

Dünnschichtsolarzellen – Technologie der Zukunft?

1. Solarzellen in Dünnschicht-technik: Überblick

Photovoltaikmodule, deren photoelektrisch aktive Schichten aus nur wenigen Mikrometer dünnen Materialien bestehen, die mittels großflächiger Dünnschichttechnik abgeschieden werden, werden als Dünnschichtmodule bezeichnet. Dabei kommen Abscheidemethoden zum Einsatz, die größtenteils aus der Display- und Architektur-glasbeschichtung bereits bekannt sind. Die Produktionseinheiten haben mindestens Quadratmetermaßstab, sind also um zwei Größenordnungen größer als die Fläche eines Siliziumwafers! Die extrem dünnen Schichten sind mechanisch nicht selbsttragend und müssen deshalb auf eine Trägerplatte (= Substrat) aufgebracht werden. In der Regel wird dafür Fensterglas verwendet. Es kommen aber auch flexible Folien aus Kunststoffen oder Metallen zum Einsatz, was eine fertigungstechnisch vorteilhafte Rolle-zu-Rolle-Beschichtung ermöglicht. Ganz wichtig ist auch, dass die Verschaltung der Einzelzellen zum Modul in den Herstellprozess integriert realisiert werden kann. Dieses meist mit Lasern durchgeführte Verfahren heißt „monolithische Verschaltung“. Damit ist die Technologie kosteneffizienter zu automatisieren und variabler in der Produktgestaltung. Die wesentlichen Komponenten eines Dünnschicht-solarmoduls zeigt *Abbildung 1*.

Verschiedene Typen von Dünnschicht-Solar-modulen

Folgende drei Technologieklassen haben den Schritt in die Kommerzialisierung bereits hinter sich, sind also auch auf dem Markt präsent: die amorphe/mikrokristalline Siliziumtechnik (kurz a-Si/ μ c-Si), die Kadmiumtellurid-basierte (kurz CdTe) und die Kupfer-Indium-Selenid (bzw. Schwefel)-Technik, kurz CIS oder CIGS. Alle drei Technologieklassen haben gemeinsam, dass die Licht absorbierende Schicht, die jeweils der Technologie den Namen gibt, als p/n bzw. p/i/n Struktur aufgebaut ist, die von elektrischen Kontakten umgeben sind. Alle drei Dünnschichtklassen gibt es in verschiedenen Variationen. In *Abbildung 3* sind häufig verwendete Konfigurationen dargestellt.

Die wichtigsten Vorteile der Dünnschicht-Photovoltaik

Während bei der klassischen Si-Wafertechnik die Wandlungswirkungsgrade der Module (12–18 %) höher sind als bei den Dünnschichtmodulen (5–13 %), so hat die Dünnschichttechnik sowohl für die Produktion als auch für das Produkt erhebliche Vorteile:

- geringer Material- und Energieeinsatz (Energierückzahlzeiten 1–3 Jahre)
- großflächig automatisierte Herstellungsverfahren (Produktionsgröße $\geq 1 \text{ m}^2$, integrierte Verschaltung)

