# Themen 2000

# Sonne – Die Energie des 21. Jahrhunderts

Strategien zur Kostensenkung von Solarzellen



# Strategien zur Kostensenkung von Solarzellen

- 72 Kostenreduktionspotenziale bei der Herstellung von PV-Modulen Prof. P. Woditsch • Deutsche Solar GmbH
- 86 EFG-Silicium: Material, Technologie, und zukünftige Entwicklung
  T. Lauinger, W. Schmidt, B. Wösten,
  Angewandte Solarenergie ASE GmbH
  Dr. J.P. Kalejs ASE Americas Inc.
- 93 Neue Konzepte für Siliciumsolarzellen S. Glunz • Fraunhofer ISE
- 97 Silicium-Dünnschichtsolarzellen auf Glas heutige und zukünftige Technologien
   Dr. B. Rech • Institut für Photovoltaik, FZJ
   P. Lechner • Angewandte Solarenergie - ASE GmbH
- 103 Hochtemperatur-Prozessierung für kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen Dr. S. Reber, Dr. A. Eyer • Fraunhofer ISE
- 109 Kristallienes Silicium auf Glas -Herstellung und Materialeigenschaften.
   Dr. K. Lips, Dr. O. Nast, Dr. M. Birkholz, Prof. W. Fuhs • HMI
- 116 CdTe Dünnschichtsolarmodule auf dem Weg zur Produktion Dr. D. Bonnet • ANTEC Solar GmbH
- 119 Wissenschaftlicher und technischer Status der elektrochemischen Farbstoff-Solarzelle
   Dr. K. Schwarzburg, Prof. F. Willig • HMI
- 123 Bionik solarer Energiesysteme als Orientierungshilfe für Forschung und Technologieentwicklung Prof. H. Tributsch • HMI
- 131 CIS-DünnschichtsolarmoduleDr. M. Powalla ZSW,B. Dimmler, K.-H. Groß Würth Solar GmbH & Co. KG
- Potenziale der CulnS<sub>2</sub>-Solarzelle
   Prof. M. Ch. Lux-Steiner, Dr. N. Meyer, K. Siemer HMI
- 145 Entwicklung und Fertigung von CIS-Solarmodulen Dr. F. H. Karg • Siemens Solar
- 152 Standorte der Mitgliedsinstitute
- 153 Anschriften der Mitgliedsinstitute
- 154 Bildnachweise
- 157 Impressum

# Kostenreduktionspotenziale bei der Herstellung von PV-Modulen

Prof. P. Woditsch Deutsche Solar GmbH Rheinuferstr. 7-9 D-47829 Krefeld-Uerdingen peter.woditsch.pw@bayer-ag.de Erneuerbare Energien sind heute zur Sicherung der zukünftigen Energieversorgung nicht mehr umstritten. Studien von Shell oder BP haben zum Ergebnis, dass man bereits Mitte dieses Jahrhunderts mehr als 30% der Energie aus nachhaltigen Quellen decken muss. Die Nutzung der Sonnenenergie in unterschiedlichen Erscheinungsformen steht dabei im Vordergrund (*Abb. 1*).



Abbildung 1 Erneuerbare Energiequelle

#### Abbildung 2 →

Die 4 hauptsächlichen Marktsegmente: Konsumbereich, Entwicklungsländer, Stromversorgung im Inselbetrieb, netzgekoppelte Anlagen Biomasse, Wasser, Wind und Wärmekollektoren kommen dabei ebenso in Betracht wie die Photovoltaik (PV), die es erlaubt, direkt Licht in Strom umzuwandeln. Die Elektrizitätsversorgung erhält damit in netzfernen Gebieten neue Impulse.

Seit Mitte der 70er Jahre wurde die Photovoltaik (PV) ständig weiterentwickelt und in den meisten Industrieländern breit gefördert. Das Wachstum erreichte seit Anfang der 80er Jahre im Durchschnitt 15%, was einer Verdopplung nach jeweils 5 Jahren entspricht. Die Märkte (*Abb. 2*) lassen sich in 4 Kategorien einteilen: Konsumbereich, industrielle Stromversorgung in entlegenen Gebieten, Entwicklungsländer ohne Netzinfrastruktur und die Systeme, die das Netz als Speicher nutzen. Insbesondere die in das Netz einspeisenden PV-Anlagen trugen aufgrund von staatlichen Fördermitteln das Wachstum in den letzten Jahren. Ausgelöst durch Demonstrationsanlagen und das erste 1.000-Dächerprogramm der Bundesregierung Anfang der 90er Jahre konnten PV-Systeme ihre Zuverlässigkeit zeigen. Insbesondere Module auf Basis von mono- und multikristallinem Silicium haben ihre Langzeitstabilität nachgewiesen (*Abb. 3*). Ausgehend von Reinstsilicium werden durch Kristallisation und Drahtsägen Siliciumscheiben, sogenannte Wafer, gefertigt. Daraus fertigt man Solarzellen, die zu Modulen verschaltet werden.

Die PV-Module sind die Stromlieferanten für die verschiedensten Systeme, vom Satelliten bis zur 1 MW Anlage in Herne oder in München auf den Dächern der Messehallen. Ein Problem der Photovoltaik sind die heute noch hohen Kosten, die wiederum pro erzeugte Kilowattstunde stark vom Standort einer solchen Anlage abhängen. In unseren Breiten liefern Solarmodule mit einer installierten Leistung von 1 Wp nur etwa 0,75 KWh, in Bereichen maximaler Sonneneinstrahlung mehr als das Doppelte. Eine Solarzelle von 10 x 10 cm und einem Wirkungsgrad von 13,5% ergibt damit einen Jahresertrag von 1 KWh bei Kosten von ca. 1,75 DM pro KWh. Wettbewerbsfähig ist der PV-Strom überall da, wo er mit Batterien oder kleinen Dieselaggre-



gaten in Konkurrenz steht bzw. bewegliche



Einrichtungen, mit Strom zu versorgen sind. Das Kostenreduktionspotential war daher von Anfang an Gegenstand von Studien. Eine der ersten umfangreichen Kostenanalysen erfolgte durch das Bölkow-Systemhaus *(Abb. 4)* und wurde u.a. 1988 in der Zeitschrift Bild der Wissenschaft einem breiten Publikum zugänglich gemacht.

Für eine durchgehende Fertigung bis zum Kraftwerk ergeben sich dabei Gesamtkosten von 6,90 DM pro W<sub>p</sub> installiert. Beim Solargenerator werden 4,57 DM pro W<sub>p</sub> Herstellungskosten erwartet. Diese Studie wird durch eine Ausarbeitung von AD. Little, die auf der europäischen PV-Konferenz in Glasgow Anfang des Jahres 2000 vorgestellt wurde *(Abb. 5)*, weitgehend bestätigt. Überraschend war das Ergebnis der ADL-Studie, dass Dünnschichtzellen in nächster Zeit zu keiner deutlichen Kostenreduktion führen. Und auch in der Bewertung der Zukunftsperspektiven wird ein





Λ	h	h	i	1		n	$\alpha$	Λ
٦	D	D	11	u	u	11	y.	4

Kostenanalyse für Photovoltaikkraftwerke (Prognose für 35 MW Fertigung)

in DM/Wp	monokristallin	multikristallin	amorph	multikrist. (Bölkow) <sup>2)</sup>
Wafer	2,00	1,64	0,64	1,71
Zelle	0,92	0,88	2,80	1,67
Modul	1,94	1,72	1,92	1,19
	4,86	4,24	5,36	4,57

<sup>10</sup>chne Management, Verwaltung, Vertrieb, Stabsorganisation <sup>21</sup>Bölkow-Studie, s. Bild d. Was. 7/1988.

ohne Kapitalverzinsung

für PV-Module.

Abbildung 5 Herstellung<sup>1)</sup>

(AD Little, Glasgow: EU-PV-Konferenz, Mai 2000)

pro Wafer / US \$	A	в	С
Rohstoff	0.66	0.72	0,77
Kristall	1,16	1,38	1,55
Water Fertigung	0.90	1,02	1,04
335.025	2,72	3,12	3,37
Zele	1,20	1,29	1,35
Modul	2.40	2,53	2,90
Summe \$/Zelle	6,32	6,94	7,32
Summe \$/Wp 2,40 Wp	2,63	2,89	3,05

Abbildung 6

Kosten für PV Module mit Hochleistungszellen

"Kopf-an-Kopf-Rennen" erwartet. Wobei die Kosten für Dünnschichtsysteme noch schwer zu bewerten sind, da trotz 25-jähriger Forschung und Entwicklung noch keine 10 MW-Anlage im Dauerbetrieb produziert.

		1995	1997	1998	1999*	200	1011	20014	2002(1	2003*1
qL	No. MWp	1.065 3,9	5.654 19,5	6.352 24.1	18.125 54	33.0 10	000	50.000 160	75.000 230	110.000
DE	No. MWp	2			3.923 10	20.0	000	26.000 65	32.000 80	38.000 95
,	Gosten in	2000	90 Jp	13.500 18.000	DMW DMW	Wp Vp	Sys Sys	derne derne	(930.00 100 F	0 VAWpi 1.56 GW
•	variet									

Mie. RPG in der Diskusson USA Mie. Dicher-Programm in der Diskussion: EU 0.5 MWp und Entwicklungsländer 0.5 MWp

Monokristalline Siliciumsolarzellen erreichen heute im industriellen Fertigungsmaßstab bereits sichere 16,5% Wirkungsgrad und damit Modulherstellkosten (Abb. 6) von etwa 3,3 EURO pro Wp. Weitere Kostensenkungspotentiale liegen in der Automatisierung und Produktivitätsverbesserung sowie weiterer Steigerung des Wirkungsgrades, weniger in der Materialkostenreduktion, da Czochralski gezogene monokristalline Wafer kaum mehr Kostensenkungspotentiale aufweisen.

Das Wachstum der Photovoltaik wird in den letzten Jahren durch 2 große Programme (Abb. 7) getragen: das 70 Tausend-Dächerprogramm in Japan und das 100 Tausend-Dächerprogramm in Deutschland bzw. das Erneuerbare-Energien-Gesetz, das Strom in Deutschland aus PV-Anlagen mit 0,99 DM pro KWh fördert. Dabei erwartet man allein in diesen beiden Ländern im Jahr 2000 eine Nachfrage von etwa 150 MWp, was der gesamten weltweiten Produktion in 1998 entspricht. Die Marktentwicklung soll in den nächsten 3 Jahren auf über 400 MWp mehr als verdoppelt werden. Die Systemkosten pro KWp unterscheiden sich dabei aufgrund der Wechselkursveränderungen der letzten Jahre deutlich. Daraus entstehen Chancen für den Export aus Europa, wenn hier entsprechende Kapazitäten aufgebaut sind.

Die heutigen Systemkosten sind in Abb. 8 aufgeschlüsselt. Nimmt man den Anlagenpreis von 13.500 TDM pro KWp entfallen 13,8% auf

Standardanlage	Kostenanteile Fertigungsschritte / Komponenten / etc.					
2 kWp Netzeinspeisung	in DM/Wp			in %		
	von	bis	Mittel			
Silicium	0,75	0,88	0,82	10,3	6,0	
Nafer	1,80	1,90	1,85	23,3	13,5	
Standardzelle (Silicium)	1,75	2,20	1,98	24,9	14,5	
Modul	1,30	1,90	1,60	20,2	11,7	
Vertrieb	1,76	1,62	1,69	21,3	12,3	
Endkundenpreis Modul Netto	7,36	8,50	7,94	100	58	
Nechselrichter, Systemkosten	1,20	1,40	1,30		9,5	
(Installation, Kleinteile)	2,24	2,90	2,56		18,7	
Nettopreis Gesamtanlage	10.80	12,80	11,80		86,2	
MwST 16%	1,73	2,05	1,89		13,8	
Anlagenpreise	12,53	14,85	13,69		100	

Abbildung 7 ↑

PV-Programme für den Wohnbereich in Japan (Jp) und Deutschland (DE)

Abbildung 8 →

Kosten und Preise Photovoltaik



Abbildung 9 Preis-Lernkurve für PV Module

die Mehrwertsteuer, 28,2% auf Systemkosten und 58% auf die Module. Der Wafer ist mit 19,5% an den Systemkosten beteiligt, wobei 6% auf den Rohstoff entfallen.

Die Lernkurve in den letzten 20 Jahren in Form der Preisreduktion als Funktion des installierten Volumens ist in *Abb. 9* nach Hoffmann/ASE dargestellt. Sie entspricht einer durchschnittlichen Preisreduktion auf Modulebene von ca. 7% pro Jahr bzw. 20% bei Verdopplung des Volumens. Bei entsprechender Umsatzsteigerung erscheint eine Reduktion der Preise um 7% pro Jahr plausibel, wenn entsprechende Mengensteigerungen von 15% gehalten werden können.

Die Kapazitäten der Solarzellenhersteller werden zur Zeit entsprechend ausgebaut *(Abb. 10).* Insbesondere in Japan entstehen Kapazitäten, die bereits in 2001 dem Weltmarkt von 1999 entsprechen. Es wird entscheidend darauf ankommen, dass Europa schnell mit der neuesten Zelltechnologie und größeren Kapazitäten mithält. Da die Solarzellentechnologie ein deutlich niedrigeres spezifisches Investment



# Abbildung 10 Kapazitäten der

Solarzellenhersteller



pro W<sub>p</sub> erfordert als bei der Waferfertigung benötigt wird, ergibt sich ein zeitliches Nachhinken bei den Kapazitäten im Waferbereich (*Abb. 11*).

Im Wettstreit der verschiedenen Materialqualitäten (*Abb. 12*) erfolgt der Zubau neuer Kapazitäten vor allem beim multikristallinen Silicium. Insbesondere die Solarzellenhersteller setzen bei ihren Ausbauplänen mehr und mehr auf das multikristalline Material (*Abb. 13*). Unabhängig von der Technologie wird das erwartete Marktwachstum *(Abb. 14)* nur eintreten, wenn die Kosten reduziert werden können und umgekehrt die Kosten werden nur sinken, wenn das Marktwachstum erhalten bleibt. Die notwendige Kostenreduktion kann nur erreicht werden, wenn alle Fertigungsstufen dazu beitragen. Welchen Beitrag kann nun der Siliciumwafer zur zukünftigen Entwicklung leisten? Da monokristalline Wafer bereits heute nur in abgeschriebenen für die Elektronik nicht mehr



# Abbildung 11 Kapazitätsentwicklung

im Waferbereich

Herstellung von Siliciumscheiben für die Photovoltaik

# Kristallin

Monokristalline Siliziumzellen	Kapazität 2000 [MW]	Geplant bis 2001/2 [MW]	Land
BP Solarex	20	10	ESP, IND, AUS
Isofoton	8	8	ESP
Sharp	10		JP
Siemens Solar	25	5	US
Solec Intern.	10	10	US
Total	73	33	
Polykristalline Siliziumzellen			
ASE	6	6	DE
BP Solarex	20	10	FR
Ersol	2	8	D
Kyocera	36	20-30	JP
Mitsubishi Electric	10	12	JP
Photowatt	20		FR
Sharp	44	22	JP
Shell	12	25	DE
Total	150	103-113	1410 an
Schicht- und Bandsilizium			
ASE Americas	4		US
ASE GmbH	6	1	DE
Astropower	10	10	US
Ebara Solar	Pilotproduktion	5	US
Evergreen Solar	Pilotproduktion	5	US
Total	20	20	
Potenzial kristallin	223	156-166	384

# Abbildung 13

Übersicht über den geplanten Kapazitätsausbau der wichtigsten PV-Unternehmen, gegliedert nach Technologie-Option



# Abbildung 14 Marktentwicklung (kumulierte installierte Leistung) als Funktion

der Modulpreise



genutzten Anlagen weitgehend in Niedriglohnländern und bei niedrigen Energiekosten gefertigt werden, erscheint das Kostenreduktionspotential begrenzt.

Doch die junge Technologie zur Fertigung von multikristallinen Wafern sollte noch Kostenreduktionspotentiale durch Material- und Prozessverbesserung sowie Technologieentwicklung aufweisen.

Der Kostenreduktionsbeitrag der Deutschen Solar GmbH konzentriert sich auf die Waferfertigung (Abb. 15). Das Reinstsilicium wird geschmolzen, zu Blöcken kristallisiert und zu Säulen zersägt. Diese Säulen werden dann mit Drahtsägen in Wafer geschnitten. Nach einer Reinigung durchlaufen die Siliciumscheiben die Qualitätskontrolle, um anschließend an die Kunden ausgeliefert zu werden. Die Suche nach Kostenreduktion muss den gesamten Prozess umfassen und bei einer derart ehrgeizigen Zielsetzung von weniger als 2 EURO pro Wp im Modul, sind be-reits an die Rohstoffkosten hohe Anforderungen zu stellen (Abb. 16).

Übereinstimmend kommen die Analysen der APAS-Studie und der Deutschen Solar GmbH über den Rohstoffanteil an den Kosten zu dem Schluss, dass ein Rohstoffpreis von unter



# Abbildung 15

Herstellungsprozess (vom Rohstoff bis zum Wafer)

Abbildung 16



# Abbildung 17

Verfügbarkeiten Solar Silicium für die Photovoltaik 1998 bis 2015

13 EURO für die Photovoltaik erreicht werden muss. Darüber hinaus ist die Rohstoffsicherung das Hauptanliegen und die Zukunftsaufgabe für alle PV-Firmen, da die heutigen Quellen für den Rohstoff sich nicht beliebig erweitern lassen (*Abb. 17*).

Internes Recycling bei den Waferproduzenten für die Elektronik, zunehmende Anteile von Epitaxie-Wafern und verbesserte Verfahrenstechnologie bei der Prime-Poly-Silicium-Herstellung lassen die für die PV verfügbaren Mengen selbst bei Verdopplung des Elektronikbedarfes kaum wachsen. Die Herausforderung besteht darin, dass die Photovoltaik-Industrie eine von der Elektronik unabhängige Rohstoff-Versorgung zu günstigen Kosten benötigt. Die Deutsche Solar GmbH verfolgt das Ziel, ein Verfahren zur Produktion eines Solarsiliciums mit Produktionskosten von weniger als 10 EURO/kg bei einem Produktionsvolumen von 5000mt/a bis 2001 zu entwickeln. Dabei sollen Preise unter 13 EURO pro kg realisiert werden. Die Verfahren zur Herstellung von hochreinem Silicium für die Elektronik sind in Abb. 18 als Übersicht wiedergegeben.

Gut zu reinigende gasförmige Verbindungen wie Trichlorsilan oder Silan werden anschliessend auf Silicium bei hohen Temperaturen zersetzt. Gleichgewichtsreaktionen, hoher Energiebedarf und hohe Anforderungen an die Werkstoffe führen zu hohen Kosten. Da die Photovoltaik die hohen Kosten durch Flächenverkleinerung und höhere Integration wie bei der Elektronik nicht kompensieren kann, wurde bereits in den 80er Jahren nach alternativen kostengünstigeren Wegen für reines Silicium gesucht. Eine Übersicht der diskutierten Wege zeigen die *Abb. 19 bis 21.* 

1. Ga Destil	sförmige Vor llation hochre	orodukte, durch ein zu fertigen					
si si sici <sub>4</sub> sif <sub>4</sub> siHci <sub>3</sub>	+ HCI + SiCl <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> + NaAIH <sub>4</sub>	<ul> <li>→ SiHCl<sub>3</sub> Trichlorsilan</li> <li>→ SiHCl<sub>3</sub></li> <li>→ SiHCl<sub>3</sub> (Hochtemperatur, Katalyse)</li> <li>→ SiH<sub>4</sub> Silan</li> <li>→ SiH<sub>4</sub> (Katalyse)</li> </ul>					
2. Zersetzung der hoch gereinigten Verbindungen mit Wasserstoff auf Si-Oberflächen bei hohen Temperaturen							
sihci <sub>3</sub> sih <sub>4</sub>	+ H <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	<ul> <li>→ Si + HCl<sub>2</sub> + SiCl<sub>4</sub> (Siemensreaktor, Wirbelbett in Entwicklung)</li> <li>→ Si + H<sub>2</sub> (Stabreaktoren, Wirbelbett)</li> </ul>					

Abbildung 18

Verfahren zur Herstellung von Elektronik-Silizium

### Abbildung 20 → Verfahren zur

Herstellung von Solar-Grade-Silicium - ๖

# Abbildung 21 →

Verfahren zur Herstellung von Solar-Grade-Silicium - c

#### Abbildung 19

Verfahren zur Herstellung von Solar-Grade-Silicium - a Zusammenfassend lässt sich festhalten, alle alternativen Wege scheiterten, das Problem eines kostengünstigen Solarsiliciums blieb ungelöst. Ausgelöst durch eine erneute Verknappung bei deutlich gestiegenem Bedarf, ist das Problem der Rohstoffsicherung Mitte der 90er Jahre wieder aufgegriffen worden:

- Der Weg, hochreines SiO<sub>2</sub> mit hochreinem Kohlenstoff direkt umzusetzen, durch Sintef/ECN,
- Die Kostenreduktion der bestehenden Verfahren für Elektroniksilicium (Abb. 22) durch Wacker und MEMC sowie
- in der Konzeptionsphase durch Tokuyama Corp.

