [24] entwickelt wird.

Abbildung 12:

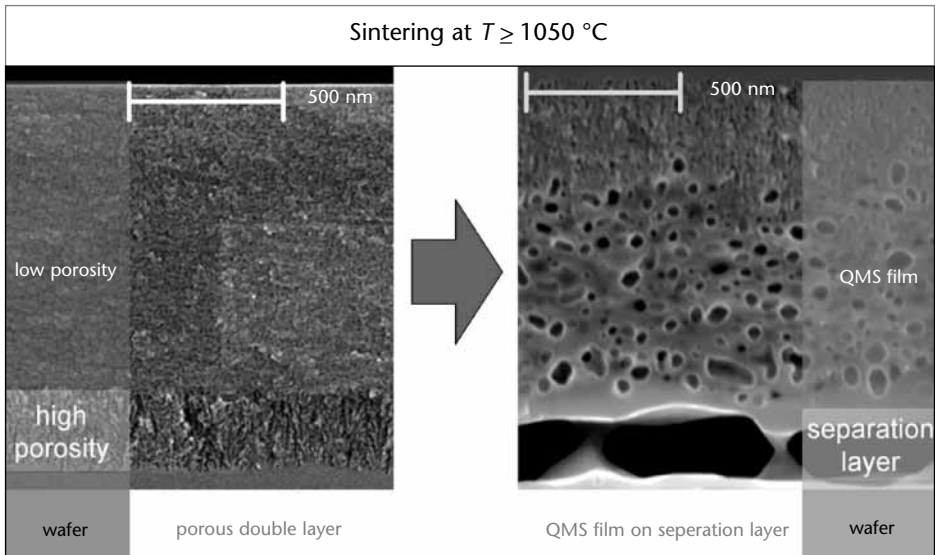
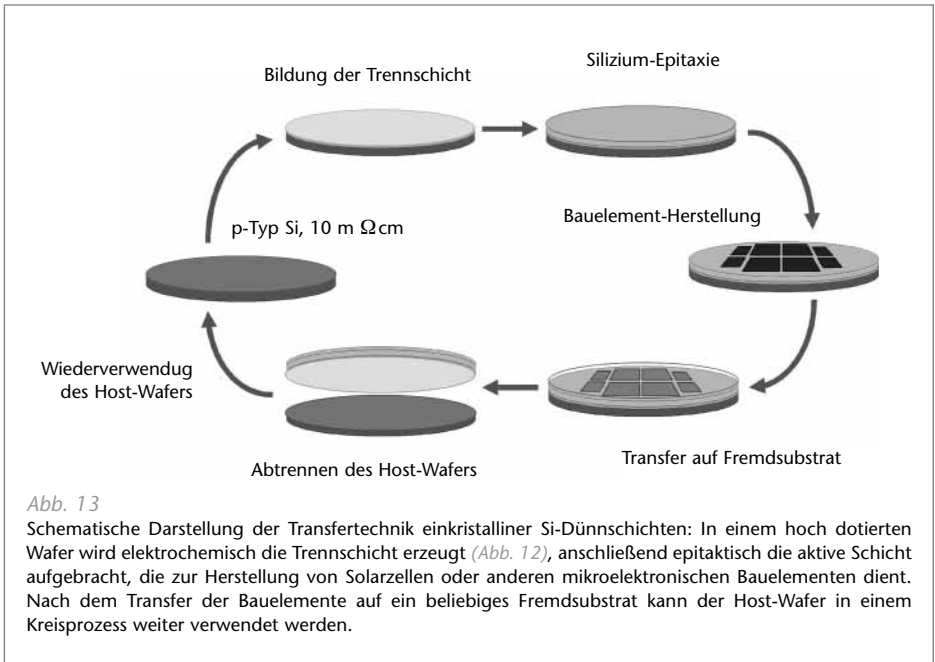


Abb. 12

Bildung der Trennschicht für den Transfer einkristalliner Silizium-Dünnschichten: Aus der porös geätzten Doppelschicht entstehen durch einen Sinterprozess bei $1.100 \text{ }^\circ\text{C}$ die hochporöse Trennschicht (unten in der Abbildung) und eine geschlossene Saatschicht mit perfekt einkristalliner Oberfläche für die nachfolgende Epitaxie.



Die prinzipielle Idee dieser Transfertechnik besteht darin, Si-Wafer mit einer flächigen Trennschicht zu versehen, die nach einer weitgehend konventionellen Solarzellenprozessierung zur Übertragung flexibler einkristalliner Dünnschichtzellen auf beliebige Fremdsubstrate dienen kann.

Abb. 12 zeigt die mikroskopische Struktur einer solchen Trennschicht. Die Trennschicht entsteht durch die thermische Restrukturierung (Sintern bei $>1.100^\circ\text{C}$) einer elektrochemisch hergestellten Doppelschicht aus porösem Silizium. Die an der Waferoberfläche liegende Schicht mit niedriger Porosität bildet dabei eine perfekt einkristalline, geschlossene Oberfläche für die nachfolgende Epitaxie aus, während die hochporöse vergrabene Schicht sich zur Trennschicht umstrukturiert.

Abbildung 13:

Die schematische Darstellung in *Abb. 13* veranschaulicht die Prozessfolge zur Solarzellenherstellung, die prinzipiell als Kreisprozess geführt werden kann, indem der Ausgangswafer vielfach zur Trennschichtbildung verwendet wird. Einen Überblick über die bisher mit dieser Transfer-technik erzielten Ergebnisse gibt *Tab. 1*.

Stand der Transfertechnik einkristalliner Si-Dünnschichtsolarzellen					
Struktur	Fläche	Dicke	Wirkungsgrad	Besonderheit	
Glas-Superstrat	4 cm ²	46,5 µm	16,6%	IPE	Weltrekord [23,27]
Glas-Superstrat	4 cm ²	24,5 µm	15,4%	IPE	[23]
Kunststoffolie	3,9 cm ²	40 µm	14,6%	IPE	flexible Zelle [28]
Glas-Superstrat	3,9 cm ²	25 µm	15,4%	ZAE	ohne Photolithographie [26]
Modul auf Glas	5 x 5 cm ²	18 µm	12,3 %	ZAE	Kleinmodul [26]

Tabelle 1:

Da es sich bei der Transfertechnik im Gegensatz zu den oben beschriebenen Dünnschichttechnologien um ein relativ junges Verfahren handelt, ist die Variationsbreite möglicher Weiterentwicklungen noch sehr groß. Die Wahl der Substrat- bzw. Superstratmaterialien ist wenig eingeschränkt, sie erfordert jedoch Anpassungen in der Prozessfolge der Solarzellenherstellung. Der Transfer auf flexible Kunststoffolien kann Niedertemperaturprozesse zur Fertigstellung der Vorder- oder Rückseite der Solarzellen nach dem Transfer erforderlich machen. Der Schlüssel zu einer wirtschaftlichen Umsetzung dieses Verfahrens liegt sicher in den Kosten der Epitaxie sowie der großflächigen und reproduzierbaren Beherrschung des Transferprozesses selbst. Das IPE präsentiert Transferschichten von 150 mm Durchmesser (*Abb. 14a*), [25]) und Einzelzellen mit Flächen bis

10 cm² (Abb. 14b) und arbeitet an einer weiteren Erhöhung des Wirkungsgrades. Das ZAE stellt einen lithographiefreien Zellprozess vor und demonstriert damit ein Kleinmodul mit 12.3% Wirkungsgrad (Abb. 15, [26]).

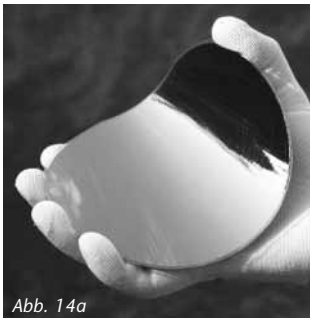


Abb. 14a

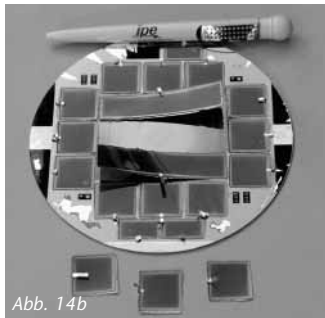


Abb. 14b

Abbildung 14a:

Die Abbildung zeigt eine 25 µm dünne, flexible Si-Schicht zwischen Kunststofffolien laminiert.

Abbildung 14b:

Ausgehend von 6-Zoll-Wafern transferiert das IPE einkristalline Dünnschichtsolarzellen bis zu einer Zellfläche von 10 cm².

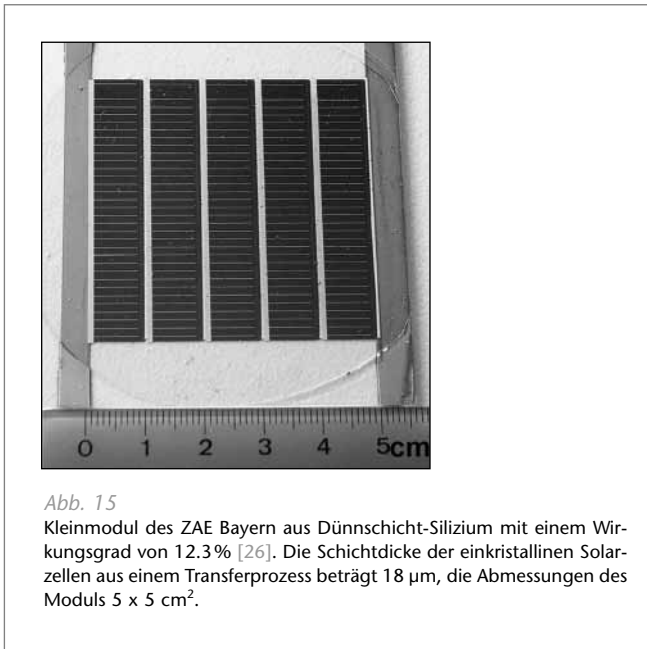


Abb. 15

Kleinmodul des ZAE Bayern aus Dünnschicht-Silizium mit einem Wirkungsgrad von 12.3% [26]. Die Schichtdicke der einkristallinen Solarzellen aus einem Transferprozess beträgt 18 µm, die Abmessungen des Moduls 5 x 5 cm².

Abbildung 15:

Zusammenfassung und Ausblick

Dünnschichtsolarzellen aus Silizium versuchen mit unterschiedlicher Schwerpunktsetzung die bekannten Vorzüge von Silizium als Elektronik- und Photovoltaikmaterial mit Vorteilen der Dünnschichtherstellung zu verbinden. Solarmodule aus a-Si:H werden erfolgreich produziert und haben ihre Zuverlässigkeit unter Beweis gestellt. Allerdings ist ihr relativ niedriger Wirkungsgrad ein klarer Nachteil im Kampf um Marktanteile. Gebäudeintegrierte Photovoltaik und mechanisch flexible Module bieten sich für Anwendungen an, in denen a-Si:H seine spezifischen Vorteile ausspielen kann. Im Gegensatz zur PV-Technologie ein- und multikristalliner Siliziumscheiben sind jedoch selbst in dieser am weitesten entwickelten Dünnschichttechnologie alle Produktionseinrichtungen noch mehr oder weniger große Versuchsanlagen. Weitere Fortschritte sind nur mit der Entwicklung einer standardisierten und kostengünstigen Produktionstechnik denkbar. Tandemzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium versprechen in Zukunft deutlich höhere stabile Wirkungsgrade und könnten so der amorphen Technologie wieder Marktanteile zurückgewinnen.

Polykristalline Siliziumzellen werden weltweit im Labormaßstab in unterschiedlichen Konzepten entwickelt. Alle bekannten Konzepte erforderten und erfordern langjährige Forschungsarbeiten. Dabei sind die Erfolgsaussichten unklar und damit auch die Konkurrenzfähigkeit am Markt schwer abschätzbar. Die Motivation entsprechender Entwicklungen ist, dass im Erfolgsfall höhere Wirkungsgrade als mit der a-Si:H/ μ c-Si:H-Technik möglich scheinen. Beim Hochtemperaturkonzept sind die Beschichtungskosten abschätzbar, allerdings ist die Substratfrage noch nicht zufriedenstellend gelöst.

Die Transfertechniken zeigen im Labor vielversprechende Wirkungsgrade. An Skalierung, Reproduzierbarkeit und Ausbeute wird gearbeitet. Aus heutiger Sicht scheint eine Wirtschaftlichkeit der Transfertechnik für Leistungsanwendungen schwierig zu erreichen. Hocheffiziente und zugleich mechanisch flexible, einkristalline Siliziummodule eröffnen jedoch interessante Perspektiven für einen breiteren Einsatz der Photovoltaik im Alltag, beispielsweise durch Integration in Kleidung, smart cards, smart labels usw.

Die Diskussionen im Workshop unterstrichen einmal mehr, dass die internationale Spitzenstellung der deutschen Forschung im Bereich der Silizium-Dünnschichttechnologie bisher nicht ausreicht, um genügend heimische Unternehmen zu einem deutlichen Engagement zu motivieren. Unter der Prämisse, dass "die Photovoltaik in zwanzig Jahren erwachsen sein muss", und angesichts der kräftig steigenden Nachfrage bleibt spannend, welche Rolle Silizium-Dünnschichten dabei spielen können.

Literatur

- [1] U. Rau und M. Powalla, Dünnschichttechnologie mit CuInSe_2 und CdTe , dieser Workshop-Band.
- [2] J.M. Woodcock, H. Schade, H. Maurus, B. Dimmler, J. Springer, A. Ricaud, A Study of the Upscaling of Thin Film Solar Cell Manufacture towards 500 MWp per annum in: Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, eds.: H.A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, (H. S. Stephens & Associates, Bedford, UK, 1997), p. 857-860.

- [3] R.B. Bergmann and J. H. Werner, The Future of Crystalline Silicon Films on Foreign Substrates, *Thin Solid Films* 403-404, 162 (2002)
- [4] K. Taretto, U. Rau, and J.H. Werner, Method to Extract Diffusion Length from Solar Cell Parameters - Application to Polycrystalline Silicon, *J. Appl. Phys.* 93, 5447-5455 (2003).
- [5] J.H. Werner, Perspectives of Crystalline Silicon Thin Film Solar Cells, in: M. Konagai (ed.), *Technical Digest of 13th Sunshine Workshop on Thin Film Solar Cells* (NEDO, Tokyo, 2000), p. 41-48.
- [6] J.H. Werner, K. Taretto, and U. Rau, Grain Boundary Recombination in Thin Film Silicon Solar Cells, *Solid State Phenomena*, 80-81, 299-304 (2001).
- [7] K. Taretto, U. Rau, and J.H. Werner, Closed-form Expression for the Current/voltage Characteristics of pin Solar Cells, *Appl. Phys. A.* 77, 865-871 (2003).
- [8] N. Wyrsh, P. Torres, J. Meier, A. Shah, Microcrystalline p-i-n Cells: a Drift Controlled Device?, *J. Non-Cryst. Sol.* 227-230, 1272 (1998).
- [9] G. Hagedorn, Hidden Energy in Solar Cells and Photovoltaic Power Stations, in: *Proc. 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, eds.: W. Palz, G.T. Wrixon, P. Helm, (Kluwer, Dordrecht, 1989) p. 542-545.
- [10] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech and H. Wagner, Intrinsic Microcrystalline Silicon: A New Material for Photovoltaics, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 62, 97-108 (2000).

- [11] C.N. Jardine, G.J. Conibeer, K. Lane, PV-COMPARE: Direct Comparison of Eleven PV-Technologies at Two Locations in Northern and Southern Europe, in: Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conf., eds.: B. McNelis, W. Palz, H.A. Ossenbrink, P. Helm, (WIP-Renewable Energies, München, 2002), p. 724 -727.
- [12] R. Carius, Photon-Management, Forschungsverbund Sonnenenergie, Jahrestagung 2003.
- [13] R.B. Bergmann, F.G. Shi, H.J. Queisser, J. Krinke, Formation of Polycrystalline Silicon with log-normal Grain size Distribution, Appl. Surf. Sci. 123/124, 376-380 (1998).
- [14] T. Matsuyama et al., J. Non-Cryst. Sol., 198-200, 940-944 (1996).
- [15] P.A. Basore, Large-Area Deposition for Crystalline Silicon on Glass Modules, in: Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003, eds.: K. Kurosawa, L.L. Kazmerski, B. McNellis, M. Yamaguchi, C. Wronski, and W.C. Sinke, (IEEE Cat. No.03CH37497, Arisumi Printing Inc., Japan, 2003).
- [16] S. Gall, M. Muske, I. Sieber, O. Nast, W. Fuhs, Aluminum-induced Crystallization of Amorphous Silicon, J. Non-Cryst. Solids 299-302, 741-745 (2002).
- [17] G. Andrä, J. Bergmann, F. Falk, E. Ose, N.D. Sinh, S. Christiansen, M. Nerding, H.P. Strunk, A New Technology for Crystalline Silicon Thin Film Solar Cells on Glass Based on Laser Crystallization, in Proc. 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (IEEE, Piscataway, USA, 2000), p. 217-220.
- [18] S. Reber, W. Wettling, High Temperature Processing of Crystalline Silicon Thin Film Solar Cells, Applied Physics A 69, 215-220 (1999).

- [19] J. Heemeier, M. Rostalsky, F. Gromball, N. Linke, J. Müller, Thin Film Technology for Electron Beam Crystallized Silicon Solar Cells on Low Cost Substrates, 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, LA, USA, 2002.
- [20] L. Oberbeck, and R.B. Bergmann, Electronic Properties of Silicon Epitaxial Layers Deposited by Ion-assisted Deposition at Low Temperatures, J. Appl. Phys. 88, 3015-3021 (2000).
- [21] A. Eyer, F. Haas, T. Kieliba, D. Oßwald, S. Reber, W. Zimmermann, W. Warta, Crystalline Silicon Thin-Film (CSiTF) Solar Cells on SSP and on Ceramic Substrates, J. Cryst. Growth 225, 340-347 (2001).
- [22] T. Kunz, I. Burkert, R. Auer, R. Brendel, W. Buss, H. v. Kampe, and M. Schulz, Convection-assisted Chemical Vapor Deposition (CoCVD) of Silicon on a 40*40 cm² Substrate for Photovoltaics, in Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conf., June 7-11, Paris 2004, in press.
- [23] R.B. Bergmann, C. Berge, T.J. Rinke, J. Schmidt, and J.H. Werner, Advances in Monocrystalline Si Thin Film Solar Cells by Layer Transfer, Solar Energy Materials and Solar Cells 74, 213-218 (2002).
- [24] R. Brendel, A Novel Process for Ultrathin Monocrystalline Silicon Solar Cells on Glass, in Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conf. ed. by H.A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmman, (Information Press, Eynsham UK, 1997), p. 1354.
- [25] C. Berge, M. Zhu, W. Brendle, M.B. Schubert, and J.H. Werner, 150 mm Layer Transfer for Monocrystalline Silicon Solar Cells, Techn. Digest 14th PVSEC (Bangkok, 2004), Vol. 1, 1-8, p. 31-32.

- [26] R. Brendel, K. Feldrapp, R. Horbelt, and R. Auer, 15.4%-efficient Thin-film Si Solar Cell from Layer Transfer Using Porous Silicon, *Phys. Stat. Solidi (a)* 197, 497 (2003).
- [27] M.A. Green, *Solar Cell Efficiency Tables (Version 19)*, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 10, 55 (2002).
- [28] J.H. Werner, T.A. Wagner, C.E.M. Gemmer, C. Berge, W. Brendle, and M.B. Schubert, Recent Progress on Transfer-Si Solar Cells at ipe Stuttgart, in: *Proc. 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, 2003*, eds.: K. Kurosawa, L. L. Kazmerski, B. McNellis, M. Yamaguchi, C. Wronski, and W. C. Sinke, (IEEE Cat. No.03CH37497, Arisumi Printing Inc., Japan, 2003).

Polykristalline Dünnschichtphotovoltaik mit CdTe und Cu(In,Ga)(Se,S)₂ - Forschung und Entwicklung in Deutschland

Einleitung

U. Rau
Universität Stuttgart
uwe.rau@
ipe.uni-stuttgart.de

M. Powalla
ZSW
Powalla@zsw-bw.de

Ungefähr fünfzig Jahre nach der Entdeckung des photovoltaischen Effekts [1] wurde das erste Bauelement zur Gewinnung elektrischer Leistung aus Licht vorgestellt [2]. Diese erste photovoltaische Zelle bestand aus Selen, das mit zwei unterschiedlichen Metallen kontaktiert war und kann, über siebzig Jahre vor dem ersten Bauelement aus kristallinem Silizium mit einem diffundierten pn-Übergang [3], als erste Dünnschichtsolarzelle bezeichnet werden. Trotzdem stellen heute Solarzellen aus ein- oder grobkristallinen Siliziumwafern mit über 90% der ausgelieferten Module den Löwenanteil des mittlerweile deutlich den Kinderschuhen entwachsenen photovoltaischen Marktes.

Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Si und polykristallinem CdTe oder Cu(In,Ga)Se₂ decken weit weniger als 10% des derzeit boomenden Marktes ab und drohen insbesondere die sprunghafte Marktentwicklung der letzten Jahre zu verpassen (Abb. 1 [4]). Wenn wir uns die Entwicklung der Spitzenwirkungsgrade verschiedener Solarzellentechnologien (Abb. 2) betrachten, erkennen wir, dass die Entwicklung der Dünnschichttechnologien nunmehr ungefähr 10 Jahre derjenigen des kristallinen Siliziums nachhängt. Zudem hat die Siliziumtechnologie mit einem Spitzenwirkungsgrad von 25% [5] nunmehr ein Niveau

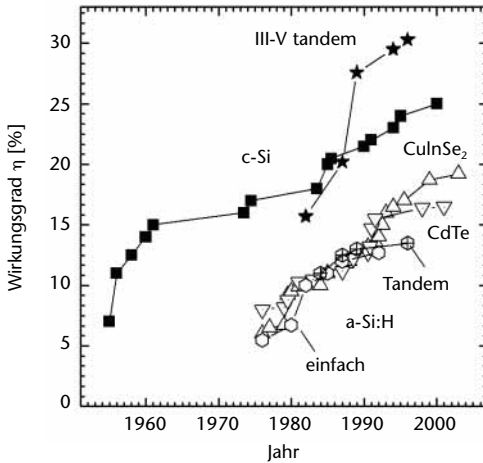


Abbildung 1:
Entwicklung der Spitzenwirkungsgrade verschiedener Zelltechnologien im historischen Vergleich

erreicht, das schon nahe am theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad liegt, während CdTe und Cu(In,Ga)Se₂ mit ca. 16 bzw. 19% zwar für polykristalline Materialien respektable aber doch deutlich niedrigere Werte erreichen.

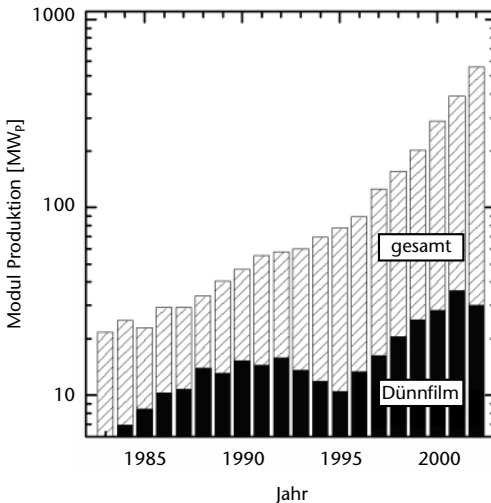


Abbildung 2:
Der Anteil von Dünnsfilm-Modulen an der weltweiten Auslieferung von Solarmodulen [4] verringert sich trotz einer Zunahme der Produktion stetig, insbesondere während der sprunghaften Entwicklung des Photovoltaikmarktes der letzten fünf Jahre.

Ob die Leistungsfähigkeit dieser Technologien damit erschöpft ist oder ob weitere Verbesserungen des Laborwirkungsgrads möglich sind, ist derzeit ungeklärt. In jedem Fall zeigen die erreichten Laborwirkungsgrade, dass die jeweiligen technologischen Ansätze ein Potenzial besitzen, das durch die derzeit erreichten praktischen Modulwirkungsgrade noch nicht vollständig ausgeschöpft wird.

Grundlagen

Die hier behandelten Zelltechnologien, CdTe und $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$, sind in einigen Punkten ausgesprochen ähnlich. Wie die jeweiligen Schichtfolgen in *Abb. 3* zeigen, bestehen beide Solarzellen aus einer, im Falle von CdTe ca. 8 mm, im Falle von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ ca. 2 mm dicken, polykristallinen Absorberschicht mit p-typ Leitfähigkeit und einer Gegenelektrode aus n-typ CdS sowie einer stark n-leitenden Fensterschicht aus leitfähigem oxidischen Halbleiter (SnO_2 oder eine $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ Legierung (ITO) im Falle von CdTe, dotiertes ZnO für $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Solarzellen). Als metallische Rückkontakte wird in allen praktischen Fällen Mo für $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Solarzellen, bzw. Cu, eine Cu/Te-Doppelschicht oder HgTe:Cu für CdTe-Solarzellen verwendet.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Technologien besteht in der Präparationsrichtung. Während es sich bei CdTe-Solarzellen um eine Superstrattechnologie handelt, bei der der Zellaufbau von der Fensterseite her erfolgt (*Abb. 3*), beginnt die Herstellung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Solarzellen von der Rückseite her. Hier wird das Absorbermaterial auf ein Mo-beschichtetes Glassubstrat aufgebracht. Die Herstellung des $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Films erfolgt entweder in einem simultanen Prozess, wobei durch Ko-Verdampfung der Elemente auf das geheizte Substrat die

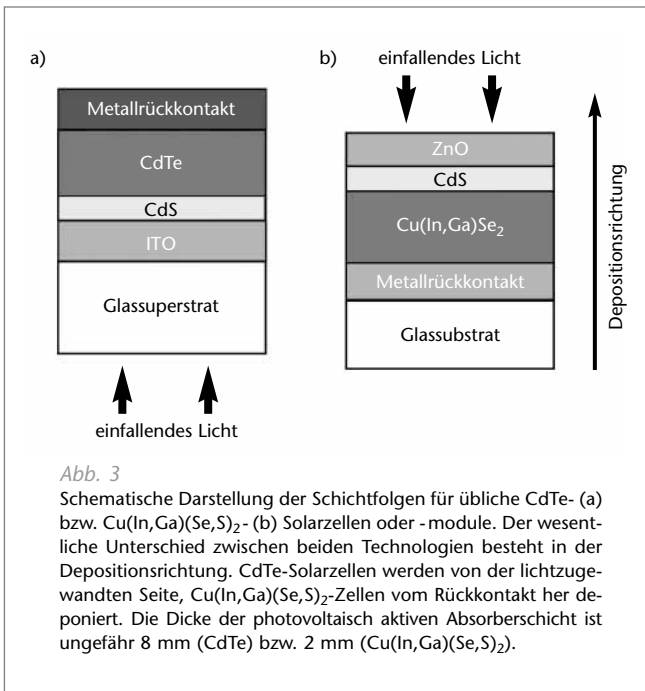


Abb. 3
Schematische Darstellung der Schichtfolgen für übliche CdTe- (a) bzw. Cu(In,Ga)(Se,S)₂- (b) Solarzellen oder -module. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Technologien besteht in der Depositionsrichtung. CdTe-Solarzellen werden von der lichtzugewandten Seite, Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Zellen vom Rückkontakt her deponiert. Die Dicke der photovoltaisch aktiven Absorberschicht ist ungefähr 8 mm (CdTe) bzw. 2 mm (Cu(In,Ga)(Se,S)₂).

Abbildung 3:

Deposition und die Bildung der chemischen Verbindung simultan erfolgen, oder in einem sequentiellen Prozess, bei dem zunächst die Elemente auf das ungeheizte Substrat deponiert werden und die Selenisierung und/oder Sulfurierung in einem nachgeschalteten Hochtemperaturschritt erfolgt.

Die notwendige maximale Temperatur zur Bildung von hocheffizienten Absorberfilmen ist bei beiden Herstellungsmethoden ca. 550 °C, d. h. nahe an der Erweichungstemperatur des Glassubstrats. Beide Herstellungsmethoden lassen sich noch in Varianten unterteilen. Solche Varianten definieren sich im Falle der simultanen Prozesse durch unterschiedliche Depositionsraten der Elemente und unter-

schiedliche Substrattemperaturen zu verschiedenen Zeitpunkten des Prozesses. Die sequentiellen Prozesse unterscheiden sich bezüglich der Depositionsmethode für die Precursor (Sputtern, Elektrodeposition, Siebdruck) und durch die Prozessführung bei der Verbindungsbildung (schnelles oder langsames Heizen der Precursorschichten) und durch die Gasumgebung während der Selenisierung / Sulfurisierung (Anwesenheit der Verbindungen H_2Se/H_2S oder von elementarem Se oder S). Die Deposition der CdS-Pufferschicht erfolgt in der Regel aus dem chemischen Bad und die der ZnO-Fensterschicht durch Kathodenzerstäubung (Sputtern).

Das Substratmaterial für CdTe-Solarzellen ist Glas. Der transparent leitfähige Frontkontakt aus ITO wird ebenfalls gesputtert. Für die CdS- und die CdTe-Abscheidung gibt es im Wesentlichen drei Methoden. Die elektrochemische Abscheidung, ein Pasterauftrag mit anschließender Sinterung sowie die thermische Verdampfung. Die gebräuchlichste und in allen derzeit kommerziell relevanten Fällen ist die thermische Verdampfung über kurze Distanz (Close Spaced Sublimation, CSS). Da CdTe eine sehr stabile Verbindung ist, erfolgt die StöchiometrieEinstellung praktisch automatisch. Allen Verfahren wird ein Aktivierungsprozess (die sogenannte CdCl-Aktivierung) nachgeschaltet. Für den Rückkontakt gibt es verschiedene Varianten von reinen Metallen über Graphitpasten bis zu Metall-Chalkogenidverbindungen.

Für eine Diskussion der physikalischen Grundlagen verweisen wir hier auf kürzlich erschienene Übersichtsartikel für CdTe [6] bzw. $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ [7] und beschränken uns hier auf die Beschreibung weniger grundlegender Prinzipien beider Bauelemente. Das in *Abb. 4* dargestellte Banddiagramm gilt bis auf Details für beide Typen von Solar-

zellen. Anhand dieses Banddiagramms lassen sich die kritischen Punkte für die technologische Entwicklung zeigen.

Das photovoltaisch aktive Absorbermaterial ist das mit der niedrigsten Bandlücke E_g im jeweiligen System, CdTe mit $E_g = 1.45$ eV bzw. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mit $E_g = 1.1$ eV. Allerdings bietet das Legierungssystem $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ die Möglichkeit die Bandlücke in einem Bereich von zwischen 1 eV (CuInSe_2) und 2.4 eV (CuGaS_2) einzustellen. Den höchsten Wirkungsgrad von über 19% im Labormaßstab [8] liefert

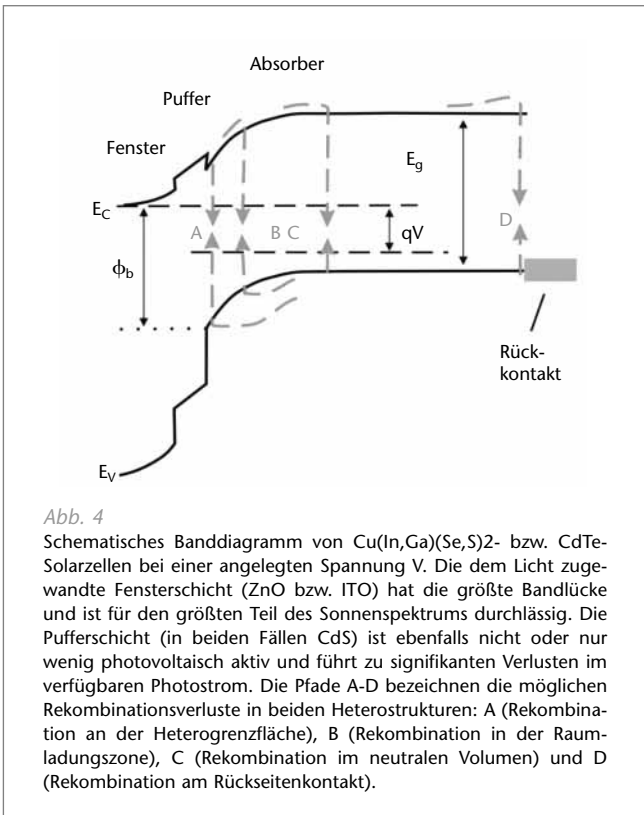


Abbildung 4:

Abb. 4

Schematisches Banddiagramm von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ - bzw. CdTe-Solarzellen bei einer angelegten Spannung V . Die dem Licht zugewandte Fensterschicht (ZnO bzw. ITO) hat die größte Bandlücke und ist für den größten Teil des Sonnenspektrums durchlässig. Die Pufferschicht (in beiden Fällen CdS) ist ebenfalls nicht oder nur wenig photovoltaisch aktiv und führt zu signifikanten Verlusten im verfügbaren Photostrom. Die Pfade A-D bezeichnen die möglichen Rekombinationsverluste in beiden Heterostrukturen: A (Rekombination an der Heterogrenzfläche), B (Rekombination in der Raumladungszone), C (Rekombination im neutralen Volumen) und D (Rekombination am Rückseitenkontakt).

jedoch derzeit $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mit einem integralen Ga-Gehalt von ca. 25% (bezogen auf die Gesamtmenge Ga+In) und mit $E_g = 1.1$ eV. Eine Bandlücke zwischen 1.4 und 1.5 eV wäre für die praktische Anwendung in Solarmodulen jedoch deutlich günstiger. In diesem Bereich von E_g liegt CdTe mit einem Wirkungsgrad von 16.5% [9], CuInS_2 und $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ ($E_g \approx 1.5$ eV) mit einem Spitzenwirkungsgrad von 11.4% [10] bzw. 12.3% [11].

Die photovoltaische Qualität des Absorbermaterials ist für beide Solarzellentechnologien von entscheidender Bedeutung. Wichtige aber im Detail noch wenig verstandene Elemente des Absorberwachstums sind die Rolle von Na, das eine entscheidende Rolle bei der Bildung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Filmen spielt, bzw. die CdCl-Nachbehandlung von CdTe-Absorbern, die absolut notwendig für ein hochwertiges Absorbermaterial ist. Die Ausbildung der CdS/Absorber-Grenzfläche, d. h. der Grenzfläche, die in beiden Technologien den photovoltaisch aktiven Halbleiterheteroübergang bildet, ist notwendigerweise ein weiterer kritischer Prozessschritt.

Hier scheint jedoch die Natur beiden Zelltypen in erstaunlicher Weise zu Hilfe zu kommen. In $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ bildet sich auf der Oberfläche des Films eine leicht Cu-arme Oberflächenphase heraus, deren bezüglich des Volumens leicht erhöhte Bandlücke dafür sorgt, dass die ansonsten kritische Rekombination an der Heterogrenzfläche unterdrückt wird. Eine ähnliche Rolle könnte eine signifikante Durchmischung zwischen CdS und CdTe an der Heterogrenzfläche der CdTe-Solarzelle spielen. Die Bildung des Rückkontakts erfolgt bei $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ während der Absorberherstellung. Aus diesem Grund muss für den Rückkontakt ein wenig reaktives Metall (wie Mo) verwendet werden. Da dieses Metall gleichzeitig die Unterlage

für das folgende $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Wachstum darstellt, sind seine physikalischen und chemischen Eigenschaften auch für die Qualität des Absorbers entscheidend.

Die elektrischen Eigenschaften des Rückkontakts selbst scheinen für die Funktionsweise der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Solarzelle weniger kritisch zu sein. Im Gegensatz dazu ist für die CdTe-Solarzelle die Herstellung eines ohmschen Rückkontakts nach der Absorberpräparation vielleicht der heikelste Prozessschritt. Aus diesem Grund wurden hier auch sehr viele Varianten erprobt. Für die Fensterschichten aus ZnO bzw. ITO gilt es bei beiden Zelltechnologien eine möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig möglichst hoher optischer Transparenz zu erzielen. Die unterschiedliche Prozessfolge erfordert jedoch eine hohe thermische Stabilität der Fensterschicht für die folgende Puffer- und Absorberdeposition der CdTe-Solarzelle, während die ZnO-Deposition der letzte Schritt bei der Herstellung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Solarzelle ist.

Technologische Entwicklungslinien

Die vielversprechendsten Solarzellenkonzepte bleiben akademisch, wenn nicht eine technologische Umsetzung in eine industriereife Fertigungstechnik gelingt. Für die CdTe- und $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Solarzellen gibt es auf dem Weg zum Massenmarkt zwei große Herausforderungen: Zum einen muss der eigentliche Halbleiter in der Solarfabrik selbst hergestellt werden und kann nicht wie z. B. in der Si-Wafertechnik von Herstellern, die etwa für die Mikroelektronik aktiv sind, zugekauft werden. Zum anderen sollten Solarmodule eine nominale Ausgangsleistung von mindestens ca. 50 bis 60 W_p haben. Das bedeutet, dass Beschichtungsverfahren hauptsächlich für die Absorberschichten auf Flächen um 1 m^2 entwickelt werden müssen. Bei den

Kontaktschichten (ZnO, ITO, Metalle) kann zum größten Teil auf schon großflächig beherrschte Standardverfahren aus der Architekturglasbeschichtung und aus der Flachbildschirmtechnik zurückgegriffen werden.

Die Entwicklung großflächiger Depositionsverfahren von CIS und CdTe wird weltweit von verschiedenen Gruppen betrieben. *Tab. 1 (siehe Vortragsende)* gibt einen Überblick über die wichtigsten kommerziellen Aktivitäten und deren Technologiemerkmale. Die ersten kommerziellen CdTe-Solarzellen auf dem Markt wurden von Matsushita mit dem Siebdruck-Verfahren hergestellt. Zur Zeit gibt es weltweit zwei Hersteller für CdTe-Module: die Fa. First Solar in USA und die Fa. Antec Solar Energy in Deutschland. Beide Firmen stellen CdTe-Module mit der "closed spaced sublimation"-Methode auf 0,7 m² Fläche her. Dabei wird CdTe bei ca. 500 °C sublimiert und auf der nur 1 mm entfernten Glasplatte wieder desublimiert. Bemerkenswert ist der für "Start up" Firmen hohe Durchsatz von mehreren hundert Modulen pro Tag.

Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Module werden von der Fa. Shell Solar (ehemals Siemens Solar) in Camarillo/Kalifornien produziert und seit 1998 auf dem Markt angeboten. Würth Solar ist z. Z. der einzige Hersteller, der CIS-Module auf der Fläche 1.2 m x 0.6 m kommerziell anbietet. Beide Produktionen befinden sich allerdings noch im Pilotierungsstadium und haben eine um ca. eine Größenordnung geringere Produktionskapazität als Antec und First Solar. Der einzige Produzent von flexiblen CIS-Modulen ist die Fa. Global Solar Energy, die ihre aufrollbaren Module für militärische und inzwischen auch andere mobile Anwendungen anbietet.

Neben den in der Tabelle aufgeführten Firmen gibt es noch eine Reihe kleinerer Firmen, die sich mit alternativen

Abscheidemethoden oder mit Weltraumanwendungen beschäftigten (ISET, Unisun, Daystar, ITN Energy Systems). Die anderen in der industriellen Entwicklung befindlichen Aktivitäten beschäftigen sich meist mit alternativen Abscheidemethoden, die ein hohes Kostenreduktionspotenzial versprechen.

Forschung und Entwicklung in Deutschland

Aktivitäten an Forschungsinstituten

Unter den Forschungsinstituten für Solarenergieforschung in Deutschland, die im Forschungsverbund Sonnenenergie (FVS) zusammengefasst sind, sind alleine drei mit Forschung und Entwicklung im Bereich der polykristallinen Dünnschichtphotovoltaik befasst.

Das Institut für Solare Energieforschung Hameln (ISFH) forscht seit ungefähr 5 Jahren, begleitend zur industriellen Fertigung von Antec, an CdTe-Solarzellen. Schwerpunkt dieser Tätigkeit ist die Entwicklung von stabilen Rückkontakten für diese Solarzellen [12] sowie die Charakterisierung von Verlustprozessen mittels spannungsabhängiger Quantenausbeutemessungen [13]. Die Prozessführung zur Herstellung von CdTe-Solarzellen und -modulen am ISFH ist der Linie der Firma Antec angepasst. Im Bereich der CuInSe_2 , entwickelte das ISFH ein Elektrodepositionsverfahren zur Herstellung von Precursorschichten für CuInSe_2 -Solarzellen [14]. Dieses Verfahren wird nun von der CIS-Solartechnik im industriellen Rahmen zur Herstellung von CuInSe_2 auf Metallbändern weiterverfolgt.

Das Hahn-Meitner-Institut (HMI) in Berlin betreibt seit ungefähr 1990 Forschung und Entwicklung im Bereich der Cu-Chalkopyrite, beginnend mit der Herstellung von CuInS_2 -

Solarzellen [15] durch Koverdampfung. Schon bald folgten neue Herstellungsverfahren wie die Sulfurisierung von metallischen Precursorschichten mit einem Spitzenwirkungsgrad von 11.1% im Jahre 1998 [16]. Der beste Wirkungsgrad für Laborzellen wurde in den folgenden Jahren auf 11.4% gesteigert und ein erstes Mini-Modul mit einer Fläche von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ mit einem Wirkungsgrad von 9.2% vorstellt [17]. Mittlerweile ist für diese Mini-Module ein Baseline-Prozess eingerichtet und der Wirkungsgrad auf 9.7% gesteigert [10]. Die Firma Sulfurcell befasst sich seit diesem Jahr mit der Skalierung dieser Technologieentwicklung auf Flächen von $120 \times 60 \text{ cm}^2$ und soll nach einer Pilotphase dieses Produkt kommerzialisieren.