ZSW

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

HZB

Prof. Dr. Hans-Werner Schock
 hans-werner.schock@helmholtz-berlin.de

Jülich

Prof. Dr. Uwe Rau
 u.rau@fz-juelich.de

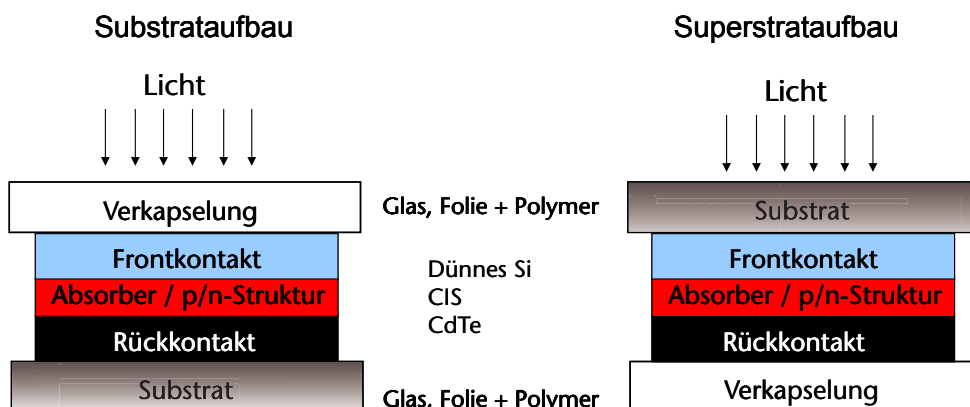
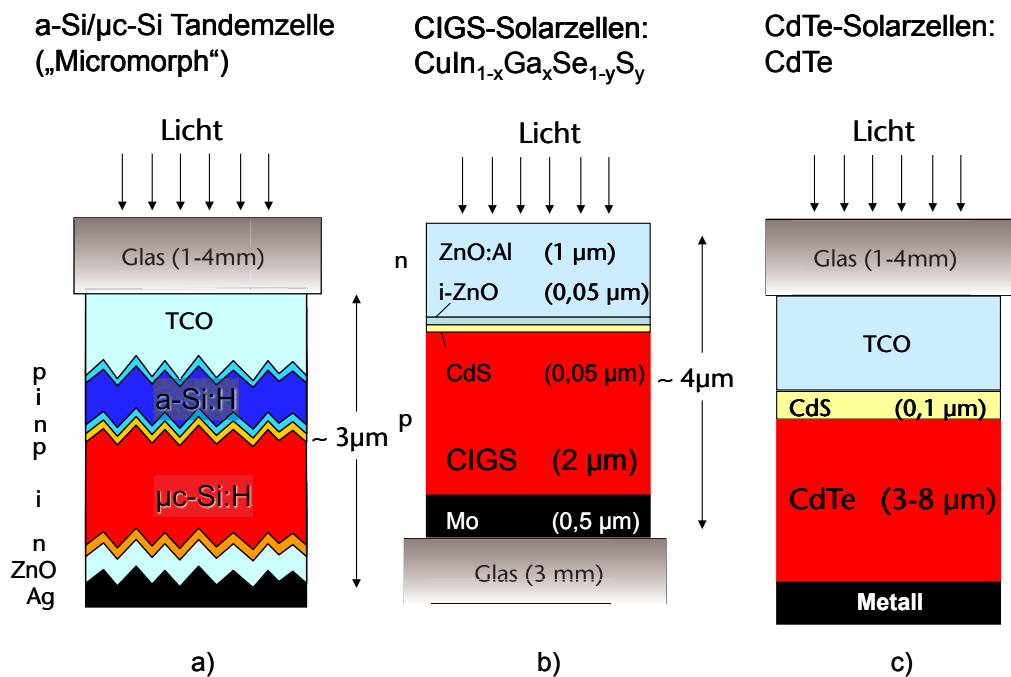


Abbildung 1
 Prinzipieller Aufbau eines Dünnschichtmoduls. Das Substrat befindet sich entweder auf der lichtabgewandten Seite (Substrataufbau) oder der lichtzugewandten Seite (Superstrataufbau).

Abbildung 2
Querschnitt der wichtigsten Dünnschichtsolarzellenkonzepte. Zwischen einer transparenten und gleichzeitig leitfähigen Schicht (TCO) und einer metallischen Leiterschicht befinden sich die Licht absorbierenden Schichten mit einer p/n-Struktur.



- hohe Produktionstiefe in der Fertigung, wenige Produktionsschritte
- mit flexiblen Substraten erschließen sich neue Anwendungsbereiche für die Produkt- und Gebäudeintegration.
- attraktive Produkte: homogenes Design, Farb- und Lichtgestaltung (Semitransparenz)
- leichte Einbindung in die Gebäudehaut (Zusatzfunktionen: Abschattung, Abdichtung, Wärmeisolation, Ästhetik ...)
- geometrisch und optisch leicht anpassbar → Produktintegration

Der wichtigste Vorteil ist, dass bei ausgereifter Produktion, entsprechendem Produktionsvolumen und Wirkungsgrad Kostenvorteile resultieren, wie man am Beispiel First Solar heute schon erkennen kann.