#### Reinigung von metallurgischem Silicium (Beispiele) Heliotronic: Säure-Laugung, Schmelzen mit Vacker Siltronic) Schlackenextraktion, gerichtete Erstarrung Bayer AG: Säure-Laugung, Schmelzen mit Gasverblasen (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SiCl<sub>4</sub>), Vakuumentgasen, gerichtete Erstarrung Reine Ausgangsmaterialien, gerichtete Elkem: Erstarrung, Säure-Laugung nach Zerkleinerung Kawasaki Steel: Reine Ausgangsprodukte, Schmelzen, Plasma-Behandlung mit H2O-Gas, gerichtete Erstarrung, Schmelzen, Vakuumentgasen, gerichtete Erstarrung Kombination der verschiedenen Verfahren führt prinzipiell zum Erfolg an kleinen Proben. Reinigung des flüssigen Siliciums ist diffusionskontrolliert. Prozesszeit abhän-

piell zum Erfolg an kleinen Proben. Reinigung des flüssigen Siliciums ist diffusionskontrolliert. Prozesszeit abhän gig vom Verhältnis der Oberfläche zum Volumen. Verluste nehmen mit Chargengröße zu

→ Kein wirtschaftliches Verfahren bisher erreicht

Abbildung 22 → Verfahren zur Herstellung von Solar-Grade-Silicium - d Unabhängig davon, hat der Geschäftsbereich Chemikalien der Bayer AG durch Kombination verschiedener Möglichkeiten einen Weg gesucht, das ehrgeizige Kostenziel zu erreichen. In einem Verbundprojekt, gefördert durch den BMBF/BMWi wurden die Arbeiten konzipiert und im Labormaßstab die Einzelschritte bearbeitet. Entscheidend ist die Nutzung von Verfahren, die kontinuierlich betrieben werden

#### b

Zersetzung hochreiner Ausgangsverbindungen und eventuelle Nachreinigung

Siliciumtetrachlorid bzw. Fluorid mit Metallen (Aluminium, Zink, Natrium) Bayer, SRI, Batelle, Aerochem Keine kostengünstige Lösung nachweisbar, Reinheitsanforderungen werden auf die zur Reduktion verwendeten Metalle verlagert.

Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff (Russland) ungünstige Gleichgewichte, Trichlorsilan als Zwischenprodukt

Transportreaktion aus metallurgischem Silicium mit Brom oder Jod Raumzeitausbeuten zu niedrig, teure Reagenzien

aumzeitausbeuten zu niedrig, teure Reagenzien

 $\rightarrow\,$  Einige Verfahren bis zur Pilotierung erprobt, keine wirtschaftliche Alternative bisher gefunden

Umsetzung von hochreinem Siliciumdioxid mit hochreinem Kohlenstoff unter reinen Bedingungen

Siemens:	SiO <sub>2</sub> -Reinigung durch Faserherstellung, Säure-Laugung Hochreines SiO <sub>2</sub> mit Flammrußen granuliert Lichtbogenreaktor Prinzip machbar, Aufwand SiO <sub>2</sub> -Reinigung, Problem Kohlenstoffgehalt im Silicium
Elkem:	Reine SiO <sub>2</sub> -Quellen mit Reinst-Grafit Keine ausreichende Reinheit: Bor, Phosphor, Kohlenstoff
Sintef/ECN:	SiO <sub>2</sub> und reine Kohlenstoffverbindung im Plasma-Reaktor Pilotierung angelaufen.

→ Bisherige Versuche wirtschaftlich nicht erfolgreich. Erste Ergebnisse aus erneutem Versuch - Ende 2001

# d

Umsetzung hochreiner Reaktanden (gasförmig) unter wirtschaftlich günstigeren Bedingungen oder durch Einsatz kostengünstiger Technologie

Wacker:	<u>Trichlorsilan</u> - schnelle Abscheidung in Stabreaktoren, weniger Aufwand bei Nachreinigung und Analytik Entwick- lung eines Wirbelbettreaktors für die Trichlorsilanzersetzung
MEMC:	<u>Silan</u> - schnelle Abscheidung im Wirbelbett eventuell größere Reaktoren
Tokuyama Corp:	Konzeptionsphase
Bayer AG:	Konzeption eines kostengünstigen Weges über Trichlorsilan zu Silan und dessen Zersetzung im Wirbelbett Bearbeitung der Einzelschritte im Labor

Kostenziel:	Herstellung unter 10 EURO und Renditeziele mit 13 EURO zu erreichen
Kostenvorteile gegen lung beruhen auf	über der Elektronik-Silicium-Herstel-
Konzeption:	Zusammenführung aller vorteilhaf- ten Schritte und Details, die bisher bereits erprobt und teilweise auch realisiert sind.
Konti-Verfahren:	Minimierung der Personalkosten, maximale Anlagennutzung
Produktionsmaßstab:	5.000 mt pro Jahr in 2 Linien, niedrigere spezifische Investitionen
Reinheits- anforderungen:	Reduziert gegenüber Elektronik- Si-Fertigung, kostengünstigere Werkstoffe, geringerer Reinigungs- aufwand, Verlagerung der Feinreinigung in die Silanstufe
Anlagenintegration:	Chemiepark-Modell mit vorhan- dener Versorgung und Entsorgung Möglichkeiten, Nebenprodukte zu nutzen zur weitere Wertschöpfung
Technologischer Fortschritt:	Wirbelbett-Technologie für konti- nuierliche Prozesse, Katalytische Verfahren für Disproportionierung SiHCl <sub>3</sub> zu SiCl <sub>4</sub> und SiH <sub>4</sub>

können, die Feinreinigung auf der Stufe des Silans und die Zersetzung von Silan im Wirbelbett (*Abb. 23*). Gründe warum das Kostenziel erreichbar erscheint sind in *Abb. 24* aufgeführt.



Nach der Machbarkeitsstudie und der Unter suchung der Einzelschritte wird eine durchgehende Pilotierung in einem chemischen Umfeld notwendig, um Ver- und Entsorgung zu sichern und Nebenprodukte im Verbund weiter zu verarbeiten.

Der zweite Kostenblock nach dem Rohstoff, ist im Schmelzen und Kristallisieren zu sehen. Bei multikristallinem Silicium sind dies zwei Technologieverfahren, das Bridgman- und das Gießverfahren. *Abb. 25* zeigt die prinzipiellen Unterschiede und geplanten Verbesserungen.

Beim Gießverfahren ist das Schmelzen des Siliciums von der Kristallisation getrennt, beim Abbildung 23 ↑

Bayer Verfahren für ein kostengünstiges Solar Silicium

Abbildung 24  $\epsilon$ 

Bayer Verfahren für ein kostengünstiges Solar Silicium



Abbildung 25

Verfahrensprinzipien Schmelzen/ Kristallisieren



# Abbildung 26 Kristallisation

Abbildung 28 → Si-Blöcke und -Säulen Bridgman-Verfahren erfolgen sie nacheinander im gleichen Reaktor und im gleichen Tiegel. Die wesentlichen Vorteile des Gießverfahrens liegen in einer besseren Nutzung des erstarrten Siliciumblockes. Erreicht man beim Bridgman-





Verfahren ca. 60% Ausbeute bei der Säulenherstellung, sind beim Gießverfahren 70%, bei Weiterentwicklung sogar mehr als 75% verwendbar. Die neue Gießtechnologie in Freiberg wird anhand der *Abb. 26 und 27* gezeigt. Die geringen Randverluste können aus *Abb. 28* abgeleitet werden.

Entscheidend für die zukünftige Technologie sind die Kosten und hier sehen wir noch weitere Technologieentwicklungsmöglichkeiten (*Abb. 29*).

Die Zerteilung der Siliciumblöcke zu Säulen ist durch eine eigene Technologieentwicklung der



# Abbildung 27 Anlagen für Schmelzen und Kristallisieren

Abbildung 29 Weiterentwicklung der Kristallisationstechnologie





(z. B. Dicke und Oberfläche)

Firma Deutsche Solar GmbH optimiert. Bandsägen mit hoher Produktivität und hoher Schnittgenauigkeit erfordern nur noch Detailoptimierungen (Abb. 30). Das Abtrennen der Kappen und Böden, festgelegt nach Qualitätskriterien, konnte mit einem Roboter einer ersten Automatisierung zugeführt werden (Abb. 31).

Qualität, Produktivität und Anlagenverfügbarkeit beim Drahtsägen sind ebenfalls entscheidend für eine Kostensenkung. Aufgeklebte Siliciumsäulen (Abb. 32) werden mit Hilfe eines Drahtgatters mit SiC Suspensionen zu Scheiben durchgeläppt, abgelöst, vereinzelt in Carrier (Behälter zum Transport von Wafern), eingeordnet und nach Reinigung sowie Qualitätsinspektion verpackt.

Verpackung der Scheiben

Die entscheidenden, die Wirtschaftlichkeit bestimmenden Faktoren sind in der Abb. 33 auf-



Abbildung 30 (links) Anlage zur Grobzerteilung

Abbildung 31 (rechts) Säulenherstellung

Abbildung 32 Produktionsschritte in der Scheibenherstellung

Abbildung 33 Weiterentwicklung der Drahtsägetechnologie



geführt, wobei eine Vielzahl von Parametern gegenläufig sind und das richtige Optimum erarbeitet werden muss.

Fasst man den gesamten Verfahrensablauf zusammen, bleiben für die nächsten Jahre noch eine Reihe von Problemen zu lösen. *Abb. 34* zeigt die einzelnen Problemkreise. Qualität, Ausbeute und Automatisierung sind wiederkehrende Aufgaben. Dabei erfordert der Aufwand für die Problemlösung eine große Kapazität, um die Kosten auf viele Wafer zu verteilen und eine kritische Masse an Geld und personellen Ressourcen einsetzen zu können.

Ein roadmapping, wie die von Kunden, Verbrauchern und Politikern geforderte Kostenreduktion aus Sicht eines Waferproduzenten begleitet werden kann, zeigt *Abb. 35.* Ausgehend von der heutigen Kostenstruktur pro Wp bzw. pro Wafer in dm<sup>2</sup> erscheint eine Kostenreduktion auf 52% pro Wp durch Technologieverbesserung, Waferdickenreduktion und Wirkungsgradsteigerung möglich.

Ein kritischer Pfad *Abb. 36*, mit einem Wirkungsgrad von 17% im Jahr 2010 scheint dabei als eine recht konservative Annahme unter der Erkenntnis, dass einer der Kunden der Deutschen Solar GmbH auf der IEEE-PV-Tagung in Alaska

Abbildung 34 ↑ Verfahrensablauf und optimierungsschwerpunkte

#### Abbildung 35 →

Kostenreduktionsmöglichkeiten bei der Silicium-Wafer-Herstellung für Solarzellen



	Situation 2000	Plan 2005	Erwartung 2010	
Siliciumscheibe Zelle Modul	2,75 1,90 <u>1,90</u>	2,00 1,20 <u>1,30</u>	1,55 0,90 <u>1,00</u>	45% 26% <u>29%</u>
Gesamt	6,55	4,50	3,45	100%
Voraussetzungen	i.			
Wirkungsgrad (%) Scheibendicke (µm) Rohstoff (DM/kg) Austhauten (%)	13,5 330 40 85	16 300 30 90	17 270 25 95	

# Abbildung 36 Entwicklungspotential der Preise für Solarmodule ab Werk in DM/Wp



Abbildung 37 Weiterentwicklung der

Siebdruck Solarzelle

einen Zellprozess vorgestellt hat *(Abb. 37)*, mit dem auf 150 x 150 mm großen multikristallinen Wafern 16,5% Wirkungsgrad erreicht werden. Damit wird der Unterschied zwischen multi- und monokristallinem Silicium weitgehend aufgehoben und es gilt die Kostensenkungspotentiale bei der Herstellung von multikristallinem Silicium mit aller Konsequenz umzusetzen.

# EFG-Silicium: Material, Technologie und zukünftige Entwicklung

# 1. Einführung

Die Herstellung von Siliciumfolien nach dem Edge-defined Film-fed Growth (EFG) Verfahren wurde von der ASE GmbH erfolgreich kommerzialisiert. Die bereits erreichten Qualitäten und Produktionsraten machen EFG-Siliciumfolien zu einem der führenden Herausforderer der traditionellen Herstellungsmethoden von Siliciumscheiben. In den vergangenen zwei Jahren hat ASE Americas in Billerica, USA (eine 100% Tochter der ASE GmbH) die Produktionskapazität für Siliciumfolien in den Bereichen EFG-Oktagon-Kristallzucht und Laserschneiden von 4 MWp auf über 13 MWp erweitert. Pläne, diese Kapazität nochmals zu verdopplen wurden bereits bekannt gegeben. Zeitgleich mit der Expansion der EFG-Produktion bei ASE Americas wurde bei der ASE GmbH in Alzenau eine moderne automatisierte Pilotfertigungsanlage zur Herstellung von Solarzellen mit einer jährlichen Kapazität von 2 x 6,5 MWp konstruiert und aufgebaut. Die Fabrikation umfasst fortgeschrittene Durchlaufproduktionsanlagen und wurde speziell dazu entwickelt, die besonderen Eigenschaften der EFG-Siliciumfolien wie die unebene Oberfläche und die niedrige Ausgangslebensdauer der elektrischen Ladungsträger zu berücksichtigen.

Dieser Artikel gibt eine Zusammenfassung der derzeitigen Leistungsfähigkeit der Pilotfertigung in Alzenau und der damit in den ersten Betriebsmonaten gesammelten Erfahrungen. Weiterhin wird eine neue Generation der EFG-Technologie beschrieben, welche das Ziel hat, dünne gekrümmte Folien aus EFG-Zylindern mit großen Durchmessern herzustellen. In einer bereits durchgeführten Machbarkeitsstudie konnten Zylinder mit 50 cm Durchmesser und Wandstärken bis herunter zu 100 µm hergestellt werden (zur Zeit wird an der Entwicklung von Kristallisationsanlagen für Zylinder mit 100 cm Durchmesser gearbeitet).

# 2. Herstellung von Siliciumfolien bei ASE Americas

Das EFG Verfahren ist die erste Technik zur Herstellung von kristallinen Siliciumfolien, die erfolgreich in eine industrielle Serienfertigung überführt werden konnte [1]. Die traditionellen Kristallisationsmethoden für Silicium erzeugen mittels Czochralski- oder Blockguß-Verfahren Stäbe oder Blöcke, die mit Drahtsägen in Scheiben geschnitten werden. Dabei tritt unvermeidlich ein hoher Verlust von Silicium als Sägeverschnitt auf, so dass bis zur fertigen Scheibe 50-60% des ursprünglichen Rohsiliciums (Feedstock) verloren gehen. Im Gegensatz dazu können bei der Herstellung von EFG-Folien aus Oktagon-Röhren bereits heute 80% des Rohsiliciums für die fertige Scheibe genutzt werden.

Die derzeitige Technologie zur Herstellung von EFG-Folien bei ASE Americas basiert auf der Kristallzucht von Oktagon-Röhren. Jede Röhre ist ein Hohlkörper mit einer Länge von 5,6 m und einer mittleren Wandstärke von 280 µm. Die Oktagon-Röhre besitzt 8 Seiten mit einer Seitenlänge von 10 cm. Aus jeder Seite können EFG-Folien mit variablen Längen, beispielsweise 10 cm x 10 cm oder 10 cm x 15 cm, geschnitten werden. Der Materialverlust beträgt dabei weniger als 10% der gesamten Silicium-Ausgangsmenge, was einer der entscheidenden Vorteile der EFG-Technologie ist. Ein weiterer Vorteil, der zu einer hohen Siliciumausnutzung beiträgt, ist die geringe Restmenge an Silicium im Schmelztiegel. Der Tiegel enthält nur ca. 1000 g an Siliciumschmelze, während in einer Produktionscharge typischerweise 150-200 kg Silicium durch automatische Nachfüllung in einem einzigen Schmelztiegel verarbeitet werden. Die Oktagon-Röhren werden mit Hilfe von Nd: YAG Lasern in einzelne Folien zerschnitten. Diese Laser können Siliciumkristalle mit Dicken im Bereich 200 bis 600 µm bei Vorschubgeschwindigkeiten bis zu 5 cm/s schneiden.

Dipl.-Ing. T. Lauinger thomas.lauinger@ase.tessag.co

Dipl.-Phys. W. Schmidt Dipl.-Ing. B. Wösten Angewandte Solarenergie ASE GmbH Industriestr. 13 D-63755 Alzenau

Dr. J. P. Kalejs ASE Americas Inc.

Der Schnittverlust liegt unter 200 µm. Es ist zu erwarten, dass durch eine zukünftige Wiederverwendung von Ausschußmaterial der Kristallisations- und Laseranlagen, die Herstellung von EFG-Folien mit weniger als 5% Materialverlust von der gesamten Silicium Ausgangsmenge möglich ist. Die bei ASE Americas realisierte EFG-Fertigungstechnologie ist in den *Abbildungen 1 und 2* zu sehen.





Die Herstellungsprozesse für EFG-Folien sind entwickelt und optimiert worden, um deutlich geringere Produktionskosten als mit traditionellen Herstellungsverfahren zu ermöglichen. Dieser Ansatz führt zu einer Folie deren Erscheinungsbild, geometrische Eigenschaften und elektronische Qualität von den traditionell mit Drahtsägen geschnittenen Scheiben abweichen. Da der Schmelztiegel aus Graphit besteht, enthält EFG-Silicium, im Gegensatz zu den meisten anderen Solarzellenmaterialien, Kohlenstoff nahe der Sättigungskonzentration. Die Kristallziehraten sind bis an die Grenze erhöht, bei der noch keine entscheidende Materialbeeinflussung durch inneren Streß auftritt. Dies führt sehr häufig zu unebenen Folien und erhöhten Versetzungsdichten.

Die speziellen Eigenschaften der EFG-Folien waren die Motivation zur Entwicklung von angepassten Fabrikationstechniken bei der ASE, die insbesondere die schlechte elektronische Ausgangsqualität der Folien während der Prozessierung optimal verbessern [2,3]. Im folgenden Abschnitt wird detailliert auf die neu entwickelte Produktionstechnologie eingegangen.

# 3. Automatisierte Solarzellen-Pilotfertigung in Alzenau

Die neue automatisierte Solarzellen-Pilotfertigung in Alzenau wurde entwickelt, um die speziellen Eigenschaften von EFG-Folien zu berücksichtigen. Als Ausgangspunkt für das Design der Alzenauer Pilotfertigung diente der bei ASE Americas vorhandene Herstellprozess. Die erste von zwei Fertigungslinien wurde 1998 installiert und lieferte die Erfahrungsbasis für das Design und die Verbesserung der Technologie für die zweite Linie, welche in diesem Jahr den Pilotfertigungsbetrieb aufgenommen hat.

Die erste Linie besitzt eine jährliche Nennkapazität von 6,5 MW und wurde dafür ausgelegt, sowohl 10 cm x 10 cm als auch 10 cm x 15 cm Scheiben zu verarbeiten. Der Wechsel zwischen den beiden Formaten ist mit einem Minimum an Einrichtarbeiten, wie z.B. dem Austausch fester Anschläge möglich. Die Dicke der Folie darf zwischen 200 und 600 µm liegen, zusätzlich ist eine Durchbiegung von Abbildung 1 EFG-Kristallisationsanlagen bei ASE Americas in Billerica / USA

# Abbildung 2

Laserschneiden von EFG-Oktagonröhren in Einzelfolien

# Abbildung 3

Erste automatisierte Pilotfertigungslinie für Solarzellen bei der ASE GmbH in Alzenau



bis zu einem Milimeter zulässig. In die zweite Linie mit der gleichen Nennkapazität von 6,5 MW wurden viele Verbesserungen und einige neuartige Technologien integriert. Einer der Hauptschritte in Richtung vollautomatisierter Produktion war der Übergang zu einer lückenlosen Durchlaufproduktion über die Einbindung einer Durchlauf-Siliciumnitrid-Beschichtungsanlage. Nachfolgend werden die Entwurfsprinzipien und die ersten Betriebserfahrungen der Linie 1 vorgestellt.

Die Ziele beim Entwurf der Pilotfertigung in Alzenau waren: automatisierte einfache Prozesse, hohe Verfügbarkeit, gute Ausbeute und hoher Solarzellenwirkungsgrad. Die Anlagen der Linie 1 sind in *Abbildung 3* dargestellt. Die gesamte Länge der Linie beträgt 80 m. Die Scheiben bewegen sich kontinuierlich durch die Linie, wobei die gesamte Durchlaufzeit ca. 2,5 Stunden beträgt. Die folgenden Prozesse werden nacheinander ausgeführt:

- Scheibenreinigung
- Phosphordiffusion
- Oxidentfernung
- Antireflexionsbeschichtung
- Herstellung des Rückkontaktes
- Herstellung des Vorderseitenkontaktes
- Zellenvermessung und Inspektion

Die Scheiben laufen in 5 parallelen Reihen von der Reinigung durch die Phosphordiffusion und die Oxidentfernung, wonach die Antireflexionsbeschichtung in einem Batchprozess aufgebracht wird. In der anschließenden Rückund Vorderseitenmetallisierung sowie während der Zellenvermessung laufen die Scheiben in einer einzelnen Reihe. Die Linie ist vollautomatisiert und besitzt an allen Prozessanlagen Band-Band-Übergänge mit Ausnahme der Siliciumnitrid-Antireflexionsbeschichtung. An kritischen Prozessen sind automatisierte Puffer für bis zu 250 Scheiben verfügbar.