Über die Entwicklung von CuInS_2 -Modulen hinaus finden am HMI eine Vielzahl von weiteren Forschungs- und Entwicklungsarbeiten für Cu(In,Ga)(Se,S)_2 statt. Beispielsweise werden CuGaSe_2 -Schichten mit der "Chemical Close-Spaced Vapor Transport"-Methode mit Effizienzen von über 8% hergestellt [18]. Alternative, ungiftige Pufferschichten wie ZnSe [19] oder ZnO [20] aus der Gasphase und Zn(Se,OH) aus dem chemischen Bad [21] werden vorwiegend in Zusammenarbeit mit der Firma Shell Solar für deren Cu(In,Ga)(Se,S)_2 -Technologie entwickelt. Darüber hinaus verfügt das HMI über Methoden zur Herstellung von epitaktischem CuGaSe_2 [22] und CuInSe_2 [23] auf GaAs und von CuInS_2 auf Si -Substraten [24] für Grundlagenuntersuchungen mittels Photolumineszenz und Transportmessungen [25] bzw. Photoelektronenspektroskopie [24].

Das HMI verfügt zudem über eine Palette von weiteren Charakterisierungsmethoden wie z. B. die Kelvinsonden-Kraftmikroskopie [26]. Zur Untersuchung des Wachstumsverhaltens von CuInS_2 während der Sulfurisierung werden in-situ-Methoden wie z. B. Raman-Spektroskopie und

Röntgenbeugung [27,28] entwickelt. Zur Untersuchung und Optimierung der komplizierten Oberflächenchemie während der Deposition von CdS und alternativen Pufferschichten wurde am Berliner Synchrotron (BESSY II) in Zusammenarbeit mit der Universität Würzburg das Projekt CISSY [29] ins Leben gerufen.

Am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) begannen die Arbeiten an Cu(In,Ga)Se₂-Modulen im Jahre 1992. Aufbauend auf dem Cu(In,Ga)Se₂-Solarzellenprozess der Universität Stuttgart arbeitete das ZSW intensiv an der Aufskalierung zu großen Flächen und zur industriereifen Produktionstechnik. Kernentwicklung war die Entwicklung eines großflächigen Durchlaufverfahrens mit Linearverdampfungsquellen zur Herstellung von Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiterschichten. Wichtige Meilensteine der Entwicklung der Technikumlinie des ZSW waren eine 16.1 % effiziente Solarzelle (0,5 cm²) [30] und ein 30 cm x 30 cm Modul mit 10% Wirkungsgrad [31]. Im Jahre 1999 konnte der Investor Würth Solar für eine Pilotierung der Cu(In,Ga)Se₂-Solarmodule auf 1.2 m x 0.6 m gewonnen werden. Im Jahr 2001 stellte Würth Solar erste Module auf 0,7 cm² mit über 10 % Aperturwirkungsgrad her. In den Jahren 2002/2003 begleitete das ZSW intensiv die Pilotproduktion von Würth Solar in Marbach.

Inzwischen produziert Würth Solar bei akzeptabler Ausbeute Module mit 70 bis 80 Wp, was im Mittel 10.5% Aperturwirkungsgrad entspricht [32]. Im Maximum erreichen die Module bei Würth 12.2%, was in etwa dem Maximalwirkungsgrad am ZSW (12.7%) entspricht; trotz Verzehnfachung der Beschichtungsfläche. Neben der intensiven Arbeit zur Optimierung der Produktivität beschäftigt sich das ZSW auch mit mittelfristig umsetzbaren Themen. In Zusammenarbeit mit der Universität Stuttgart, aber auch

inspiriert von der Kooperation auf europäischer Ebene (wichtigste Partner: ENSCP Paris, ASC Uppsala, ETH Zürich), entwickelte das ZSW ein Cd-freies Modul mit ausschließlich aus der Gasphase deponierten Schichten [33] und einem Wirkungsgrad von 12.9% auf 30 cm x 3 cm Fläche. Ein anderes Beispiel ist die Entwicklung von Barrierschichten und modifizierten Strukturierungsverfahren für flexible Substrate. Erste monolithisch verschaltete Module auf Metallsubstraten mit 30 cm x 30 cm Fläche konnten hergestellt werden. Neben diesen materialspezifischen Aspekten entwickelt das ZSW auch neue Produkte insbesondere für die Gebäudeintegration.

Aktivitäten an Universitäten

- **Materialsynthese und Zellherstellung**

Über zehn Universitätsinstitute befassen oder befassten sich in jüngster Zeit mit $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ oder CdTe für photovoltaische Anwendungen. Unter diesen nimmt das Institut für Physikalische Elektronik (IPE) an der Universität Stuttgart insofern eine Ausnahmestellung ein, als dass dort eine komplette Technologie für die Herstellung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Solarzellen und Minimodulen verfügbar ist [34]. Das IPE stellt mit einem Wirkungsgrad von 17.8% [35] die zurzeit effektivsten Laborzellen in Europa her und ist seit vielen Jahren federführend bei der technologischen Weiterentwicklung der $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Technologie im Hinblick auf eine weitere Verbesserung der Wirkungsgrade sowie eine effektivere und kostengünstigere Herstellung.

Das IPE verfügt zudem über vielfältige strukturelle, elektrische und optische Analysemethoden, so dass auch wichtige Erkenntnisse über Filmwachstum [36] und die elektronischen Eigenschaften der Bauelemente [37,40] gewonnen werden können. Bestrahlungsexperimente von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mit hochenergetischen Elektronen und Protonen [41,42]

zeigten, dass dieses Material aufgrund seiner außerordentlichen Strahlenresistenz gut für eine Anwendung im Weltraum geeignet ist. Die Grundlagenuntersuchungen und technologischen Entwicklungen am IPE umfassen das gesamte Legierungssystem $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ [39,43] sowie Cd-freie Pufferschichten [50].

Die Universität Konstanz ist ebenfalls über viele Jahre mit der Herstellung von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ in ein- [45] und polykristalliner [46] Form und der Charakterisierung dieser Materialien [47,48] befasst. Zudem werden in Konstanz Zellen aus diesen Materialien hergestellt und charakterisiert [49]. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Einkristalle wurden zudem an der Universität Freiburg insbesondere zu Klärung des komplexen Phasendiagramms dieses Materialsystem hergestellt [50].

Im Labor für Kristallwachstum an der Universität Erlangen wird der CuInSe_2 -Selenisierungsprozess der Firma Shell Solar mittels In-situ-Leitfähigkeitsmessungen [51] und Dünnschicht-Kalorimetrie [52] untersucht. Das Institut für Mikrocharakterisierung an der derselben Universität analysiert strukturelle Defekte in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mittels hochauflösenden Sondenverfahren [53]. An der Universität Jena wird zudem $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ epitaktisch auf Si abgeschieden [54].

Während $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ somit an verschiedenen Forschungsinstituten und Universitäten in ein- und polykristalliner Form hergestellt und zudem zu Heterostrukturen weiterverarbeitet werden kann, ist die Forschung an photovoltaischem CdTe in Deutschland im Wesentlichen auf die Firma Antec und das ISFH als Materialquelle angewiesen. Neuere Aktivitäten an der Universität Darmstadt und der Universität Jena versprechen hier jedoch demnächst etwas Hilfe.

- **Oberflächenanalytik**

An der Technischen Universität Darmstadt werden Oberflächen und Grenzflächen von poly- und einkristallinem CdTe und Cu(In,Ga)Se₂ mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Wichtige Arbeiten betreffen die Defektbildung an der Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Oberfläche während der Bildung der Heterostruktur mit CdS [55] und die Analyse des Rückkontakts zu CdTe-Solarzellen [56,57]. Gegenstand der Forschungsaktivitäten, z. T. in Zusammenarbeit mit der Firma Antec, ist der wichtige Schritt der CdCl₂-Aktivierung und die darauffolgende Änderung von Volumen- [58] und Grenzflächeneigenschaften [59] der CdS/CdTe-Heterostruktur.

Die Universität Würzburg ist seit ungefähr 1995 mit der Analyse von Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Schichten mittels Photoelektronenspektroskopie und Röntgenemissionsanalyse befasst. Schwerpunkte der Arbeit sind der Einfluss von Na auf die Oberflächen- und Stabilitätseigenschaften [60], chemische Durchmischung [61] und die Bandanpassung [62] an der CdS/Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Heterogrenzfläche. Die Universität Würzburg ist zudem am schon oben besprochenen CISSY-Projekt beteiligt. Weitere Untersuchungen mittels Photoelektronenspektroskopie (vornehmlich an CuInS₂-Oberflächen) finden an der Universität Cottbus statt [63].

- **Elektrische und optische Analyse**

An der Universität Oldenburg befassen sich zwei Gruppen mit der elektrischen und optischen Charakterisierung von Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Solarzellen. Der Fokus der elektrischen Charakterisierung liegt auf der Analyse von feuchtigkeitsinduzierter Degradation [64, 65] bzw. des Metastabilitätsverhaltens [66] von Cu(In,Ga)Se₂ mittels Störstellenspektroskopie und Strom-Spannungsanalyse. Diese Arbeiten finden hauptsächlich in Zusammenarbeit mit der Firma Shell Solar

statt. Eine zweite Gruppe an der Universität Oldenburg entwickelt die quantitative und räumlich aufgelöste Photolumineszenz [67, 68] als probates Mittel für Grundlagenuntersuchungen von Verlustprozessen, das sich in Zukunft möglicherweise zur Qualitätskontrolle von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Absorbern entwickeln wird. Analyse von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Filmen mittels Photolumineszenz wurden zudem an der Universität Giessen [69, 70], an der Universität Würzburg [71] und an der Universität Dresden [72] durchgeführt. Das Paul Drude Institut untersucht CdTe-Dünnschichten mittels Kathodolumineszenz [73].

Schlussfolgerungen

In der Erforschung und Entwicklung von Dünnschichttechnologien für die Photovoltaik, insbesondere von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ und CdTe, hat die deutsche Forschungslandschaft in den letzten zwanzig Jahre eine weltweit führende Rolle gespielt. Auch heute noch stellen deutsche Forschungsinstitute einen großen Anteil der Forschung an beiden Materialien. *Tab. 2 (siehe Vortragende)* zeigt, dass der Anteil deutscher Beiträge an der Gesamtzahl neuerer Originalpublikationen über Solarzellen größer ist als der von Beiträgen aus Japan und den USA. Dieser Vorsprung ist in der spezifischen Disziplin " $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ " mit einem Anteil deutscher Publikationen von 35 % noch deutlich höher, während der deutsche Anteil von Publikationen über CdTe mit 9 % deutlich unter denen von Japan und den USA liegt.

Diese Zahlen verdeutlichen, dass insbesondere bei der $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Forschung Deutschland nach wie vor einen Spitzenplatz einnimmt. Die thematische Diskussion der Forschungsaktivitäten in Abschnitt "Forschung und Entwicklung in Deutschland" hat zudem gezeigt, dass im Falle von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ alle wesentlichen Aspekte des

Filmwachstums, der Heterostrukturbildung und der Bauelementanalyse wissenschaftlich wie technologisch abgedeckt sind. Im Fall von CdTe ist die deutsche Forschungslandschaft deutlich weniger komplett, ein Defizit, das aber in der Vergangenheit durch intensives Zusammenarbeiten auf der europäischen Ebene ausgeglichen wurde.

Während die Zahl der Originalarbeiten eher die Intensität der Forschung beleuchtet, ist die Anzahl der Beiträge auf Photovoltaik-Konferenzen ein Indikator für Forschungs- und Entwicklungstendenzen. Hier entspricht der deutsche Anteil von 20% (nicht unterschieden nach den beiden Materialien) ungefähr dem Mittel der Werte für die Originalpublikationen. Dies zeigt, dass auch der Entwicklungsaspekt in Deutschland sehr gut repräsentiert wird. Bezeichnenderweise ist der Anteil der USA und Japans an den Konferenzbeiträgen höher als an den Originalpublikationen. Beide Länder verfügen, wie Deutschland, über eigene industrielle Aktivitäten im Bereich der polykristallinen Dünnschichtphotovoltaik *Tab. 1*.

Dass die "deutsche Krankheit" (Forschung und Entwicklung ohne nachfolgende Kommerzialisierung) im Bereich der Dünnschichtphotovoltaik nicht eingetreten ist, zeigt sich beim Vergleich der industriellen Aktivitäten zwischen den unterschiedlichen Ländern. In Deutschland sind mit Antec Solar (CdTe) und mit Würth Solar (Cu(In,Ga)Se₂) zwei Aktivitäten im Produktionsstadium, bzw. in einer fortgeschrittenen Phase der Pilotproduktion und die Produkte sind kommerziell verfügbar. Dazu kommen die sich im Aufbau befindenden Pilotproduktionen von Shell Solar in München (Cu(In,Ga)(Se,S)₂) und von Sulfurcell (CuInS₂) sowie drei weitere industrielle Entwicklungsaktivitäten im Forschungs- und Entwicklungsstadium (*Tab. 1*).

Dem gegenüber stehen drei bzw. zwei industrielle Aktivitäten in den USA bzw. Japan. Somit ist in Deutschland wie auch in den USA und Japan der erste Schritt aus dem akademischen Umfeld in die industrielle Wirklichkeit getan. Dieser Schritt wurde ermöglicht durch langjährige und intensive Forschungsarbeiten mit der Hilfe von gezielter Forschungsförderung in den letzten Jahrzehnten. Die große Kontinuität dieser Arbeiten an den Forschungsinstituten und an Universitäten haben somit die notwendigen Voraussetzungen (das Know-how) geschaffen, die den Schritt zur industriellen Fertigung sinnvoll und möglich gemacht hat. Der bislang erreichte Kenntnisstand kann jedoch noch nicht hinreichend alle mit der Kommerzialisierung verbundenen Risiken abdecken.

Die Fragestellungen, die sich durch die derzeit stattfindende Kommerzialisierung beider Technologien ergeben, sind naturgemäß andere als diejenigen, die bei der Entwicklung von materialwissenschaftlichen und technologischen Grundlagen im Vordergrund standen. Vom Standpunkt der industriellen Massenproduktion aus gesehen, ist die wesentliche Kennziffer der Ertrag an Modulen, die spezifizierte Leistungsmerkmale erfüllen, d. h. letztlich die Reproduzierbarkeit des industriellen Prozesses. Die bisherigen Erfahrungen auf diesem Gebiet sind vielversprechend, zeigen jedoch auch, dass eine Rückkopplung zur Grundlagenforschung sowie zur technologieorientierten angewandten Forschung in dieser Phase noch lebenswichtig ist.

Mittelfristig muss das vorhandene Know-how durch ein spezifischeres Know-why ergänzt werden. Wie oben angesprochen, sind für die Herstellung beider Arten von Dünnschichtsolarzellen wesentliche Prozessschritte wie das Absorberwachstum, bzw. -aktivierung, die Bildung der Heterogrenzfläche oder des Rückkontakts zwar technologisch

beherrscht, aber in wichtigen Details zu wenig verstanden - trotz signifikanter wissenschaftlicher Fortschritten in den letzten Jahren. Sowohl vom Standpunkt der Prozesssicherheit als auch zum Zweck das vorhandene Wirkungsgradpotenzial besser zu erschließen, müssen diese Fragen wissenschaftlich beantwortet werden.

Die notwendige Langfristigkeit von Photovoltaikforschung auch nach der Etablierung eines kommerziellen Produkts wird besonders deutlich beim Blick auf die derzeit marktbestimmende Siliziumtechnologie. Die Entwicklung von Hocheffizienzkonzepten für diese Technologie durch eine konsequente Umsetzung der Erkenntnisse aus der Mikroelektronik und durch systematische, quantitative Untersuchungen der relevanten optischen und elektronischen Verlustprozesse hat von ungefähr 1985 bis heute zu einer stetigen Verbesserung des Spitzenwirkungsgrads von Laborzellen geführt (*Abb. 1*). Die Umsetzung dieser Erkenntnisse in die Produktionsabläufe der Photovoltaik-Industrie ist bis heute jedoch eher zögerlich. Dies ist zunächst nicht verwunderlich, als diese Hocheffizienzkonzepte auch mit einer Vielzahl von zusätzlichen, teuren Prozessschritten verbunden sind und die Beschränktheit des Marktes der Investitionsneigung nicht eben förderlich war.

Trotzdem wurde über die Jahre von der wissenschaftlichen Seite ein Instrumentarium geschaffen, das es zum einen erlaubt, alle möglichen Prozessvarianten mit einer zuverlässigen Vorhersage der erzielbaren Verbesserung in eine Kosten-Nutzen-Analyse einzubeziehen. Zum anderen ermöglichte das "Know-why" die gezielte Entwicklung von Technologien, um spezifische Effekte kostengünstiger als im ursprünglichen Laborkonzept zu erzielen. Mit der Entwicklung dieser kostengünstigeren Hocheffizienzkonzepte und der rapiden Zunahme des Photovoltaikmarktes in

den letzten Jahren sind also beide angesprochenen Innovationshindernisse weggefallen. Die Chancen, dass neue Hocheffizienzkonzepte wie z. B. lasergefeuerte Rückkontakte [74] oder Schräg-Aufdampfung von Frontkontakten [75] in der waferbasierten Siliziumtechnologie umgesetzt werden, stehen damit gut.

Diese Überlegungen haben für die polykristallinen Dünnschichttechnologien zwei Konsequenzen. Erstens können wir grundsätzlich festhalten, dass sich kontinuierliche, produktionsbegleitende Forschung auszahlt. Ein solcher Effekt ist für CdTe und Cu(In,Ga)(Se,S)_2 ebenfalls zu erwarten. Die Differenz zwischen den jeweiligen Spitzenwirkungsgraden und denen von kommerziell erhältlichen Modulen ist mit 7 bis 9% für alle drei Technologien etwa gleich groß. Somit steht für die polykristallinen Dünnschichten derzeit dasselbe Innovationspotenzial zur Verfügung wie es derzeit für die Siliziumtechnologie realisiert wird. Die systematische Erschließung dieses Potenzials ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn der Umfang von Produktion und Forschung in einem vernünftigen Verhältnis stehen. Damit ist die zweite Konsequenz praktisch schon ausgesprochen: Der derzeit verschwindend geringe Marktanteil aller Dünnschichtsolarzellen ist eine kritische Größe. Das diesen Technologien zugesprochene Kostenreduktionspotenzial könnte das Verhältnis zwischen Produktionsvolumen und Forschungsaufwand verbessern. Dieses Potenzial muss jedoch noch mit Produktionszahlen belegt werden.

Zur Erschließung dieses Potenzials gehört auch, die spezifischen Möglichkeiten dieser Dünnschichttechnologien besser zu nutzen. Daraus ergibt sich für die Forschung die Pflicht, zunächst die kritischen Fragen der Reproduzierbarkeit und Verbesserungen der derzeitigen Technologien zu behandeln. Diese Feststellung schließt neben der kontinu-

ierlichen technologischen Weiterentwicklung ausdrücklich auch grundlagenorientierte Forschung ein, da gerade das quantitative Verständnis der Schlüssel zur Beantwortung dieser kritischen Fragen ist, wie uns das Beispiel Silizium zeigt. Hier scheinen die vom Bundesministerium für Forschung und Technologie ins Leben gerufenen Forschungsverbände eine gute Ergänzung zu einer kontinuierlichen Technologieförderung zu sein, da auf diese Weise insbesondere die Spezialkenntnisse und die Flexibilität von Universitäten mit dem technologischen Know-how der Forschungsinstitute verknüpft werden.

Tabelle 1:

Übersicht über die weltweit wichtigsten kommerziellen Aktivitäten im Bereich von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ - und CdTe -Dünnschichtsolarzellen.			
Firma, Land	Technologiemerkmal	Substrate	Produkt
Energy Photovoltaics (EPV), USA	FuE an $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Modulen, sowohl sequenzielle als auch Ko-verdampfungsprozesse	Glas	
First Solar, USA	Produktion von CdTe -Solarmodulen (CSS)	Glas	50 - 60 W_p auf 0.7m^2
Global Solar Energy, USA	Produktion von $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mittels Koverdampfung	Stahl, (Polyimid in FuE)	Aufrollbare Module haupts. für militärische Anwendungen
Shell Solar, USA	Produktion von $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ -Solarmodule mit sequenziellem Prozess (Sputtern, Rohrofen)	Glas	Glas Laminate bis zu $30\text{ cm} \times 120\text{ cm}$
Matsushita Electric, Japan	FuE $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -Module Koverd.	Metall	

Tabelle 1:

Firma, Land	Technologiemerkmal	Substrate	Produkt
Showa Shell, Japan	FuE Cu(In,Ga)Se ₂ -Module, sequenziell (Sputtern, RTP)	Glas	
Antec Solar Energy, Deutschland	Produktion von CdTe (CSS)	Glas	Ca. 50 W _p auf 0.7 m ²
CIS Solartechnik GmbH, Deutschland	FuE, CuInSe ₂ , sequenzieller Prozess (Elektrodeposition, RTP)	Metallband	
Energie de France (EDF), Frankreich	FuE CIS-Module sequenzieller Prozess (Elektrodeposition, RTP)	Glas	
IST Frankfurt/Oder, Deutschland	FuE, CuInS ₂ , sequenzieller Prozess (Elektrodeposition, S-Ofen)	Cu-Band	
Shell Solar, Deutschland	Pilotfertigung im Aufbau, Cu(In,Ga)(Se,S) ₂ , sequenzieller Prozess (Sputtern, RTP)	Glas bis 60 cm x 90 cm	
Solarion, Deutschland	FuE, Cu(In,Ga)Se ₂ -Koverd., Rolle zu Rolle	Metall oder Polyimidband 20 cm	
Sulfur Cell Technology, Deutschland	Pilotfertigung im Aufbau, CuInS ₂ , sequenzieller Prozess (Sputtern, RTP)	Glas, 60 x 120 cm ²	
Universität Uppsala/Angstrom Solar Centre, Schweden	FuE, Cu(In,Ga)Se ₂ , Koverdampfung	Glas, 12.5 x 12.5 cm ²	
Würth Solar	Pilotfertigung, Cu(In,Ga)Se ₂ , Koverdampfung	Glas, 60 x 120 cm ²	Glas Laminate bis zu 120 cm x 120 cm

Gesamtzahl referierter Originalpublikationen recherchiert aus dem Science Citation Index [76] für die Jahre 2000 bis 2003 mit dem Stichwort "solar cell" (erste Zeile) und mit den zusätzlichen Stichworten "CdTe" und "CuInSe" (zweite und dritte Reihe). In der vierten Reihe sind die Konferenzbände von sechs Photovoltaik-Konferenzen (1999-2002) [77] ausgewertet und die Gesamtzahl der Beiträge zu Cu(In,Ga)(Se,S)₂ und CdTe ermittelt. Die dritte bis fünfte Spalte gibt den prozentualen Anteil deutscher, japanischer und US-amerikanischer Institute an der Gesamtzahl der jeweiligen Publikationen an.

