

Silicium-Dünnschichtsolarzellen auf Glas – heutige und zukünftige Technologien

1. Einleitung

Produktion und Markt für photovoltaische Module sind in den letzten Jahren geprägt von einem starken Wachstum. Im Jahr 1999 wurde mit einem Produktionsvolumen von etwa 200 MW ein weltweiter Umsatz von ungefähr einer Milliarde Euro erreicht. Der weitere Ausbau der Photovoltaik bis hin zu einem signifikanten Beitrag zur elektrischen Energiebereitstellung setzt allerdings voraus, dass die Herstellungskosten photovoltaischer Module weiterhin wesentlich gesenkt werden. Bei der heute marktbeherrschenden Technologie, die mono- bzw. multikristalline Siliciumscheiben verwendet, ist eine Kostenreduktion nur in begrenztem Maße durch technologische Verbesserungen und Massenproduktion möglich. Wesentlicher Grund hierfür ist die kosten- und energieintensive Bereitstellung des hochreinen Siliciummaterials und der hieraus gefertigten Scheiben (Wafer). Im Gegensatz dazu benötigen Si-Dünnschichtsolarzellen, basierend auf amorphem Silicium (a-Si) und mikrokristallinem Silicium ($\mu\text{c-Si}$), Halbleiterschichten, die weniger als ein Hundertstel der Dicke kristalliner Siliciumscheiben betragen. Die verwendeten Halbleiterschichten werden bei niedrigen Prozeßtemperaturen großflächig auf kostengünstige Substrate (Glas, Plastik, Stahl) aus der Gasphase abgeschieden. Materialeinsparung, Niedertemperaturprozesse, integrierte Zellenverschaltung und hoher Automatisierungsgrad einer Serienfertigung ermöglichen zukünftig potentiell niedrigere Herstellungskosten für Si-Dünnschicht-Solarmodule [1] im Vergleich zur Silicium-Wafertechnologie.

Silicium ist wegen seiner unbegrenzten Verfügbarkeit und ökologischen Unbedenklichkeit ein Wunsch-Halbleitermaterial für einen Photovoltaik-Massenmarkt. Dünnschicht-Solarzellen auf Basis von a-Si und a-SiGe-Legierungen sind

im Labor mit einem Wirkungsgrad von 13% (stabil) entwickelt worden [2]. Großflächige, kommerziell erhältliche a-Si-Solarmodule erreichen allerdings erst einen Wirkungsgrad von typischerweise 6 bis 7%. Die Physik und Technologie von a-Si-Solarzellen wird in Ref. [3] im Überblick beschrieben. In diesem Beitrag wird anhand zweier Entwicklungen des Instituts für Photovoltaik (IPV) diskutiert, wie der Wirkungsgrad von Silicium Dünnschicht-solarzellen in der Produktion verbessert werden kann und welche Kostensenkungspotenziale sich daraus ergeben. Bei allen Betrachtungen muß zwischen den im Labor auf kleiner Fläche erzielten Wirkungsgraden (Laborwirkungsgrade) und den Wirkungsgraden von großflächigen Solarmodulen aus der Produktion (Modulwirkungsgrade) unterschieden werden. Es existieren inhärente Verluste durch den Übergang von der Zelle zum Modul, wozu beispielsweise Verluste an aktiver Zellenfläche durch die Serienschaltung gehören. Als Substratmaterial dient kostengünstiges Glas, das die dünnen aktiven Schichten der Solarzelle gleichzeitig gegen äußere Einflüsse schützt.

Das erste Beispiel beschreibt ein neues Verfahren zur Herstellung von Zinkoxid-Schichten zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silicium-Dünnschichtsolarzellen. In einem laufenden Verbundprojekt wird dieses Verfahren für a-Si Solarzellen von Laborgröße (0.01 m^2) auf Produktionsmaßstab (0.6 m^2) vergrößert. Erst vor wenigen Jahren wurde entdeckt, daß intrinsisches (undotiertes) $\mu\text{c-Si}$ auch als Absorbermaterial in effizienten Solarzellen eingesetzt werden kann (siehe [4] und [5]).