Es ist möglich, unterschiedliche Materialtypen -EFG, multikristallines und einkristallines Si - zu verarbeiten. Zur Optimierung der elektrischen Solarzellenwirkungsgrade sind lediglich ein-

#### Abbildung 4

Wirkungsgradverteilung von Solarzellen aus EFG und konventionellen multikristallinen Siliciumscheiben, die in der automatisierten Pilotfertigungsanlage in Alzenau hergestellt wurden.



fache Anpassungen der Parameter der Hochtemperaturprozesse erforderlich. Typische mittlere Wirkungsgrade sind ca. 14% für EFG und ca. 15% für konventionelle multikristalline Scheiben, wie in *Abbildung 4* dargestellt. Diese Wirkungsgrade werden ohne eine Textur der Scheibenoberfläche erzielt. Eine wichtige Rolle spielen Getter- und Passivierprozesse zur Verbesserung der elektronischen Qualität der eingesetzten Siliciummaterialien.

Zwei neuartige Durchlaufprozesse reduzieren signifikant die anfallenden Abfallmengen an Säuren. Ein Reinigungsschritt zu Beginn der Prozesslinie führt die Scheiben durch eine milde Säure und spült sie in einer kontinuierlichen Bandstrecke. Die Scheiben werden von automatisierten Handhabungssystemen auf speziell konstruierte Plastikbänder gelegt, so dass das Be- und Entladen von Kassetten vollständig entfällt. Ein neuartiger Ätzprozess zur Entfernung der phosphorhaltigen Oxidschicht nach der Diffusion wurde ebenfalls auf der Basis kontinuierlicher Bandstrecken entwickelt. Mit ihm gelang es, den Verbrauch an Flußsäure um mehr als 80% gegenüber der konventionellen gepufferten Oxidätze (BOE) zu senken. Er beträgt nun weniger als 0,12 ml pro Solarzelle.

Wesentliche Verbesserungen konnten in den Bereichen Ausbeute, Erkennung von gebrochenen Scheiben und Prüfung der Metallisierung eingeführt werden. Bei der Konstruktion der automatisierten Handhabungssysteme wurde besonderer Wert auf weiche Anschläge und an wellige EFG-Folien angepasste Greifmechanismen gelegt. Die Rückseiten- und Vorderseitenmetallisierung werden über spezielle Transferdrucker und direktes Schreiben der Metallpasten aufgetragen, wodurch die auf die Scheiben wirkenden Kräfte minimiert werden konnten [4]. Optische Prüfsysteme wurden eingeführt, um gebrochene Scheiben, fehlende Finger und unvollständige oder falsch positionierte Kontakte zu erkennen und auszusortieren. Als Teil der Endkontrolle wird jede Zelle elektrisch in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung vermessen. Die Ausbeute der Linie wurde sorgfältig studiert, um aus den daraus erkennbaren Schwachstellen ein verbessertes Design der Linie 2 abzuleiten.



Abbildung 5

erwartenden Gesamtausbeuten für EFG und konventionell gesägte multikristalline Scheiben. Die direkt nach dem Start der ersten Linie noch schlechte Ausbeute für EFG konnte durch Verbesserung und Optimierung von Prozessen und mechanischen Handhabungsschritten ständig erhöht werden. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen, die in die Anlagen der Linie 2 einfließen konnten, wird erwartet, dass die Ausbeute für EFG in den Bereich der Ausbeute für flache multikristalline Scheiben gebracht werden kann.

Die Abbildung 5 zeigt die beobachteten und zu

Ein wichtiger Fortschritt in der zweiten Linie besteht in der Einbindung einer Durchlauf-Siliciumnitrid-Beschichtungsanlage, welche, im Gegensatz zu der Batch-Anlage der Linie 1, einen kontinuierlichen Materialfluß durch die Gesamtlinie ermöglicht. Die Siliciumnitridschicht stellt gleichzeitig eine Antireflexionsschicht und eine Diffusionsquelle für Wasserstoff zur Passivierung des Si-Kristallvolumens dar. Die neuartige Durchlaufanlage wurde erfolgreich in einem Projekt mit dem Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/ Emmerthal entwickelt und in die zweite Pilotfertigungslinie integriert. Ermittelte und erwartete Ausbeuten für EFG und konventionelle multikristalline Siliciumscheiben in den beiden Pilotfertigungslinien in Alzenau

# 4. Die zukünftige EFG-Technologie: Dünne kristalline Siliciumfolien

Abbildung 7 → EFG-Zylinder mit 50 cm Durchmesser

#### Abbildung 6 ↓

Tendenzen in der Herstellung von multikristallinen- und EFG-Siliciumscheiben und deren Auswirkung auf den Gesamtverbrauch an Silicium

Vor einiger Zeit wurde bereits über die Pläne berichtet, die Kristallzucht von EFG-Zylindern mit großen Durchmessern zu entwickeln und zu demonstrieren [3]. Das Ziel dieser Entwicklung ist die Reduktion der Dicke von EFG-Folien, um Rohsilicium zu sparen und damit die Scheibenkosten zu vermindern. Derzeit limitieren Unregelmäßigkeiten der Foliendicke über den Umfang des EFG-Schmelztiegels die minimale Dicke der Folien auf ca. 280 µm. Es ist nicht zu erwarten, dass die aktuelle Oktagon-Technologie für Foliendicken unterhalb von 200 µm benutzt werden kann, um mit den Trends in der Produktion konventioneller multikristalliner Scheiben konkurrieren zu können (siehe Abbildung 6).



Die Kristallzucht von Hohlzylindern wurde gewählt, da sie die entscheidenden Limitierungen der Oktagon-Kristalle umgehen kann. So wird der thermoelastische Stress im Kristall durch die symmetrische Geometrie des Zylinders deutlich reduziert. Weiterhin ist es möglich, eine stark verbesserte Temperaturhomogenität entlang der Kristallisationsfront zu erzielen, da der Zylinder rotieren kann.



Die Machbarkeit, einen EFG-Hohlzylinder mit großen Durchmessern zu ziehen, wurde bereits erfolgreich mit einer Anlage zur Herstellung von Zylindern mit einem Durchmesser von 50 cm demonstriert. Dabei konnten Zylinderlängen bis zu 1,2 m und Wandstärken bis zu 100 µm realisiert werden. Die Wachstumsrate konnte auf 2,5 cm/min gesteigert werden. Eine Rotation des Zylinders wurde benutzt, um ein gleichmäßiges Anfangswachstum des Zylinders zu erreichen, danach konnte diese bei ausreichender Dickenhomogenität gestoppt und ohne Drehbewegung weitergezogen werden. Die Produktivität pro Kristallziehanlage steigt bei diesem Durchmesser und der erhöhten Ziehgeschwindigkeit etwa um den Faktor 3 gegenüber dem Oktagon-System. In Abbildung 7 ist einer der bisher gezogenen Demonstrations-Zylinder zu sehen.

Zur Zeit sind verschiedene technologische Probleme zu lösen, um die neuartige EFG-Zylindertechnologie industriell anwendbar zu machen. Im Bereich der Kristallzucht muß der thermoelastische Stress nach der Kristallisation durch eine Modifikation der Abkühlzonen reduziert werden, da diese noch nicht für 100 µm Wandstärke ausgelegt sind. Zusätzlich muß, in Zusammenarbeit mit Materiallie-

feranten, das für den Schmelztiegel benötigte Graphit in verbesserter Qualität hergestellt werden, um die großen Durchmesser der Tiegel zu ermöglichen. Das Laserschneiden und die Prozessierung der dünnen gekrümmten Folien erfordern ebenfalls neuartige Technologien. Es konnte bereits geprüft werden, dass Folien im 100 - 150  $\mu$ m Bereich flexibel genug sind, um eine manuelle Prozessierung nach dem konventionellen EFG-Zellprozeß zu überstehen. Es wird jedoch einige aufwendige Anpassungen erfordern, um eine vollautomatisierte Verarbeitung gekrümmter Folien zu ermöglichen.

# 5. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Es wurden Arbeiten zur Erweiterung der Folien- und Zellenfertigung auf der Basis von EFG-Siliciumfolien auf eine jährliche Kapazität deutlich über 10 MWp vorgestellt. Die Kapazität der Folienherstellung (Kristallzucht und Laser-schneiden) wurde bei ASE Americas, Inc. in USA von 4 auf 13 MWp erhöht. Es bestehen Pläne, diese Kapazität nochmals zu verdoppeln. Eine moderne hochautomatisierte, speziell für EFG-Siliciumfolien entwickelte 6,5 MW Pilotfertigungslinie für Solarzellen wurde bei ASE GmbH in Alzenau in Betrieb genommen und befindet sich in Produktion. Eine zweite 6,5 MW Pilotfertigungslinie mit zusätzlichen Verbesserungen und teilweise neuer Technologie hat gerade die Produktion aufgenommen.

Die vorgestellten neuartigen Siliciumfolienund Solarzellentechnologien repräsentieren auch einen großen ökologischen Fortschritt bei der Herstellung von Photovoltaik-Modulen: In der Siliciumscheibenherstellung durch die Eliminierung der Sägeverluste und die damit verbundene Erhöhung der Ausnutzung des Rohsiliciums. In der Zellenherstellung durch die Minimierung des Verbrauchs an Chemikalien und an Spülwasser. Durch neuartige Prozeßschritte in der Reinigung und in der Oxidätze konnte der Umwelteinfluß durch Säureabfälle stark verringert werden. Die zweite Pilotfertigungslinie wurde zeitverzögert konstruiert und aufgebaut, um Erfahrungen der Linie 1 aus fast einem Jahr Pilotfertigungsbetrieb nutzen zu können. Anlagen mit erhöhter Bruchrate wurden umkonstruiert und in Bezug auf die Krafteinwirkung auf die Scheiben verbessert. Die Zuverlässigkeit der Anlagen konnte erhöht werden und es wurden vorbeugende Servicemaßnahmen etabliert, so dass ein Betrieb mit kurzen Wartungsintervallen erreicht werden konnte. Ein unterbrechungsfreier kontinuierlicher Materialtransport wird mit der Einbindung einer Durchlauf-Siliciumnitrid-Beschichtungsanlage in der zweiten Linie ermöglicht.

Die Erfahrungen und die durchlaufene Lernkurve beim Aufbau und Betrieb der beiden Pilotfertigungslinien in Alzenau bilden eine wichtige Basis und Voraussetzung für die Planung einer zukünftigen automatisierten Massenfertigung von EFG-Solarzellen.

Als Weiterführung der aktuellen EFG-Technologie wurde die Entwicklung von EFG-Zylindern mit großen Durchmessern vorgestellt. Mit dieser neuartigen Technologie sollen dünne Scheiben mit deutlich reduzierten Produktionskosten realisiert werden. Es konnten bereits erfolgreich erste Zylinder mit einem Durchmesser von 50 cm und einer Länge von 1,2 m bis zu Wandstärken von 100 µm hergestellt werden. Es wird erwartet, dass diese Technologie zu einer Reduktion der Scheiben- und Solarzellen-Produktionskosten führt, so dass das Ziel der APAS Studie der Europäischen Gemeinschaft von 1 ECU/Wp [5] für eine zukünftige Massenproduktion von kristallinen Siliciumsolarzellen erreicht werden kann.

# 6. Danksagung

Die Autoren danken herzlich Herrn R. Baumann und vielen weiteren Mitarbeitern der Angewandten Solarenergie – ASE GmbH und des ISFH Instituts für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal für Ihre wertvollen Beiträge zu den hier vorgestellten Ergebnissen.

Die Entwicklungsarbeiten wurden anteilig durch die Bundesregierung (Vorhaben 0329813A, 0329717 and 0329802B) und durch die Landesregierung Bayern (Vorhaben 07 05/893 75//74/98//12/99//2/2000) gefördert. Die Entwicklung des EFG-Zylinders wird anteilig durch das DOE (Vorhaben ZAX-8-17647-10) gefördert.

# Referenzen

- E. J. Henderson and J. P. Kalejs, "The Road to Commercialization in the PV Industry: A Case Study of EFG Technology", 26<sup>th</sup> IEEE PVSC, Washington, DC (1996), pp. 1077-1080.
- M. J. Kardauskas et. al.,
   "The Coming of Age of a New PV Wafer Technology – Some Aspects of EFG Polycrystalline Silicon Sheet Manufacture", ibid., pp. 383-388.
- [3] J. P. Kalejs and W. Schmidt,
   "High Productivity Methods of Preparation of EFG Ribbon Silicon Wafers",
   2<sup>nd</sup> WCEPS EC, Vienna (1998),
   pp 1822-1825.
- [4] F.J. Bottari, J. Hanoka and F. W. Sylva, "Method of Applying Metallized Contacts to a Solar Cell", U.S. Patent No. 5151386 (1992); J. I. Hanoka, "Method for Forming Contacts", U.S. Patent No. 5151377 (1992).
- [5] T. Bruton et al.,
  "A Study of the Manufacture at 500 MW p.a. of Crystalline Silicon Photovoltaic Modules",
  14<sup>th</sup> EPVSEC, Barcelona (1997), pp 11-16.

# Neue Konzepte für Siliciumsolarzellen

Solarzellen aus Siliciumwafern (Czochralskiund multikristallines Silicium) stellen immer noch den mit Abstand größten Anteil (1998: 84%) des Photovoltaikmarktes. Der entscheidende Kostenfaktor bei Modulen aus Siliciumsolarzellen ist der Preis des Siliciumwafers selbst (*siehe Abb. 1*).

Um diesen Kostenfaktor zu senken, können mehrere Strategien verfolgt werden:

- Durch die Verwendung von abgeschiedenen Siliciumschichten (Dünnschichtsolarzelle) können die Materialkosten gesenkt werden. Allerdings bleiben die hierbei erzielten Wirkungsgrade bisher deutlich hinter denen von Solarzellen aus Siliciumwafern zurück.
- Durch die Reduzierung der Waferdicke können die Kosten pro Wafer reduziert werden.
- Durch Erhöhung des Wirkungsgrades kann der einzelne Siliciumwafer besser genutzt werden. Damit sinkt der Energiegestehungspreis.

Die beiden letztgenannten Ansätze sollen Thema dieses Vortrages sein. Sie sind sehr eng miteinander verknüpft, da Solarzellen mit reduzierter Dicke eine höherwertige Zellentechnologie erfordern, die gleichzeitig auch Vorbedingung für die Erzielung höherer Wirkungsgrade ist. *Abb. 2* zeigt die Auswirkungen verschiedener Verbesserungen der Solarzellenstruktur auf

#### Solarzellentechnologie



Siliciumwafer

Modulproduktion

den Wirkungsgrad bei verschiedenen Zelldicken. Ausgehend von einer relativ einfachen Zellenstruktur (gestrichelte Linie) wurde zuerst die Oberflächenpassivierung stark verbessert (gepunktete Linie). Durch die Oberflächenpassivierung wird verhindert, daß die durch das Sonnenlicht erzeugten Ladungsträger an den Oberflächen der Siliciumwafer durch Rekombination "vernichtet" werden.





Es ist anschaulich klar, daß bei einer reduzierten Waferdicke der Oberflächenpassivierung eine immer wichtigere Rolle zukommt. Wenn zusätzlich der interne Lichteinfang durch eine verbesserte interne Reflexion und eine intelligentere Lichtführung erhöht wird, so erhöht sich das Wirkungsgradpotential nochmals (durchgezogene Kurve). Die Materialqualität und die externe Reflexion wurden bei allen Rechnungen identisch gewählt. Es ist deutlich zu erkennen, daß einerseits das Wirkungsgradpotential generell durch die Verbesserung der Zellstruktur erhöht wird und andererseits dieses Wirkungsgradniveau auch bei kleinen Zelldicken beibehalten werden kann.

# Abbildung 2 $\wedge$

Einfluß der Oberflächenpassivierung und des internen Lichteinfangs auf den Wirkungsgrad bei verschiedenen Zelldicken.

# Abbildung 1 ←

Anteile an den Kosten eines Photovoltaikmoduls aus Siliciumsolarzellen

Schon seit geraumer Zeit stehen Solarzellenkonzepte zur Verfügung mit denen Wirkungsgrade weit über 20 % erreicht werden können *(siehe zum Beispiel Abb. 3).* Allerdings sind diese bisher nicht in die industrielle Fertigung übernommen worden, da ihre Herstellung zu aufwendig und damit zu teuer ist. In letzter Zeit sind aber verstärkt Bemühungen unternommen worden, diese Konzepte vereinfacht umzusetzen.

- Dünne Kontaktstege Kleine Abschattung
- Oberflächentexturierung Reflexionsverminderung
- + schräger Lichteinfang
- SiO<sub>2</sub>-Oberflächenvergütung
   Oberfächenpassivierung
   + interne Verspiegelung

Geringe Kontaktflächen • Derflächenpassivierung

#### Abbildung 3

Hocheffiziente Solarzelle (Passivated Emitter and Rear Cell (PERC) Konzept)

#### Abbildung 4

Öffnen der Rückseitenpunkte einer PERC-Struktur (Passivated Emitter and Rear Cell) mittels Laserablation. Durch den Einsatz von Mikrolinsenarrays kann der Durchsatz gegenüber der bisher verwendeten Einzelablation nochmals deutlich gesteigert werden. Wichtigstes Merkmal hocheffizienter Siliciumsolarzellen ist die sehr gute Oberflächenpassivierung. Eine optimale Oberflächenpassivierung kann durch die Beschichtung mit Siliciumdioxid oder Siliciumnitrid erreicht werden. Allerdings muß beim Aufbringen der Kontakte diese Isolatorschicht teilweise wieder geöffnet werden (*siehe Abb. 3*). Dieser Prozeßschritt wurde bisher durch relativ aufwendige Photolithographieschritte bewerkstelligt. Am Fraunhofer ISE ist es nun gelungen, das Öffnen der Isolatorschicht mittels Laserablation durchzuführen (*LA-PERC-Struktur, siehe Abb. 4*).



Die Anzahl der Prozeßschritte zur Herstellung der Rückseitenpunktkontakte konnte so um einen Faktor 5 reduziert werden. Mit dieser eleganten Methode konnten am ISE bereits Wirkungsgrade über 20% erzielt werden.

Auch bei der Aufbringung der Vorderseitenkontakte wurde bisher bei hocheffizienten Solarzellen mit Photolithographie gearbeitet. Am ISFH (Institut für Solarenergieforschung, Hameln) ist es gelungen, durch eine geschickte Oberflächentexturierung (mittels Sägen) und dem nachfolgenden Schrägaufdampfen der Vorderseitenmetallkontakte diesen Photolithographieschritt zu vermeiden. *Abb. 5* zeigt eine Prinzipskizze der sogenannten OECO-Struktur (Obliquely Evaporated Contacts). Auch mit diesem Zellkonzept konnten bereits Wirkungsgrade über 20% erreicht werden.

Mit der mechanischen Oberflächenstrukturierung können auch andere interessante Strukturen erzeugt werden. Prominentes Beispiel hierfür ist die sogenannte POWER (Polycrystalline Wafer Engineering Result) Solarzelle der Universität Konstanz. Durch das Sägen von V-förmigen Gräben auf der Vorder- und Rückseite, wobei die Vorder- zu den Rückseitengräben senkrecht stehen, kann der Wafer teilweise durchbrochen werden. Dadurch wird eine Semitransparenz erreicht. Dieser Effekt, der naturgemäß bei Solarzellen auf den ersten Blick einmal "unerwünscht" ist, erlaubt es, insbesondere bei der Integration in Gebäuden (siehe Abb. 6), interessante ästhetische Effekte zu erzielen.

Um die Verschaltung der einzelnen Zellen zu einem Modul stark zu vereinfachen, wäre es günstiger, wenn sich die p- und n-Kontakte nicht auf der Vorder- und Rückseite, sondern nur auf einer Seite der Solarzelle befinden würden. Dies ist bei der sogenannten Rückseitenkontaktsolarzelle realisiert. Ein weiterer Vorteil dieser Struktur ist, daß keine Abschattung durch die Metallkontakte auftritt, weil die Kontaktfinger auf der Rückseite der Zelle angeordnet sind.

Da sich allerdings der sammelnde pn-Übergang auf der lichtabgewandten Seite der Zelle befindet, müssen praktisch alle durch das Licht







generierten Ladungsträger durch die gesamte Zelle diffundieren. Bei gutem Ausgangsmaterial (sprich hoher Diffusionslänge) spielt dies keine große Rolle und am Fraunhofer ISE konnten schon Wirkungsgrade über 22% mit diesem Solarzellenkonzept erzielt werden. Da die Rückseite dieses Zelltyps nicht vollständig mit Kontaktflächen bedeckt ist, eignet sie sich auch sehr gut als beidseitig beleuchtbare (bifaziale) Solarzelle. So konnte am Fraunhofer ISE weltweit die erste Zelle hergestellt werden, die jeweils einen Wirkungsgrad über 20% von beiden Seiten aufweist.