Stichwort	Gesamtzahl	Anteil Deutschland	Anteil USA	Anteil Japan
"solar cell"	3055	17 %	11 %	16 %
.. & "CdTe"	161	9 %	14 %	12 %
.. & "CuInSe ₂ "	229	35 %	10 %	20 %
Konferenzbeiträge	398	20 %	26 %	19 %

Tabelle 2:

Literatur

- [1] E. Becquerel, Comptes Rendues 9, 561 (1839).
- [2] C. E. Fritts, American J. of Science 26, 465 (1883).
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller und G. L., Pearson, J. Appl. Phys. 25, 676 (1954).
- [4] P. Maycock, PV-News 1983-2003, Daten zusammen getragen von F. Pfisterer.
- [5] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, S. Igari und W. Warta, Progr. Photovolt. 11, 347 (2003).
- [6] M. D. Archer und R. Hill (ed.), Clean Electricity from Photovoltaics (Imperial College Press, London, 2001), Kapitel 6: D. Bonnet, Cadmium Telluride Solar Cells.
- [7] ibid. Kapitel 7: U. Rau und H. W. Schock, Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells.

- [8] 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 und A. Duda, Progr. Photovolt.: Res. Appl. 11, 225 (2003).
- [9] X. Wu, J. C. Keane, R. G. Dhere, C. DeHart, A. Duda, T. A. Gessert, S. Asher, D. H. Levi und P. Sheldon, in Proc. 17th Europ. Photov. Solar Energy Conf., (WIP-Munich, Germany, 2002) p. 995.
- [10] J. Klaer, I. Luck, A. Boden, R. Klenk, I. G. Perez und R. Scheer, Thin Solid Films 431, 534 (2003).
- [11] R. Kaigawa, A. Neisser, R. Klenk und M. Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films 415, 266 (2002).
- [12] A. E. Abken, Solar Energy Materials & Solar Cells 73, 391 (2002)
- [13] M. Köntges, R. Reineke-Koch, P. Nollet, J. Beier, R. Schäffler und J. Parisi, Thin Solid Films 403, 280 (2002).
- [14] A. Kampmann, V. Sittinger, J. Rechid und R. Reineke-Koch, Thin Solid Films 361-362, 309 (2000).
- [15] R. Scheer, T. Walter, H. W. Schock, M. L. Fearheiley und H. J. Lewerenz, Appl. Phys. Lett. 63, 3294 (1993).
- [16] J. Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Seimer, R. Klenk, K. Ellmer und D. Braunig, Semi-cond. Sci. Techn. 13, 1456 (1998).
- [17] J. Klaer, K. Siemer, I. Luck und D. Braunig, Thin Solid Films 387, 169 (2001).
- [18] M. Rusu, S. Wiesner, D. Fuertes Marrón, A. Meeder, S. Doka, W. Bohne, S. Lindner, Th. Schedel-Niedrig, Ch. Giesen, M. Heuken und M. Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films (im Druck).

- [19] A. Rumberg, A. Gerhard, A. Jäger-Waldau und M. Ch. Lux-Steiner, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75, 1 (2003).
- [20] M. Bär, H. J. Muffler, C. H. Fischer, S. Zweigart, F. Karg und M. Ch. Lux-Steiner, *Prog. Photov.: Res. Appl.* 10, 273 (2002).
- [21] A. Ennaoui, U. Blieske und M. Ch. Lux-Steiner, *Prog. Photov.: Res. Appl.* 6, 447 (1998).
- [22] S. Siebentritt, A. Bauknecht, A. Gerhard, U. Fiedeler, T. Kampschulte, S. Schuler, W. Harnleit, S. Brehme S. und J. Albert, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 67, 129 (2001).
- [23] N. Rega, S. Siebentritt, I. Beckers, J. Beckmann, J. Albert und M. Ch. Lux-Steiner, *J. Cryst. Growth* 248, 169 (2003).
- [24] R. Hunger, C. Pettenkofer und R. Scheer, *J. Appl. Phys.* 91, 6560 (2002).
- [25] S. Siebentritt und S. Schuler, *J. Phys. Chem. Solids* 64, 1621 (2003).
- [26] S. Sadewasser, T. Glatzel, M. Rusu M, A. Jäger-Waldau und M. Ch. Lux-Steiner, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2979 (2002).
- [27] L. Calvo-Barrio, A. Perez-Rodriguez, A. Romano-Rodriguez, B. Barcones, J. R. Morante, K. Siemer, I. Luck und R. Klenk, *Vacuum* 63, 315 (2001).
- [28] E. Rudigier, C. Pietzker, M. Wimbor, I. Luck, J. Klaer, R. Scheer, B. Barcones, T. J. Colin, J. Alvarez-Garcia, A. Perez-Rodriguez und A. Romano-Rodriguez, *Thin Solid Films* 431, 110 (2003).
- [29] I. Lauer mann, M. Bär, A. Ennaoui, U. Fiedeler, Ch-H. Fischer, A. Grimm, I. Kötschau, M. Ch. Lux-Steiner, L. Weinhardt, O. Fuchs, C. Heske, C. Jung, W. Gudat, F. Karg, und T. P. Niesen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 763, B4.5.1 (2003).

- [30] M. Powalla und B. Dimmler,
Thin Solid Films 361-362, 540 (2000).
- [31] B. Dimmler, E. Gross, R. Menner, D. Hariskos,
M. Ruckh, U. Rühle und H. W. Schock, in 25th IEEE
Photov. Spec. Conf. (IEEE, New York, 1996)p. 757.
- [32] M. Powalla und B. Dimmler, in Proc. 3rd World
Conference on Photovoltaic Energy Conversion,
Osaka, im Druck.
- [33] N. Naghavi, S. Spiering, M. Powalla, B. Cavana
und D. Lincot, Prog. Photovolt. 11, 437 (2003).
- [34] V. Nadenau, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser,
C. Koble, A. Oberacker, M. Ruckh, U. Ruhle,
R. Schaffler, D. Schmid, T. Walter, S. Zweigart und
H. W. Schock, Progr. Photov. 3, 363 (1995).
- [35] K. Orgassa, Q. Nguyen, I. M. Kötschau, U. Rau,
H. W. Schock und J. H. Werner, in Proc. 17th Europ.
Photov. Solar Energy Conf., B. McNelis, W. Palz,
H. A. Ossenbrinck, and P. Helm, eds. (WIP-Munich,
Germany, 2002) p. 1039.
- [36] T. Schlenker, H. W. Schock und J. H. Werner,
J. Cryst. Gr. 259, 47 (2003).
- [37] U. Rau, Appl. Phys. Lett 74, 111 (1999).
- [38] U. Rau und H. W. Schock, Appl. Phys. A 69,
131 (1999).
- [39] M. Turcu, O. Pakma und U. Rau,
Appl. Phys. Lett. 80, 2598 (2002).
- [40] K. Orgassa, U. Rau, Q. Nguyen, H. W. Schock und
J. H. Werner, Progr. Photov. 11, 457 (2003).
- [41] A. Jasenek, U. Rau, T. Hahn, G. Hanna, M. Schmidt,
M. Hartmann, H. W. Schock, J. H. Werner,
B. Schattat, S. Kraft, K.-H. Schmid, and W. Bolse,
Appl. Phys. A 70, 677 (2000).
- [42] A. Jasenek und U. Rau, J. Appl. Phys. 90, 650 (2001).

- [43] R. Herberholz, V. Nadenau, U. Ruehle, C. Koeble, H. W. Schock und B. Dimmler, *Solar Energy Mat. & Solar Cells* 49, 227 (1997).
- [44] Q. Nguyen, K. Orgassa, I. Koetschau, U. Rau und H. W. Schock, *Thin Solid Films* 431, 286 (2000).
- [45] J. H. Schön, C. Kloc und E. Bucher, *Thin Solid Films* 361, 411 (2000).
- [46] M. Klenk, O. Schenker, V. Alberts und E. Bucher, *Semicond. Sci. Techn.* 17, 435 (2002).
- [47] J. H. Schön, V. Alberts und E. Bucher, *J. Appl. Phys.* 81, 2799 (1997).
- [48] J. Krustok, J. H. Schön, H. Collan, M. Yakushev, J. Madasson und E. Bucher, *J. Appl. Phys.* 86, 364 (1999).
- [49] J. H. Schön, M. Klenk, O. Schenker und E. Bucher, *Appl. Phys. Lett.* 77, 3657 (2000).
- [50] T. Haalboom, T. Gödecke, F. Ernst, M. Rühle, R. Herberholz, H. W. Schock, C. Beilharz und K. W. Benz, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 152, 249 (1998).
- [51] P. Berwian, A. Weimar und G. Müller, *Thin Solid Films* 431, 41 (2003).
- [52] D. Wolf und G. Müller, *Thin Solid Films* 361, 155 (2000).
- [53] N. Ott, G. Hanna, M. Albrecht, U. Rau, J. H. Werner und H.P. Strunk, *Solid State Phenomena* 93, 133 (2003).
- [54] H. Metzner, T. Hahn, J. Cieslak, J. Eberhardt, M. Müller, U. Reislohner, U. Kaiser, A. Chuvilin, J. Krausslich und W. Witthuhn, *J. Phys. Chem. Sol.* 64, 1491 (2003).
- [55] A. Klein und W. Jaegermann, *Appl. Phys. Lett.* 74, 2283 (1999).
- [56] D. Kraft, U. Weiler, Y. Tomm, A. Thissen, A. Klein und W. Jaegermann, *Thin Solid Films* 431, 382 (2003).

- [57] D. Kraft, A. Thissen, J. Broetz, S. Flege, M. Campo, A. Klein und W. Jaegermann, *J. Appl. Phys.* 94, 3589 (2003).
- [58] T. Schulmeyer, J. Fritsche, A. Thissen, A. Klein und W. Jaegermann, *Thin Solid Films* 431, 267 (2003).
M. Campo und J. Beier, *Thin Solid Films* 431, 84 (2003).
- [59] J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thissen, A. Klein und W. Jaegermann, *Thin Solid Films* 431, 267 (2003).
- [60] C. Heske, R. Fink, E. Umbach, W. Riedl und F. Karg, *Appl. Phys. Lett.* 68, 3431 (1996).
- [61] C. Heske, D. Eich, R. Fink, E. Umbach, T. van Buuren, C. Bostedt, L. J. Terminello, S. Kakar, M. M. Grush, T. A. Callcot, F. J. Himpfel, D. L. Ederer, R. C. C. Perera. W. Riedl und F. Karg, *Appl. Phys. Lett.* 74, 1451 (1999).
- [62] M. Morkel, L. Weinhardt, B. Lohmuller, C. Heske, E. Umbach, W. Riedl, S. Zweigart und F. Karg, *Appl. Phys. Lett.* 79, 4482 (2001).
- [63] K. Müller, S. Milko und D. Schmeisser, *Thin Solid Films* 431, 321 (2003).
- [64] C. Deibel, V. Dyakonov, J. Parisi, J. Palm und F. Karg, in *Proc. 29th IEEE Photov. Spec. Conf.* (IEEE, New York, 2002) p. 592.
- [65] C. Deibel, V. Dyakonov und J. Parisi, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3559 (2003).
- [66] Th. Meyer, F. Engelhardt, J. Parisi und U. Rau, *J. Appl. Phys.* 91, 5093 (2002).
- [67] K. Bothe, G. H. Bauer, and T. Unold, *Thin Solid Films* 403, 453 (2002).
- [68] T. Unold, D. Berkhahn, B. Dimmler, and G. H. Bauer, in *Proc. 16th Europ. Photov. Solar Energy Conf.*, H. Scheer, B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm, eds. (James & James, London, 2000) p. 736.

- [69] I. Dirnstorfer, M. Wagner, D. M. Hofmann, M. D. Lambert, F. Karg und B. K. Meyer-Phys. Stat. Sol. (a) 168, 163 (1998).
- [70] I. Dirnstorfer, D. M. Hofmann, D. Meister und B. K. Meyer, J. Appl. Phys. 85, 1423 (1999).
- [71] B. Ohnesorge, R. Weigand, G. Bacher, A. Forchel, W. Riedl und F. H. Karg, Appl. Phys. Lett. 73, 1224 (1998).
- [72] S. Zott, K. Leo, M. Ruckh und H. W. Schock, J. Appl. Phys. 82, 356 (1997).
- [73] U. Jahn, T. Okamoto, A. Yamada und M. Konagai, Solid-St. Phen. 78-79, 111 (2000); J. Appl. Phys. 90, 2553 (2001).
- [74] E. Schneiderlochner, R. Preu, R. Ludemann und S. W. Glunz, Prog. Photov.: Res. Appl. 10, 29 (2002).
- [75] R. Hezel, Solar Energy Mat. & Solar Cells 74, 25 (2002).
- [76] <http://isi1.isiknowledge.com>
- [77] Proc. 17th Europ. Photov. Solar Energy Conf., (WIP-Munich, Germany, 2002); Proc. 16th Europ. Photov. Solar Energy Conf. (James & James, London, 2000); Proc. 29th IEEE Photov. Spec. Conf. , (IEEE New York, 2002); Proc. 28th IEEE Photov. Spec. Conf. (IEEE, New York, 2000); Techn. Digest 11th Intern. Photov. Science Engin. Conf. (Tokyo, Univ. Agric. Techn., Tokyo, 1999); Techn. Digest 12th Intern. Photov. Science Engin. Conf. (Kyung Hee University, Seoul, 2001).

Organische Solarzellen

Einführung

Die notwendige Kostenreduktion bei Solarzellen erfordert die Erforschung und Entwicklung alternativer Lösungsansätze für die zugrunde liegenden Absorbermaterialien. Die Photosensitivität und die photovoltaischen Eigenschaften von neuartigen, elektrisch leitenden Kunststoffen bieten ernstzunehmende Alternativen zur konventionellen Photovoltaik an. Eine erfolgreiche Entwicklung von industriell produzierbaren, großflächigen Plastiksolarzellen könnte eine hochtechnologische Marktnische eröffnen und zugleich einen wichtigen Beitrag zum Umweltschutz leisten [1].

Die Aktivitäten der Universitäten Oldenburg und Dresden in enger Zusammenarbeit mit den zahlreichen europäischen Industrie- und Universitätspartnern haben die Herstellung von neuartigen Solarzellen aus heterogenen Donator-Akzeptor-Zweikomponentensystemen durch Spin-Coating- bzw. Aufdampf-Verfahren zum Ziel. Eine wesentliche Eigenschaft dieser Gemische ist, dass an den Kontaktstellen der Donatoren (p-Typ-Halbleiter) mit den Akzeptoren (n-Halbleiter) nach Photoanregung eine extrem schnelle Ladungstrennung erfolgt [2].

In unserem Beitrag vergleichen wir zwei Zellenkonzepte, die entweder auf lösungsmittelprozessierbaren Polymeren, oder auf aufdampfbaren sogenannten "kleinen Molekülen" bzw. Oligomeren basieren. In beiden Fällen handelt es sich um konjugierte Farbstoffe. Organische Farbstoffe sind eine attraktive Materialklasse für die Photovoltaik (PV) aufgrund ihrer intensiven Farbigkeit, die auf extrem hohe Absorp-

V. Dyakonov
Universität Oldenburg
dyakonov@
uni-oldenburg.de

M. Pfeiffer
Technische Universität
Dresden
pfeiffer@iapp.de

tionskoeffizienten im sichtbaren Spektralbereich zurückzuführen ist: Die Lichteindringtiefe liegt teilweise unter 50 nm.

In der Photosynthese zeigt uns die Natur, dass es prinzipiell möglich ist, die Absorption der Farbstoffe über Ladungstransferreaktionen zur Energiegewinnung zu nutzen. Die Entwicklung der Polymerphotovoltaik kann zweifellos profitieren von den in den letzten Jahren international erreichten enormen Fortschritten auf dem Gebiet der Polymerelektronik, die sich beispielsweise auch im Engagement namhafter Firmen wie Philips, Siemens, Pioneer, Seiko-Epson, Kodak u.a. äußert, wobei der Schwerpunkt der Kommerzialisierung aktuell auf der Displaytechnik liegt.

Die heute bekannte anorganische Photovoltaik unterscheidet Leistungsbaulemente auf Basis von kristallinem Si, sowie Dünnschichtsolarzellen basierend auf a-Si und der CIS-Technologie (CuInSe-Basis). Im Vergleich dazu bietet Polymer-PV mit dem Potenzial zu großflächigen, kostengünstigen Fertigungsprozessen gute Voraussetzungen für eine low cost-Technologie zur Energiegewinnung und transportablen Energieversorgung.

Technologische Vorteile

Die Vorteile organischer PV-Materialien gegenüber herkömmlichen anorganischen Halbleitern liegen insbesondere auf der verfahrenstechnischen Seite, welche die Chance zur enormen Verbilligung des Herstellungsprozesses eröffnet:

- preisgünstige niederenergetische Großflächentechnologien (Dünnschicht-Drucktechniken, Spincoating, Aufdampfverfahren);
- hohe Flexibilität und Formanpassungsfähigkeit (flexible Solarzellen);
- Reduzierung von Masse durch geringe Dicke und

- Dichte der Schichten sowie Substraten;
- gezieltes zweckoptimiertes Moleküldesign;
- hohe Umweltverträglichkeit.

Basiseigenschaften organischer Halbleiter

Die Funktionsweise einer organischen Solarzelle kann in drei nacheinander ablaufenden Schritten visualisiert werden:

- Generation von Exzitonen durch Absorption von Licht,
- Generation von freien Ladungsträgern (Trennung der Exzitonen in Elektronen und Löcher) und
- der Transport der Ladungen durch die aktive Schicht der Solarzelle zu den jeweils passenden Elektroden.

Der Wirkungsgrad für alle 3 Prozesse wird im Wesentlichen von den Materialeigenschaften der organischen Halbleiter bestimmt.

Das π -Elektronensystem

Organische Halbleiter basieren auf aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen mit einem gesättigten π -Elektronensystem, das sich über das gesamte Molekül erstreckt. Die einzelnen Moleküle können damit keine kovalenten Bindungen untereinander eingehen, so dass organische Festkörper und Molekülkristalle nur durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung zusammengehalten werden [3]. Damit verbunden ist ein relativ kleiner Überlapp der p-Orbitale benachbarter Moleküle, der zur Ausbildung schmaler Transportbänder für Ladungsträger führt [4].

Die starke Lokalisierung der Ladungsträger auf einzelne Moleküle hat einerseits geringe Ladungsträgerbeweglichkeiten [5] zur Folge, andererseits ermöglicht sie die extrem

hohen Absorptionskoeffizienten bei der Anregung von lokalisierten Frenkel-Exzitonen (molekulare Anregungszustände) [6]. Damit können optoelektronische Bauelemente sehr dünn sein - und die geringen Beweglichkeiten führen nicht notwendigerweise zu ohmschen Verlusten [7,8].

Wechselwirkung mit Licht

Das Grundproblem der organischen Photovoltaik ist, dass die Absorption von Licht (Photonen) nicht unmittelbar zur Bildung freier Ladungsträgerpaare, sondern zu neutralen Anregungszuständen, so genannten Frenkel-Exzitonen führt. Durch die im Vergleich zu Silizium sehr geringe Dielektrizitätskonstante ($\epsilon = 3 \dots 4$) haben diese eine hohe Bindungsenergie (typischerweise ca. 0.5 eV). Sie können durch hohe elektrische Felder effizient in freie Ladungsträger getrennt werden [9], so dass organische Farbstoffe heute als photoaktive Materialien in Fotokopierern schon weite Verbreitung gefunden haben.

Die eingebauten Felder von typisch 10^5 V/cm in organischen Solarzellen reichen aber nicht aus, um hohe Quantenausbeuten der feldinduzierten Exzitonentrennung im Materialvolumen zu erreichen. Deswegen beruhen alle organischen Solarzellen einschließlich der farbstoffsensibilisierten Titandioxidsolarzellen ("Grätzel-Zellen") auf der Exzitonentrennung an photoaktiven Donator-Akzeptor-Heteroübergängen.