Ausgewählte Anwendungsbeispiele der Dünnschicht-Photovoltaik

Inzwischen gibt es PV-Generatoren in Dünnschicht-technik von kW-Größe auf dem Einfamilienhaus bis hin zur MW-Freiflächenanlage, deren Praxistauglichkeit gezeigt wurde. Besonders beeindruckend ist die Gebäudeintegration bei der sich Dünnschichtmodule harmonisch in Dach oder Fassade integrieren lassen wie in *Abbildung 3* und *4* gezeigt.

2. Ausgewählte Forschungsthemen der Dünnschicht-Photovoltaik

Chalkopyrite und neue Materialien

Chalkopyrit-Verbindungen gewinnen mehr und mehr an Bedeutung für die photovoltaischen Dünnschichttechnologien. Die Kristallstruktur entspricht der von Si, wobei die Gitterplätze mit Elementen verschiedener Wertigkeiten (Cu-einwertig, In-dreiwertig, Se-sechswertig) besetzt sind. Herausragende Eigenschaften dieser Halbleiter sind deren große Toleranz gegenüber Kristalldefekten und Verunreinigungen, weil diese sich zu elektrisch neutralen Komplexen zusammenschließen können. Dadurch werden die Anforderungen an die Prozesse und die Ausgangsmaterialien im Vergleich zu anderen Halbleitermaterialien geringer, so dass ein großer Spielraum für Einsparungen bei Prozess- und Materialkosten besteht.

Solarzellen mit dem Standardaufbau (entsprechend *Abbildung 2b*) erreichen auf kleinen Flächen sehr hohe Wirkungsgrade von 19 % bis über 20 %, ohne dass neuartige Möglichkeiten zur Reduktion der Verluste in Solarzellenstrukturen ausgenutzt werden. So können durch optische Maßnahmen die Lichteinkopplung verbessert und mit neuen



Abbildung 3
Dachanlage auf einer
Gewerbehalle in Turnau
mit a-Si/μ-Si-Modulen
(Foto: Inventux)



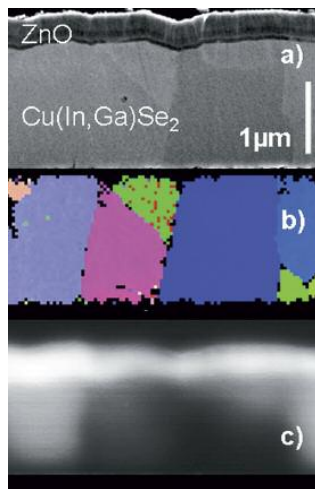
Abbildung 4
Dachintegration von
CIGS-Modulen
(Foto: Würth Solar)

Kontaktstrukturen die elektrischen Verluste verringert werden. Daher besteht noch erheblicher Spielraum zur Verbesserung des Wirkungsgrades. Allerdings sind dabei die materialwissenschaftlichen Eigenheiten des Halbleiters zu berücksichtigen. Großer Forschungsbedarf besteht daher noch beim Verständnis von Defekten in Grenzflächen zu den Kontakten, Korngrenzen und den damit verbundenen Verlusten. Zur Verbesserung der Solarzellen kann mit modernen Methoden für die Materialuntersuchungen das Schichtwachstum und die daraus resultierende Kornstruktur gezielt beeinflusst werden. Als Beispiel ist in [Abbildung 5](#) die Kornstruktur einer CIGS-Schicht sichtbar.

Das besonders kostspielige Element Indium kann durch Zinn und Zink ersetzt werden. Kürzlich veröffentlichte Arbeiten zeigen, dass auch die Halbleiterverbindungen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) sowie $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTSe) die für ein photovoltaisches

Material erforderlichen physikalischen Eigenschaften besitzen. Diese Verbindungen werden nach dem gleichnamigen Material $\text{Cu}_2(\text{Zn,Fe})\text{SnS}_4$ als Kesterite bezeichnet. Im Gegensatz zu den anderen bisher in Dünnschicht-Solarzellen verwendeten Verbindungshalbleitern $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ und CdTe stellen Kesterite ein Absorbermaterial dar, das vollständig aus reichlich vorhandenen und ungiftigen Komponenten besteht. Die Forschungsarbeiten zu Kesteriten als photovoltaisches Material genauso wie die Technologie zur Herstellung der Solarzellen auf CZTS-Basis stehen weltweit noch am Anfang. Wie bei CIGSe erfolgt die Herstellung der CZTS Absorberschichten durch Koverdampfen oder durch sequentielles Abscheiden und Reaktion von Vorläuferschichten aus den Elementen oder Verbindungen [1]. Erste Versuche, photovoltaische Bauelemente mit CZTS-Absorbern herzustellen, resultierten in einem Wirkungsgraden von 7–10% [2].