Kommt allerdings Material mit geringer Diffusionslänge zum Einsatz so muß das Rückseitenkontaktkonzept modifiziert werden. Dabei werden Emitter auf beiden Seiten des Wafers diffundiert und diese mittels Löcher durch den Wafer miteinander verbunden (*siehe Abb. 7*). Abbildung 5

OECO-Struktur (a) Prinzipskizze und b) Rasterelektronenmikroskopaufnahme): Durch die Strukturierung der Solarzellenoberfläche ist es möglich, die Vorderseitenkontakte durch schräges Aufdampfen ohne weitere Maskierungsschritte zu erzeugen (Mit freundlicher Genehmigung von A. Metz, ISFH).

### Abbildung 6

Semitransparente POWER Solarzellen (Prinzipskizze und Foto, mit freundlicher Genehmigung von P. Fath, Uni Konstanz).



#### Abbildung 7

Vergleich des Einflusses der Diffusionslänge auf den Wirkungsgrad einer "Emitter-Wrap Through"-Zelle (oben) und einer Rückseitenkontaktzelle (unten).

# FVS Themen 2000

Dadurch können die am lichtzugewandten pn-Übergang gesammelten Ladungsträger über die Löcher zur Rückseite der Zelle und damit zu den Kontakten geleitet werden. *Abb.* 7 zeigt deutlich, daß mit dieser sogenannten EWT (Emitter-Wrap-Through)-Struktur der Wirkungsgrad auch bei kleinen Diffusionslängen recht hoch bleibt, während er beim "reinen" Rückseitenkontaktzellenkonzept drastisch absinkt.

Am Fraunhofer ISE konnte eine EWT-Zelle mit einem Wirkungsgrad von 21.4% hergestellt werden, was das große Potential dieser Struktur nochmals betont.

Wie schon eingangs erwähnt kann eine Reduzierung der Waferdicke zur Kostenreduzierung beitragen, wenn die Zellstruktur auf die gewählte Waferdicke angepaßt ist. *Abb. 8* zeigt eine 85 µm "dünne" hocheffiziente Solarzelle auf Czochralski-Silicium.

#### Abbildung 8

85 µm "dünne" Solarzelle auf Czochralski-Silicium



Außer der Materialersparnis wird allerdings auf diesem Bild noch eine andere herausragende Eigenschaft dieser Zellen ersichtlich: Sie sind flexibel. Damit bieten sich völlig neue Anwendungsgebiete.

Die Liste neuer Zellkonzepte für Solarzellen aus Wafersilicium ließe sich noch weiter fortsetzen. Es steckt also immer noch viel Potential in dieser Technologie, die schon seit langer Zeit den Photovoltaikmarkt beherrscht - ein echter "Evergreen" sozusagen!

# 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 (µc-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 Dünnschichtsolarzellen 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 Serienverschaltung 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<sup>2</sup>) auf Produktionsmaßstab (0.6 m<sup>2</sup>) vergrößert. Erst vor wenigen Jahren wurde entdeckt, daß intrinsisches (undotiertes) µc-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 µc-Si vom Labor in die Produktion zu erleichtern und durch das Erreichen hoher Wachstumsraten bei gleichzeitig guten Wirkungsgraden die Voraussetzung für eine zuDr. Bernd Rech FZ J 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 µc-Si Absorberschichten zu schaffen.

# 2. Grundlagen der a-Si und µc-Si Solarzellentechnologie

Der typische Schichtaufbau von a-Si - und auch µc-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 Beschichtungsraten von 0.4 bis 0.8 Mikrometer pro Stunde (µm/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<sup>2</sup> 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 µc-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-Dünnschichtsolarzelle auf Glassubstrat. zelle mehrfach durchläuft und so trotz geringer Schichtdicken von 1 bis 3  $\mu$ m noch effektiv absorbiert werden kann. Allerdings sind die erforderlichen  $\mu$ c-Si i-Schichten noch 5 – 10 mal dicker als die a-Si i-Schichten. Depositionsraten über 3  $\mu$ m/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 SnO<sub>2</sub> 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 Oberflächenrauhigkeit wird mit einem nasschemischen Ätzschritt erzeugt. Abb. 2 illustriert, wie sich nach dem Ätzen in stark verdünnter Salzsäure eine texturierte Oberfläche der ursprünglich glatten ZnO Schicht ausgebildet hat. Der stabileWirkungsgrad von a-Si/a-Si Tandem-solarzellen konnte im Labor von 7.4% (auf kommerziellem SnO<sub>2</sub>) auf 9.2% (auf ZnO) erhöht werden (siehe Tabelle 1).



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 SnO<sub>2</sub>. 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.

# FVS Themen 2000

#### Abbildung 2

Oberfläche und Bruchkante einer ZnO-Schicht auf Glassubstrat vor dem Ätzen (linkes Foto) und nach dem Ätzen (rechtes Foto) aufgenommen mit einem Rasterelektronenmikroskop (Aufnahme RWTH Aachen). Schematisch dargestellt ist der naßchemische Ätzschritt in verdünnter Salzsäure.

#### Tabelle 1

Photovoltaische Kenngrößen (stabile Werte) von a-Si/a-Si und a-Si/µc-Si Tandemsolarzellen auf Glas/TCO-Substrat. 99

Aufbau de	er Tandemzelle		Kenndat	ten nach 10	000 h Beleuchtung	
TCO	Topzelle	Bottomzelle	η (%)	FF(%)	J <sub>SC</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)
SnO <sub>2</sub>	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
2110	u JI	he-91	10.0	0-1.1	11.7	1.55

#### Abbildung 3

Vergleich der spektralen Quanteneffizienzen von a-Si Solarzellen, hergestellt auf kommerziellem SnO<sub>2</sub>-beschichtetem Glas ("Modul"-SnO<sup>2</sup>) und auf texturiertem ZnO/Glas-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 µc-Si-Solarzellen mit ausreichend hohen Kurzschlußströmen herzustellen.



### Abbildung 4

Zeitlicher Verlauf der Lichtalterung des Wirkungsgrads einer a-Si/µc-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<sup>2</sup>) zu erleichtern, wird die Verwendung der Standard-Industriefrequenz von 13,56 MHz favorisiert, mit der es bisher nur mit sehr kleine Depositionsraten (< 0.4 µm/h) gelang, µc-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 mbar) notwendig ist, um gleichzeitig hohe Raten und gute Solarzelleneigenschaften für µc-Si Solarzellen zu erreichen. So hergestellte µc-Si Solarzellen wurden mit einer Dicke von 1,6 µm (Depositionsrate: 2.2 µm/h, entspricht 6 Å/s) als Bottomzellen in a-Si/µc-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 µc-Si Solarzellen bei einer Depositionsrate von 1.8 µm/h (5 Å/s) auf 8.1% zu erhöhen (siehe Abb.5). Die Realisierung von a-Si/µc-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 µc-Si Solarzellen auf große Flächen im Bereich 1 m<sup>2</sup> aufzuskalieren und dabei Depositionsraten von 3 µm/h und darüber zu erreichen? Es müssen erste Solarmodule mit µc-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/µc-Si Tandemsolarmodulen für die vorindustrielle Glasgröße von 30 x 30 cm<sup>2</sup> beinhaltet. Damit soll eine neue Generation von effizienten Silicium-Dünnschichtsolarmodulen mit



FVS Themen 2000

industrienahen Verfahren entwickelt und schließlich in die Produktion übertragen werden. Gleichzeitig wird am IPV intensiv an den Grundlagen des µc-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/Wp) und damit auch der für den Kunden relevanten Modulpreise. Niedrige Modulkosten werden erreicht durch niedrige flächenspezifische Modulherstellungskosten (DM/m<sup>2</sup>) 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 MWp flächenspezifische Herstellkosten zwischen 200 und 300 DM/m<sup>2</sup> bei 6% Modulwirkungsgrad an, ergeben sich Modulkosten in der Größenordnung von





Abbildung 5

Hellkennlinie und photovoltaische Kenndaten einer µc-Si p-i-n-Solarzelle.

4 DM/Wp (Abb. 3). Eine Wirkungsgradverbesserung durch ZnO-TCO auf 7,5% unter der Annahmen gleichbleibender Flächenkosten resultiert in Modulkosten von etwa 3 DM/Wp. Mit 10% Wirkungsgrad, möglicherweise mit der µc-Si-Technologie realisierbar, sind Modulkosten herab bis 2 DM/Wp vorstellbar. Eine weitere Kostensenkung unter dieses Niveau auf etwa 1,20 DM/Wp (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 MWp/a für Dünnschichtsolarmodule). Dadurch würden auch geringere Modulherstellungskosten pro Quadratmeter möglich.

# 6. Zusammenfassung und Ausblick

Solarzellen aus amorphem Silicium haben ihre Produktionsreife gezeigt. Eine schrittweise Senkung der Modulherstellkosten pro Fläche (in DM/m<sup>2</sup>) und die Übertragung verbesserter Technologie vom Labor in die Produktion versprechen zukünftig deutlich niedrigere Modulkosten (in DM/W<sub>P</sub>) 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 (BMWi) sowie Bildung, Wissenschaft und Forschung (BMBF) gilt der Dank für die finanzielle Unterstützung.

# Literatur

- 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

# Hochtemperatur-Prozessierung für kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzellen

# Einführung

Elektrizität aus Photovoltaik ist immer noch deutlich teurer als konventionell erzeugter Strom. Die Gründe hierfür liegen hauptsächlich in den hohen Investitionskosten für die Solarmodule einer Photovoltaikanlage. Erstaunlicherweise nimmt der Preis des Siliciumwafers<sup>1</sup> der für die meisten Module zur Solarzellenproduktion eingesetzt wird, über 50% der Gesamtmodulkosten ein. Schwerpunkt der Forschung an Siliciumsolarzellen ist konsequenterweise die Reduktion dieses Kostenfaktors. Dazu kann entweder der Wirkungsgrad der Solarzelle erhöht werden, oder der Siliciumverbrauch pro Waferfläche verringert werden. Man versucht also, die Menge an Silicium pro Leistungseinheit zu minimieren. Unter den verschiedenen Lösungsmöglichkeiten dieses Problems ist die Technologie der Dünnschichtsolarzellen diejenige mit dem deutlichsten Kostenreduktionspotential. Einige solcher Dünnschichtsolarzellen vermeiden den Einsatz von Silicium (z.B. die Kupferindiumdiselenid- oder die Cadmiumtelluridzelle) und die dazu gehörigen Technologien haben bereits den Status der Pilotproduktion erreicht. Die amorphe Siliciumsolarzelle, die auf eine geordnete Kristallstruktur der Waferzelle verzichtet, befindet sich sogar in industrieller Massenproduktion. Allerdings hat insbesondere letztere Technologie trotz positiver Prognosen bisher keinen eindeutigen Kostenvorsprung zu anderen Silicium-Wafertechnologien. Eine andere Dünnschichttechnologie, nämlich die kristalline Silicium-Dünnschichtsolarzelle (KSD-Solarzelle) ist zwar noch in der Laborforschung, hat aber in den letzten Jahren deutliche Fortschritte gezeigt. Man versucht dabei, dünne kristalline Siliciumschichten auf ein Trägersubstrat abzuscheiden und daraus Solarzellen zu prozessieren.

Die Gründe, warum man diese Technologie untersucht, sind einleuchtend:

- Silicium ist ein absolut ungiftiger und praktisch unerschöpflicher Rohstoff. Es ist das zweithäufigste in der Erdkruste vorkommen de Element, und sein wohl bekanntestes Vorkommen ist simpler Quarzsand (SiO<sub>2</sub>).
- Der Verbrauch an teurem hochreinen Silicium ist gegenüber der herkömmlichen Wafertechnologie um mindestens 90% reduziert. Schichtdicken um 20 µm oder sogar darunter sind ausreichend, um gute Zellwirkungsgrade zu ermöglichen.
- Genauso wie bei den anderen Dünnschicht-Technologien kann die KSD Solarzelle prinzipiell auf modulgroße Flächen abgeschieden werden. Auch eine integrierte Serienverschaltung auf einem großen Trägersubstrat ist möglich, so dass im Vergleich zu Wafersolarzellen die aufwendige Verschaltung der Einzelzellen zu Modulen deutlich vereinfacht wird.
- Die Siliciumsolarzelle profitiert von dem enormen technologischen Potential der Mikroelektronik und der herkömmlichen Waferzelltechnologie. Beispielsweise können neuartige Plasmatechniken, die kurz vor der Industriereife zur Produktion von Wafersolarzellen stehen, quasi ohne Anpassungsaufwand auch für die Herstellung von KSD-Solarzellen verwendet werden.
- KSD-Solarzellen können prinzipiell genauso hohe und stabile Wirkungsgrade erreichen wie Solarzellen aus Siliciumwafern. Dies wurde bestätigt durch die Herstellung von Solarzellen aus dünnen Siliciumschichten mit idealen Kristalleigenschaften. Wirkungsgrade um 19% konnten selbst mit 45 µm dünnen Schichten erzielt werden.

Dr. Stefan Reber Fraunhofer ISE reber@ise.fhg.de

Dr. Achim Eyer Fraunhofer ISE Kurz gesagt, die KSD-Solarzelle vereint die Vorteile der Dünnschichttechnologien mit denen der bewährten Silicium Wafertechnologie. Die Herausforderung für die KSD-Solarzelle besteht nun darin, einen großen Anteil des einfallenden Lichts in den dünnen Siliciumschichten zu absorbieren, und die erzeugten Ladungsträger effektiv zu sammeln.

# Nieder- und Hochtemperaturansatz

Es haben sich im Laufe der Zeit zwei konkurierende Ansätze entwickelt, um KSD-Solarzellen zu realisieren. Im sogenannten Niedertemperaturansatz versucht man, dünne kristalline Siliciumschichten auf Glas abzuscheiden. Da dies die Prozesstemperaturen auf ca. 600°C beschränkt, können aus physikalischen Gründen bei niedrigen Abscheideraten (um 100 nm/min) nur mikrometergroße Kristallkörner in einer relativ dünnen (bis einige µm) Siliciumschicht erreicht werden. Insbesondere die mäßige elektrische Qualität dieser Schichten (bedingt durch den Verlust von erzeugten Ladungsträgern an den Kristallkorngrenzen) führt zu Schwierigkeiten. Außerdem können die herkömmlichen Solarzellenprozesse nicht angewendet werden, da dabei Temperaturen zwischen 800°C und 900°C auftreten. Die Alternative zum Niedertemperaturansatz ist der sogenannte Hochtemperaturansatz, bei dem die angesprochenen Probleme umgangen werden. Indem man auf Glas als Substrat verzichtet und stattdessen hochtemperaturbeständige Substrate verwendet, können sowohl die Abscheideraten für Silicium deutlich gesteigert (bis 10 µm/min), als auch die Kristallgröße auf mehrere Millimeter bis Zentimeter erhöht werden. Ein weiterer Vorteil des Hochtemperaturansatzes ist, daß die Technologie zur Herstellung der Solarzellen aus den Siliciumschichten sich sehr eng an die bekannte Wafertechnologie anlehnen kann, bzw. diese komplett übernehmen kann. Allerdings schränken die hohen Prozesstemperaturen (bis über 1400°C) die Auswahl an Substratwerkstoffen stark ein. Der Entwicklung eines tauglichen und dennoch kostengünstigen Substrats ist deshalb in den letzten Jahren mehr und mehr Bedeutung zugekommen. Im Test sind Bandsilicium, SiC- und Kohlenstoff basierende Keramiken, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramik, Mullit- und SiAlON-Keramik. Die Substratfrage wird daher wohl ein Schlüsselthema der zukünftigen Forschung werden.







# Die Konzepte des Hochtemperaturansatzes

Im Hochtemperaturansatz haben sich eine Reihe von Technologien entwickelt, um die oben skizzierten Vorteile und Ziele in reale Solarzellen umzusetzen, wie Abb.1 zeigt. Im wesentlichen können zwei grundlegende Richtungen unterschieden werden: für die "KSD-Solarzelle auf Siliciumsubstrat" soll entweder eine Siliciumschicht auf ein preisgünstiges Bandsiliciumsubstrat aufgebracht werden (Fall a und d), oder eine dünne Siliciumschicht von einem monokristallinem Trägersubstrat abgelöst werden (Fall b und c). Die alternative Richtung der "KSD-Solarzelle auf Fremdsubstrat" verwendet Keramik oder Bandsilicium als Substrat, welches mit einer Zwischenschicht abgedeckt ist. Die "lift-off"-Techniken der Fälle b und c verzichten komplett auf ein Substrat: hier werden dünne Siliciumschichten von einem monokristallinen Wafer abgelöst, nachdem sie einen Großteil des Solarzellenprozesses durchlaufen haben. Im Fall b wird dies erreicht, indem man elektrochemisch eine hochporöse Schicht (das sog. "porous silicon") in den Wafer "vergräbt", und auf die Waferoberfläche eine dünne Siliciumschicht aufwächst, wie z.B. die "PSI-Technik" von Brendel, vom ZAE Bayern (Erlangen) vorgeschlagen (siehe Abb. 2). Entlang der hochporösen Schicht ist die mechanische Stabilität des Wafers stark verringert, so daß man die abgeschiedene Schichtfläche nach dem Solarzellenprozeß komplett ablösen kann.

Der als "Epi-Lift"-Technik bekannte Fall c (Blakers, Australian National University) nutzt die Anisotropie der Ätzraten von unterschiedlich dotiertem Silicium aus: auf einem monokristallinem Sili-ciumwafer wird eine gitterförmig geöffnete Siliciumdioxidschicht erzeugt (*Abb. 2*).

Auf dem Wafer wird dann entlang der Vertiefungen der Siliciumdioxidschicht Silicium aufgewachsen, welches zuerst hoch und dann niedrig dotiert ist. Entfernt man nun mit einer präferentiellen Ätze die hochdotierte Schicht, kann man die dünne gewachsene Siliciumschicht ablösen und weiterverarbeiten.



Diesen Techniken stehen die substratgebundenen Konzepte der Fälle a und d gegenüber, die in *Abb. 3* schematisch dargestellt sind. Die technologisch einfachste Variante bildet eindeutig die in *Abb. 3* links gezeigte Direktepitaxie-Solarzelle (Fall a): auf einem kostengünstigen, aber elektrisch minderwertigen Siliciumsubstrat (z.B. einem Siliciumband) wird direkt eine dünne Siliciumschicht epitaktisch abgeschieden. Die Schicht übernimmt dabei die Kristallstruktur der Substratoberfläche. Die Solarzellenaktivität findet dabei fast ausschließlich in der abgeschiedenen Schicht statt.

#### Abbildung 3

Schema einer Direktepitaxie-Solarzelle [3] (links, Fall a), und einer Zelle mit perforierter Zwischenschicht (Fall d, rechts).

Abbildung 2 Prinzip der PSI Technik [1] (rechts, Fall c) und der Epi-Lift-Technik [2] (links, Fall b)
Auf photovoltaisch inaktiven monokristallinen Siliciumwafern wurden Wirkungsgrade bis 17.6% erzielt, die eindeutig das hohe Potenzial dieser Technik belegen. Auf Bandsilicium konnten allerdings erst 8% Wirkungsgrad als Maximalwert erreicht werden (Faller, Fraunhofer ISE). Hauptursache dieses relativ niedrigen Wirkungsgrads ist wahrscheinlich die geringe Kristallitgröße (einige 100 µm Durchmesser), die sich auf den Bandsiliciumsubstraten bildet. Als Alternative hierzu wird daher die rechts in *Abb. 3* skizzierte Methode angewandt (Fall d), mit der Kristallitgrößen im Millimeterbereich erzeugt werden können. Realisierung einer KSD-Solarzelle auf Fremdsubstrat (Fälle e-g) wird Silicium auf eine Zwischenschicht (z.B. aus SiO<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub> oder SiC) abgeschieden. Da die Kristallstruktur dieser Schicht zu feinkristallin ist (Korngrößen im Bereich von Mikrometern), muss sie durch einen Rekristallisationsschritt vergröbert werden. Dazu wird häufig die sogenannte Zonenschmelz-Rekristallisierung angewandt: eine schmale Linie in der Siliciumschicht wird geschmolzen und kontinuierlich über die Probenfläche entlanggezogen. Bei diesem Verfahren entstehen Korngrößen von mehreren Millimetern Breite und einigen Zentimetern Länge.



#### Abbildung 4

Schema einer KSD-Solarzelle nach der VEST-Technik [4] (links, Fall e) und auf Fremdsubstrat (rechts, Fall f).