Bulk-heterojunction-Konzept

Das Problem der geringen Exzitonendiffusionslänge wird umgangen, wenn man Donator-Akzeptor-Mischschichten verwendet [10], in denen die nächste Grenzfläche im ganzen Volumen nie weit vom Ort der Lichtabsorption und Exzitonenbildung entfernt ist. Dieses Konzept ist verwandt mit der Photosynthese in der Natur: Auch dort sind die

Reaktionszentren für die Ladungstransferreaktion auf das komplette Volumen verteilt.

Verluste durch Rekombination von Exzitonen werden nahezu komplett unterbunden. Die kritische Anforderung ist jetzt, dass die Mischschicht von jeder aktiven Grenzfläche aus geschlossene Perkolationspfade für beide Ladungsträgersorten auf dem jeweiligen Material zu dem jeweiligen Kontakt zur Verfügung stellen muss. Das Konzept der Bulk-heterojunctions kommt sowohl in Polymeren als auch in niedermolekularen, aufgedampften organischen Solarzellen zum Einsatz [11,12,13].

Elektronische Eigenschaften

Der Schlüsselparameter für die effiziente Sammlung von Ladungsträgern in Kunststoff solarzellen ist die Beweglichkeit für Löcher und Elektronen in dem interpenetrierenden Netzwerk, welche man je nach Material und Morphologie zwischen $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ variieren kann. Um eine Erhöhung des Kurzschlussstromes in organischen Solarzellen zu erzielen, ist also die Entwicklung von konjugierten Systemen mit hoher Mobilität nötig. Außerdem wirkt eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit der Bildung von Raumladungen und der nicht-geminalen Rekombination von Ladungsträgern auf dem Weg zu den Kontakten entgegen.

Lichtinduzierter Ladungsträgertransfer

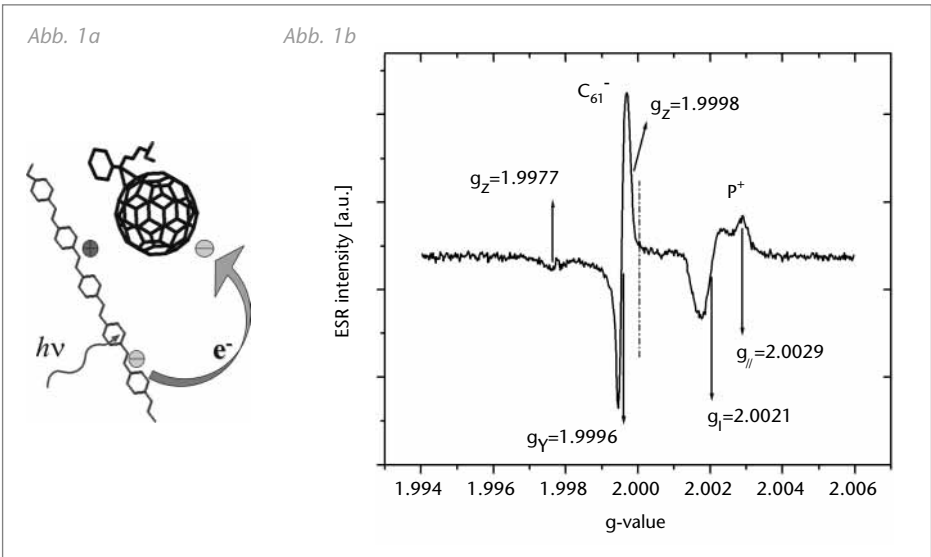
Eine effiziente Erzeugung von freien Ladungsträgern in organischen Halbleitern durch Lichteinstrahlung basiert auf dem kürzlich entdeckten ultraschnellen photoinduzierten Elektronentransfer zwischen dem konjugierten Polymer und C_{60} (Abb. 1a). Zeitaufgelöste Messungen haben gezeigt, dass der photoinduzierte Elektronentransfer von einem konjugierten Polymer (Donator) zu einem Fulleren

(Akzeptor) in einer Zeitskala von weniger als 50 fs erfolgen kann [14]. Dieser Ladungstransfer ist um fast drei Größenordnungen schneller als alle anderen konkurrierenden Zerfallsprozesse der Photoanregung in diesen Materialien.

Abbildung 1a:
Schematische Darstellung des photoinduzierten Ladungstransfer zwischen Polymer (Donator) und Fulleren (Akzeptor)

Abbildung 1b:
Lichtinduziertes ESR Spektrum an OC₁C₁₀-PPV:PCBM. $f_{\mu\omega} = 95\text{GHz}$ [15]

Dies führt dazu, dass die Quanteneffizienz für die optisch induzierte Ladungserzeugung in der Größenordnung von eins liegt. Für die photovoltaische Anwendung ist wichtig, dass der photoerzeugte Zustand langlebig ist. Lichtinduzierte ESR-Untersuchungen [15,16] haben demonstriert, dass in der Tat langlebige Radikalpaare gebildet werden. Dabei befindet sich das Elektron auf dem Fulleren-Molekül und das Loch auf der Polymerkette. Dies führt zur Beobachtung zweier lichtinduzierter ESR-Signale (Abb. 1b). Von Bedeutung dabei ist die Reversibilität des Ladungstransferprozesses, d. h. es handelt sich nicht um photochemische Veränderungen in dem Polymer.



Ein weiterer Hinweis für die Generation von langlebigen getrennten Ladungen in solchen Gemischen kommt aus den optischen Untersuchungen. Die Photolumineszenz (PL) zeigt ein intensives Signal bei ca. 580 nm an reinem Polymer, ein nahezu vernachlässigbares Signal dagegen im Gemisch. Das Verschwinden der PL kann aus einem intermolekularen Ladungstransferprozess zwischen dem Polymer und dem Fulleren resultieren.

Die PL-Löschung allein ist allerdings kein Beweis dafür, dass wirklich ein Ladungstransfer stattgefunden hat: Es gibt auch den Mechanismus des Energietransfers, was äquivalent durch eine Reabsorption der PL durch die zweite Komponente (z. B. Fulleren) beschrieben werden kann. Der eigentliche Beweis für die Trennung der beiden Ladungen kann in eindeutiger Weise durch Kombination mehrerer Methoden - lichtinduzierter ESR, photoinduzierter Absorption (PIA) und PL-Löschung - erbracht werden.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass reine Materialien nur einen schwachen intra- bzw. intermolekularen Ladungstransfer zeigen. Mischt man beide Materialien (Donator und Akzeptor) in ein Komposit, zeigt sich ein starkes Ladungstransfersignal, welches auf eine effiziente Erzeugung von freien Ladungsträgern hinweist.

Aufbau einer organischen Solarzelle

Der übliche Aufbau von organischen Dünnschicht solarzellen ist in *Abb. 2* am Beispiel einer Polymersolarzelle schematisch dargestellt. Als Elektrodenmaterial wird vorwiegend Indiumzinnoxid (ITO) als Anode auf der lichteinfallenden Seite und Aluminium (Al) als reflektierende Kathode verwendet.

Idealerweise sollten die Austrittsarbeiten beider Elektroden eine möglichst große Differenz haben, um ein großes inneres Potenzial aufzubauen, das die Trennung der gebildeten Ladungsträger erleichtert. Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit von ITO-beschichteten Glas- und Foliensubstraten wird der Aufbau fast immer ausgehend von diesen gestartet und mit aufgedampfter Kathode als Topelektrode abgeschlossen. Es gibt allerdings in jüngster Zeit auch ermutigende Erfolge bei dem Versuch, das ITO durch andere, kostengünstigere transparente Kontaktmaterialien auf Metall- bzw. Polymerbasis zu ersetzen [17,18].

Polymere Solarzellen

Wir vergleichen zwei Zellentypen, die aus demselben Akzeptormaterial, d. h. aus ([6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester (PCBM) (*Abb. 2b*) und zwei verschiedenen konjugierten Polymeren, [poly(2-methoxy-5-(3-,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylvinyl)] (MDMO-PPV bzw. OC₁C₁₀-PPV) sowie einem regioregulären poly(3-hexylthiophene) (P3HT) hergestellt worden sind.

Die charakteristischen Solarzellenkenndaten sind für die OC₁C₁₀-PPV:PCBM-Zelle: eine Leerlaufspannung $V_{OC} = 810$ mV, eine Kurzschlussstromdichte $J_{SC} = 4.5$ mA/cm², ein Füllfaktor $FF = 0.51$ und ein Wirkungsgrad $\eta_e = 2.54\%$, während für die P3HT:PCBM-Zelle: $V_{OC} = 540$ mV, $J_{SC} = 9$ mA/cm², $FF = 0.55$ und $\eta_e = 2.7\%$ erreicht werden (*Abb. 3*) [19].

Deutlich zu sehen ist der Unterschied im Kurzschlussstrom sowie in der Leerlaufspannung. Der Ursprung der V_{OC} wird derzeit sehr kontrovers diskutiert [20,21], wobei man zwischen den MIM- und "effective gap"-Modellen unterscheidet. Bei Plastiksolarzellen aus konjugierten

Polymeren / Fullerene-Mischungen wurde die Unabhängigkeit der Leerlaufspannung von der Austrittsarbeit der negativen Elektrode beobachtet [20]. Offensichtlich verändert die Beigabe von Fullerenen zu einer konjugierten Polymer-schicht die Zwischenschicht zwischen der aktiven Schicht und der Metallelektrode entscheidend.

Abbildung 3a:
J-V Kennlinien für die OC_1C_{10} -PPV:PCBM-Zelle und für die P3HT:PCBM-Zelle im Dunklen und unter Beleuchtung $P = 100 \text{ mW/cm}^2$

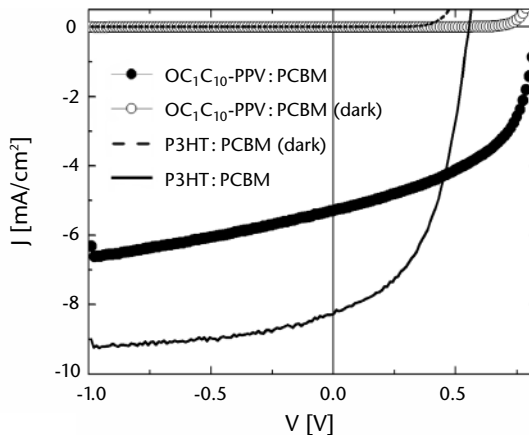
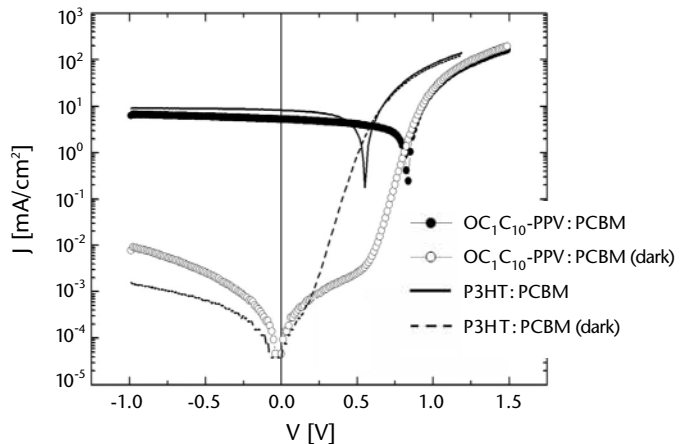


Abbildung 3b:
Halblogarithmische Darstellung der beiden I-V-Kennlinien [19]



Dieses für Fullerene spezifische Phänomen wurde als "Pinning" des Metalls an das Quasi Fermi Niveau der Fullerene identifiziert.

In einem anderen Modell wird die Obergrenze der Leerlaufspannung durch Elektrodenaustrittsarbeit abgeschätzt [21]. Die eindeutige Erklärung wird im Rahmen dieser Arbeit allerdings nicht möglich sein. Es sei an dieser Stelle nur bemerkt, dass die temperaturabhängigen Messungen der Leerlaufspannung gezeigt haben, dass bei tiefen Temperaturen eine V_{OC} bis 1.1 - 1.2 V erreicht werden kann. Eine physikalische Obergrenze für die Leerlaufspannung der Plastiksolarzelle stellt die Aufspaltung der Quasiferminiveaus in der aktiven Mischschicht unter Beleuchtung dar. Diese reicht je nach Temperatur und Beleuchtung nahe an die energetische Differenz zwischen dem Elektronentransportniveau (niedrigstes unbesetztes Orbital der Akzeptorkomponente, LUMO) und dem Löchertransportniveau (höchstes besetztes Orbital der Donorkomponente, HOMO), d. h. an das effektive Gap der Mischschicht heran [22].

Die große Differenz im Photostrom für die beiden Solarzellentypen ist zum Teil auf das unterschiedliche Absorptionsspektrum der Polymere zurückzuführen: P3HT hat eine deutlich längerwellige Absorptionskante und kann damit mehr Photonen des Sonnenspektrums einsammeln. Außerdem spielt hier, wie im Folgenden diskutiert wird, die unterschiedliche Ladungsträgerbeweglichkeit eine Rolle. Die Abhängigkeit des Photostroms von der angelegten Rückwärtsspannung ist ein erster Hinweis darauf, dass im Zusammenhang mit der geringeren Beweglichkeit größere Rekombinationsverluste auftreten.

Analyse der Temperaturabhängigkeit des Kurzschlussstroms

Abbildung 4a zeigt die Kurzschlussstromdichte J_{SC} einer ITO/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV:PCBM/Al-Solarzelle als Funktion der Temperatur für mehrere Beleuchtungsintensitäten (0.7 - 100 mW/cm²) [23]. Deutlich zu erkennen ist eine starke Temperaturabhängigkeit des J_{SC} . Man beachte, dass der J_{SC} näherungsweise linear (Steigung 0.94 im doppellogarithmischen Plot) mit der Anregungsintensität steigt. Die Messwerte können sehr gut durch das folgende Verhalten beschrieben werden:

$$J_{sc}(T, P_{Light}) = J_0(P_{Light}) \exp\left(-\frac{\Delta}{kT}\right),$$

wobei Δ die Störstellentiefe und T die Temperatur darstellen

Ein prinzipiell anderes Verhalten zeigen die Solarzellen mit dem P3HT:PCBM-Absorber (*Abb. 4b*). Im Tieftemperaturbereich beeinflussen die elektrischen Transporteigenschaften des Absorbermaterials den Photostrom wesentlich: Der Photostrom steigt gemäß eines thermisch aktivierten Prozesses mit der Temperatur an. Ab einer Temperatur von ca. $T = 200$ K wird eine Sättigung erreicht. In diesem Bereich ist das temperaturabhängige Beweglichkeits-Lebensdauer-Produkt ($\mu\tau$ -Produkt) hinreichend groß, so dass die Ladungsträger die Elektroden erreichen, ohne innerhalb ihrer mittleren Lebensdauer zu rekombinieren [19].

Im Temperaturbereich $T > 200$ K ist der Photostrom der Solarzelle somit nicht mehr durch die Transporteigenschaften des Absorbermaterials limitiert. Das bedeutet, dass die mittlere Driftlänge der Ladungsträger vergleichbar bzw. sogar größer ist als die Absorberschichtdicke. Bei relativ dünnen Zellen wird der transportlimitierende Temperaturbereich durch das temperaturabhängige $\mu\tau$ -Produkt schon bei vergleichsweise niedriger Temperatur überwunden.

Wird die Schichtdicke erhöht, so verschiebt sich das Sättigungsregime zu höheren Temperaturen, da die photogenerierten Ladungsträger größere Weglängen zurücklegen müssen, um innerhalb ihrer Lebensdauer die Elektroden zu erreichen.

Abbildung 4a /4b:

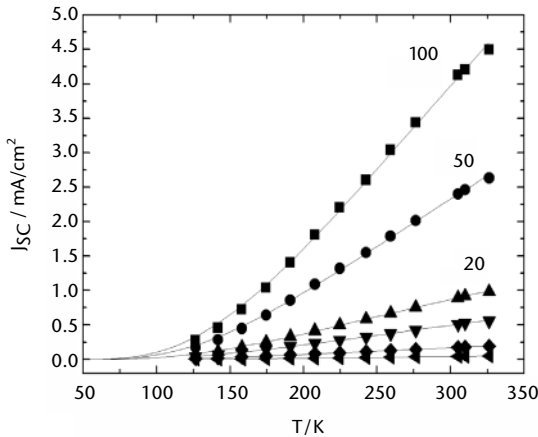


Abb. 4a

Variation des J_{sc} mit der Temperatur an einer ITO/PEDOT:PSS/OC₁C₁₀-PPV:PCBM/Al-Solarzelle. $J_{sc}(T)$ -Abhängigkeiten wurden gemessen bei unterschiedlichen Lichtintensitäten wie in der Legende angegeben. Durchgezogene Linien sind die Fits mit einer Aktivierungsenergie von 44.7 meV.

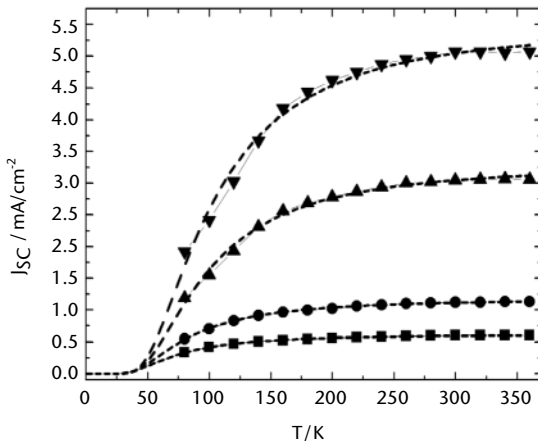


Abb. 4b

Variation des J_{sc} mit der Temperatur an einer ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al-Solarzelle. Eine Sättigung des J_{sc} bei $T > 200$ K ist deutlich zu sehen.

Zusammenfassend interpretieren wir dieses Verhalten als ein näherungsweise verlustfreier Transport der Ladungsträger in der Absorberschicht. Bestätigt wird dies durch Messungen der internen Quantenausbeute, die im Bereich der Absorptionsmaxima bis zu 96% erreicht [24]. Dieser Wert ändert sich auch dann nicht, wenn die Absorberschichtdicke L von 80 nm auf 350 nm erhöht wird.

Um die maximale Driftlänge sowie den Kurzschlussstrom abzuschätzen, wurde die $J_{SC}(T)$ -Abhängigkeit bei unterschiedlichen Absorberdicken näher untersucht.

Abbildung 5:
Variation des J_{SC} mit
der Temperatur in
ITO/PEDOT:PSS/P3HT:
PCBM/Al-Solarzellen
variabler Absorberdicke
(s. Legende).
Beleuchtungsstärke
 $P_{Light}=100 \text{ mW/cm}^2$ [19]

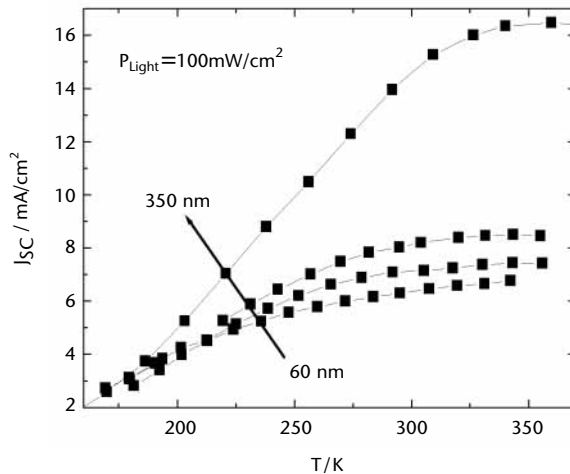


Abb. 5 zeigt die Kurzschlussstromdichte in den ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al-Solarzellen mit variabler Absorberschichtdicke zwischen 60 nm und 350 nm. Für $L = 350 \text{ nm}$ liegt der Übergangsbereich in der $J_{SC}(T)$ bereits oberhalb der Raumtemperatur, so dass hier mit Transportverlusten zu rechnen ist. Dennoch wurde für die Zelle mit 350 nm Absorberschichtdicke ein beachtlicher Wert von $J_{SC} = 15.2 \text{ mA/cm}^2$ gemessen.

Die Beobachtungen können folgendermaßen ausgedrückt werden:

- der Sättigungsbereich verschiebt sich mit der Temperatur;
- eine weitere Erhöhung der Dicke endet beim "PPV- ähnlichen" Verhalten. Abschließend sei bemerkt, dass die Solarzelle mit 350 nm Absorber bereits transportlimitiert ist. Interessanterweise beobachtet man eine dramatische Erhöhung des J_{SC} .