Abbildung 5
 Querschnitt durch eine CIGS-Solarzelle; Vergleich verschiedener Eigenschaften an derselben Stelle.
 a) Rasterelektronenmikroskop
 b) Kristallstruktur der polykristallinen Absorberschicht
 c) Sammlung der Ladungsträger in der Absorberschicht, die hellen Bereiche bedeuten effiziente Sammlung des Stroms.



Skalierung der CIGS-Technologie vom Labor in die Produktion

Während die Kontaktschichten Molybdän und Zinkoxid meist mit Kathodenzerstäubung oder mit chemischer Abscheidung aus der Gasphase (MOCVD-Verfahren) hergestellt werden, gibt es für die CIGS-Halbleiter-Abscheidung unterschiedliche Ansätze: CIGS kann großflächig direkt mittels Koverdampfung bei erhöhten Beschichtungstemperaturen hergestellt werden. Oder es werden die Materialien Cu, In, Se oder S kostengünstig als Vorläuferschichten mittels Kathodenzerstäubung deponiert. In neueren Entwicklungen werden potenziell günstige Methoden wie Druck- und galvanische Verfahren eingesetzt. Anschließend werden die Schichten unter Se- bzw. S-Atmosphäre bei erhöhten Substrattemperaturen kristallisiert, was bei koverdampften Schichten nicht notwendig ist.

Im Fokus der Forschung und Entwicklung steht die Anlagen- und Prozesstechnik. Die wichtigsten Optimierungsparameter neben der eigentlichen Schichtqualität sind die Produktionsausbeute und der Anlagennutzungsgrad. Aufgrund der relativ hohen Investitionskosten ist der Durchsatz ein zentraler Punkt. Am ZSW werden spezielle Durchlaufprozesse für den CIGS-Halbleiter auf Beschichtungsbreiten von 0,3 m bis 1,2 m entwickelt.

Mit einem neu entwickelten Koverdampfungsprozess im kontinuierlichen Durchlauf in einer voll automatisierten Beschichtungsanlage erreichte

das ZSW 2009 erstmals 19,6 % Wirkungsgrad bei CIGS-Dünnschicht-Solarzellen. Die Fläche betrug dabei zwar nur 0,5 cm², jedoch wurden die Solarzellen in einer CIGS-Technikumsanlage gefertigt, die alle Prozessschritte auf einer Fläche von 30 x 30 cm im vorindustriellen Maßstab realisiert. Das schafft gleichzeitig die Voraussetzungen für Kostenreduktion und Wirkungsgradsteigerung. Für eine solche produktionsnahe Anlage bedeuten die 19,6 % einen Weltbestwert. Im Vergleich dazu werden in ZSW-Laboranlagen CIGS-Zellen mit dem Weltbestwert von 20,3 % hergestellt. Dies zeigt das Potenzial der CIGS-Technik für eine kostenreduzierte, effiziente Photovoltaik auf. Es wird allerdings noch einige Jahre dauern, bis diese Werte auch auf Module in der industriellen Produktion übertragen werden können. Für die großflächigen Module werden in den nächsten Jahren Wirkungsgrade von 14–17 % erwartet.

Neben der CIGS-Abscheidung werden vor allem die Grenzflächen CIGS/Frontkontakt intensiv erforscht, da sie die Leistungsfähigkeit und Stabilität der Solarzelle entscheidend beeinflussen. Laborversuche zeigen, dass die Kadmiumhaltige Schicht entbehrlich ist. Laborzellen mit ca. 18 % und Kleinmodule mit knapp 16 % Wirkungsgrad konnten mit In_xS und ZnOHS demonstriert werden.

Bei flexiblen CIGS-Zellen wird ein leicht modifizierter Schichtaufbau auf einem Substrat aus Titan, Edelstahl oder Polyimid aufgebracht. Die monolithisch integrierte Verschaltung der Zellen zu Modulen stellt gerade bei flexiblen Modulen noch eine große Herausforderung dar. Das ZSW demonstrierte jedoch bereits die Machbarkeit mit monolithisch verschalteten flexiblen Modulen. Wirkungsgrade > 7 % wurden schon erreicht [3]. Ein Beispiel eines monolithisch verschalteten CIGS-Moduls auf Metallfolie ist in *Abbildung 6* dargestellt.