Dazu bedeckt man das Bandsiliciumsubstrat mit einer Siliciumdioxidschicht und öffnet sie in einem regelmäßigen Lochmuster. Man schmilzt nun eine abgeschiedene Siliciumschicht großflächig bis zum Substrat auf und läßt sie kontrolliert vom Substrat her wiedererstarren. Dabei übernehmen die aus den Löchern wachsenden Kristallite die Kristallstruktur des darunter befindlichen Substrats, und der nichtgeöffnete Bereich der Zwischenschicht wird lateral überwachsen. Maximale Solarzellenwirkungsgrade liegen bei dieser Technik bei 11.2% auf Bandsiliciumsubstrat. Ein großer Vorteil all der Techniken der Fälle a-d liegt darin, daß die Verbindung der beleuchteten Vorderseite zur Rückseite leitfähig ist. Damit kann ein konventioneller, industrieüblicher Solarzellenprozess mit Beidseitenkontaktierung auf die Proben angewandt werden. Dementsprechend könnten diese Techniken relativ schnell und ohne großen finanziellen Aufwand in der herkömmlichen Solarzellenfertigung als "Waferersatz" verwendet werden. Bei den in Abb. 4 gezeigten Techniken zur

Das sogenannte VEST-Verfahren der Firma Mitsubishi (Abb. 4 links, Fall e) basiert auf einem oxidierten monokristallinem Siliciumwafer als Substrat. Nach der Rekristallisation wird die Siliciumschicht epitaktisch verdickt (bis 80 µm Dicke) und mit einem Ätzprozeß abgelöst. Wie bei allen Ablösetechniken soll auch hier der teure Siliciumwafer wiederverwendet werden. Unter Anwendung eines ausgefeilten Solarzellenpro-zesses konnten mit der VEST-Technologie Wirkungsgrade bis 16% erzielt werden, was die gute Kristallqualität belegt, die mit dem Zonenschmelzverfahren erreicht werden kann. Ohne Ablösetechniken wird in den Fällen f (Abb. 4 rechts) und g gearbeitet. Die zonen-geschmolzene und epitaktisch verdickte Sili-ciumschicht verbleibt bis zur Verkapselung im Modul auf dem Trägersubstrat. Das bedingt natürlich, daß die Kosten des Substrats sehr niedrig sein müssen. Da allerdings kostengünstige Substrate häufig sehr verunreinigt sind, muß durch eine Zwischenschicht die Diffusion von Substratverunreinigungen in die Siliciumschicht unterdrückt werden.

FVS Themen 2000

Die Fälle f und g unterscheiden sich durch die elektrische Leitfähigkeit der Keramik und des Schichtaufbaus. Ist die Leitfähigkeit von Vorder- zur Rückseite gegeben (Fall f), d.h. sowohl das Substrat als auch die Zwischenschicht sind leitfähig, kann eine konventionelle Beidseitenkontaktierung zur Solarzellenprozessierung angewendet werden. Das Wirkungsgradmaximum liegt hier bei 11.0% für eine KSD-Solarzelle auf SiC-gekapseltem Graphit (ASE/Fraunhofer ISE).

Ist das Substrat oder die Zwischenschicht isolierend (Fall g), kann die Basis der Solarzelle nicht mehr von der Rückseite kontaktiert werden. Durch Strukturierung des Emitters muß man dann einen lokalen Zugang zur Basis schaffen, so daß diese von der Vorderseite kontaktiert werden kann. Beide Kontakte liegen dann auf der Vorderseite, was zu erhöhten Abschattungsverlusten führt. Allerdings steht dem positiv gegenüber, daß auf einem Substrat mehrere Solarzellen integriert seriell verschaltet werden können. Aus der Vielzahl der Zellen dieses Typs seien hier nur 3 am Fraunhofer ISE prozessierten genannt: die sog. SIMOX-Zelle, die zum Austesten des Wirkungsgradpotentials gedacht ist, erreichte einen Maximalwirkungsgrad von 19.2%. Allerdings kam hier kein Rekristallisationsprozess zum Einsatz, da das Substratmaterial beste Qualität besitzt. Ein etwas realistischerer Prozeß mit Zonenschmelzrekristallisation auf einem SiO<sub>2</sub>gecappten multikristallinen Wafer konnte auf 1 cm<sup>2</sup> Fläche immerhin 12.8% erzielen. Bei Verwendung einer Siliciumnitrid-Keramik als Substrat lag der Maximalwirkungsgrad immerhin noch bei 9,4%.

In allen aufgeführten Techniken besteht die Notwendigkeit, Siliciumschichten abzuscheiden. Häufig wird dies mit der chemischen Gasphasenabscheidung durchgeführt, bei der aus siliciumhaltigen Prozeßgasen und Dotiergasen dünne dotierte Siliciumschichten erzeugt werden. Ein wesentlicher Faktor dabei ist die Ausnutzung der Prozeßgase: nur wenn ein hoher Anteil des im Gas enthaltenen Siliciums auch auf den Proben abgeschieden wird, kann der Prozeß wirtschaftlich durchgeführt werden. Zusätzlich muß der Flächendurchsatz eines für die Solarzellentechnologie geeigneten Systems sehr groß sein. Herkömmliche Abscheidereak-



Abbildung 5

Schema der Siliciumabscheideanlage, wie sie am Fraunhofer ISE entwickelt wurde.

toren, wie sie kommerziell für die Bauelementetechnologie erhältlich sind, können diese Anforderungen nicht erfüllen. Am Fraunhofer ISE wurde deshalb ein bei Atmosphärendruck arbeitendes System entwickelt, das auf die Bedürfnisse der KSD-Solarzellen zugeschnitten ist (siehe Abb. 5). Wesentliches Merkmal des Systems ist, daß der Reaktionsraum von den zu beschichtenden Substraten gebildet wird und dadurch parasitäre Abscheidungen vermieden werden. Das ermöglicht Gasausbeuten von über 30% bei Abscheideraten bis zu 10 µm/min. Hohe Durchsätze sind möglich, wenn die Proben kontinuierlich durch den Abscheideraum durchgeführt werden. Voraussetzung dafür ist, daß die Reaktorenden mit Hilfe von Gasschleusen "offen" gestaltet werden.

## Schlußfolgerung

Alle genannten Ansätze sind – mit Ausnahme der VEST-Technologie – bisher nur auf Flächen von wenigen Quadratzentimetern getestet worden. Die Schwerpunkte der Forschung werden also zukünftig darin liegen, großflächige Schichten bei gleichzeitig verbesserter Qualität herzustellen, und auch diese in Solarzellen hohen Wirkungsgrads zu überführen. Sollte dies gelingen, hat der Hochtemperaturansatz der KSD-Solarzelle gute Chancen, den Platz der herkömmlichen Waferzelle einzunehmen.

## Referenzen

- R. Brendel, et. al., In Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, ed. by. J. Schmid,
   H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (Joint Research Centre, European Commission, Ispra, Italy 1998)
   p. 1242-1247
- K. Weber, et. al., In Proc. 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (IEEE; New York, NY, USA 1997) p. 107
- [3] F. R. Faller, et. al., In Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, ed. by. J. Schmid, H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (1997) p. 784
- [4] S. Hamamoto, et. al., In Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference, ed. by. J. Schmid,
  H. A. Ossenbrink, P. Helm, H. Ehmann, and E. D. Dunlop (H.S. Stephens, Bedford, UK 1997) p. 2328

# Kristallines Silicium auf Glas: Herstellung und Materialeigenschaften

## 1. Einleitung

Die den Photovoltaikmarkt beherrschenden Siliciumsolarzellen basieren auf herkömmlicher Wafertechnolgie, bei der das Silicium aus der Schmelze gezogen wird. Anschließend werden Wafer mit einer Dicke von etwa 0,3 mm gesägt und in aufwendigen Verfahren zu Solarzellen prozessiert. Die mit der Wafertechnologie verbundenen Materialkosten stellen einen erheblichen Kostenfaktor dar. Hochproduktive Dünnschichttechnologien verbinden geringen Material- und Energieverbrauch mit einfacher Prozesstechnologie und der Möglichkeit zur kostengünstigen großflächigen Fertigung. Sie bieten daher Aussicht auf Senkung der Herstellungskosten und der Energierückzahlzeit. Eine Dünnschichtsolarzelle aus kristallinem Silicium auf einem kostengünstigen Trägermaterial ist derzeit noch weit von einer industriellen Realisierung entfernt, im Gegensatz zu Zellen aus wasserstoffgesättigtem amorphem Silicium (a-Si:H), Kupferindiumdiselenid (CIS) oder Kadmiumtellurid (CdTe). Gleichwohl sind Dünnschichtssolarzellen aus Silicium auf längere Sicht sehr attraktiv, weil sie das Potenzial zu hohen Wirkungsgraden besitzen, ökologisch unbedenklich sind und das Ausgangsmaterial ausreichend vorhanden ist.

Die wissenschaftliche und technologische Herausforderung besteht darin, Verfahren zur Erzeugung einer nur 1-10 µm dünnen kristallinen Siliciumschicht zu finden, die es erlauben, hohe Wirkungsgrade bei gleichzeitiger Kostenersparnis zu erzielen. Ein ausführlicher Überblick über derzeit untersuchte Verfahren ist in Ref. [1] dargestellt. In diesem Beitrag sollen Herstellungsmethoden diskutiert werden, bei denen Prozesse Verwendung finden, die den Einsatz kostengünstiger Trägermaterialien, wie z. B. Substrate aus Glas, Edelstahl oder Plastik, erlauben. Die Wahl des Substrats führt zu einer Einschränkung der möglichen Abscheidetemperaturen. Die Verwendung von Glas begrenzt die Prozesstemperatur auf Werte unterhalb der Erweichungstemperatur, typischerweise 550 °C.

Die technologische Relevanz solcher Abscheideprozesse für die Herstellung von Dünnschichtsolarzellen wird neben der Prozesskomplexität sowie der Herstellungtemperatur auch durch die Wachstumsrate bestimmt. So braucht man für Siliciumdünnschichtsolarzellen bei einer Jahresproduktion von 1 MW Spitzenleistung eine Wachstumsrate von 50 nm/min. Bei der Berechnung dieses Werts wurde eine Einzelanlage vorausgesetzt, die rund um die Uhr Dünnschichtsolarzellen mit einer Dicke von 3 µm bei einem Modulwirkungsgrad von 10% produziert. Bei einer 10 MW Anlage muß die Wachstumsrate dementsprechend bei 500 nm/min liegen. Abb. 1 zeigt die Wachstumsraten als Funktion der Abscheidetemperatur für vier potentielle Abscheidemethoden, die eine Modulproduktion erlauben könnten. Die einzelnen Methoden werden im nächsten Abschnitt kurz charakterisiert. Entsprechend dieser Grafik steigt die Wachstumsrate mit der Substrattemperatur an.



Dr. Klaus Lips HMI Lips@hmi.de

Dr. Oliver Nast, Dr. Mario Birkholz Prof. Walther Fuhs HMI

#### Abbildung 1

Vergleich der Depositionsraten verschiedener Depositionsmethoden in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur des Substrates; die Abkürzungen sind im Text erläutert [3, 23-25].

## 2. Depositionstechniken

In *Abb. 2* sind vier gängige Verfahren skizziert, mit denen kristalline Siliciumschichten bei Temperaturen unterhalb von 550°C auf Glas abgeschieden werden können. Als Ausgangsstoffe für die Deposition wird dabei entweder ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Silan ( $H_2 + SiH_4$ ) verwendet oder aber ein Siliciumblock, aus welchem durch Elektronenstrahlverdampfung ein Atomstrahl erzeugt wird.



Abbildung 2 Prinzipieller Aufbau der diskutierten Depositionsmethoden. Am häufigsten wird die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) verwendet, bei der Silicium aus Silan-Wasserstoff-Gemischen in einer Hochfrequenz-Plasmaentladung (13 - 200 MHz) abgeschieden wird. Die wichtigsten Gasphasenreaktionen sind dabei die Zersetzung des Silans in SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub> sowie SiH Radikale und Ionen. Die Siliciumfragmente werden auf einem Substrat (z.B. Glas), das sich auf einer der beiden Elektroden befindet, deponiert. Von elementarer Bedeutung für das Filmwachstum sind die Beweglichkeit der Spezies auf der Oberfläche und die Abspaltung von Wasserstoff. Das Substrat befindet sich dabei in unmittelbarem Kontakt mit dem Plasma, weshalb sich der Energieeintrag durch Ionen aus dem Plasma nur sehr schwer kontrollieren läßt. Der im Plasma ebenfalls erzeugte atomare Wasserstoff spielt eine wichtige Rolle sowohl für eine in-situ Passivierung von Defekten und Korngrenzen als auch für das Filmwachstum, da er amorphe oder stark gestörte Anteile wieder wegätzen kann. Das Mischungsverhältnis SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> bestimmt ganz wesentlich die Kristallinität der Filme und die Filmeigenschaften [2,3]. Vorteil der Methode ist der relativ einfache Aufbau und die Skalierbarkeit auf große Substratflächen (> 50 cm x 50 cm).

Bei einer anderen Methode der plasmaunterstützten Gasphasenabscheidung, der Elektron-Zyklotron Resonanz CVD (ECR-CVD), wird ein Plasma deutlich höherer Dichte als bei der PECVD durch Einkopplung einer resonanten Mikrowelle hoher Leistung erzeugt. In einem zusätzlich angelegten Magnetfeld werden die geladenen Teilchen auf Kreisbahnen gezwungen. Das elektrische Feld der Mikrowelle kann phasenrichtig diese Teilchen auf Spiralbahnen beschleunigen, bis sie auf Silan-Moleküle treffen und diese wie im Falle der PECVD in SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub> sowie SiH Fragmente zerlegt. Der Vorteil der ECR-CVD gegenüber der PECVD ist der geringe Druck, bei dem bereits ein Plasma gezündet werden kann. Dies liegt im wesentlichen an der Verlängerung des Weges, den die Elektronen auf ihren Spiralbahnen zurücklegen. Durch den niedrigen Druck erhöhen sich die freien Weglängen der Radikale und die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass Radikale untereinander reagieren. Die Plasmadichte und der Zersetzungsgrad des Silans ist gegenüber der PECVD deutlich höher. Man erwartet also generel höhere Wachstumsraten. Mit dieser Methode konnte epitaktisches Wachstum auf Si (100)-Wafern mit einer Rate von bislang 10 - 12 nm/min realisiert werden [4]. Apparativ ist die ECR-CVD deutlich komplexer als die PECVD.

Im Gegensatz zu diesen beiden plasmaunterstützten Methoden wird bei der Hotwire-Technik (HW) das Silan/Wasserstoffgemisch katalytisch an einem bis zu 1700°C heißen Wolframdraht zersetzt. Der Aufbau des Reaktors ist dabei im wesentlichen identisch mit dem der PECVD mit dem Vorteil, dass auf die gesamte Hochfrequenztechnik verzichtet werden kann. Details über diese Abscheidemethoden sind in Ref. [5] dargestellt. Besonders hohe Abscheideraten von 100 - 300 nm/min wurden im Temperaturbereich 500-650oC durch ionenunterstützte Deposition (IAD - ion-assisted deposition) erreicht [6]. Die IAD gleicht im Prinzip einem Elektronenstrahlverdampfer, jedoch wird ein Anteil von etwa 5% der verdampften Si-Atome auf ihrem Weg zum Substrat durch Elektronenbeschuss ionisiert [7]. Durch Anlegen einer Vorspannung können die Si-Ionen auf eine Energie von bis zu 50 eV zum Substrat hin beschleunigt werden. Es ist ein Charakteristikum dieser Methode, dass der Energieeintrag durch Ionenbeschuss auf den wachsenden Siliciumfilm einfach kontrolliert werden kann.

Die Struktur von Siliciumdünnfilmen, die bei T < 550 °C abgeschieden werden, ist außerordentlich komplex. Die Filme bestehen aus Säulen mit einem Durchmesser von 100 - 200 nm, die senkrecht auf dem Substrat aufwachsen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass diese Säulen aus Kristalliten mit Größen im nm-Bereich bestehen. Es scheint ein Spezifikum dieser Abscheidemethoden zu sein, dass auf nichtkristallinem Substrat zunächst eine dünne amorphe Zwischenschicht entsteht, bevor das kristalline Wachstum einsetzt [8]. Messungen der Ramanspektren deuten darauf hin, dass die Filme ungeordnete Bereiche enthalten, die sich vermutlich um die Säulen herum anordnen.

Mit der PECVD werden mit Absorbern dieses Typs mikrokristalline Dünnschichtsolarzellen mit Wirkungsgraden von 7,5 - 10% hergestellt [3,9,10] (siehe auch Beitrag B. Rech, dieser Band). Die interessante Frage ist, ob es möglich ist, die Wirkungsgrade durch Abscheiden von Filmen mit größerer Korngröße zu erhöhen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die Korngröße zu erhöhen, wie z.B. Abscheidung auf speziell strukturierten Substraten oder Erhöhung des Energieeintrags durch Ionenbeschuss während der Abscheidung. Im folgenden wird ein alternativer Weg beschrieben, die Abscheidung auf polykristallinen Silicium-Saatschichten. Dazu wird auf einem Glassubstrat eine polykristalline Silziumschicht mit großer Korngröße erzeugt (Abb.3a), auf der durch epitaktische Verdickung bei T < 550°C eine grobkristalline Absorberschicht aufwachsen soll (*Abb. 3b*). Es wird gezeigt, dass es möglich ist, in einem reinen Niedertemperaturprozess, Saatschichten herzustellen, die sich für einen solchen Prozess eignen.



# 3. Aluminiuminduzierter Schichtaustausch

Das Konzept der Verdickung von polykristallinen Saatschichten umgeht die Herausforderung kristalline Filme direkt auf amorphe Oberflächen abzuscheiden. Die Herstellung von Siliciumsaatschichten wird in der Regel in zwei Schritten durchgeführt. Zunächst wird ein amorpher Siliciumfilm aus der Gasphase oder mit Hilfe der Sputterdeposition auf das Substrat abgeschieden. Die Ansätze zur anschließenden Kristallisation können in Hoch- und Niedertemperaturtechniken unterteilt werden. Während beim Hochtemperaturansatz (~1000°C) kostenintensive Substrate, wie z.B. Graphit oder Keramiken, verwendet werden, ermöglicht die Kristallisation unter 550°C den Einsatz von kostengünstigen Trägermaterialien wie z.B. Glas.

Im Zuge des Niedertemperaturansatzes zur Prozessierung von polykistallinen Siliciumfilmen (poly-Si) sind besonders zwei Techniken intensiv untersucht worden:

- (i) Festphasenkristallisation
- (SPC solid phase crystallization) und (ii) Laserkristallisation
  - (LC Laser crystallization).

Schematische Darstellung der Niedertemperaturdeposition von Silicium auf amorphe und polykristalline Oberflächen. Die rechte Hälfte des Glassubstrates ist mit einer großkörnigen poly-Si-Saatschicht bedeckt.

Abbildung 3a und 3b



#### Abbildung 4 a-b-c

Ionenstrahlmikroskopaufnahme einer Glas/Al/a-Si Strukur im Querschnitt: (a) vor und (b) nach der thermischen Behandlung für 1 Std. bei 500°C. (c) Rasterelektronenaufnahme nach Aluminiumätzung, die den zusammenhängenden poly-Si-Film zeigt. Die Proben in (a) und (b) sind um 45° gekippt, die in (c) um 20°, der Maßstab ist demnach nur in horizontaler Richtung korrekt. Die weiße Strichlinie in (c) dient der Grenzflächenvisualisierung.

Die SPC basiert auf der Erwärmung der amorphen Siliciumdünnfilmen bei Temperaturen um 600°C über viele Stunden (>10 Std) [11]. Durch die lange Temperaturbehandlung formt sich die amorphe Siliciumphase langsam in poly-Si um. Die erzielbaren Siliciumkorngrößen liegen im Bereich von mehreren Mikrometern. Obwohl es sich um eine besonders einfache Kristallisationstechnik handelt, sind die noch relativ hohen Temperaturen und langen Kristallisationszeiten prozeßinhärente Nachteile, die dazu geführt haben, dass das Interesse an dieser Methode in den letzten Jahren zurückgegangen ist. Bei der Laserkristallisation werden die amorphen Siliciumfilme mit Hilfe von Laserpulsen, deren Pulsdauer kürzer als 100 ns ist, verflüssigt [12]. Die erreichbaren Korngrößen aufgrund der anschließenden Kristallisation betragen ebenfalls mehrere Mikrometer, und die einzelnen Körner sind von guter kristallographischer Qualität [13]. Allerdings werden die Folgen von Verunreinigung der kristallisierten Schichten aus den Niedertemperatursubstraten trotz kurzer Kristallisationszeit derzeit noch kontrovers diskutiert. Zusätzlich kann die LC, die zum überwiegenden Teil auf Excimer-Lasertechnologie basiert, im Vergleich zu einfachen Ofenheizverfahren, wie SPC, als teuer und aufwendig angesehen werden.

Nast et al. haben als alternative Kristallisationsmethode zur LC und SPC den aluminiuminduzierten Schichtaustausch (ALILE – aluminiuminduced layer exchange) vorgeschlagen [14]. ALILE bedient sich der aluminiuminduzierten Kristallisation von amorphem Silicium, die weit unterhalb der eutektischen Temperatur des Silicium/Aluminium-Systems von 577°C auftritt [15].

Diese Methode fügt sich gut in den Niedertemperaturansatz zur Fertigung von Dünnfilmsolarzellen ein, da sie die folgenden Merkmale aufweist:

- (i) Prozeßtemperaturen unter 550°C,
- (ii) Verwendung von Glassubstraten,
- (iii) Einsatz von industrierelevanten
   Techniken (thermisches Verdampfen und Sputterdeposition),
- (iv) relativ kurze Prozessdauer (~30 min) und
- (v) einfaches verfahren.