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- P3HT:PCBM stellt bislang die beste Materialkombination für Polymerphotovoltaik dar.
- Messungen der Temperaturabhängigkeit sind sehr hilfreich für das Verständnis der Funktionsweise und die Modellentwicklung.
- Beweglichkeit, Lebensdauer der Elektronen und Löcher sowie in der Zelle eingebaute Feldstärke limitieren die maximale Schichtdicke L des Bauelements, dessen Photostrom nicht durch die Rekombination im Halbleitermaterial limitiert werden sollte:
für OC_1C_{10} -PPV:PCBM ist $L < 100$ nm,
für P3HT:PCBM - $L \sim 350$ nm.
- In einer 350 nm dicken ITO/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al-Solarzelle wurde bislang die höchsten Ströme in einer Polymersolarzelle erzielt. Um eine weitere Erhöhung des Kurzschlussstroms zu erreichen, ist die Entwicklung von konjugierten Polymeren mit höherer Mobilität nötig.
- Mit dem vorgestellten Materialsystem P3HT:PCBM konnte ein Wirkungsgrad von 3.1 % unter Standardbedingungen erreicht werden.

- Der limitierende Faktor in Plastiksolarzellen ist nach wie vor der Mismatch mit dem Sonnenspektrum. Typischerweise liegt bei konjugierten Polymeren das Maximum der Absorption bei oder unter 600 nm, ca. 150 - 200 nm unter dem Maximum der Photonendichte des Sonnenspektrums.

Solarzellen aus organischen Aufdampfschichten

Organische Aufdampfschichten für die Photovoltaik

Organische Halbleiter haben prinzipiell passive Korngrenzen und strukturelle Fehler bilden nur flache Haftstellen. Für die Herstellung ist deswegen keine Epitaxie notwendig und es besteht die Möglichkeit, Zellen auf einfache Plastik- oder Metallfolie aufzubringen. Darauf gründet sich die Hoffnung, unter geringem Material- und Energieaufwand kostengünstige Dünnschicht-Solarzellen mit geringer Energierücklaufzeit herstellen zu können. Die Herstellung geschieht durch thermisches Verdampfen im Hochvakuum bei Quelltemperaturen unter 500 °C und Substrattemperaturen zwischen 20 und 150 °C.

Produktionsanlagen für eine Serienfertigung von organischen Halbleiterbauelementen auf großen Substraten mit hohen Taktraten werden derzeit für die Herstellung von Flachdisplays auf Grundlage organischer Leuchtdioden (OLED-Displays) entwickelt [25] und werden voraussichtlich in wenigen Jahren zur Verfügung stehen. Die Probleme beim Upscaling sind verhältnismäßig gering, da die Homogenität der Substrattemperatur unkritisch ist und keine exakten Anforderungen an die Stöchiometrie der Schichten besteht.

Ein großer Vorteil nicht-polymerer Verbindungen, so genannter "kleiner Moleküle", ist, dass sie nach der chemischen Reinigung noch einer Gradientensublimation oder Zonenreinigung unterzogen werden können, um die für Halbleiterbauelemente notwendige Materialqualität zu erreichen. Andererseits wurden auch für Polymere durch optimierte Synthesebedingungen schon qualitativ sehr hochwertige Materialien demonstriert.

Dotierung organischer Aufdampfschichten

In den letzten Jahren wurde in der Dresdner Gruppe gezeigt, dass organische Halbleiter durch kontrollierte Mischverdampfung mit organischen Akzeptor- oder Donormolekülen gezielt und effizient p- und n-dotiert werden können [26,27], was die Möglichkeiten zur Realisierung maßgeschneiderter Bauelemente enorm erweitert hat [28,29]. Für die n-Dotierung arbeitet man mit luftstabilen Precursor-Materialien, die sich erst nach dem Verdampfen im Vakuum beim Belichten der Schicht in den gewünschten Dotand umwandeln.

Sowohl für polykristalline, als auch für amorphe p- und n-dotierte Schichten werden Leitfähigkeiten von 10^{-5} bis 10^{-2} S/cm erreicht, so dass ohmsche Verluste in bis zu 100 nm dicken Transportschichten vernachlässigbar klein werden. Die Dotierung ermöglicht darüber hinaus eine quasi-ohmsche Injektion von Ladungsträgern auch bei nominell hohen Injektionsbarrieren an Metall-Halbleiter-Kontakten durch ein Tunneln der Ladungsträger durch eine sehr dünne Verarmungszone [30].

Solarzellen mit flachem Heteroübergang

Dieses Konzept wurde 1986 von C.W. Tang (Kodak) eingeführt [7]. Tangs Zelle bestand aus einer löcherleitenden Schicht mit Elektronen-Donor-Charakter und einer elek-

tronenleitenden Schicht mit Akzeptorcharakter (Abb. 6). Die im Volumen einer der beiden Materialien angeregten Exzitonen diffundieren zur Grenzfläche und werden dort in ein Elektron auf dem Akzeptor und ein Loch auf dem Donor aufgespalten. Der kritische Parameter ist hier die Exzitonendiffusionslänge, die für die meisten organischen Materialien bei 5 - 30 nm und damit deutlich unter der Lichteindringtiefe liegt [31]. Das Konzept von Tang wurde von Peumans et al. (Princeton) fortentwickelt [32]. Durch Einbeziehung von Exzitonblockschichten und Verwendung von Fulleren C_{60} , das sich durch eine besonders hohe Diffusionslänge der Exzitonen (durch Umwandlung in langlebige Triplett-Exzitonen) auszeichnet, konnte er Wirkungsgrade um 3% demonstrieren. Dieser Wert konnte am HMI, Berlin, annähernd reproduziert werden [33].

Abbildung 6:

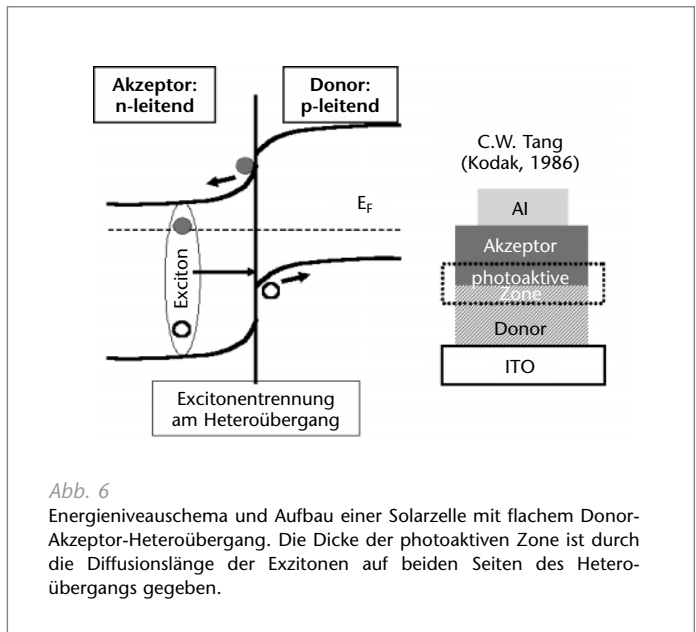


Abb. 6

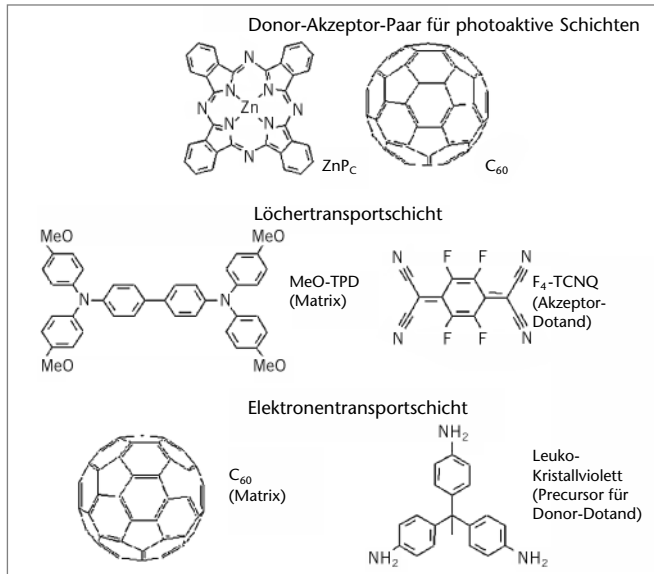
Energieniveauschema und Aufbau einer Solarzelle mit flachem Donor-Akzeptor-Heteroübergang. Die Dicke der photoaktiven Zone ist durch die Diffusionslänge der Exzitonen auf beiden Seiten des Heteroübergangs gegeben.

p-i-n-Solarzellen

Am IAPP der TU Dresden wurde in den letzten Jahren das Konzept der organischen p-i-n-Solarzellen verfolgt [13]. Hier wird eine photoaktive Absorber-Schicht zwischen p- bzw. n-dotierte Transportschichten mit großer optischer Bandlücke (wide-gap CTLs) eingebettet. Bei organischen Leuchtdioden haben sich p-i-n-Strukturen als sehr erfolgreich erwiesen: Die Gruppe an der TU Dresden konnte damit grüne Leuchtdioden mit Rekordeffizienzen von ca. 80 lm/W erzielen [34], was deutlich über den besten bisher berichteten anorganischen grünen LEDs liegt.

Im Bezug auf Solarzellen hat die Verwendung von dotierten wide-gap Transportschichten den Vorteil, dass die Dicke des gesamten Bauelements und die Dicke der photoaktiven Absorberschicht getrennt optimiert werden kann [13]: Die photoaktive Schicht wird so dick gemacht, dass möglichst viel Licht absorbiert wird, Rekombinationsverluste aber noch gering sind, so dass eine hohe interne Quantenausbeute erreicht wird. Dann wird eine transparente, leitfähige Schicht zwischen die aktive Schicht und den reflektierenden Kontakt eingefügt. Ihre Dicke wird so gewählt, dass das Interferenz-Maximum für die Überlagerung aus einfallendem Licht und am Kontakt reflektierten Licht in die Mitte der Absorber-Schicht fällt. Die Zwischenschicht ermöglicht also eine Optimierung der Zellen im Bezug auf dünnschichtoptische Interferenz-Effekte. Sie schützt außerdem die aktive Schicht gegen Beschädigung beim Aufdampfen des Deckkontaktes.

Abbildung 7:
Beispiele für sogenannte
"kleine Moleküle",
d. h. nicht-polymere,
aufdampfbare Verbindungen,
die für die verschiedenen Funktionen
in einer p-i-n-Solarzelle
verwendet werden
können.



In Abb. 7 sind die chemischen Strukturformeln typischer Moleküle zusammengestellt, die für die verschiedenen Komponenten einer p-i-n-Solarzelle zum Einsatz kommen. Das photoaktive Absorbersystem besteht hier aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc), einem tiefblauen Farbstoff mit Absorptionskante bei 1.6 eV und dem Elektronenakzeptor Fulleren C₆₀.

Für die p-dotierte Löchertransportschicht wird ein Material gewählt (hier: MeO-TPD), dessen Energieniveaus so angepasst sind, dass photogenerierte Löcher ohne Barriere und ohne Energieverlust von ZnPc auf die Transportschicht übergehen können. Durch die große Bandlücke der Transportschicht bedeutet dies automatisch, dass für Elektronen und Exzitonen eine hohe Barriere existiert, diese also nicht in die Transportschicht eindringen können (Abb. 8).

An der Grenzfläche zwischen aktiver Schicht und Trans-

portschicht sind damit im Gegensatz zu Metall-Organik-Grenzflächen keine Rekombinationsverluste zu erwarten.

Werden diese energetischen Randbedingungen (verschwindender Bandversatz auf beiden Seiten für die jeweiligen Majoritätsladungsträger) eingehalten und die Transportschichten effizient dotiert, dann weist die Zelle auch die für das gegebene photoaktive System maximal mögliche eingebaute Spannung auf, so dass das Potenzial der aktiven Schicht in Bezug auf die offene Klemmenspannung voll ausgeschöpft wird. Auch in Bezug auf den Füllfaktor ist es von Bedeutung, dass die eingebaute Spannung mindestens so groß ist wie die Aufspaltung der Quasiferminiveaus in der photoaktiven Schicht unter Beleuchtung. Die energetischen Verhältnisse für eine ideale p-i-n-Zelle sind in *Abb. 8* skizziert.

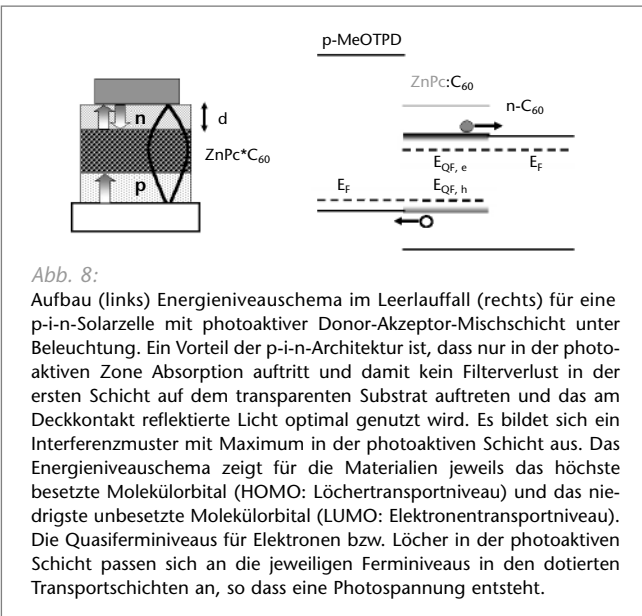


Abb. 8:

Aufbau (links) Energieniveauschema im Leerlauf (rechts) für eine p-i-n-Solarzelle mit photoaktiver Donor-Akzeptor-Mischschicht unter Beleuchtung. Ein Vorteil der p-i-n-Architektur ist, dass nur in der photoaktiven Zone Absorption auftritt und damit kein Filterverlust in der ersten Schicht auf dem transparenten Substrat auftreten und das am Deckkontakt reflektierte Licht optimal genutzt wird. Es bildet sich ein Interferenzmuster mit Maximum in der photoaktiven Schicht aus. Das Energieniveauschema zeigt für die Materialien jeweils das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO: Löchertransportniveau) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO: Elektronentransportniveau). Die Quasiferminiveaus für Elektronen bzw. Löcher in der photoaktiven Schicht passen sich an die jeweiligen Fermi-niveaus in den dotierten Transportschichten an, so dass eine Photospannung entsteht.

Abbildung 8:

Bei der photoaktiven Schicht in der p-i-n-Zelle kann es sich sowohl um eine Doppelschicht mit flachem Heteroübergang, um eine Donor-Akzeptor-Mischschicht als auch um eine Kombination beider Konzepte handeln. Im letzteren Fall wird sowohl Volumengeneration in der Mischschicht, als auch Diffusion von Exzitonen in einer angrenzenden, einkomponentigen Schicht zur Mischschicht ausgenutzt [35].

Verwendet man z. B. eine Mischung aus Zink-Phthalocyanin (ZnPc, Donor) und Fulleren C_{60} (Akzeptor) in Kombination mit einer reinen C_{60} -Schicht als photoaktives System, können mit p-i-n-Zellen Effizienzen bis 2.4% erreicht werden [36]. Literaturwerte für entsprechende Zellen aus ZnPc- C_{60} in konventionellen Zellen, d. h. mit der aktiven Schicht direkt zwischen zwei metallisch-leitenden Kontakten, liegen deutlich unter 2% [12,37].

Tandem-Zellen

Die oben diskutierten p-i-n-Zellen erreichen hohe interne Quantenausbeuten von bis zu 80% im kompletten sichtbaren Spektralbereich. Bedingt durch die geringe Löcherbeweglichkeit in ZnPc ist die aktive Schichtdicke aber auf ca. 60 nm beschränkt, so dass ein großer Teil des Lichts, vor allem im Bereich abseits der Absorptionsmaxima von ZnPc, noch ungenutzt bleibt.

Hier setzt das Konzept der Tandem-Zellen an: Durch Stapeln mehrerer optisch dünner Zellen mit hoher interner Quantenausbeute sollen Zellen mit erhöhter Absorption und unverändert hoher interner Quantenausbeute geschaffen werden, die demnach auch eine hohe externe Quantenausbeute aufweisen. Die erste erfolgreiche Realisierung einer organischen Tandem-Zelle geht wieder auf die Gruppe in Princeton zurück [38]: Mit einem Stapel von

drei Doppelschichtzellen (jeweils flacher Heteroübergang zwischen Perylenfarbstoff und Phthalocyanin) wurde eine Effizienz von 2.4% erreicht, wobei die Einzelzelle nur 1% Effizienz hatte. Die notwendige Rekombination für Ladungsträger zwischen den einzelnen Dioden der Tandemzelle wurde hier durch eine Schicht von Silberclustern erreicht, die außerdem für die Ausbildung einer Dipolschicht an der Grenzfläche sorgt.

Die Idee der Tandem-Zellen wurde in der Dresdner Gruppe fortentwickelt [36,39]. Es zeigt sich, dass p-i-n-Zellen mit Transportschichten großer Bandlücke ideale Bausteine für Tandem-Zellen sind. Für Tandem-Zellen ist es umso wichtiger, dass die Einzelzellen tatsächlich nur dort absorbieren, wo das Licht auch effizient genutzt werden kann und nicht etwa in der Nähe der oben diskutierten Rekombinationsschichten zwischen den Einzelzellen. In p-i-n-Tandem-Zellen kommt ebenfalls eine Schicht von Metallclustern als Rekombinationszentren zum Einsatz.

Diese befindet sich aber zwischen zwei hochdotierten Schichten großer Bandlücke, also in einer Zone, in der keine Exzitonen existieren. Die erwünschte Rekombination der Ladungsträger geschieht, ähnlich zu quasi-ohmschen Kontakten, an hochdotierten Halbleitern [30] durch ein Durchtunneln extrem dünner Verarmungszonen am Übergang. Es konnte gezeigt werden, dass sich derartige Übergänge zwischen p- und n-leitenden wide-gap Schichten tatsächlich wie ohmsche Kontakte verhalten [36]; dies allerdings nur, wenn auf beiden Seiten der Grenzfläche hohe Dotierungsdichten verwendet werden.

Die leitfähigen, transparenten Zwischenschichten erlauben wiederum eine Optimierung bezüglich dünnschichtoptischer Interferenzeffekte, d. h. alle photoaktiven Schichten

können in optische Interferenzmaxima geschoben werden. *Abb. 9* zeigt die Strom-Spannungskennlinie einer p-i-n-Tandemzelle mit photoaktiven Schichten aus ZnPc-C₆₀-Mischungen. Zum Vergleich ist die Kennlinie einer simultan hergestellte einzelnen p-i-n-Zelle dargestellt. Wie es für eine Serienschaltung zu erwarten ist, verdoppelt sich die Photospannung für die Tandemzelle. Der Photostrom nimmt leicht ab, da sich die beiden Zellen teilweise gegenseitig abschatten. Der Füllfaktor ist für die Tandem-Zelle sogar etwas erhöht, was die verlustfreie Rekombination an der Grenzfläche zwischen den Einzelzellen unter Beweis stellt. Insgesamt hat die Tandem-Zelle mit 3.8% einen deutlich höheren energetischen Wirkungsgrad als die Einzelzelle (2.4%). Zum Zeitpunkt der Herstellung (Dezember 2003) war das der höchste je berichtete Wirkungsgrad für organische Solarzellen (in der Zwischenzeit wurden von Siemens und der Gruppe in Princeton um S. Forrest weitere Fortschritte erzielt).

Abbildung 9:

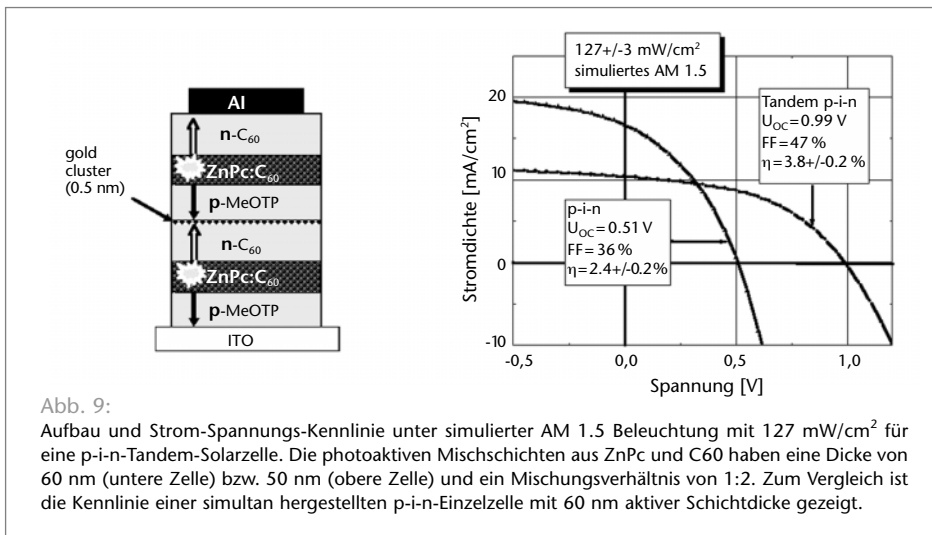


Abb. 9:

Aufbau und Strom-Spannungskennlinie unter simulierter AM 1.5 Beleuchtung mit 127 mW/cm² für eine p-i-n-Tandem-Solarzelle. Die photoaktiven Mischschichten aus ZnPc und C₆₀ haben eine Dicke von 60 nm (untere Zelle) bzw. 50 nm (obere Zelle) und ein Mischungsverhältnis von 1:2. Zum Vergleich ist die Kennlinie einer simultan hergestellten p-i-n-Einzelzelle mit 60 nm aktiver Schichtdicke gezeigt.