Speziell auf kostengünstigem Baustahl, der als Trägermaterial für flexible CIGS-Module eingesetzt wird, erreichte ein 50 cm² großes Minimodul bei einem externen Prüfinstitut 8,6 % Wirkungsgrad. Im Jahre 2009 wurde am ZSW eine Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsanlage für 30 cm Breite aufgebaut, in der eine kosteneffiziente Beschichtungstechnologie entwickelt wird. Erste Solarzellen auf Polyimid wurden bereits hergestellt.

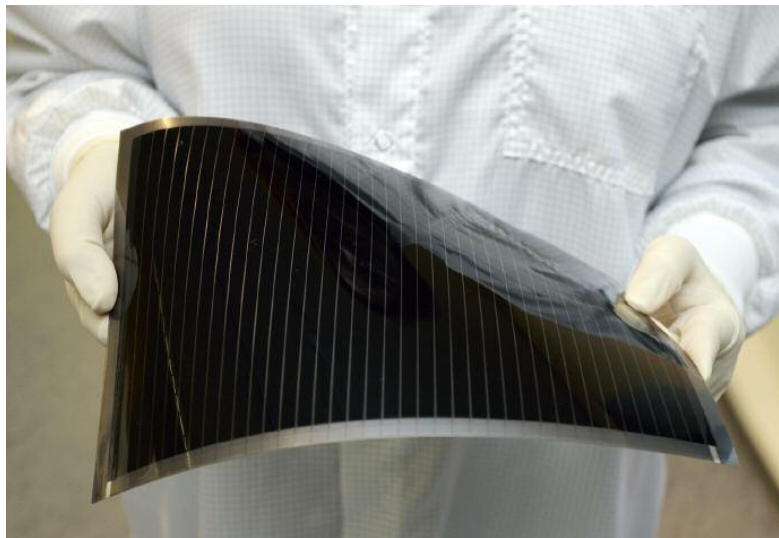


Abbildung 6
Monolithisch
verschaltetes
CIGS-Modul auf
Titanfolie aus dem
ZSW-Labor

Silizium-basierte amorphe und kristalline Dünnschicht-Technologien

Dünnschichtsolarmodule auf der Basis von Silizium werden derzeit ausschließlich mit der chemischen Plasmadeposition (PECVD) hergestellt. Dieses Verfahren hat sich sowohl über viele Jahre bei der Herstellung von Dünnschichttransistoren für die Displayindustrie als auch für die Herstellung von Dünnschicht-Solarmodulen aus amorphem Silizium bewährt. Als alternatives Verfahren wird die katalytische Gasphasendeposition durch thermische Zersetzung an einem heißen Draht (Hot-wire CVD) untersucht.

Die technologische Entwicklung der letzten Jahre konzentrierte sich auf Tandemsolarzellen aus mikrokristallinem und amorphem Silizium. Beide Schichtsysteme lassen sich durch PECVD-Abscheidung mit nur jeweils leicht veränderten Depositionsparametern herstellen. Durch solche Tandemstrukturen ist es gelungen den stabilisierten Wirkungsgrad von industrienah produzierten Modulen auf über 10% zu steigern. Diese Perspektive zusammen mit der Verfügbarkeit von PECVD-Anlagen zur großflächigen Abscheidung von Siliziumschichten auf Flächen bis 5,7 m² führte in den letzten Jahren zu einem weltweiten Investitionsboom in solche schlüsselfertig gelieferten Produktionsanlagen. Derzeit wird die Produktion in den meisten dieser Silizium-Dünnschichtfabriken hochgefahren. Gleichzeitig sehen sich die Unternehmen durch die derzeitige weltweite Überkapazität einem enormen Preisdruck

ausgesetzt. Um diesem Preisdruck standzuhalten, müssen technologische Verbesserungen, die in den Laboren schon realisiert sind, zügig in die Produktion umgesetzt werden.