In Abb. 4 ist das Phänomen des aluminium induzierten Schichtaustausches gezeigt. Die ursprüngliche Probe besteht aus einem Glassubstrat, auf das ein Aluminiumfilm thermisch verdampft und anschließend eine amorphe Siliciumschicht (a-Si) mittels Sputterdeposition aufgebracht wurde (Abb. 4a). Wenn diese Struktur bei Temperaturen zwischen 350°C und 550°C erhitzt wird, diffundieren Si-Atome in den Metallfilm. Dort bilden sich an Al-Korngrenzen oder an der Grenzfläche zwischen Al- und a-Si-Film kristalline Siliciumkeime. Aufgrund zusätzlicher Si-Diffusion aus der amorphen Phase wachsen diese Keime zu Körnern und verdrängen das Aluminium. Das Wachstum der Si-Körner ist durch das Glassubstrat und die Al/a-Si Grenzfläche beschränkt. Die Körner wachsen lateral in den Metallfilm bis benachbarte Körner zusammenstoßen und einen kontinuierlichen poly-Si-Film bilden (Abb. 4b). Der Gesamtprozess führt demnach zu einem Schichtaustausch während dessen sich ein zusammenhängender poly-Si-Film auf dem Substrat bildet [16]. Bei Temperaturen um 500°C dauert dieser Schichtaustausch ca. 30 min. Das an der Oberfläche befindliche Aluminium kann selektiv abgeätzt werden, so dass der poly-Si-Film für die Weiterverarbeitung zur Verfügung steht (Abb. 4c).

Der ALILE-Prozess ermöglicht die Herstellung von poly-Si-Schichten, deren Korngrößen die Filmdicke um ein Vielfaches übersteigen. Aufnahmen eines Orientation-Imaging-Microscope (OIM) und eines Rasterelektronenmikroskopes (REM) in Abb. 5 dokumentieren laterale Korngrößen von 10 µm und mehr in einem nur 0,5 µm dicken poly-Si-Film. Das OIM ermittelt die Kikuchi-Muster der rückgestreuten Elektronen und erlaubt somit neben der Analyse der Korngrößen auch die der Orientierung und der Korngrenzenstruktur [17]. Die mit dunkelgrau markierten Körner in Abb. 5a weisen (111)oder (110)-Orientierungen auf. Die mittelund leichtgrauen Gebiete dagegen sind in die (100)-Richtung orientiert. Die weißen Gebiete sind in keine dieser drei Kristallorientierung ausgerichtet. Wie aus der Abbildung deutlich wird, besitzen die mit Hilfe von ALILE kristallisierten poly-Si-Filme eine bevorzugte (100)-Orientierung, die auch mit Röntgenbeugungsuntersuchung bestätigt wurde [18]. Die Vorzugsorientierung qualifiziert diese poly-Si-Schichten im besonderen Maße als Saatschichten, da gezeigt worden ist, dass epitaktisches Wachstum mit weitaus größerem Erfolg auf (100)-orientierten kristallinen Si-Oberflächen durchgeführt werden kann als auf anderen Orientierungen [4]. Dies zeichnet ALILE-Filme auch vor poly-Si Schichten aus, die mit Hilfe von SPC oder LC erzeugt worden sind [19,20]. Die aus der OIM-Aufnahme gewonnene Aussage bezüglich der Korngrößen wird von dem in Abb. 5b gezeigten REM-Bild unterstützt. Die Aufnahme zeigt die frühere poly-Si/Glas-Grenzfläche, die, nachdem der Film vom Glas abgeätzt und umgedreht auf einen Metallträger transferiert wurde, als saubere und glatte Oberfläche gut untersucht werden kann. Die schwarzen Linien sind Risse im Film, die während des Abhebe- und Transferprozesses schwer zu vermeiden sind. In der Aufnahme ist deutlich der Elektronen-Channelling-Kontrast aufgrund von Körnern mit unterschiedlicher Kristallorientierung zu erkennen. Beide mikroskopische Untersuchungen bestätigen somit Korngrößen von mehreren Mikrometern.

Ein besonderes Charakteristikum der durch ALILE hergestellten poly-Si-Filme ist der Einbau von Al-Atomen auf substitutionellen Si-Gitterplätzen. Dies führt zu einer Konzentration der positiven Ladungsträger von 1-3 x 10<sup>19</sup> cm-<sup>3</sup>, die nur begrenzt von der Kristallisationstemperatur abhängig ist [21]. Diese hohe Dotierungskonzentration hat Einfluss auf die Struktur der Solarzellen. Im Rahmen des Saatschichtkonzeptes kann die p<sup>+</sup>-Dotierung vorteilhaft genutzt werden. Dies beruht auf der Reduzierung der Oberflächenrekombination an der Rückseite der Solarzelle.



## 4. Ausblick

Für die konsequente Niedertemperaturprozessierung von Dünnfilmsolarzellen aus polykristallinem Silicium stehen sowohl großkörnige Saatschichten als auch Depositionsmethoden mit hohen Abscheidungsraten zur Verfügung. Da das Saatschichtkonzept mit den hier vorgestellten Kristallisationstechniken einen zweistufigen Prozess darstellt, besteht eine der größten Herausforderungen in der Kontrolle der Grenzfläche zwischen Saatschicht und epitak-

#### Abbildung 5

Orientation Imaging Microscope (a) und Elektronen-Channeling-Kontrast Aufnahme (b) zur Korngrößenanalyse der früheren Glas/poly-Si-Grenzflächen (a) einer bei 450°C und (b) einer bei 475°C kristallisierten Probe. In (a) sind die dunkelgrauen Gebiete in die (111) und (110)-Richtung orientiert. Die mittelund leichtgrauen Körner weisen (100)-Orientierung auf. Drei Körner sind exemplarisch indiziert. Die weißen Gebiete haben Orientierungen, die in keine dieser drei Kategorien fallen.

tisch gewachsenem Film. Um die kristalline Struktur der großkörnigen Saatschicht in den aufwachsenden Siliciumfilm fortzusetzen, muss die Oberfläche dieser Schicht frei von Verunreinigungen, Oxiden und Oberflächendefekten sein. Falls dies nicht gewährleistet ist, weisen die deponierten Filme feinkörnige Strukturen auf, die typisch für Schichten sind, die bei niedrigen Temperaturen abgeschieden wurden. Die hohen Anforderungen an die poly-Si-Oberfläche stellt experimentell ein große Herausforderung dar, wenn die Saatschichten außerhalb der Depositionkammer, wie im Falle von SPC, LC und ALILE, hergestellt werden.

Neben den Materialeigenschaften der Saatschichten muss auch die spätere Solarzellenstruktur in der Präparation dieser Schichten berücksichtigt werden. So ist zum Beispiel die in Abb. 4 gezeigte Glas/Al/a-Si-Stapelstruktur für eine anschließende Solarzellenherstellung ungünstig, da der poly-Si-Film sich nach ALILE direkt auf dem Glassubstrat befindet. Werden weitere Si-Schichten auf die Saatschicht deponiert, so ist eine Kontaktierung dieser Schicht erschwert. Dieses Problem kann umgangen werden, wenn als Ausgangsschichtstrukturen nicht Glas/Al/a-Si sondern alternative Schichtstrukturen wie z.B. Glas/a-Si/Al, Glas/Al/a-Si/Al oder Glas/gk-Al/fk-Al/a-Si eingesetzt werden, wobei ak-Al aroßkörnige und fk-Al kleinkörnige Al-Schichten bezeichnen. In allen drei Strukturen findet während der Kristallisation ein Si/Al-Schichtaustausch statt, der zur Bildung eines geschlossenen poly-Si-Film führt [21, 22]. Der Vorteil dabei ist, dass in diesen Fällen die neugebildeten Si-Schichten durch einen verbleibenden Al-Film vom Glassubstrat getrennt sind. Dadurch kann dieser Al-Film direkt als ganzseitiger Rückkontakt und Reflektor eingesetzt werden.

Das Saatschichtkonzept erfüllt die Anforderungen an eine Niedertemperaturpräparation von großkörnigen Siliciumdünnfilmsolarzellen. Weitere Untersuchungen müssen nun zeigen, ob Depositionsmethoden mit hohen Abscheideraten in Verbindung mit einfacher und schneller Präparation von Saatschichten zum gewünschten Erfolg der industrierelevanten Herstellung von Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden führen.

## Literatur

- [1] R. B. Bergmann, Appl. Phys. A 69, 187 (1999).
- [2] N. Wyrsch, P. Torres, M. Goerlitzer, E. Vallat, U. Kroll, A. Shah, A. Poruba, und M. Vanecek, Sol. State Phen. 67-68, 89 (1999).
- [3] O. Vetterl, F. Finger, C. Carius, P. Hapke,
  L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz,
  A. Mück, B. Rech, und H. Wagner, Solar Energy Mat. & Solar Cells 62, 97 (2000).
- [4] J. Platen, B. Selle, I. Sieber, U. Zimmer, und W. Fuhs, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 570, 91 (1999).
- [5] R. E. I. Schropp und M. Zeman, Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modeling, Materials and Device Technology (Kluwer Acadamic, Boston, 1998).
- [6] R. B. Bergmann, R. M. Hausner, N. Jensen, M. Grauvogl, L. Oberbeck, T. Rinke, M. B. Schubert, C. Zaczek, R. Dassow, J. R. Köhler, U. Rau, S. K. Oelting, J., H. P. Strunk, und J. H. Werner, "High Rate, Low Temperature Deposition of Crystalline Silicon Films for Thin Film Solar Cells on Glass," 2<sup>nd</sup> World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, (Vienna, 1998), p.1260.
- J. Kühnle, R. B. Bergmann, S. Oelting,
  J. Krinke, H. P. Strunk, und J. H. Werner,
  "Polycrystalline silicon films on glass for solar cells by ion-assisted deposition,"
  14 th EU Photovoltaic Solar Energy Conf., (Barcelona, 1997), p.1022.

[8] M. Birkholz, B. Selle, E. Conrad, K. Lips, und W. Fuhs, J. Appl. Phys. 88, (2000) im Druck.

- K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki,
   Y. Okamoto, Y. Tawada, und A. Nakajima,
   "Thin film poly-Si solar cell with "STAR Structure" on glass substrate fabricated at low temperature," 26<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference, (Anaheim, 1997), p.575.
- [10] A. Shah, P. Torres, R. Tscharner, N. Wyrsch, und H. Keppner, Science 285, 692 (1999).
- [11] R. B. Bergmann, G. Oswald, M. Albrecht, und V. Gross, Sol. En. Mat. and Sol. Cells 46, 147 (1997).
- [12] J. S. Im, H. J. Kim, und M. O. Thompson, Appl. Phys. Lett. 63, 1969 (1993).
- G. Andrä, J. Bergmann, F. Falk, und
   E. Ose, "Laser induced liquid phase crystallization of amorphous silicon films on glass for thin film solar cells", 14<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, (Barcelona, 1997), p.1400.
- [14] O. Nast, T. Puzzer, L. M. Koschier,
   A. B. Sproul, und S. R. Wenham,
   Appl. Phys. Lett. 73, 3214 (1998).
- [15] S. R. Herd, P. Chaudhari, und M. H. Brodsky, J. Non-Crystall. Solids 7, 309 (1972).
- [16] O. Nast und S. R. Wenham,J. Appl. Phys. 88, 124 (2000).
- [17] B. L. Adams, S. I. Wright, und K. Kunze, Metallurgical Transactions A 24A, 819 (1993).

- [18] O. Nast, T. Puzzer, C. T. Chou, und M. Birkholz, "Grain size and structure analysis of polycrystalline silicon on glass formed by aluminium-induced crystallisation for thin-film solar cells," 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference, (Glasgow, UK, 2000).
- [19] L. Haji, P. Joubert, J. Stoemenos, und N. A. Economou, J. Appl. Phys. 75, 3944 (1994).
- [20] S. Loreti, M. Vittori, L. Mariucci, und G. Fortunato, Solid State Phenomena 67-68, 181 (1999).
- [21] O. Nast, S. Brehme, S. Pritchard,A. G. Aberle, und S. R. Wenham,Sol. En. Mat. and Sol. Cells, im Druck
- [22] O. Nast und A. J. Hartmann,J. Appl. Phys. 88, 716 (2000).
- [23] L. Oberbeck, T. A. Wagner, undR. B. Bergmann, Mat. Res. Soc. Symp.Proc. 609 (2000).
- [24] D. Peiró, J. Bertomeu, F. Arrando, und J. Andreu, Mat. Lett. 30, 239 (1997).
- [25] Ι. Ε. Kaiser, "Einfluß von Wasserstoff auf die Struktur von ungeordnetem Silicium (μc-Si:H und poly-Si)," Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 1998.

# CdTe Dünnschichtsolarmodule auf dem Weg zur Produktion

Dr. D. Bonnet ANTEC Solar GmbH Industriestr. 2 - 4 D-65779 Kelkheim ante-solar@t-online.de

## Einleitung

In Hinblick auf die kostengünstige Nutzung der Solarenergie haben Dünnschichtsolarzellen grundlegende Vorteile durch geringen Materialverbrauch, integrierte Moduldefinition und Massenproduktion. Sie können ein Kostenlimit von 0,6 EURO pro Watt bereits bei einer Kapazität von 60 Megawatt pro Jahr erreichen. Aufgrund der hohen Leistungen von Kadmiumtellurid Dünnschichtsolarzellen die durch schnelle und unempfindliche Prozesse hergestellt sind, zeigt die Technologie ein großes Potential für die industrielle Produktion. ANTEC Solar hat für Kadmiumtellurid das robuste Verfahren der close-spaced-sublimation (CSS) als Abscheideprozeß gewählt, um eine Massenproduktion aufzunehmen. Diese Entscheidung basierte auf aussichtsreichen Resultaten eigener Arbeiten seit 1991 und auf der Analyse vergangener industrieller Bemühungen auf diesem Gebiet.

# Die CdTe Dünnschichtsolarzellen und Module

Aufgrund seiner elementaren physikalischchemischen Eigenschaften stellt CdTe ein optimales Material für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen dar. CdTe hat eine Energielücke von 1,45 eV und ist deshalb als Absorber der Sonnenstrahlung spektral sehr gut angepaßt. Seine Energielücke ist "direkt", was zu einer extrem hohen Lichtabsorption führt, so dass die verwendeten Schichten nur wenige Mikrometer dick sein müssen, um 90% der möglichen Absorption zu realisieren. Aufgrund der Materialdaten können in CdTe Dünnschichtzellen Stromdichten von 27 mA/cm<sup>2</sup> und Leerlaufspannungen von fast 0,9 V erwartet werden, sowie ein Wirkungsgrad von 18,5% bei zukünftigem Einsatz einer ausgereiften Technologie (Sites und Liu, 1995). Mittelfristig werden 8 bis 10% als realistisches Produktionsziel für die heutige Technik angenommen.

Da es schwierig ist, p-n Dioden in Cadmiumtellurid (CdTe) zu erzeugen und solche Dioden darüber hinaus eine erhebliche Oberflächenrekombination zeigen würden, wurde bereits 1971 die heute übliche Zellkonfiguration in Form einer p-n Heterodiode gefunden, in der der notwendige p-n Übergang die Form einer Doppelschicht p-CdTe/n-CdS hat (Bonnet und Rabenhorst, 1972). CdS wirkt hierbei als "Fenster", da es vom sichtbaren Licht nur einen kleinen Teil im blauen Spektralbereich absorbiert und den Rest zum aktiven CdTe durchläßt. Dort werden dann die Ladungsträger erzeugt; die im Feld des p-n Übergangs getrennt werden und zu einer Photospannung führen. Die Zelle hat den in Abb. 1 wiedergegebenen Aufbau: Auf einer Glasscheibe wird zunächst eine transparente leitende Schicht aufgebracht, die von der n-leitenden CdS-Schicht gefolgt



Aufbau der CdTe Dünnschichtsolarzelle aus ihren

Teilschichten

Abbildung 1

FVS Themen 2000

wird, die so dünn wie möglich (ca. 100 nm) ist. Auf sie wiederum wird die aktive CdTe Schicht mit einer Dicke von einigen Mikrometern (1  $\mu$ m = 1/1000 mm) aufgebracht, die von einem Stromabnahme Kontakt gefolgt wird.

Die wichtigen Halbleiterschichten CdS und CdTe werden mit einem Sublimationsverfahren hergestellt, das schnell, einfach und robust ist, sowie geringe Anforderungen an das verwendete Vakuum stellt. Es wird Close Spaced Sublimation (CSS) genannt. Das Ausgangsmaterial, CdTe Granulat einer Reinheit von 99,999%, wird hierbei aus einem auf ca. 700°C geheizten Graphittiegel auf die darüber hinweggleitenden Glassubstrate übersublimiert, die sich auf einer Temperatur von 500°C befinden, was eine gute Kristallqualität der Schichten garantiert. CdTe wächst hierbei ohne weitere aktive Dotierprozesse p-leitend auf, CdS n-leitend. Ein spezieller thermischer Aktivierungsprozeß verbessert die elektronische Anpassung des CdS an das CdTe.

Dünnschichtsolarzellen eignen sich besonders gut zur Herstellung von integrierten Modulen, in denen ca. 100 streifenförmige Einzelzellen durch drei Sätze von Trennschnitten auf der Glasplatte definiert und in Serie verbunden werden. Diese Trennschnitte lassen sich zwanglos in den Produktionsprozeß integrieren.

# Die Grundlage der Produktion

Seit 1993 wird bei ANTEC der Abscheideprozeß auf Basis der CSS entwickelt. Nachdem aussichtsreiche Ergebnisse im Labor erreicht worden waren, wurde ANTEC Solar GmbH zusammen mit dem Industriepartner Balke-Dürr gegründet. ANTEC solar hat anschließend die Finanzierung der Produktionsanlage in Thüringen sichergestellt.

## Der Produktionsprozeß

Der Produktionsprozeß für die 60 x 120 cm<sup>2</sup> großen integrierten Module mit 120 veschalteten Einzelzellen umfaßt neun Einzelschritte, die von der hermetischen Versiegelung durch Glas/Glas Lamination gefolgt werden:

- A Glasreinigung
- B Abscheidung des transparenten Kontaktfilms durch Kathodenzerstäubung
- C Trennung der TCO Schicht in Streifen durch Laserablation
- D Abscheidung von CdS und CdTe durch CSS
- E Aktivierung (Temperung der CdS/CdTe Doppelschicht in Chlor-haltiger Atmosphäre)
- F Chemische Ätzung zur Vorbereitung des Rückkontaktes
- G Zweiter Satz von Trennschnitten durch die Hableiterschichten
- H Abscheidung des Rückkontaktes durch Kathodenzerstäubung
- Dritter Satz von Trennschnitten durch die Hableiter- und Kontaktschichten



Die Anlagen für diese Prozeßsequenz sind in einer Linie zum vollautomatischen Transport der Glasscheiben durch die Einzelprozeßstationen in einer 30 x 100 m<sup>2</sup> großen Halle aufgebaut und fugenlos verbunden. Das Layout wird in *Abb. 2* dargestellt. Nach einem zweistündigen Durchlauf werden aus den eingegebenen Glasplatten Dünnschichtmodule. Etwa alle zwei Minuten wird ein Modul fertiggestellt. In der zweiten ähnlich großen Halle B werden die Module nach einem Funktionstest mit Metallbändern kontaktiert, durch Auflamination gleich großer Glasplatten hermetisch versiegelt, mit Kontaktboxen versehen und bezüglich ihrer photovoltaischen Daten vermessen.

Der Aufbau der Produktionsanlage ist beendet. Die 160 m lange Abscheidelinie wird zur Zeit eingefahren. Die volle Produktion soll im Jahr 2001 aufgenommen werden.

### Abbildung 2

Lay-Out der Abscheidelinie in Halle A Abbildung 3 → Die Produktionslinie A für CdTe Dünnschichtmodule

Abbildung 6 (rechts) Das 60 x 120 cm<sup>2</sup> große CTS Modul



Die *Abb. 3* und *4* zeigen die Produktionslinie insgesamt und ein Detail der Aufheizstrecke zur CSS-Abscheidung. *Abb. 5* zeigt eine Ansicht aus der Laminierungsstrecke in Halle B. *Abb. 6* zeigt ein fertiges CTS Modul.