Das zweite Beispiel zeigt hier einen neuen Ansatz, der zum Ziel hat, das Maßstabsvergrößerung von $\mu\text{c-Si}$ vom Labor in die Produktion zu erleichtern und durch das Erreichen hoher Wachstumsraten bei gleichzeitig guten Wirkungsgraden die Voraussetzung für eine zu-

Dr. Bernd Rech
FZJ
Institut für Photovoltaik
b.rech@fz-juelich.de

Peter Lechner
Angewandte Solarenergie
ASE GmbH
PZ Phototronics
Herrmann-Oberth-Str. 11
D-85640 Putzbrunn
peter.lechner@ase.tessag.com

künftige kostengünstige Produktion von Solarmodulen mit $\mu\text{-Si}$ Absorberschichten zu schaffen.

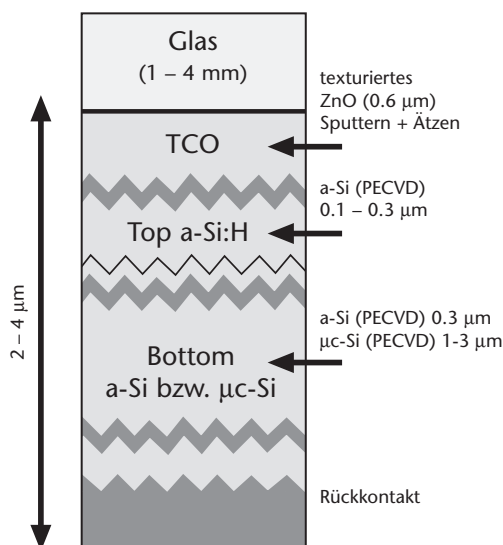
2. Grundlagen der a-Si und $\mu\text{-Si}$ Solarzellentechnologie

Der typische Schichtaufbau von a-Si - und auch $\mu\text{-Si}$ - Solarzellen ist die p-i-n Struktur. Die beiden extrem dünnen dotierten Schichten p und n erzeugen ein elektrisches Feld in der undotierten, intrinsischen (i) a-Si Absorberschicht. Die dort durch Absorption des Sonnenlichts erzeugten Ladungsträger werden von diesem elektrischen Feld getrennt. Das Standardverfahren zur Herstellung der a-Si Schichten ist der PECVD-Prozess (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) bei Substrattemperaturen zwischen 150 und 350 °C. Das Prozeßgas Silan wird im Depositionsplasma zerlegt, wodurch sich Silicium auf dem Substrat abscheidet. Die Dotierung erfolgt durch die Zugabe von Phosphor- oder Bor-haltigen Gasen. Aufgrund der relativ geringen Beschichtungs-raten von 0.4 bis 0.8 Mikrometer pro Stunde ($\mu\text{m/h}$) für hochwertige a-Si Absorberschichten sind die PECVD-Prozesse noch ein entscheidendes Nadelöhr für einen technologischen Durchsatz in der Produktion. Die Herstellung einer typischerweise 0.3 μm dicken a-Si Schicht dauert etwa 30 min. An einer Erhöhung der Depositionsraten und der Entwicklung von großflächigen PECVD-Reaktoren mit hohem Durch-

satz wird weltweit intensiv gearbeitet, da eine Erhöhung der Produktivität sofort die Herstellkosten für die Solarmodule senkt. Mit dem PECVD-Verfahren können aber nicht nur a-Si Schichten sondern auch dünne kristalline Silicium-Schichten - sogenanntes mikrokristallines Silicium - aus der Gasphase bei niedrigen Substrattemperaturen hergestellt werden, und dementsprechend sind dieselben Substrate und Fertigungskonzepte wie in der a-Si Technologie anwendbar.