Zu den kurzfristig zu erreichenden Zielen gehören ein beschleunigtes Absorberwachstum und die weitere Verbesserung des Wirkungsgrads, was zu einer Verdoppelung des Durchsatzes bei kritischen Prozess-Schritten führen soll. Wirkungsgradverbesserungen sind unmittelbar eine Frage der verbesserten Lichteinkopplung aller äußeren und inneren Grenzflächen durch geeignete Strukturierung und/oder optische angepasste Zwischenschichten. Neben Antireflexschichten auf der Oberfläche der Module ist die Strukturierung des leitfähigen und transparenten Frontkontakts ein wesentlicher Bestandteil des optischen Systems. Hier wird industriell vor allem gesputtertes und anschließend entsprechend einem im Forschungszentrum Jülich entwickelten Prozess geätztes ZnO eingesetzt. Als elektrisch sowie optisch geeignetes Material für interne Kontaktschichten wird derzeit verstärkt die nano-skalige Mischung aus a-Si:Ox:H und $\mu\text{-Si:H}$ eingesetzt. Schnelleres Absorberwachstum und damit verkürzte Prozesszeiten erfordern zum einen Modifikationen der Prozessführung, insbesondere die Etablierung von Anregungsfrequenzen für die Plasmadeposition oberhalb von 40 MHz. Hierzu müssen insbesondere die großflächigen Elektroden von industriellen Depositionsanlagen „redesigned“ werden. Zur verbesserten Prozesskontrolle sind In-situ-

Methoden sowohl zur Plasmadiagnostik als auch zur Bewertung der gewachsenen Schichten zu entwickeln. Eine Vergrößerung der Modulflächen auf $3 \times 6 \text{ m}^2$ und damit verbundene Prozessanpassungen, eine Vereinfachung der Prozesstechnologie sowie eine Reduktion des Material- und Energieaufwands führen zu weiterer Kostendegression.

Mittelfristig muss der Einsatz neuer, insbesondere flexibler Substrate verstärkt untersucht werden, um bei einer sich abzeichnenden Marktdiversifikation auch neue Segmente bedienen zu können. Die Herstellung von effizienten Schichtsystemen mittels dynamischer Abscheidung kombiniert mit neuen Produktionstechnologien (z. B. Rolle-zu-Rolle-Verfahren, längerfristig auch Drucktechniken) spielt hierbei eine zentrale Rolle.

Umweltaspekte und Verfügbarkeit von Materialien Vor dem Hintergrund des weiter wachsenden Produktionsvolumens müssen für alle photovoltaischen Technologien Fragestellungen der Umweltbilanz und die Verfügbarkeit der im Prozess verwendeten Materialien, einschließlich von Zwischen- und Abfallprodukten, untersucht werden. Für kritische Punkte müssen neue technische Lösungen gefunden werden. Insbesondere die Verwendung von Schwermetallen wie Cd in CdTe-Absorbermaterialien oder CdS-Pufferschichten, wenn sie auch in geringen Mengen in Dünnschichtsolarzellen auftreten, stellen sie doch besonders hohe Anforderungen an die Prozesssicherheit und das Recycling. Die Notwendigkeit, einen geschlossenen Kreislauf für Solarmodule auch über Jahrzehnte zu garantieren, schließt überdies viele photovoltaische Anwendungen aus. In der Produktion von CIGS-Modulen sollte daher das auch technisch sinnvolle Ersetzen der CdS-Pufferschicht durch ein Cd-freies Material möglichst bald erfolgen. Für CdTe-Module liegen schon Lebenszyklus- und Sicherheitsstudien vorwiegend aus USA vor [4]. Angesichts der großen Menge produzierter und installierter Module muss in dieser Richtung jedoch dringend intensiver geforscht werden.

Dünnschichttechnologien haben aufgrund des geringen Einsatzes an Halbleitermaterialien prinzipiell einen Vorteil bezüglich der Umweltverträglichkeit: Ihre Energierücklaufzeit ist wesentlich kürzer als bei den energieintensiven Wafertechnologien.