#### Abbildung 4

Detail der Produktionslinie: Links der Auslauf der Laserstrukturierung, Mitte die Aufheizstrecke für die CSS Prozeßeinheit

# Abbildung 5

Die Laminierstrecke. Rechts der Einlauf, Wäsche der Deckgläser





## Literatur

Bonnet, D., Rabenhorst, H. (1972), New Results on the Development of a Thin Film p-CdTe-n-CdS Heterojunction Solar Cell, Conf. Record of the 9th Photovoltaic Spe-cialists Conf., 129 - 131

Sites, J.R., Lui, X., (1995), Performance Comparison Between Polycrystalline Thin-film and Single-crystal Solar Cells, Progress in Photovoltaics, 3, 307 – 314 Dr. K. Schwarzburg • Wissenschaftlicher und technischer Status der elektrochemischen Farbstoff-Solarzelle

# Wissenschaftlicher und technischer Status der elektrochemischen Farbstoff-Solarzelle

Eine konventionelle Festkörpersolarzelle absorbiert das Sonnenlicht und wandelt es durch eine geeignete Halbleiterstruktur in elektrische Energie um. Die elektrochemische Farbstoff-Solarzelle verwendet dagegen organische Farbstoffe zur Lichtabsorption. Die primäre Ladungstrennung geschieht an der Oberfläche einer hochporösen Schicht eines Halbleiters mit großer Bandlücke (TiO<sub>2</sub>). Effiziente Photovoltaik mit einer Konversionsrate von bis zu 10% wurde Anfang der 90'er Jahre durch die Arbeiten von Grätzel und Mitarbeitern an der EPFL in Lausanne nachgewiesen [1, 2]. Fortschritte wurden in den letzten Jahren hauptsächlich im Hinblick auf die Stabilität der Zellen gemacht, bei leichter Steigerung der Spitzenwirkungsgrade [3]. Mittlerweile befindet sich die Zelltechnologie im Planungs-, bzw. Finanzierungsstadium für eine erste Pilotfertigung (im STA und im INAP). Die im wesentlichen rein naßchemische Herstellung der Zelle, die sparsame Verwendung von teuren Materialen (Farbstoff, Platin), sowie gute Wirkungsgrade unter diffusem Lichteinfall und bei steigenden Temperaturen machen diesen Zelltyp interessant [3]. Ältere Studien [4] prognostizieren geringe Modulkosten von < 1US\$/PeakWatt. Nicht vollständig geklärt erscheint nach wie vor die Langzeitstabilität der Zelle. Auf Grund von Tests mit einer Dauer von einigen Monaten bei sehr hoher Lichteinstrahlung und hoher Temperatur ist eine Zellenlebensdauer von einigen Jahren postuliert worden [5]. Für die Stabilität der Zelle scheinen die chemische Reinheit des Elektrolyten und die Qualität der Zellenversiegelung von entscheidender Bedeutung zu sein [3, 5]. Gezeigt werden muß noch, dass unter Produktionsbedingungen eine hinreichende Qualitätssicherung bei der Herstellung von Modulen mit Standzeiten von vielen Jahren möglich ist. Zur Objektivierung der hier getroffenen Aussagen wurden die aktuell (Juni 2000) in verschiedenem Labors weltweit ermittelten Wirkungsgrade, sowie die Einschätzung des derzeitigen Forschungsstandes im Rahmen einer kleinen Umfrage für diesen Beitrag ermittelt (siehe Teil 2).

# 1. Funktion der Zelle und wissenschaftlicher Stand

Der Aufbau der Zelle [3] und der Weg der elektrischen Ladung durch die Zelle ist in Abb.1 schematisch dargestellt. Eine schwammartige Struktur aus TiO<sub>2</sub> Anatase Kristalliten von 10 - 30 nm Durchmesser wird auf ein leitendes Glas (Fluor-dotiertes SnO<sub>2</sub>) mit einer Schichtdicke von 10 - 20 mm aufgebracht und anschließend bei einer Temperatur von ca. 450 °C gesintert. Elektronen können dann durch die einzelnen Kristallite bis zum leitenden Substrat wandern. Ein Mikrometer Schichtdicke dieser Schwammstruktur hat eine 100fach größere innere Oberfläche als die planare Fläche der Elektrode. Die Farbstoffe werden aus einer alkoholischen Lösung in einer monomolekularen Schicht auf dem Halbleiter adsorbiert und sind über chemische Ankergruppen fest mit dem Halbleiter verbunden. Durch die Adsorption des Farbstoffs auf nahezu der gesamten inneren Oberfläche der schwammartigen TiO<sub>2</sub> Schicht wird eine hinreichende Absorption des Sonnenlichts bei Schichtdicken von ca. 10 mm erreicht. Die besten Effizienzen von >10% (AM1.5) wurden mit den Rutheniumfarbstoffen 'N3' [2] und dem als 'Black Dye' [3] bezeichneten Komplex erreicht. Als Gegenelektrode wird ein leitendes SnO<sub>2</sub> Glas mit Platininseln verwendet. Der elektrische Kontakt zwischen der lichtaktiven Farbstoff/ TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Elektrode und der Gegenelektrode wird durch einen hochleitenden Elektrolyten hergestellt. Die Verwendung eines flüssigen Elektrolyten stellt hohe Anforderungen an

Dr. K. Schwarzburg HMI Schwarzburg@hmi.de

Prof. F. Willig HMI willig@hmi.de





### Abbildung 1

Aufbau und Funktion der elektrochemischen Farbstoff Solarzelle

#### Abbildung 2

Analogie zwischen einer pn-Halbleiter Solarzelle und der Farbstoffzelle dessen chemische Reinheit und die Abdichtung der Zelle. Als Varianten wird der Zusatz von Gelatoren [6] zur Erhöhung der Viskosität und die Verwendung von geschmolzenen Salzen zur Zeit untersucht.

Die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrische Energie in dieser Zelle wird schematisch durch den Kreislauf in Abb. 1 beschrieben: Durch Lichtabsorption gelangt der Farbstoff in einen energetisch angeregten Zustand, aus dem ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters injiziert wird (1). Der ortsfeste, gegenüber dem Dunkelzustand nun positiv aufgeladene Farbstoff, nimmt ein Elektron von einem Redoxion (Jodid I-) aus dem Elektrolyten auf und wird wieder in den Grundzustand überführt ('regeneriert') (4). Das injizierte Elektron bewegt sich durch die poröse TiO<sub>2</sub>-Schicht zum SnO<sub>2</sub>-Substrat (2). Das führt zu einer Aufladung der photoaktiven Elektrode gegenüber der Gegenelektrode und ruft schließlich einen Stromfluß durch den äußeren Stromkreis hervor. Der Stromkreis wird schließlich durch eine Redoxreaktion an der Gegenelektrode geschlossen (4), durch die das Reaktionsprodukt aus Prozess (3) wieder in den Ursprungszustand überführt (I-) wird. Einige wissenschaftliche Fragestellungen, die direkt an die einzelnen Teilprozesse (1)-(4) anknüpfen, sind in den letzten 10 Jahren geklärt worden. So wurden beispielsweise die Prozesse (1) und (4) mit zeitaufgelösten Messtechniken direkt gemessen, mit dem Ergebnis, dass der Injektionsprozess (1) weniger als 25 Femtosekunden (2.5 x 10<sup>-14</sup> s) dauert [7], die Rückkehr des Elektrons aus dem TiO<sub>2</sub> auf den ionisierten Farbstoff Millisekunden benögt [8], bei Zugabe des Jod/Jodid Redoxsystems aber der Farbstoff bereits nach ca. 100 Nanosekunden (10-9s) wieder regeneriert wird [8]. Die unterschiedlichen Zeitskalen machen die beobachtete hohe Quantenausbeute verständlich. Intensiv wurde auch der Transport der Elektronen in der TiO<sub>2</sub> Schicht mittels stationären und zeitaufgelösten elektrischen Messungen untersucht. Früh wurde bereits erkannt, dass Störstellen ('Traps') einen starken Einfluß auf den elektrischen Transport haben [9]. Entscheidend für das Verständnis der Zelle war der zunächst überraschende



FVS Themen 2000

experimentelle Befund, dass die Bewegung der Elektronen durch die TiO2-Schicht der diffusiven Bewegung einer ungeladenen Spezies sehr ähnlich ist [10]. Die Erklärung für dieses Verhalten ergibt sich aus der elektrischen Abschirmung durch die positiv geladenen lonen des Elektrolyten [11, 12], die eine weite Ausdehnung eines elektrischen Feldes über die Nanometer dimensionierte TiO<sub>2</sub>-Matrix verhindert. Die notwendige hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten wird durch eine hohe Konzentration von Ionen (0.5-1M Li+,I-), dem sogenannten Leitsalz, erreicht. Beide Ionen können aus energetischen Gründen nicht mit den Elektronen im Leitungsband des TiO<sub>2</sub> reagieren. Die Reaktion eines photoerzeugten Elektrons im TiO<sub>2</sub> mit einem Redoxion in der Lösung entspricht dem Verlustkanal der Elektron-Loch-Paar Rekombination in einer Festkörperzelle. Die Konzentration der entsprechenden Redoxspezies (Jod) wird so gering wie möglich gehalten (<50mM). Zusätzlich läuft die Reaktion eines Elektrons mit dem Jod über mehrere Zwischenstufen ab, was die Reaktionswahrscheinlichkeit nochmals herabsetzt. Da alle Versuche, das Jodid/Jod Redoxsystem zu ersetzen, bisher zu völlig unakzeptablen Resultaten geführt haben, scheinen die speziellen Eigenschaften dieses Redoxsystems in der Tat von entscheidender Bedeutung für die Zelle zu sein. Die Kinetik dieser Reaktionen, die auch die Dunkelstromkennlinie wesentlich bestimmt, ist bisher nur unvollständig verstanden. Das physikalische Bild der Photovoltaik in dieser Zelle, das sich aus zeitaufgelösten elektrischen Messungen ergibt, ist trotz des völlig unterschiedlichen Aufbaus dem einer konventionellen Halbleitersolarzelle mit sehr kleiner Ausdehnung der Raumladungszone nicht unähnlich (Abb. 2). Die photoerzeugten Ladungen laufen, abgeschirmt durch den Elektrolyten, von einem Diffusionsgradienten getrieben zum Rückkontakt, an dem die endgültige Ladungstrennung und der Aufbau der Photospannung stattfindet. Die vom Elektrolyten umgebene poröse Farbstoff/TiO<sub>2</sub>-Schicht entspricht dabei dem feldfreien Teil einer Halbleitersolarzelle. Der Mechanismus der Trennung der Elektronen von ihrer Abschirmladung und damit der Ursprung der Photospannung wird zur Zeit noch unterschiedlich diskutiert [13, 12]. Vieles spricht dafür, dass die Ladungstrennung wie bei einer Festkörperzelle im wesentlichen

durch das Gleichgewichts-Dunkelpotential am Rückkontakt getrieben wird [12]. Die hervorstechende Eigenschaft des Elektrolyten mit der unterschiedlichen Rolle von Leitsalz und Redoxsystem erscheint in einer echten Festkörper-Solarzelle schwierig zu realisieren.



## 2. Ergebnisse der Umfrage

Wir sind dankbar, dass 9 der 10 von uns angesprochenen führenden Labors auf diesem Gebiet sich bereit erklärt haben, Fragen zum Stand der Entwicklung der Grätzelzelle im Juni 2000 kurzfristig zu beantworten. *Abb.3* zeigt die Antworten auf einige wesentliche Fragen. Die erreichten Wirkungsgrade müssen im Kontext der Hauptzielrichtung der Forschung der einzelnen Gruppen gesehen werden (Zelloptimierung/Grundlagenforschung). Bei den erreichten Wirkungsgraden muß man berücksichtigen, dass die meissten dieser Labors

### Abbildung 3

Umfrage zum Stand der Forschung (Juni 2000)

mit der Hauptzielrichtung 'Forschung' und weniger 'technische Entwicklung' arbeiten. Offensichtlich wird ein Zellenwirkungsgrad von 3-7% von allen Forschungsgruppen leicht erreicht. Ein Wirkungsrad von >9% wird dagegen nur von wenigen Gruppen mit speziellen Methoden erreicht. Analog müssen die Antworten auf die Frage nach der Beherrschung der Zellenherstellung interpretiert werden. Es herrscht fast Einstimmigkeit, dass die Funktionsweise der Zelle noch nicht hinreichend verstanden ist. Die von den Befragten als unklar angesehenen Punkte sind im letzten Abschnitt kurz skizziert worden. Eine technologische Anwendung der Zelle wird von allen Befragten für wahrscheinlich gehalten. Aufgrund der Zellencharakteristik wird vorwiegend eine Anwendung bei der Stromversorgung für Kleinstgeräte (Uhren, Taschenrechner usw.) erwartet.

## Literatur

- [1] O'Regan, B.; Grätzel, M. Nature 1991, 353, 737 - 740
- [2] Nazeeruddin, M. K.; Kay, A.; Rodicio, I.; Humphry-Baker, R.; Müller, E.; Liska, P.; Vlachopoulos, N.; Grätzel, M. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6382 - 6390
- [3] Grätzel, M. Prog. in Photovoltaics: Research & Applications 2000, 8, 171 - 185
- [4] Smestad, G.; Bignozzi, C.; Argazzi, R. Sol. Energy Mat. Sol. Cells 1994, 32, 259
- [5] Ferber, J. et al. Proc. of the 12<sup>th</sup>
   Workshop on Quantum Solar Energy
   Conversion, Selva Gardena, 2000
- Kubo, W.; Murakoshi, K.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Hanabusa, K.; Shirai, H.; Yanagida, S. Chemistry Letters 1998, 1241 - 1242
- [7] Hannappel, T.; Burfeindt, B.; Storck, W.;
   Willig, F. J. Phys. Chem. B 1997, 101, 6799 - 6802
- [8] Haque, S. A.; Tachibana, Y.; Klug, D. R.; Durrant, J. R. J. Phys. Chem.
   B 1998, 102, 1745 - 1749
- [9] Schwarzburg, K.; Willig, F. Appl. Phys. Lett. 1991, 58, 2520 - 2522
- [10] Solbrand, A.; Lindström, H.; Rensmo, H.; Hagfeldt, A.; Lindquist, S.-E.; Södergren, S. J.
- [11] Zaban, A.; Meier,
   A.; Gregg, B. A. J. Phys. Chem. B 1997,
   101, 7985 7990
- [12] Schwarzburg, K.; Willig, F. J. Phys. Chem.
   B 1999, 103, 5743 5746 Phys. Chem.
   B 1997, 101, 2514 2518
- [13] Pichot, F.; Gregg, B. A. J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6 - 10

FVS Themen 2000

# Bionik solarer Energiesysteme als Orientierungshilfe für Forschung und Technologieentwicklung

## Einleitung

Die Solarenergie ist die bei weitem wichtigste Energiequelle für das Leben auf der Erde. Mit ihrer Hilfe haben lebende Systeme praktisch alle Klimazonen erobert. Sie reichen von den heißen Tropen über die trockenen Wüsten bis ins Hochgebirge, die arktischen Gebiete und in das Innere der Antarktis. Durch Entwicklung von ausgefeilten Energieumwandlungsmechanismen in Kombination mit wirksamer Energiespeicherung, ebenso wie extreme Materialsparsamkeit ist es den Lebewesen gelungen, letztlich nur mit Energie aus Sonne und Umwelt auszukommen. Auch der Mensch war, bis vor 200 Jahren, in dieses nachhaltige Energieversorgungssystem integriert. Blickt man aus technologischer Sicht auf die Leistungen der Natur, berücksichtigt ihre vielen effizienten Lebewesen, ihre schnellen Schwimmer, eleganten Flieger und nicht zuletzt auch das menschliche Gehirn, kommt man zum Schluss, dass die Natur letztlich den Beweis dafür geliefert hat, dass Solartechnologie nicht im Widerspruch zur Hochtechnologie steht sondern dass man dazu lediglich die richtigen Voraussetzungen entwickeln muss. Die Disziplin der Bionik beschäftigt sich mit dem Lernen von der Natur. Da Letztere ihre Materialien durch Selbstorganisation aufbaut und repariert was die Technik bisher nicht leistet, kann und will die Bionik keine technischen Kopien natürlicher Systeme anfertigen. Vielmehr geht es darum, die Prinzipien richtig zu verstehen, sie zu vereinfachen und mit technisch verfügbaren Materialien nachzuempfinden. Auch muss man berücksichtigen, dass die Natur mit ihren oft synergetischen Lösungen, andere und vielschichtigere Ziele verfolgt als der Mensch mit seinen technischen Produkten. Die Arbeitsrichtung der Bionik solarer Energiesysteme ist zu jung, um auf eine breitere Erfahrung zurückzugreifen. Deswegen sollen zunächst aus dem eigenen Arbeitsbereich drei

bionische Erkenntnisse im Zusammenhang mit der Photosynthese und der Energieumwandlungskatalyse vorgestellt werden, die zu sinnvollen Forschungsinitiativen geführt haben. Danach sollen eine Reihe von potentiellen bionischen Technologielösungen andiskutiert werden, bevor die Vision einer bionisch-photovoltaischen Zelle vorgestellt wird.

## Bionisch motivierte Forschungsinitiativen zur Photosynthese und -katalyse

Über die Jahre hinweg wurden in der eigenen Arbeitsgruppe drei Forschungsinitiativen eingeleitet, deren Motivation einer genauen Analyse möglicher molekularbiologischer Abläufe in der Photosynthese entsprang (Abb. 1). Die erste Beobachtung war, dass entlang photosynthetischer Elektronentransferketten die Elektronenübertragung häufig über Metallzentren vermittelt wird. Die Erkenntnis war, dass auf diese Weise metallzentrierter Elektronentransfer möglich ist und somit koordinationschemische Mechanismen ablaufen. Die Konsequenz war, nach stabilen lichtempfindlichen Materialien zu suchen, bei denen nach Lichtanregung Ladungsträger ebenfalls metallzentriert übertragen werden können. Das Ergebnis war die Identifizierung einer Reihe von d-Band Halbleitern (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, RuS<sub>2</sub>, FeS<sub>2</sub>, Ru<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>Se<sub>8</sub>), welche photoelektrochemisch effiziente oder katalytisch sehr aktive Materialien ergaben [1, 2]. Darunter befindet sich auch RuS<sub>2</sub>, das zur Zeit das kinetisch wirksamste Material für die Spaltung von Wasser mit sichtbarem Licht darstellt (wenngleich eine Zusatzspannung nötig ist, da die Energielücke zu klein ist) [3].

Prof. Dr. H. Tributsch HMI tributsch@hmi.de

#### Abbildung 1

Drei Beispiele energetisch relevanter molekularbiologischer Mechanismen, die im Hinblick auf technische Modellsysteme entwickelt wurden.



Die zweite Forschungsinitiative betraf die hohe katalytische Fähigkeit für Mehrelektronenübertragungsreaktionen bei biologischen Energieumwandlungsmechanismen. Während Photosyntheseforscher in der Regel annehmen, dass positive Ladungen, die in den Mangankomplex fließen, über gewöhnliche elektrochemische Prozesse Sauerstoff aus Wasser frei setzen, fällt auf, dass kein einziger der vielen synthetisch hergestellten Mangankomplexe bisher diese Reaktion bewerkstelligte, noch dass es irgend ein technisches Katalysematerial gibt, das auf der Basis von Mangan funktioniert. Dazu kommt noch, dass der Mangankomplex so labil ist, dass er z. B. bei der Kartoffelpflanze bereits bei 39° C zerstört wird. Mangan ist übrigens ein Element, das sehr leicht seine Koordination in Komplexen variieren kann. Auf der Basis dieser Widersprüche wurde ein neuer Elektronentransfermechanismus erarbeitet, der, im Gegensatz zur klassischen Theorie des Elektronentransfers (Markus-Theorie), nicht nahe am Gleichgewicht, sondern fern vom Gleichgewicht funktioniert. Durch die Mitwirkung von autokatalytischen Prozessen kommt es nicht nur zu einer viel schnelleren Elektronenübertragung, sondern auch zu wirklichen Mehrelektronenübertragungsprozessen, bei

denen das erste Elektron die nachfolgenden versklavt und somit Zwischenprodukte ausschließt [4, 5]. Zur Zeit wird nach synthetischen Katalysatoren gesucht, die diese Art von Selbstorganisation ermöglichen. Es müssen Komplexe sein, die während des Elektronentransfers dynamische Reaktionen zulassen.

Die dritte Forschungsinitiative, die sich gegenwärtig noch in einem frühen Stadium befindet, betrifft die Frage; warum die Biologie mit ihren vielseitigen Katalyseaktivitäten bei der Energieumwandlung mit häufigen Elementen wie Eisen, Molybden, Mangan oder Kupfer auskommt, während die chemische Technologie auf Platin, Rhodium, Palladium oder ähnlichen Edelmetallen bisher erzichten kann. Bei der Untersuchung eines bakteriellen Hydrogenasezentrums, bei dem das Bakterium mit Eisen-Schwefel-Komplexen auskommt und Wasserstoff ähnlich gut entwickelt wie Platin in künstlichen Katalysatoren, fiel eine wichtige Besonderheit auf: das Eisenzentrum wird durch stark gebundene kleine Liganden (CO, CN) so stabilisiert, dass es gegen eine Oxidation zu Eisenoxid geschützt ist. Man könnte also eventuell häufige und billige Katalysatoren einsetzen, wenn es gelingt, sie chemisch gegen

FVS Themen 2000

Oxidation zu schützen. Zur Zeit wird dies mit einem Brennstoffzellenkatalysator auf Rutheniumbasis studiert. Durch eine chemische Modifikation oxidiert er nicht zu RuO<sub>2</sub> und kann dadurch als wirksamer Sauerstoffreduktionskatalysator eingesetz werden [6]. Das eigentliche Ziel ist aber, Eisenverbindungen für die Brennstoffumsetzung zu erschließen.