In den letzten Jahren hat sich bei a-Si Solarzellen das Konzept der Stapelzellen als erfolgreich erwiesen. Dabei werden mehrere p-i-n Solarzellen übereinander abgeschieden. Diese p-i-n Zellen werden durch den Herstellungsprozess automatisch elektrisch in Serie verschaltet. Das Schema einer Stapelzelle, auf deren Prinzip die 0,6 m^2 großen Solarmodule der ASE-Phototronics basieren, ist in *Abb. 1* gezeigt. Als Substrat und transparenter Frontkontakt dient mit transparentem und leitfähigem Metalloxid (TCO = transparent conductive oxide) beschichtetes Glas ("Superstrat-Technologie") und als Rückkontakt eine TCO/Metall-Doppelschicht. Das TCO-beschichtete Glassubstrat ist ein entscheidender Kostenfaktor in der Produktion und die Qualität des Glas/TCO-Substrats beeinflusst wesentlich den Wirkungsgrad der Solarzelle (*siehe 3.*). Das Stapelzellenkonzept hat zwei Vorteile: Solarzellen aus a-Si zeigen einen reversiblen Alterungseffekt unter Beleuchtung. Der Wirkungsgrad der Solarzelle nimmt im Laufe des Betriebs bis zu einem Sättigungswert ab. Dieser stabile Wirkungsgrad ist die entscheidende Größe für a-Si Solarzellen und für Solarmodule und liegt je nach Bauweise um relativ 10-30% niedriger als der Anfangswert. Die Stapelzellenstruktur verringert zum einen diesen Alterungseffekt deutlich, zum anderen ermöglicht sie die Kombination von Teilzellen mit verschiedener Bandlücke, um so das Sonnenlicht spektral effektiver auszunutzen. Die Bandlücke von a-Si beträgt typischerweise 1.7 bis 1.8 eV, während $\mu\text{-Si}$ analog zum kristallinen Silicium eine indirekte Bandlücke von 1.1 eV besitzt. Diese indirekte Bandlücke und die daraus resultierenden kleinen Absorptionskoeffizienten für das langwellige Sonnenlicht erfordern effiziente Lichtfallen, die dafür sorgen, daß dieses Licht die Solar-

Abbildung 1
Schichtaufbau
einer Silicium-
Dünnschichtso-
larzelle auf
Glassubstrat.



zelle mehrfach durchläuft und so trotz geringer Schichtdicken von 1 bis 3 µm noch effektiv absorbiert werden kann. Allerdings sind die erforderlichen µc-Si i-Schichten noch 5 – 10 mal dicker als die a-Si i-Schichten. Depositionsraten über 3 µm/h sind daher eine Voraussetzung für eine kostengünstige Produktion.

3. Verbesserte Lichteinkopplung durch texturiertes ZnO

Transparente und leitfähige Oxide (TCO) sind ein integraler Bestandteil von Silicium-Dünnschichtsolarzellen (siehe Abb. 1). Für die Anwendung in der "Superstrattechnologie" muß die TCO-Schicht gleichzeitig transparent und hochleitfähig sein sowie eine Oberflächentextur aufweisen, die das Licht geeignet in die Solarzelle einkoppelt und streut. Damit verlängert sich der optische Lichtweg und die Absorption wird erhöht; überdies kann bei Streuung in geeignete Winkel teilweise Totalreflexion eintreten, wodurch das Licht in der Solarzelle gefangen wird ("Light-trapping"). In heutigen Produktionslinien wird SnO₂ beschichtetes Floatglas verwendet, das zwar kostengünstig ist, aber nur zu moderatem Wirkungsgrad führt, da die optischen Eigenschaften wie Transparenz und Lichtstreuung nicht optimal sind. In den letzten Jahren wurde am IPV ein neues Verfahren entwickelt: dotierte ZnO-Schichten werden dabei mit dem Sputterverfahren hergestellt und die erforderliche Oberflächenrauigkeit wird mit einem nasschemischen Ätzschrift erzeugt. Abb. 2 illustriert, wie sich nach dem Ätzen in stark verdünnter Salzsäure eine texturierte Oberfläche der ursprünglich glatten ZnO Schicht ausgebildet hat. Der stabile Wirkungsgrad von a-Si/a-Si Tandem-solarzellen konnte im Labor von 7.4% (auf kommerziellem SnO₂) auf 9.2% (auf ZnO) erhöht werden (siehe Tabelle 1).