Im Hinblick auf das zu erwartende weitere Wachstum der Photovoltaik in den Bereich von TWp-Produktionsvolumina stellt sich die Frage der Verfügbarkeit aller verwendeten Materialien. Knappe Rohstoffe wie Te, In, Ag, usw. müssen mittelfristig ersetzt werden, um sowohl negative ökonomische wie ökologische Probleme zu vermeiden und so ein weiteres Wachstum der Photovoltaikindustrie zu gewährleisten. Geschlossene Stoffkreisläufe beim Recycling würden einen schonenden Umgang mit den Ressourcen gewährleisten. Dies erfordert einen erheblichen Forschungs- und Entwicklungsaufwand für alle Photovoltaiktechnologien.

3. Die Zukunft der Dünnschicht-Technologien

Im Jahr 2009 wurden weltweit ca. 1,4 GWP Dünnschichtmodule produziert, was einen Weltmarktanteil von ca. 20% ausmacht. Damit war der Dünnschichtmarkt 2009 in etwa so groß wie der gesamte PV-Markt fünf Jahre zuvor. Die Anteile bezogen auf die Kapazitäten lagen noch etwas darüber. Damit hat die Dünnschichttechnik trotz starken globalen Wachstums der Photovoltaik insgesamt (20–40%) ihren Anteil von 2007 auf 2009 verdoppeln können. Während sich die Produktion von kristallinen Si-Modulen immer stärker nach Asien, insbesondere China, verlagert, werden Dünnschichtmodule zu über 30% in Europa vorwiegend in Deutschland produziert [5]. Viele der weltweit ca. 170 Unternehmen befinden sich noch in einem Pilotierungsstadium bzw. in einer Produktionsanlaufphase oder in deren Optimierung. Herausragend ist die Fa. First Solar mit Standorten in USA, Deutschland und Malaysia und einem Anteil von gut zwei Dritteln an der Dünnschichtproduktion und einer gesamten weltweiten Spitzenstellung sowohl bei den Kosten als auch bei der produzierten Menge.

In der Zukunft steht die Dünnschichttechnologie unter starkem Kostendruck. Mehrere Studien bescheinigen den verschiedenen Technologien Reduktionspotenziale auf Kosten von unter 0,50 €/Wp in den nächsten Jahren. Dies wird allerdings nur mit Hilfe intensiver Forschungsarbeit möglich sein. Die wichtigsten Forschungsthemen sind:

- Steigerung des Wirkungsgrades
- Vertiefung des Prozessverständnisses
- Neue Materialien und Bauelementstrukturen
- Neue und optimierte Prozess- und Produktionstechnologien
- Modultechnologie und Qualitätssicherung

Da die Dünnschichtmodule mit einem sehr hohen Automatisierungsgrad in einer integrierten Fertigung produziert werden, ist zu erwarten, dass auch „Hochlohnländer“ wie Deutschland attraktive Produktionsstandorte bieten. Die Prognosen verschiedener Studien für den weltweiten Produktionsanteil in den nächsten 5 Jahren reichen von ca. 25 % bis 50 %. Dabei wird entscheidend sein, wie schnell die noch jungen Technologien aus dem Produktionsversuchsstadium in echte homogenisierte Massenfertigung übergehen können. Voraussetzung ist hier eine intensive Begleitung durch die Forschung. Gleichmaßen muß gewährleistet sein, dass Innovationen aus dem Labormaßstab zeitnah in industrielle Produktionstechniken umgesetzt werden können, um den Innovationsvorsprung deutscher Modulhersteller halten zu können.

4. Literatur

- [1] A. Weber, S. Schmidt, D. Abou-Ras, P. Schubert-Bischoff, I. Denks, R. Mainz, and H. W. Schock Texture inheritance in thin-film growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Appl. Phys. Lett. 95, 041904 (2009).
- [2] T.K. Todorov K.B. Reuter, D.B. Mitzi High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber Adv. Mat. 22, p. E156 (2010).
- [3] F. Kessler, D. Herrmann, M. Lammer, M. Powalla: Monolithically integrated $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar modules on flexible polymer and metal foils in 19th Europ. PV Solar Energy Conf., Paris 2004.
- [4] V. M. Fthenakis: Life Cycle Impact Analysis of Cadmium in CdTe PV Production, Renewable and Sustainable Energy Reviews 8, 303–334 (2004)
- [5] Global Market Outlook for Photovoltaics until 2014 May 2010 update, EPIA, www.epia.org/fileadmin/EPIA_docs/public/Global_Market_Outlook_for_Photovoltaics_until_2014.pdf