Ausblick

Der Vergleich mit optischen Modellrechnungen, durchgeführt von H. Hoppe, Universität Linz, zeigt, dass die Tandemzelle im kompletten Spektralbereich zwischen 400 und 800 nm eine interne Quantenausbeute von ca. 80 % erreicht. Das Spektrum der externen Quantenausbeute hat allerdings ein ausgeprägtes Minimum um 550 nm, da dort weder ZnPc noch C₆₀-Absorptionsbanden aufweisen. Der nächste Schritt zu noch deutlich höheren Effizienzen besteht folglich darin, ein effizientes Materialsystem zu entwickeln, dass diese Lücke durch ein Absorptionsmaximum um 550 nm schließen kann. In diesem Fall können gewinnbringend mehr als zwei p-i-n-Zellen als Stapel zwischen Grund- und Deckkontakt eingebracht werden.

Eine Dreifach-p-i-n-Zelle mit zwei Phthalocyanin-basierten Zellen mit Absorption im roten Spektralbereich und einer Zelle mit Absorptionsmaximum im grünen Bereich könnte z. B. Modellrechnungen zufolge ohne weiteren Fortschritt bei den Einzelzellen schon Effizienzen von 5-6 % erreichen. Für eine weitere Steigerung der Wirkungsgrade sehen wir vor allem noch Spielraum beim Verhältnis aus offener Klemmenspannung (0,5 V) und optischer Bandlücke (für Phthalocyanin 1,6 eV). Experimente mit anderen Materialsystemen haben gezeigt, dass dieses ungünstige Verhältnis keine grundlegende Eigenschaft organischer bulk-heterojunction Solarzellen ist und zumindest 57 % der optischen Gapenergie als Photospannung abgreifbar sind [40] (wo hier die physikalische Grenze liegt, ist noch nicht bekannt). Auch hinsichtlich Photostrom und Füllfaktor gibt es noch Spielraum für weitere Verbesserungen.

So haben z. B. jüngste Untersuchungen ergeben, dass beide Werte sich deutlich verbessern und Füllfaktoren bis

zu 57% erreicht werden können, wenn die photoaktiven ZnPc-C₆₀-Mischschichten auf geheizte Substrate (ca. 150 °C) aufgebracht werden. Der Weg zu organischen Solarzellen mit 8 bis 10% Wirkungsgrad ist also absehbar. Darüber hinausgehende Werte sind erreichbar, falls es gelingt, Farbstoffe mit Absorptionsbanden im nahen Infrarot für die Photovoltaik zu aktivieren. Für weitere Fortschritte wird also entscheidend sein, dass die Synthesechemie eng mit den auf die Präparation und Charakterisierung von Solarzellen spezialisierten Gruppen zusammenarbeitet, um maßgeschneiderte Moleküle und Polymere zu entwickeln, die die erforderlichen optoelektronischen, energetischen und morphologischen Eigenschaften in sich vereinen.

Was die Langzeitstabilität betrifft, liegen bisher keine belastbaren Untersuchungen vor. Systematische Arbeit zur Optimierung der Stabilität wurde bisher nur für organische Leuchtdioden (OLEDs), also für den Umkehrprozess der Solarzelle geleistet. Hier werden inzwischen Lebensdauern von über 100.000 h erreicht [41]. Prinzipiell gibt es gute Gründe anzunehmen, dass organische Solarzellen noch langlebiger sein könnten: In Solarzellen werden keine Materialien mit bipolarer Stabilität benötigt, da Exzitonen am photoaktiven Heteroübergängen nach einem Bruchteil ihrer intrinsischen Lebensdauer in ein Elektron auf einem Akzeptormaterial und ein Loch auf einem Donormaterial getrennt werden.

Es genügt deshalb, beide Materialien hinsichtlich der Stabilität der jeweiligen Ladungsträgersorte zu optimieren. Diese Überlegung wird durch Untersuchungen an Polymer-solarzellen bestätigt. Hier zeigt sich, dass Mischschichten aus einem Polymer (z. B. MEH-PPV) und einem Fulleren (PCBM) deutlich photostabiler sind als das reine Polymer [42]. Die Erfahrung mit Leuchtdioden hat überdies gezeigt,

dass Stabilitätsprobleme vor allem im Zusammenhang mit hochenergetischen Anregungszuständen (blaue OLEDs) auftreten. In Solarzellen wird dagegen für eine optimale Anpassung an das Sonnenspektrum eher an möglichst geringen Bandlücken gearbeitet, was sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionskraft der Anregungszustände vermindert. Entsprechend ist z. B. das mit dem Chlorophyll der Blätter chemisch verwandte Phthalocyanin mit seiner Emission im nahen Infrarot eines der chemisch und photochemisch stabilsten bekannten Moleküle.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Entwicklung organischer Solarzellen in den letzten Jahren schnell vorangeschritten ist, aber noch längst nicht die Reife anorganischer Systeme erreicht hat. Die bisherigen Ergebnisse geben aber Anlass zur Hoffnung, dass mittelfristig kostengünstige, flexible Zellen mit geringer Energierücklaufzeit, Wirkungsgraden um 10% und befriedigender Lebensdauer auf organischer Basis realisierbar sind.

Danksagung

Zum Abschluss bedanken wir uns bei folgenden Personen, die zur Entstehung und Durchführung dieser Arbeit maßgeblich beigetragen haben: I. Riedel, E. von Hauff, D. Chirvase, M. Pientka, Z. Chiguvare, M. Knipper, J. Parisi (Universität Oldenburg), J. Drechsel, B. Männig, A. Werner, F. Li, M. Bauer, C. Uhrich, D. Gebeyehu, K. Leo (TU Dresden), C. J. Brabec, P. Schilinsky, C. Waldauf (Konarka GmbH, Deutschland), A. Hinsch (ISE, Freiburg), J. C. Hummelen (RUG Groningen, Niederlanden), H. Hoppe, N.S. Sariciftci (Universität Linz), R. Kisselev, M. Thelakkat (Universität Bayreuth), P. Bäuerle (Universität Ulm), K. Fostiropoulos (HMI, Berlin).

Außerdem bedanken wir uns bei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF, Projekte: 01SF0019 und 01SF0026) sowie bei der Europäischen Kommission (Projekt: HPRN-CT-2000-00127) für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] C.J. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi and N.S. Sariciftci (Eds.), *Organic Photovoltaics: Concepts and Realization* (Springer Verlag, Heidelberg, 2003).
- [2] N.S. Sariciftci, L. Smilowitz, A.J. Heeger, F. Wudl, *Science* 258, 1474 (1992).
- [3] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic processes in organic molecular crystals*, Oxford University Press, New York, 1982.
- [4] E.A. Silinsh, V. Capek, *Organic Molecular Crystals - Interaction, Localization and Transport Phenomena*, American Institute of Physics, New York, 1994.

- [5] N. Karl, J. Marktanner, Structural Order and Photoelectric Properties of Organic Thin Films, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 315, 163-168 (1998).
- [6] D. Wöhrle, B. Tennigkeit, J. Elbe, L. Kreienhoop, G. Schnurpfeil, Various porphyrins and aromatic tetracarboxylic acid diimides in thin film p/n-solar cells, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 228, 221 (1993).
- [7] C.W. Tang, Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 48 (2), 183-185 (1986).
- [8] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (12), 913-915 (1987).
- [9] Z.D. Popovic, Electric field induced fluorescence quenching and photocarrier generation in x-metalfree phthalocyanine, *J. Chem. Phys.*, 76 (5), 2714 (1982).
- [10] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, Polymer Photovoltaic Cell: Enhanced efficiency via a network of internal donor-acceptor heterojunctions, *Science*, 270 (5243), 1789 (1995).
- [11] C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, J. C. Hummelen, Plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, 11 (1), 15 (2001).
- [12] D. Meissner, J. Rostalski, Photovoltaics of interconnected networks, *Synthet. Metal.*, 121, 1551 (2001).
- [13] B. Maennig, J. Drechsel, D. Gebeyehu, P. Simon, F. Kozłowski, A. Werner, F. Li, S. Grundmann, S. Sonntag, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, H. Hoppe, D. Meissner, N.S. Sariciftci, I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, Organic p-i-n solar cells, *Appl. Phys. A - Mat. Sci. Process* 79, 1-14 (2004).
- [14] C.J. Brabec, G. Zerza and N.S. Sariciftci, G. Cerullo, S. DeSilvestri, S. Luzatti, J.C. Hummelen, *Chem. Phys. Lett.*, 340, 232:236 (2001).

- [15] J. De Ceuster, E. Goovaerts, A. Bouwen, J.C. Hummelen, and V. Dyakonov, A High-Frequency (95GHz) Electron Paramagnetic Resonance Study of the Photoinduced Charge Transfer in Conjugated Polymer-Fullerene Composites. *Phys. Rev. B* 64 195206 (2001).
- [16] V. Dyakonov, G. Zorinians, M. Scharber, C.J. Brabec, R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci, Photogenerated Charge Carriers in Conjugated Polymer-Fullerene Composites: Light-Induced ESR Study. *Phys. Rev. B* 59, 8019 (1999).
- [17] A. Hinsch, Fraunhofer-Institut für solare Energiesysteme, Freiburg: Bisher unveröffentlichte Ergebnisse; teilweise in Zusammenarbeit mit dem IAPP, TU Dresden.
- [18] E. Ahlswede, I. Riedel, TCO-Projekt ZSW-Universität Oldenburg, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] I. Riedel, V. Dyakonov, Influence of electronic transport properties of polymer-fullerene blends on the performance of bulk heterojunction photovoltaic devices, *phys. stat. sol. (a)*, 201, 1332 (2004).
- [20] C.J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N.S. Sariciftci, T. Fromherz, M.T. Rispens, L. Sanchez, and J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 11, 374 (2001).
- [21] V.D. Mihailetschi, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, M.T. Rispens, *J. Appl. Phys.* 94, 6849 (2003).
- [22] V. Dyakonov, The Polymer-Fullerene Interpenetrating Network: One Route to a Solar Cell Approach, *Physica E* 14, 53-60 (2002).
- [23] I. Riedel, V. Dyakonov, J. Parisi, L. Lutsen, D. Vanderzande, J.C. Hummelen, Effect of Temperature and Illumination on the Electrical Characteristics of Polymer-Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Funct. Mat.* 14, 38 (2004).

- [24] I. Riedel, J. Parisi, V. Dyakonov, P. Schilinsky, C. Waldauf, C.J. Brabec, SPIE Proceedings, accepted (2004).
- [25] Am Fraunhofer-Institut für Photonische Mikrosysteme (IPMS) in Dresden wurde z. B. eine vertikale Inline-Anlage in Betrieb genommen, die für $30 \times 40 \text{ cm}^2$ Substrate Aufdampftraten realisiert, welche eine Taktrate von zwei Substraten pro Minute ermöglichen.
- [26] B. Maennig, M. Pfeiffer, A. Nollau, X. Zhou, P. Simon, K. Leo, Controlled p-doping of polycrystalline and amorphous organic layers: Self-consistent description of conductivity and field-effect mobility by a microscopic percolation model, *Phys. Rev. B - Condensed Matter*, 64, 195208 (2001).
- [27] A. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, S. Machill, n-Type Doping of Organic Thin Films Using Cationic Dyes, *Adv. Funct. Mater.*, 14, 255 (2004).
- [28] J. Drechsel, M. Pfeiffer, X. Zhou, A. Nollau, K. Leo, Organic Mip-diodes by p-doping of amorphous wide-gap semiconductors: CV and impedance spectroscopy, *Synthet. Metal.*, 127, 201-205 (2002).
- [29] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J.S. Huang, M. Hofmann, A. Werner and J. Blochwitz-Nimoth, Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes, *Org. Electron.*, 4, 89 (2003).
- [30] J. Blochwitz, T. Fritz, M. Pfeiffer, K. Leo, D.M. Alloway, P.A. Lee, N.R. Armstrong, Interface electronic structures of controlled doped organic semiconductors, *Organic Electronics*, 2 (2), 97-104 (2001).
- [31] P. Peumans, A. Yakimov, S.R. Forrest, Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.*, 93 (7), 3693-3723 (2003).

- [32] P. Peumans and S.R. Forrest, Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C₆₀ photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.*, 79 (1), 126 (2001); vgl. Erratum dazu: P. Peumans, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (2), 338 (2002).
- [33] K. Fostiropoulos, M. Vogel, B. Mertesacker, and A. Weidinger, Preparation and Investigation of Phthalocyanine/C₆₀ Solar Cells, *SPIE Proc.* 4801, 1 (2002).
- [34] G. He, M. Pfeiffer, K.L.M. Hofmann, J. Birnstock, R. Pudzich and [35] J. Salbeck, High-efficiency and low-voltage p-i-n electrophosphorescent organic light-emitting diodes with double emission layers, *Appl. Phys. Lett.*, accepted for publication (2004), s. auch G. He, O. Schneider, D. Qin, X. Zhou, M. Pfeiffer, and K. Leo, Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction, *J. Appl. Phys.*, 95, 5773 (2004).
- [36] J. Drechsel, B. Maennig, D. Gebeyehu, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, MIP - type organic solar cells incorporating phthalocyanine/fullerene mixed layers and doped wide-gap transport layers, *Org. Electron.*, 5 (4), 175 (2004).
- [37] J. Drechsel, B. Männig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, H. Hoppe, Efficient organic solar cells based on a multiple p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers, *Appl. Phys. Lett.*, submitted (2004).
- [38] P. Sullivan, S. Heutz, S.M. Schultes, and T.S. Jones, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 1210-1212 (2004).
- [39] A. Yakimov, S.R. Forrest, High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters, *Appl. Phys. Lett.*, 80 (9), 1667 (2002).

- [40] J. Drechsel, B. Maennig, F. Kozlowski, D. Gebeyehu, A. Werner, M. Koch, K. Leo, M. Pfeiffer, High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures, *Thin Solid Films*, 451452, 515-517 (2004). Svensson, M., Zhang, F.L., Veenstra, S.C., Verhees, W.J.H., Hummelen, J.C., Kroon, J.M., Inganas, O. & Andersson, M.R. High-performance polymer solar cells of an alternating polyfluorene copolymer and a fullerene derivative. *Advanced Materials* 15 (12) 988-991 (2003).
- [41] In der wissenschaftlichen Literatur sind Werte bis 50.000 h berichtet (siehe z. B. L.S. Hung, C.H. Chen, Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices, *Mater. Sci. Engineering Reports*, 39, 143-222 (2002) oder R.C. Kwong, M.R. Nugent, L. Michalski, T. Ngo, K. Rajan, Y.-J. Tung, M.S. Weaver, Th.X. Zhou, M. Hack, M.E. Thompson, St.R. Forrest and J.J. Brown, High operational stability of electrophosphorescent devices, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 162 (2002).). Auf Tagungen werden von der OLED Industrie inzwischen noch weit höhere Werte angegeben.
- [42] N.S. Sariciftci, LIOS, Linz, Austria, Introductory Lecture (<http://www.ipc.uni-linz.ac.at/publ/homecol.pdf>).

Spezielle Analytik für die Photovoltaik

Aufgabenstellung

A. Klein
Technische Universität
Darmstadt
aklein@
surface.tu-darmstadt.de

Damit die Photovoltaik in Zukunft erheblich zur Gesamtenergieerzeugung beitragen kann, müssen noch beträchtliche Kostensenkungen erreicht werden. Die Kosten pro erzeugter kWh Strom hängen dabei direkt von den Kosten pro Leistung der PV-Module ab. Um diese zu reduzieren, müssen, sofern möglich, die Wirkungsgrade der Solarzellen erhöht und deren Herstellungskosten gesenkt werden.

Zur Herstellung von Solarzellen sind immer mehrere Prozesse notwendig. Das beste Verhältnis von Leistung und Kosten zu finden ist daher aufgrund der sehr großen Zahl der beeinflussenden Parameter auf rein empirischer Basis nicht möglich. Größere Optimierungserfolge werden oft durch ein besseres Verständnis der Funktion der Solarzelle, manchmal aber auch durch Zufall erreicht. Die Schwierigkeit kann noch dadurch erhöht werden, dass unter Umständen entscheidende Parameter noch nicht bekannt sind oder grundlegende Bauelement- bzw. Präparationsparameter aufgrund des Erfolgsdrucks nicht mehr hinterfragt werden.

Die zentrale Aufgabe der Analytik ist daher, eine Orientierungshilfe innerhalb des weiten Optimierungsfelds zu liefern und im Wechselspiel mit der Solarzellenentwicklung die entscheidenden Parameter und deren Auswirkungen zu identifizieren (*Abb. 1*). Die Analytik muss dazu in erster Linie Antworten liefern auf die Frage: Wo liegen die theoretischen Grenzen der Wirkungsgrade und welche Gründe

führen zu geringeren Wirkungsgraden in realen Zellen und Modulen? Bzw. was ist entscheidend für hohe Wirkungsgrade?

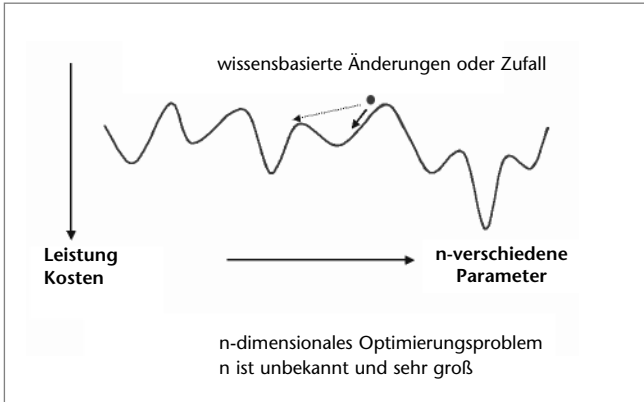


Abbildung 1:
Schematische Darstellung des Optimierungsprozesses von Solarzellen. Die Zahl der Parameter n ist unbekannt und sehr groß.

Der Weg zu den entsprechenden Antworten kann nur über ein mikroskopisches Verständnis der an der Funktion der Solarzellen beteiligten physikalisch-chemischen Prozesse führen. Nur damit können Anforderungen an Materialien und Grenzflächen definiert und entsprechende Analyseverfahren eingesetzt und/oder gezielt entwickelt werden. So führte z. B. das Wissen um die Bedeutung der Oberflächenrekombination bei Silizium-Solarzellen zur Entwicklung spezieller Passivierungsverfahren, deren Güte wiederum nur durch geeignete Messverfahren überprüfbar ist.

Die für die Funktion der Solarzellen relevanten Prozesse sind:

- Reflektion und Transmission des Lichts
- Absorption des Lichts (Ladungsträgergeneration)
- Trennung und Transport der generierten Ladungsträger

- Rekombination der Ladungsträger an Defekten, Oberflächen und Grenzflächen
- Diffusion von Verunreinigungen und Defekten

Diese Prozesse werden beeinflusst durch verschiedene Materialeigenschaften wie Zusammensetzung, Morphologie, Korngrenzen, Dotierung und Lebensdauer und durch Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften wie deren chemische Zusammensetzung, Barrierenhöhen, Rekombinationsgeschwindigkeiten und Injektionsmechanismen. Diese materialspezifischen Eigenschaften sind bestimmt durch die verwendete Bauelementstruktur und deren Herstellung.

Während bei Silizium und epitaktischen III-V Halbleitern wie GaAs und InP bereits ein umfangreiches Wissen über viele dieser Eigenschaften und deren Abhängigkeit von der Bauelementstruktur und den Herstellungsprozessen verfügbar ist, sind viele der relevanten Eigenschaften polykristalliner Halbleiter wie mikrokristallines Silizium, CdTe, Cu(In,Ga)(S,Se)_2 oder TiO_2 nicht ausreichend bekannt. Dies ist sicher auch auf die wesentlich höhere Komplexität dieser Materialien zurückzuführen, die selbst mit modernsten experimentellen Methoden noch nicht vollständig erfassbar ist. Die weitere Entwicklung von Solarzellen wird also auch verknüpft sein mit der Entwicklung geeigneter Messmethoden.

Beispiele für moderne Analyseverfahren

Die Anzahl anspruchsvoller moderner Analyseverfahren, die in der Photovoltaik eingesetzt werden, ist so groß, dass sie hier nur exemplarisch beschrieben werden kann. Zunächst soll auf einen Punkt eingegangen werden, der bei Silizium sehr gut kontrollierbar ist: Die Dotierung.