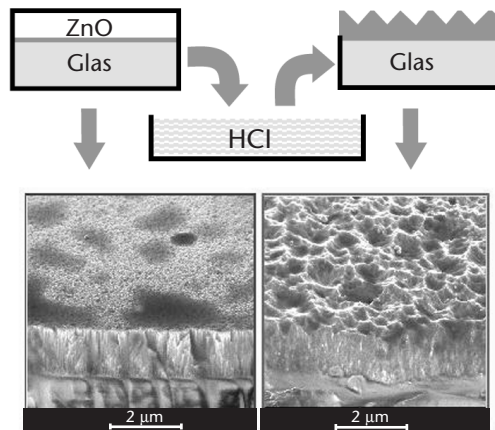


Abbildung 2 Oberfläche und Bruchkante einer ZnO-Schicht auf Glas-Substrat vor dem Ätzen (linkes Foto) und nach dem Ätzen (rechtes Foto) aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop (Aufnahme RWTH Aachen). Schematisch dargestellt ist der nasschemische Ätzschrift in verdünnter Salzsäure.

Die Wirkungsgradverbesserung beruht auf den verbesserten optischen Eigenschaften der ZnO-Schichten. Dies veranschaulicht die Messung der spektralen Quanteneffizienz (siehe Abb. 2). Das Meßverfahren ermittelt schrittweise für jede Wellenlänge, welcher Anteil des Lichts zum Photostrom der Solarzelle beiträgt. Dabei zeigt sich, daß im gesamten aktiven Spektralbereich der a-Si Solarzelle das ZnO deutlich bessere Quanteneffizienzen ermöglicht als das in der Produktion verwendete SnO₂. Die Verbesserungen beruhen teilweise auf einer erhöhten Transparenz des ZnO-Materials. Im langwelligen Spektralbereich führt eine verbesserte Lichtstreuung an der texturierten ZnO-Oberfläche zu einem effektiven "Light Trapping". Die Aufskalierung dieser vielversprechenden Technik wird derzeit zusammen mit weiteren Partnern (Fraunhofer Institut IST, Braunschweig, Balzers Prozeß Systeme GmbH (BPS), Alzenau, und Sentech Instruments GmbH, Berlin) in einem vom BMWi geförderten Projekt verfolgt. Dabei müssen einerseits auf das ZnO angepasste Solarzellenprozesse vom IPV-Labor in die Fertigung der ASE GmbH übertragen werden, und parallel ist die Entwicklung von kostengünstigen, großflächigen ZnO-Sputterprozessen notwendig. Gelingt es, diese TCO-Technologie in der Produktion zu etablieren, wird ein Modulwirkungsgrad von über 7% erwartet.

Aufbau der Tandemzelle			Kenndaten nach 1000 h Beleuchtung			
TCO	Topzelle	Bottomzelle	η (%)	FF(%)	J _{sc} (mA/cm ²)	Voc (V)
SnO ₂	a-Si	a-Si	7.4	66	6.6	1.71
ZnO	a-Si	a-Si	9.2	66	8.2	1.70
ZnO	a-Si	µc-Si	10.0	64.1	11.7	1.33

Tabelle 1 Photovoltaische Kenngrößen (stabile Werte) von a-Si/a-Si und a-Si/µc-Si Tandemsolarzellen auf Glas/TCO-Substrat.

4. Mikrokristallines Silicium für Tandemsolarzellen

Solarzellen aus mikrokristallinem Silicium lassen sich wie amorphes Silicium mit der PECVD-Technik abscheiden. Sie zeigen jedoch im Gegensatz zu a-Si-Zellen keine oder nur eine geringe lichtinduzierte Degradation und nutzen teilweise den langwelligen Spektralbereich des Sonnenlichts. Allerdings sind aufgrund der kleinen Absorptionskoeffizienten für langwelliges Sonnenlicht Schichtdicken von 1-4 μm notwendig (bei a-Si ca. 0.3 μm), um $\mu\text{c-Si}$ -Solarzellen mit ausreichend hohen Kurzschlußströmen herzustellen.

Abbildung 3
Vergleich der spektralen Quanteneffizienzen von a-Si Solarzellen, hergestellt auf kommerziellem SnO_2 -beschichtetem Glas ("Modul"- SnO_2) und auf texturiertem ZnO/Glas-Substrat.