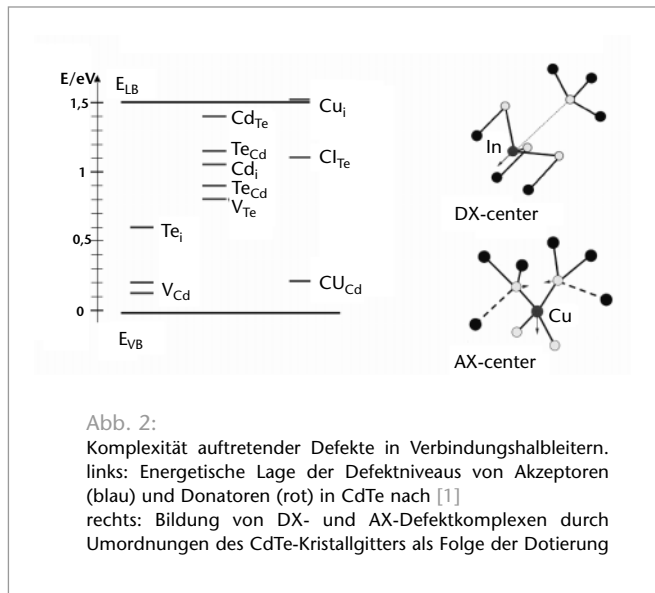
In Verbindungshalbleitern wie CdTe sind die Energielagen der Defekte wegen der Vielzahl der verschiedenen intrinsischen Defekte, ihrer zum Teil geringen Erzeugungseenergie sowie ihres oftmals gleichzeitigen Auftretens und der möglichen Bildung von Defektkomplexen bis auf wenige Ausnahmen heute experimentell nicht zugänglich. Dementsprechend ist die Dotierung von CdTe in Solarzellen bis heute weder verstanden noch gezielt einstellbar.

Die Situation in $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ ist noch wesentlich komplexer. Eine erste Orientierung im Wald der verschiedenen Defekte bietet die Dichtefunktionaltheorie, mit deren Hilfe Defektniveaus berechnet werden können. Eine entsprechende Berechnung für CdTe ist in *Abb. 2* gezeigt [1]. Insbesondere die Situation des Kupfers ist hierbei sehr vielfältig. Kupfer wird vielfach für Rückkontakte bei Rekordzellen verwendet, führt aber in der Regel zu nicht stabilen Zellen. Baut man Kupfer auf einen Cd-Gitterplatz ein (Cu_{Cd}), so stellt dies einen flachen Akzeptor dar.

Ist das Cu jedoch auf einem Zwischengitterplatz eingelagert (Cu_i), so bildet es einen Donator. Aber auch Cu_{Cd} kann als Donator wirken, wenn dies mit einer entsprechenden lokalen Umordnung der benachbarten Gitteratome begleitet ist. Man spricht dann von einem so genannten AX-Zentrum. Entsprechend können aus nominellen Donatoren durch Umordnung Akzeptoren werden (DX-Zentren). Die Bildung solcher Zentren ist gerade in polaren Verbindungshalbleitern wie CdTe sehr wahrscheinlich [2].

Die Situation wird noch komplexer, wenn man die Abhängigkeit der Defektbildungsenthalpien von der Lage des Fermi-niveaus in der Bandlücke berücksichtigt. Dies führt unter anderem zu dem bekannten Phänomen der Selbstkompensation, die insbesondere bei Halbleitern mit größeren

Abbildung 2:



Bandlücken auftritt [3] und daher insbesondere für Herstellung von Tandemsolarzellen von entscheidender Bedeutung ist.

Die Theorie alleine kann jedoch experimentelle Beobachtungen und vor allem die technologische Beherrschung der Dotierung bei Verbindungshalbleitern nicht ersetzen. Experimentell zugänglich sind Defekte zum Beispiel durch elektrische Spektroskopie (Admittanz, DLTS, radioactive tracer DLTS, thermisch stimulierte Ströme, ...), Lebensdauerspektroskopie, Photo-, Kathodo- und Elektrolumineszenz, magnetische Resonanzspektroskopie (ESR, NMR, Myon-SR) und nukleare Sonden (PAC, Positronen).

Insbesondere der Elektronen Spin Resonanz (ESR) kommt bei der Untersuchung solarzellenrelevanter Materialien

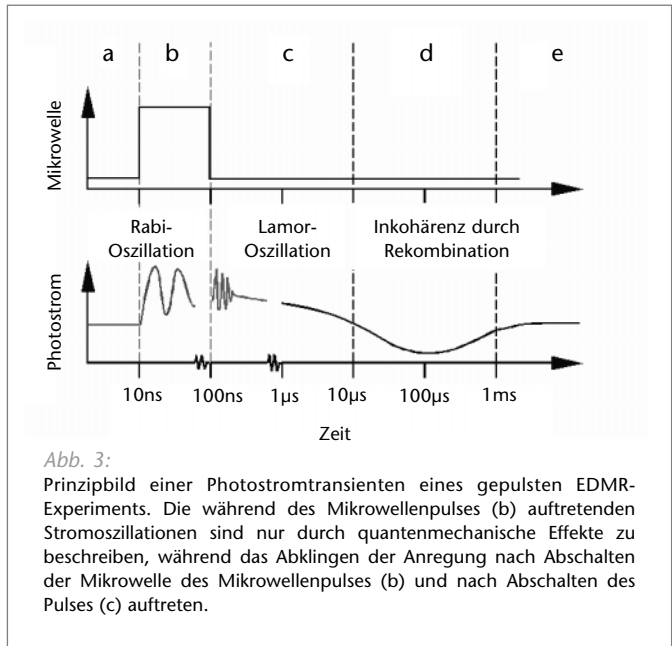
eine besondere Bedeutung zu. Die ESR erlaubt es nämlich, die mikroskopische Struktur von Defekten durch Messung der lokalen Magnetfelder zu identifizieren. Dies geschieht dadurch, dass die Übergänge zwischen verschiedenen Spinzuständen vermessen werden können. Leider reicht die Messempfindlichkeit der ESR in der Regel nicht aus, um eine solche Untersuchung direkt an Dünnschichtmaterialien oder an Grenzflächen zwischen zwei Materialsystemen durchzuführen. In der jüngeren Vergangenheit sind hier neue Analysemethoden basierend auf dem ESR-Prinzip entwickelt worden, die es erlauben den magnetischen Fingerabdruck eines Defektes direkt im Probenstrom nachzuweisen (Elektrisch detektierte magnetische Resonanz, EDMR).

Die EDMR beruht darauf, dass durch die selektive Manipulation (Drehung) des Spins eines Defektzustands die Rekombinationswahrscheinlichkeit verändert werden kann. Die Spindrehung wird dabei durch einen sehr starken Mikrowellenpuls verursacht, der über die Variation eines äußeren Magnetfelds in Resonanz mit einem spezifischen Defekt gebracht werden kann. Diese daraus resultierende zeitliche Veränderung des Probenstroms (*Abb. 3*) beinhaltet nun die gesamte Information über den Rekombinationsmechanismus, dessen Dynamik sowie des mikroskopischen Ursprungs dieses spezifischen Defekts [4,5].

Mit dieser Methode konnte z. B. erstmals gezeigt werden, dass die Rekombination an gebrochenen Siliziumbindungen, die in poly-Silizium, amorphem Silizium und mikrokristallinem Silizium lebensdauerbestimmend sind, über zwei unterschiedliche Mechanismen abläuft [6]. Die Nachweisgrenze der gepulsten EDMR liegt zur Zeit bei nur ca. 100 Defekten, womit sie um ca. 10 Größenordnungen empfindlicher ist als herkömmliche ESR. Dies macht die

Methode natürlich auch sehr interessant, um Grenzflächenrekombination, wie sie z. B. in Heterosolarzellen auftritt, zu untersuchen.

Abbildung 3:



Diese große Zahl an verfügbaren Methoden täuscht darüber hinweg, dass mit Ausnahme von Silizium und III-V Halbleitern in solarzellenrelevanten Materialien bisher kaum Defekte mikroskopisch identifiziert sind. Dies ist einerseits in der Komplexität der Materie begründet, zum Teil aber auch schlicht die Folge einer geringen Zahl bisher durchgeführter Studien und der daraus resultierenden mangelnden Systematik. Ein Grund für das Fehlen systematischer Studien ist auch die Komplexität einzelner Messverfahren. Um diese zielgerichtet anwenden zu können, ist in der

Regel eine langjährige Entwicklung und ein entsprechender Erfahrungsschatz notwendig, der nur durch Kontinuität gewährleistet werden kann. Als Folge ist oftmals an einem Ort nur zu einer dieser besonderen Methoden ausreichende Expertise vorhanden und dabei häufig nicht mit der entsprechenden Kompetenz in der Herstellung relevanten Solarzellenmaterials verbunden. Letztere ist ebenfalls nur durch langjährige kontinuierliche Tätigkeit erreichbar.

Um eine strukturelle Verbesserung dieser Situation zu erreichen, muss (I) die Methodenkompetenz erweitert bzw. mindestens erhalten werden, (II) die systematische Anwendung der Methoden auf technologisch relevantes Material gewährleistet werden und (III) ein dauerhafter Austausch zwischen Entwicklern und Analytikern gewährleistet werden. Hier sind prinzipiell zwei Wege denkbar:

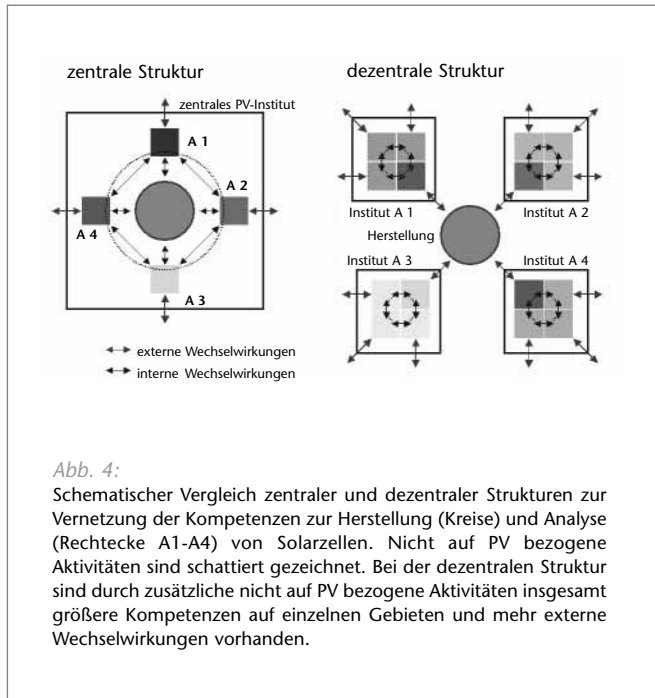
- Konzentration möglichst vieler Kompetenzen zur Herstellung und Analyse von Solarzellen an einem Ort (zentrale Struktur)
- Stärkung bereits existierender Kompetenzen an unterschiedlichen Orten und deren dauerhafte Vernetzung (dezentrale Struktur)

Die Einrichtung einer zentralen Struktur erscheint uns weniger geeignet, da auch in sehr großen Instituten aufgrund personeller Beschränkungen zwangsweise Schwerpunktsetzungen erfolgen müssen. Dabei kann die kritische Masse (Anzahl von Personen), die zur Erhaltung und vor allem zur Weiterentwicklung einzelner Kompetenzen notwendig ist, leicht unterschritten werden. Im Gegensatz dazu kann durch die dezentrale Struktur, der eine Beschränkung der verschiedenen (kleineren) Gruppen auf einzelne bzw. wenige Kompetenzen inhärent ist, dieses Risiko praktisch ausgeschlossen werden, da hier in der Regel die

Methode selber den Schwerpunkt bildet und auch in anderen Bereichen eingesetzt wird.

Die gezielte Unterstützung lokal verteilter Kompetenzen birgt noch einen weiteren Vorteil. In der Regel sind die jeweiligen Arbeitsgruppen, insbesondere an den Universitäten, in ein Umfeld eingebunden, das in den meisten Fällen nicht mit Photovoltaik befasst ist. Durch die lokalen Strukturen ergeben sich dabei oftmals Bereicherungen aus PV-fremden Gebieten, die so unmittelbar innerhalb eines zentralen Instituts in dieser Weise nicht möglich sind. Dadurch werden einerseits ein breiteres Wissen, andererseits aber auch neue Methoden für die PV erschlossen.

Abbildung 4:



Zur Illustration, dass Herstellung und Analyse nicht notwendigerweise am selben Ort stattfinden müssen, sei in diesem Zusammenhang die Oberflächen- und Grenzflächenanalyse von Cu(In,Ga)Se_2 erwähnt. Diese wurde im Rahmen des vom BMBF geförderten Netzwerkprojekts "Spannungsmaximierung von II-VI Dünnschichtsolarzellen" (Hochspannungsnetz) an der Technischen Universität Darmstadt an einem integrierten UHV-System (DAISY-MAT, *Abb. 5*) an Schichten vorgenommen, die am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung (ZSW) in Stuttgart hergestellt wurden. Dadurch ist die technologische Relevanz des verwendeten Probenmaterials gewährleistet.

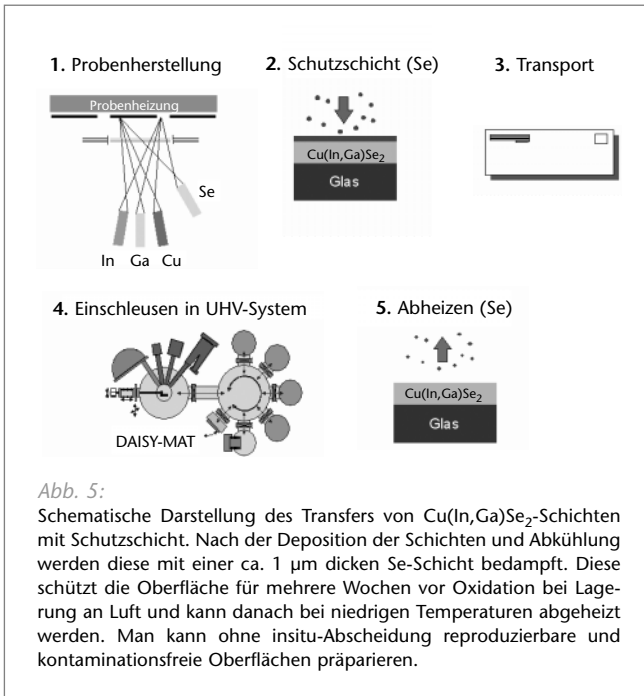


Abbildung 5:

Abb. 5:

Schematische Darstellung des Transfers von Cu(In,Ga)Se_2 -Schichten mit Schutzschicht. Nach der Deposition der Schichten und Abkühlung werden diese mit einer ca. $1 \mu\text{m}$ dicken Se-Schicht bedampft. Diese schützt die Oberfläche für mehrere Wochen vor Oxidation bei Lagerung an Luft und kann danach bei niedrigen Temperaturen abgeheizt werden. Man kann ohne insitu-Abscheidung reproduzierbare und kontaminationsfreie Oberflächen präparieren.

Die Aufgabe der Grenzflächenuntersuchungen ist es unter anderem, die Barrierenhöhen an den Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen Materialien zu bestimmen. Diese ist mit der Photoemission (XPS, UPS) möglich, wofür aber in der Regel kontaminationsfreie Oberflächen notwendig sind. Diese konnten erzeugt werden, indem unmittelbar nach der Schichtabscheidung am ZSW nach dem Abkühlen der Probe noch in der Depositionskammer eine ca. 1 µm dicke Selen-Schicht aufgebracht wurde. Diese schützt die Cu(In,Ga)Se₂-Oberfläche vor der Oxidation und kann nach dem Transport nach Darmstadt in der UHV-Anlage rückstandsfrei durch Heizen bei niedrigen Temperaturen entfernt werden.

Die so erhaltenen Oberflächen wurden bisher zu umfangreichen Messungen der Bandanpassungen an Grenzflächen in Abhängigkeit der Substrat- und des Schichtmaterials eingesetzt [7-9]. Dabei wurden auch Solarzellen aus zwischenzeitlich mit Selen bedeckten Schichten untersucht [9]. Diese zeigen vergleichbare Wirkungsgrade wie unbedeckte Schichten, womit gewährleistet ist, dass die Verwendung der Selen-Deckschicht zu keiner Degradation der Cu(In,Ga)Se₂-Absorber führt.

Die Bestimmung der Barrierenhöhen lässt jedoch nur teilweise Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften der Grenzflächen zu, da diese auch vom jeweiligen Transportpfad abhängen. Als Beispiel sei die Bestimmung von Barrierenhöhen an ZnTe/Au und ZnTe/Mo genannt. Die ZnTe/Au-Grenzfläche zeigt eine geringere Barrierenhöhe, sollte daher auch den geringeren Kontaktwiderstand aufweisen, wie in *Abb. 6* dargestellt. Im Gegensatz dazu ergibt sich aus den elektrischen Messungen ein entgegengesetztes Bild. Der Kontaktwiderstand des ZnTe/Mo-Kontakts ist deutlich geringer als der des ZnTe/Au-Kontakts.

Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass der Stromtransport nicht über die Barriere erfolgen kann. Mit hoher Wahrscheinlichkeit sind für die Kontakteigenschaften also Defekte in der Bandlücke des ZnTe entscheidend. Diese entstehen auch durch die chemischen Reaktionen des Kontaktmaterials mit dem ZnTe während der Abscheidung.

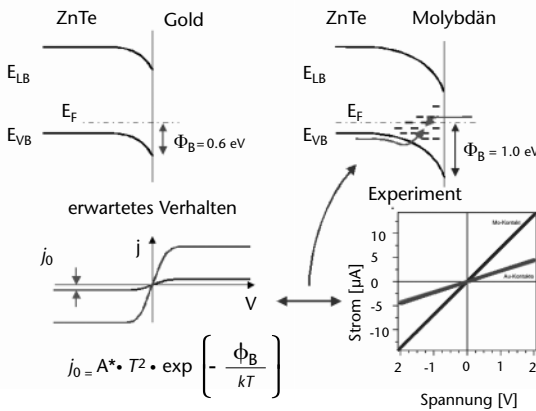


Abbildung 6:
Bandverlauf an
ZnTe/Au- und ZnTe/Mo-
Grenzflächen aus XPS-
Messungen. Die Kombi-
nation beider Messme-
thoden an denselben
Proben erlaubt detaillierte
Einsichten in die Funktion
der Grenzfläche.

Dieses Beispiel illustriert, dass sich oftmals aus unterschiedlichen Methoden scheinbar widersprüchliche Resultate ergeben. Ein vollständiges Bild über die Funktion der Solarzelle ist nur durch die Kombination verschiedener Methoden erreichbar. Dabei ist es wesentlich, Messungen möglichst an denselben Proben, zumindest aber an weitgehend identischen Proben, durchzuführen. Dies kann wiederum nur durch die enge Vernetzung verschiedener Arbeitsgruppen gewährleistet werden.

Schlussfolgerungen

Aus unserer Sicht besteht intensiver Forschungsbedarf zum Verständnis der Funktion von Solarzellen. Die Fragestellungen bei der Analyse von Solarzellen sind dabei von sehr hoher und weiter zunehmender Komplexität. Ihre Beantwortung bedarf neben der vorhandenen Standard-Messverfahren, die vielerorts verfügbar sind,

- speziell entwickelter Messverfahren, die eine hohe Kompetenz erfordern, welche nur durch Kontinuität gesichert werden kann,
- der Kombination von verschiedenen Messverfahren an identischen oder gleichen Proben,
- der Kombination von Präparation und Analytik, für die insbesondere zur Grenzflächenanalyse in-situ-Verfahren notwendig sind,
- der Unterstützung der Experimente durch Theorie und Simulation.

Um die heute bestehenden teilweise unterschiedlichen bzw. widersprüchlichen Ergebnisse verstehen und einordnen zu können, ist eine möglichst systematische Analyse notwendig. Diese erfordert aber ebenso wie die Erhaltung bzw. Förderung der Kompetenz auf den unterschiedlichen Gebieten eine Kontinuität der Vernetzung, die insbesondere bei den nicht grundfinanzierten universitären Arbeitsgruppen nur mit einer entsprechenden Kontinuität der Förderung erreichbar ist. Die vom BMBF geförderten Netzwerkprojekte wären bei Gewährleistung der Kontinuität aus unserer Sicht ein ideales Instrument zur Erfüllung der genannten Bedingungen.

Literatur

- [1] S.-H. Wei, S.B. Zhang, Chemical trends of defect formation and doping limit in II-VI semiconductors: The case of CdTe, *Phys. Rev. B* 66, 155211 (2002).
- [2] D.J. Chadi, Predictor of p-type doping in II-VI semiconductors, *Phys. Rev. B* 59, 15181 (1999).
- [3] W. Walukiewicz, Intrinsic limitations to the doping of wide-gap semiconductors, *Physica B* 302-303, 123 (2001).
- [4] C. Boehme, K. Lips, Electrical Detection of Spin Coherence in Silicon, *Phys. Rev. Lett.* 91, 246603 (2003).
- [5] C. Boehme, K. Lips, Theory of time-domain measurement of spin-dependent recombination with pulsed electrically detected magnetic resonance, *Phys. Rev. B* 68, 245105 (2003).
- [6] C. Boehme, K. Lips, A pulsed EDMR study of hydrogenated microcrystalline silicon at low temperatures, *phys. stat. sol. (c)* 1, 1255 (2004).
- [7] T. Schulmeyer, R. Kniese, R. Hunger, W. Jaegermann, M. Powalla, A. Klein, Influence of Cu(In,Ga)Se₂ band gap on the valence band offset with CdS, *Thin Solid Films* 451-452, 420 (2004).
- [8] T. Schulmeyer, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla, Band offset at the In₂S₃/CuGaSe₂ heterointerface, *Appl. Phys. Lett.* 85, 961 (2004).
- [9] T. Schulmeyer, R. Hunger, W. Jaegermann, A. Klein, R. Kniese, M. Powalla, Interface formation between polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and II-VI-compounds, *Proc. of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, (2003).*