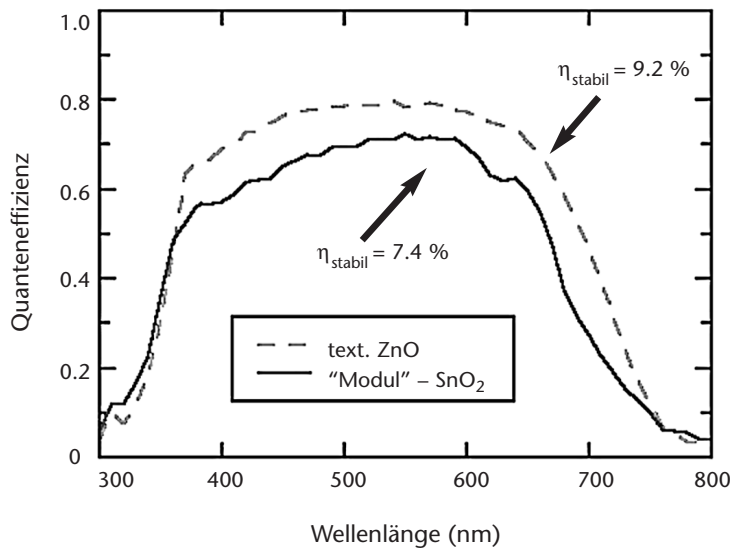
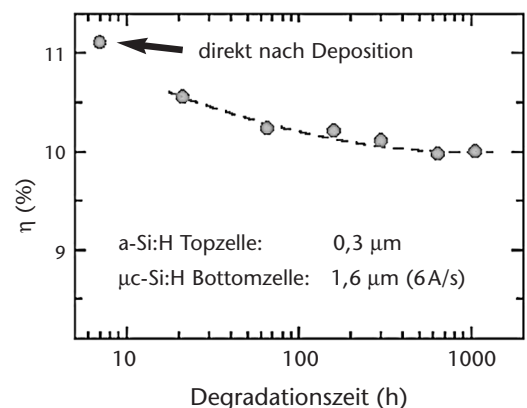


Abbildung 4
Zeitlicher Verlauf der Lichtalterung des Wirkungsgrads einer a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ Tandemsolarzelle (logarithmische Zeitachse). Nach 1000 h Beleuchtung stabilisiert sich der Wirkungsgrad bei 10%.

Hohe Depositionsraten bei gleichzeitig guter Materialqualität sind daher eine notwendige Voraussetzung für eine zukünftige industrielle Produktion von Solarzellen aus mikrokristallinem Silicium. Beides wurde bisher [4, 5] durch die Verwendung von VHF (Very High Frequency) - PECVD erreicht (Anregungsfrequenz ca. 100 MHz). Um allerdings ein Aufskalieren des PECVD-Prozesses aus dem Labor in die Produktion (von 0,01 auf etwa 1 m^2) zu erleichtern, wird die Verwendung der Standard-Industriefrequenz von 13,56 MHz favorisiert, mit der es bisher nur mit sehr kleine Depositionsraten ($< 0.4 \mu\text{m/h}$) gelang, $\mu\text{c-Si}$ herzustellen. Der neue Ansatz war die Verwendung hoher Plasmaleistungen und hoher Wasserstoffverdünnungen der Prozeßgase.

Es stellte sich heraus, daß bei der Verwendung von 13,56 MHz Anregungsfrequenz ein hoher Depositionsdruck ($> 5 \text{ mbar}$) notwendig ist, um gleichzeitig hohe Raten und gute Solarzeleigenschaften für $\mu\text{c-Si}$ Solarzellen zu erreichen. So hergestellte $\mu\text{c-Si}$ Solarzellen wurden mit einer Dicke von 1,6 μm (Depositionsrate: 2.2 $\mu\text{m/h}$, entspricht 6 \AA/s) als Bottomzellen in a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ Tandemsolarzellen eingesetzt. Nach einer Optimierung der Schichtdicke der a-Si Topzelle zeigte die beste Tandemzelle einen stabilen Wirkungsgrad von 10,0% (siehe Tabelle 1 und Abb. 4). Durch eine weitere systematische Untersuchung der Depositionsparameter gelang es kürzlich den Wirkungsgrad der $\mu\text{c-Si}$ Solarzellen bei einer Depositionsrate von 1.8 $\mu\text{m/h}$ (5 \AA/s) auf 8.1% zu erhöhen (siehe Abb.5). Die Realisierung von a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ Tandemsolarzellen mit 11% stabilem Wirkungsgrad erscheint damit kurzfristig möglich.

Für die industrielle Umsetzung – mit dem Ziel 10% Modulwirkungsgrad - wird intensiv an folgenden Themen gearbeitet: Ist es möglich die Herstellung der $\mu\text{c-Si}$ Solarzellen auf große Flächen im Bereich 1 m^2 aufzukalieren und dabei Depositionsraten von 3 $\mu\text{m/h}$ und darüber zu erreichen? Es müssen erste Solarmodule mit $\mu\text{c-Si}$ Teilzellen realisiert werden, die Stabilitäts- und Zuverlässigkeitstests unter realistischen Testbedingungen erlauben. Letzterer Aufgabe widmet sich das Forschungszentrum Jülich in einem aktuell begonnen Forschungsprojekt, das den Aufbau der Technologie für a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ Tandemsolarmodulen für die vorindustrielle Glasgröße von 30 x 30 cm^2 beinhaltet. Damit soll eine neue Generation von effizienten Silicium-Dünnschichtsolarmodulen mit

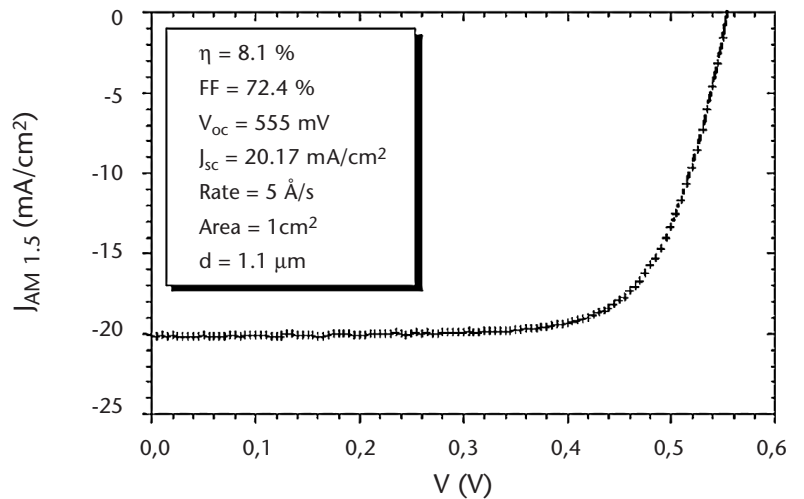
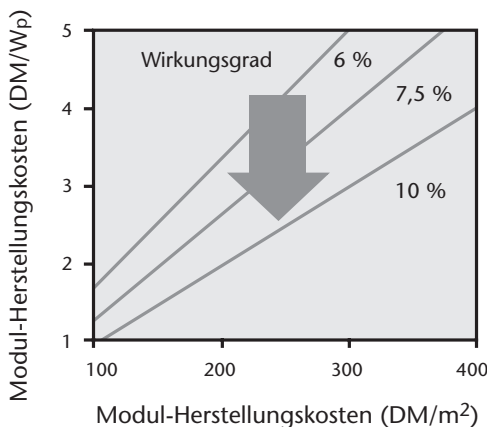


industrienahen Verfahren entwickelt und schließlich in die Produktion übertragen werden. Gleichzeitig wird am IPV intensiv an den Grundlagen des $\mu\text{-Si}$ geforscht, da viele Fragen zum Schichtwachstum, zum Ladungsträgertransport und zur Funktionsweise der Solarzellen noch offen sind.

5. Kostensenkungspotenzial

Motivation und treibende Kraft für eine fortschreitende Technologieentwicklung ist die Perspektive einer weiteren Senkung der Modulherstellungskosten (DM/W_p) und damit auch der für den Kunden relevanten Modulpreise. Niedrige Modulkosten werden erreicht durch niedrige flächenspezifische Modulherstellungskosten (DM/m^2) und durch hohen Modulwirkungsgrad. Oft muss jedoch eine Wirkungsgradverbesserung durch eine Verteuerung der flächenspezifischen Herstellkosten erkauft werden, oder umgekehrt wird in der Produktion zu Gunsten eines einfachen und robusten Prozesses auf den maximal erreichbaren Wirkungsgrad verzichtet. Dieser Mechanismus erklärt einen Teil der Diskrepanz zwischen den Wirkungsgraden aus dem Labor und der Produktion. In beide Richtungen gleichzeitig Fortschritte zu erzielen, ist nun das Bestreben von eng verzahnter Forschung, Entwicklung und Pilotierung.

Nimmt man für eine Fertigungslinie mit einem Jahresausstoß von 10 MW_p flächenspezifische Herstellkosten zwischen 200 und $300 \text{ DM}/\text{m}^2$ bei 6% Modulwirkungsgrad an, ergeben sich Modulkosten in der Größenordnung von



$4 \text{ DM}/\text{W}_p$ (Abb. 3). Eine Wirkungsgradverbesserung durch ZnO-TCO auf $7,5\%$ unter der Annahme gleichbleibender Flächenkosten resultiert in Modulkosten von etwa $3 \text{ DM}/\text{W}_p$. Mit 10% Wirkungsgrad, möglicherweise mit der $\mu\text{-Si}$ -Technologie realisierbar, sind Modulkosten herab bis $2 \text{ DM}/\text{W}_p$ vorstellbar. Eine weitere Kostensenkung unter dieses Niveau auf etwa $1,20 \text{ DM}/\text{W}_p$ (für a-Si bei 8% Modulwirkungsgrad), wie sie in der APAS-Studie [1] dargestellt wurde, basiert auf der Annahme wesentlich größerer und damit noch effizienterer Fertigungslinien ($60 \text{ MW}_p/\text{a}$ für Dünnschichtsolarmodule). Dadurch würden auch geringere Modulherstellungskosten pro Quadratmeter möglich.

Abbildung 5
Hellkennlinie und photovoltaische Kenndaten einer $\mu\text{-Si}$ p-i-n-Solarzelle.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Solarzellen aus amorphem Silicium haben ihre Produktionsreife gezeigt. Eine schrittweise Senkung der Modulherstellungskosten pro Fläche (in DM/m^2) und die Übertragung verbesserter Technologie vom Labor in die Produktion versprechen zukünftig deutlich niedrigere Modulkosten (in DM/W_p) und damit billigere und leistungsfähigere Solarmodule auf der Basis des a-Si . Kombiniert mit der neuen Technologie des mikrokristallinen Siliciums erscheinen kostengünstige Module mit Wirkungsgraden von 10% in Zukunft realisierbar. Die praktisch unbegrenzte Verfügbarkeit der Ausgangsmaterialien eröffnet das Potenzial, langfristig einen wesentlichen Beitrag zu einer nachhaltigen

Abbildung 6
Kostenszenarien für Silicium-Dünnschichtsolarmodule für verschiedene realisierte bzw. prognostizierte Modulwirkungsgrade.

Energieversorgung zu leisten. Weitere intensive Forschungs- und Entwicklungsarbeiten sind erforderlich und lohnend, um die Möglichkeiten der Silicium-Dünnschichtsolarzellen auf Glas vollständig zu erforschen. Ein grundlegendes Verständnis der Materialeigenschaften der Silicium- und TCO-Schichten zu erarbeiten ist dazu ebenso notwendig wie die Entwicklung neuer und die Verbesserung bestehender Depositionsverfahren, als Voraussetzungen für eine kostengünstige Herstellung.

Danksagung

Die Autoren möchten sich bei ihren Kolleginnen und Kollegen vom Institut für Photovoltaik und vom Produktzentrum Phototronics für ihre Mitarbeit bedanken. Den Bundesministerien für Wirtschaft (BMW) sowie Bildung, Wissenschaft und Forschung (BMBWF) gilt der Dank für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] J. M. Woodcock, H. Schade, H. Maurus, B. Dimmler, J. Springer, and A. Ricaud, Proc. 14th Europ. PV Solar Energy Conf. (Barcelona, 1997) 857
- [2] J. Yang, A. Banerjee, and S. Guha, Appl. Phys. Lett. 70 (1997) 2975
- [3] B. Rech, H. Wagner, Appl. Phys. A 69 (1999) 155-167
- [4] H. Keppner, J. Meier, P. Torres, D. Fischer, and A. Shah, Appl. Phys. A 69 (1999) 169
- [5] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Mück, B. Rech, and H. Wagner, Solar Energy Materials & Solar Cells 62 (2000) 97