## Bionik der Wärmedämmung

Durch bionische Betrachtung von Energiestrategien in der Natur lassen sich leicht relevante Vorbilder für relevante Energienutzung identifizieren [7]. Die Natur setzt für ihre vielfältigen Isolationsaufgaben im Wesentlichen nur drei Materialklassen ein: Zellulose, Chitin, Keratin in Kombination mit wenigen Zusatzstoffen *(Abb. 2).* Es gelingt ihr aber, durch eine extrem entwickelte Mikrostrukturierung eine Vielfalt von sehr unterschiedlich funktionierenden und wirksamen Dämmmaterialien zu erzielen. Beispiele sind die Feder- und Pelzkleider vieler Tiere, die winzigste Lufträume einschließen und dynamisch einstellbar sind. Ein so optimiertes Federkleid gestattet es z. B. Kaiserpinguinen dem arktischen Winter im Freien zu trotzen. Bemerkenswert ist auch die volle biologische Rezyklierbarkeit dieser Materialien, in welchen vielfach sogar die intensivsten Farbtöne durch Mikrostrukturierung erzeugt werden (z. B. Tyndallstreuung, Reflexion an dünnen Schichten). Wenn man die Umweltprobleme betrachtet, die technische Dämmstoffe oft noch liefern (Glaswolle, Styropur, giftgetränkte Zellulose) fällt die chemisch-technische Perfektion auf, die biologische Systeme hier schon erreicht haben. Als Beispiel sei die Rinde der Sequoia genannt. Sie ist nicht nur extrem feuerfest sondern überdauert Jahrhunderte, ohne dass Mikroorganismen oder Insekten sie zerstören können (Abb. 2). Die Entwicklung umweltkompatibler und hocheffizienter Wärmedämmmaterialien ist eine wichtige Herausforderung für die Energieforschung.



Abbildung 2 Hauptsächliche Materialklassen für die Wärmedämmung in der Biologie (Zellulose, Keratin, Chitin und Beispiele biologischer Anwendungen) a) Lotospflanze







#### Abbildung 3

Beispiele energierelevanter Oberflächentechnologie bei biologischen Systemen: a) Selbstreinigung, b) Antireflexion und c) Infrarotabstrahlung

Die Natur hat selbstverständlich auch die transparente Wärmedämmung entdeckt und bei vielen Lebewesen, vor allem im hochalpinen und arktischen Bereich, eingesetzt. Realisiert wird sie meistens über durchsichtige oder weißliche feine Härchen, die das Lichteinkoppeln lassen und es streuen, durch das Festhalten kleinster Lufträume den Abfluss von Wärme aber wirksam unterbinden. Ein Beispiel sind die wie Wattekneuel aussehenden Weidekätzchen, die sich sehr früh im Jahr entwickeln. Bei der arktischen Weide, die auf Spitzbergen gedeiht und wegen der harschen Witterungsverhältnisse so klein ist, dass sie nur wenige Zentimeter über dem Permafrostboden dahinkriecht, ist die transparente Wärmetechnik noch weiter entwickelt worden. Die gesamte Weide überzieht sich mit einem Flaumteppich, der die Lufträume stabilisiert und wie eine warme Decke die gesamte Pflanze überzieht.

## Bionik von Oberflächen

Oberflächen spielen in der regenerativen Energienutzung eine hervorragende Rolle, weil durch sie die Energieflüsse kontrolliert werden müssen. Verschiedenartige Eigenschaften von Oberflächen müssen zu diesem Zweck kontrolliert werden. Abb. 3 zeigt wo wir von der Biologie noch lernen können. Als erstes Beispiel sei die Selbstreinigungsfähigkeit biologischer Oberflächen erwähnt. Der als "Lotuseffekt" popularisierte Vorgang besteht darin, dass durch eine mikroskopische Aufrauhung der Oberfläche ihre Benetzbarkeit durch Wasser so verändert wird, dass die Tropfen abrollen und dabei Staub mitnehmen. Auch zukünftige Solarzellen könnten solche Oberflächen besitzen. Als zweites Beispiel sei die Antireflexionsstrukturierung von Oberflächen angeführt. Durch regelmäßige Fortsätze mit Dimensionen unter einer Wellenlänge kann man an Oberflächen einen graduellen Übergang des Brechungsindex erzielen, was die Lichtreflexion unterdrückt. Zahlreiche Lebewesen profitieren von solchen Einrichtungen, sei es die Hornhaut nächtlich jagender Insekten oder die Quallen, die im Meer unsichtbar bleiben möchten.

Zuviel Wärme ist nicht nur für die Photosynthese schädlich, sondern kann auch Leben bedrohen. Deswegen hat die Natur immer wieder versucht, die Wärme durch optimierte Abstrahlung im Infrarotbereich loszuwerden. Beispiele sind nicht nur die grünen Pflanzen, sondern z. B. auch die Eier von Möven, die im Sand ausgebrütet werden. Da die Möven die Eier häufig allein lassen müssen um zu jagen, müssen sie diese selbst gegen die Sonne schützen. Sie enthalten einen Farbstoff, Bilin, der Wärme wirksam im Infraroten abstrahlt und die Temperatur des Eies unter 30° C halten kann. Experimente mit ungeschützten weißen Eiern zeigen, dass ohne die Infrarotreflexion in der Mittagshitze ohne weiteres 45° C erreicht werden können, was für die Eier tödlich wäre. Viele solartechnische Anwendungen wären vorstellbar, denke man nur an die sich stark aufheizenden schwarzen Armaturen unter der Windschutzscheibe des Autos.

#### FVS Themen 2000



# Bionik solarer Energiesysteme: ein Weg zu wichtigen Innovationen

Aus der Vielzahl bionischer Vorbilder für die solare Energienutzung seien hier drei Beispiele ausgewählt, welche der Menschheit wesentliche technologische Innovationen liefern könnten *(Abb. 4)*. Das erste Beispiel betrifft die Versiegelung photovoltaischer Systeme. Es ist erwiesen, dass die Verpackung unserer technischen Solarzellen rund ein Drittel des Kaufpreises verschlingt. Bekanntlich verpackt die Natur nicht mit Glas und Aluminium sondern nutzt Wachs. Sie schützt mit Wachs Blätter und Nadeln, Kaktusoberflächen und viele Früchte, aber auch Insekten. Wachs schützt nicht nur vor Feuchtigkeit, sondern erlaubt auch Infrarotreflexion oder schützt vor Abrasion durch auftreffende Sandteilchen. Dass Wachsbelege dauerhaft, d. h. 20-30 Jahre schützen könnten beweisen bereits die römischen Fresken. Sie sind in Pompeii heute noch vielfach durch die ursprüngliche dünne Wachsschicht geschützt, die einst aufgetragen worden ist. Ebenso könnten in vielen Fällen photovoltaische Zellen durch solche billigen Wachsschichten geschützt und im Notfall auch repariert werden. Das zweite Beispiel betrifft die Mobilisierung hydraulischer Kräfte durch solare Wasserverdunstung aus Kapillaren. Immer wieder wird die Reinigung, Bereitstellung und Entsalzung von Wasser als eine politische Zukunftsaufgabe dargestellt, von der einmal Krieg und Frieden abhängen könnten. Die Natur hat die technologischen Herausforderungen durch das Wasser bereits längst zufriedenstellend bewältigt. In der Natur wird über die Wasserverdunstung aus Kapillaren mehr Solarenergie umgewandelt

#### Abbildungen 4

Drei Beispiele möglicher Zukunftstechnologien für die solare Energieumwandlung: a) Wachsverpackung von Solarzellen, b) ultradünne Wärmekollektoren, c) Wassertransport und Meerwasserentsalzung über solare Verdunstung durch Mobilisierung kohesiver Kräfte in Wasserkapillaren

und genutzt (Wassertransport in Bäumen, Kühlung, Meerwasserentsalzung (Mangroven), Mobilisierung mechanischer Kräfte) als über die Photosynthese. Diese Mechanismen sind bisher technologisch nicht erschlossen. Die hauptsächliche Herausforderung besteht in der Aufrechterhaltung kohesiver Kräfte (in kapillarem Wasser), was eine präzise Optimierung der Kapillaroberflächen erfordern würde. Ein bemerkenswertes technisches Beispiel ist die Mangrove, die im Salzwasser steht und durch den Unterdruck in den Wasserkapillaren, die die Wasserverdunstung erzeugt, das Salzwasser durch Membrane zieht und auf diese Weise entsalzt. Das dritte Beispiel das hier erwähnt werden sollte, sind flexible Wärmekollektoren in ultraleichter Bauweise. Schmetterlinge in kühlen Regionen (z. B. im Gebirge tropischer Länder) nutzen die Flügel als hochwirksame solare Wärmekollektoren (in kurzer Zeit Aufheizung auf 60° C), die die Wärme auch zum Thorax leiten, wo sie für die Flugmuskulatur gebraucht wird. Die eingesetzte Material- und Systemtechnologie könnte wegbereitend für die Entwicklung ultraleichter flexibler Solarkollektoren für Wärme werden.

## Wie werden bionische Energiesysteme, z. B. Photovoltaik-Kollektoren, aussehen?

Eine generelle Erfahrung beim Studium biologischer Systeme für die solare Energieumwandlung und -nutzung ist, dass die Natur in der Regel mehrere parallele Energietechnologien entwickelt und optimiert. Es ist zu erwarten, dass auch künstliche solartechnologische Produkte dieser Regel werden folgen müssen, um eine hohe Effizienz zu erzielen. Lassen Sie uns zum Abschluss darüber nachdenken, wie eine bionische photovoltaische Zelle der Zukunft aussehen könnte. Es ist ja bekannt, dass auch die Natur Licht in elektrische Energie umwandelt. Diese elektrische Energie aber weiter transformiert in chemische Produkte. Ein wesentliches Element photosynthetischer Ladungstrennung ist der Transport von Elektronen entlang von Proteinketten, die sich selbst aneinander reihen. Die Entwicklung der photovoltaischen Zelle vom jetzigen Marktprodukt

zu einem zukünftigen bionischen Produkt wird eine radikale Veränderung des Syntheseprozesses für das photovoltaische Material erleben. Abb. 5 zeigt ganz oben eine konventionelle Dünnschichtzelle mit gut kristallisierten Halbleiterschichten. Bekanntlich sind diese Schichten zeitraubend und schwierig herzustellen. In der Farbstoffsensibilisierungszelle, die in der Mitte von Abb. 5 dargestellt ist und die ursprünglich vom Autor als bionisches Produkt für die Ladungstrennung vom angeregten Chlorophyll konzipiert worden ist [8, 9], ist das photovoltaische Material wesentlich unproblematischer (Elektroneninjektion in TiO2 oder ZnO, wo Elektronen Majoritätsladungsträger sind). Die Farbstoffsolarzelle ist im Wesentlichen durch eine sehr große Grenzfläche charakterisiert. Wenn man die Elektronentransferstrukturen in der photosynthetischen Membran aber konsequent berücksichtigt, müßte ein weiter verbessertes und vereinfachtes bionisches Modell für die photovoltaische Zelle aus einem Kompositmaterial bestehen, wie es in Abb. 5 unten dargestellt ist. Ein solches Kompositmaterial müßte aus einer lichtabsorbierenden Komponente bestehen und aus einer elektronenabsorbierenden Komponente, die das Elektron so lange irreversibel zurückbehält, bis es aus der dünnen (100 nm) Photovoltaikschicht entkommt und die Kontaktelektroden (ITO auf der einen Seite und Aluminium auf der anderen) erreicht. Ein solches Kompositmaterial würde jeweils eine Elektronentransferkette zum Aluminiumkontakt und eine Löchertransferkette zum transparenten Kontakt ITO bereitstellen. Die Realisierbarkeit solcher Kompositmaterial-Solarzellen ist diskutiert worden und hat bei Gemischen von Polymeren mit Fullerenen bereits Energieausbeuten von 3,2 % erreicht [10]. Konsequenterweise müßten die lichtinstabilen und wenig absorbierenden Polymere durch hochabsorbierende Sulfidmaterialien ersetzt werden. Außerdem ist es notwendig, die Elektronendonatoren und -akzeptoren molekular zu verbrücken, um entsprechend günstige Elektronenübertragungen zu erzielen.

Die Natur arbeitet übrigens nicht nur mit Elektronentransferketten im Zusammenhang mit der solaren Energieumwandlung sondern auch mit Protonenkreisläufen. Das heißt, sie pumpt Elektronen mit Licht, erzeugt Protonengradienten und Protonenströme, über die mechanische Arbeit (z. B. Flagelarotation bei Bakterien) bzw. chemische Produkte (z. B. Adenosintriphosphat) bereitgestellt werden. In Analogie zu solchen natürlichen Beispielen (wie bei Halobakterium halobium) könnten auch photovoltaische Zellen entwickelt werden in denen das Licht nicht Elektronen sondern Protonen bewegt. Die grundlegenden Konzepte dazu sind in einer anderen Arbeit diskutiert worden [11]. Abschließend sei festgestellt, dass die Natur auf dem Gebiet solarer Energienutzung viele Vorbilder für eine sinnvolle Forschungsorientierung bzw. für interessante technologische Anwendungen bereitstellt, dass aber eine flexible Forschungspolitik vorausgesetzt werden müsste, um die Chancen bionischer Forschung wahrzunehmen.



Abbildung 5

Klassische Dünnschichtsolarzelle (a), verglichen mit Injektionssolarzellen (b) und Kompositsolarzelle als mögliches photovoltaischbionisches Produkt

## Referenzen

- H. Tributsch: Photoelectrocatalysis in Photocatalysis (eds. N. Serpone, E. Pelizetti), J. Wiley & Sons Inc., N.Y. (1968) 339-383
- [2] N. Alonso-Vante, H. Tributsch: Nature 323 (1986) 431
- [3] H.-M. Kühne, H. Tributsch: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88 (1984) 10
- [4] L. Pohlmann, H. Tributsch: Electrochim. Acta, 42 (1997) 2737
- [5] H. Tributsch, L. Pohlmann: Science 279 (1998) 1891
- [6] H. Tributsch, M. Bron, M. Hilgendorff,
  H. Schulenburg, I. Dorbandt, V. Eyert,
  P. Bogdanoff, S. Fiechter:
  Appl. Electrochemistry, im Druck
- [7] H. Tributsch: Wie das Leben leben lernte, Physikalische Technik in der Natur, DVA 1976; BIONA Report 9 (1995) 147; Pharmazeutische Zeitung 141 (1996) 11
- [8] H. Tributsch, M. Calvin: Photochem. Photobiol. 14 (1971) 95
- [9] H. Tributsch: Photochem. Photobiol. 16 (1977) 261
- [10] N. S. Saricifci: Vortrag und Abstract, QUANTSOL 2000, Selva Gardena, Italien, März 2000
- [11] H. Tributsch: Ionics, Ionics 6 (2000)

# CIS-Dünnschichtsolarmodule

## Überblick:

Vor ca. 20 Jahren begann die Entwicklung von CIS-Dünnschichtsolarzellen an der Universität Stuttgart. Die lichtabsorbierende Schicht besteht bei diesem Solarzellentyp aus den Elementen Kupfer (Cu), Indium (In), Gallium (Ga) und Selen (Se) (kurz CIS oder CIGS). Im Labor konnten auf kleinen Flächen (< 1 cm<sup>2</sup>) Wirkungsgrade über 18% demonstriert werden. Nachdem dieses hohe Wirkungsgradniveau, das erstmals Dünnschichtsolarzellen in die Region der polykristallinen Silizium-Wafertechnologie brachte, erreicht war, begann vor 6 Jahren die Umsetzung dieser Technologie auf größere Flächen mit industriellen Herstellungsverfahren am Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung (ZSW), Stuttgart. Ein wichtiger Meilenstein der Entwicklung war, daß es gelang die Ko-Verdampfung der Einzelelemente im Hochvakuum auf große Flächen in einem industriellen Durchlaufprozess zu realisieren. Am ZSW wurden 30 cm x 30 cm große CIS-Solarmodule mit Spitzenwirkungsgraden von knapp 13% und mittleren Wirkungsgraden von über 11% hergestellt. In einem zweiten Schritt wurden die Herstellungsprozesse auf die Größe 120 cm x 60 cm aufskaliert. Mitte des Jahres 2000 ging bei der Firma Würth Solar eine Pilotproduktion für CIS-Module nach dem ZSW-Verfahren in Betrieb.

## 1. Einleitung

Solar erzeugte elektrische Energie kann in netzfernen Anwendungen heute mit konventioneller Energie konkurrieren. Insbesondere für netzgekoppelte Anwendungen ist aber eine drastische Kostenreduktion zur massiven Markteinführung erforderlich. Dünnschichtsolarmodule haben langfristig ein sehr hohes Kostenreduktionspotenzial. Dünnschichttechnologie bedeutet, dass kostengünstige Träger (z. B. Fensterglas) mit den elektrisch aktiven Materialien (Schichtdicken nur einige tausendstel Millimeter!) im Quadratmetermaßstab beschichtet werden. Besonders hervorzuheben ist das hohe Kostenreduktionspotenzial und die Wirtschaftlichkeit durch:

- großflächige automatisierbare Herstellungsverfahren
- hohes Wirkungsgradniveau und hohe Lebensdauer
- geringen Material- und Energieeinsatz
- geometrisch und elektrisch anpassbare Modulformen f
  ür:
  - einfache Geräte- und Gebäudeintegration
  - Kleinst- und Großflächenanwendungen
- hohe Strahlungsresistenz bei Weltraumanwendungen [1]

## 2. Dünnschichtsolarzellen

Unter den derzeit industriell relevanten Dünnschichttechnologien, basierend auf den Halbleitermaterialien amorphes Silizium (a-Si) [2], Kadmiumtellurit (CdTe) [3] oder Kupferindiumdiselenid (CIS oder CIGS), hat die CIS-Technologie mit knapp 19% für Solarzellen das höchste Wirkungsgradpotenzial. Durch intensive Entwicklungen konnte die Qualität in der Vergangenheit immer mehr gesteigert werden *(Abb. 1).* 

Für Module liegen die Spitzenwirkungsgrade aufgrund von Verschaltungsverlusten und technologisch bedingten Inhomogenitäten, etwas niedriger. In *Tab. 1* sind die aktuellen Spitzenwirkungsgrade von CIS-Modulen nach der Größe sortiert aufgelistet. Die Spitzenwirkungsgrade für Module haben inzwischen Werte erreicht, die durchaus mit Werten von polykristallinem Silizium aus der Produktion vergleichbar sind. Für die Zukunft ist wichtig, daß auch gezeigt wird, daß unter industriellen Randbedingungen und hohen Stückzahlen dieses Qualitätsniveau mit hoher Ausbeute gehalten werden kann. Dr. M. Powalla ZSW powalla@zsw-bw.de

Dipl.-Ing. Bernhard Dimmler, Dipl.-Ing. Karl-Heinz Groß Würth Solar GmbH Ludwigsburgerstr. 100 D-71672 Marbach am Neckar bernhard.Dimmler@we-online.de

#### FVS Themen 2000

### Dr. Ing. Michael Powalla • CIS-Dünnschichtsolarmodule

### FVS Themen 2000

	Material	Modulfläche [cm²]	Wirkungsgrad [%]	Jahr	Labor/Firma	Bemerkung
	CIGS		(16,1)	1998	<b>ZSW</b> [4]	Industrielle Prozesse
Tabelle 1	CIGS	14	15,1	2000	ZSW	0,25 mm Substrat
Spitzenwirkungs-	CIGS	16	16,6	2000	ÅSC (S) [5]	Labor batch
grade von CIS-	CIGS	18,9	14,7	1999	Siemens [6]	Selenisierung
Modulen (Zeile 1:	CIGS	736	12,7	1999	<b>ZSW</b> [4]	Ko-Verdampfung
Zellwirkungsgrad).	CIGSeS	864	12,5	2000	Showa Shell (J) [7]	Selenisierung, Cd-frei
	CIGSeS	3651	12,1	1999	Siemens (USA) [8]	Selenisierung

### Abbildung 1

Entwicklung der Wirkungsgrade von Dünnschichtsolarzellen aus CIS, CdTe, a-Si im Labormaßstab weltweit.



### Abbildung 2

Draufsicht und Prinzipschnittbild von CIS-Dünnschichtsolarmodulen. Durch die in den Herstellungsprozeß integrierten Strukturierungsprozesse (P1, P2, P3) wird eine elektrische Serienverschaltung der Einzelzellen, die als ca. 6 mm breite Streifen ausgeführt werden, realisiert. (EVA: Verkapselungsmasse)



# 3. Aufbau von CIS-Dünnschichtsolarmodulen und Technologie

Für die Herstellung einer CIS-Solarzelle werden insgesamt fünf verschiedene Schichten nacheinander aufgebracht. Diese Schichten werden mehrfach strukturiert, so daß einzelne Zellen elektrisch in Serie verschaltet werden und ein photovoltaischer Generator mit wählbarer Ausgangsspannung entsteht. Schließlich werden an den zwei äußeren Zellen Kontakte montiert und das Rohmodul zum Schutz vor Umwelteinflüssen mit einem Deckglas versiegelt. Das Endprodukt entsteht somit vom Rohglas bis zum fertigen Solarmodul in einem geschlossenen Fertigungsablauf. In Abb. 2 ist der Schnitt durch ein CIGS-Modul gezeichnet. Beispielhaft ist die serielle Verschaltung zweier Einzelzellen, die in der Regel ca. 6 mm breit sind, schematisch dargestellt. Die Gesamtdicke der Schichten beträgt nur etwa 4 µm. Die einzelnen Fertigungsschritte sind in ihrer Reihenfolge in Tab. 2 aufgelistet.

Am ZSW wurden zur Herstellung der Halbleiterschicht Cu(In,Ga)Se2-Schicht und der Kontaktschichten (Mo, ZnO:Al) Durchlaufverfahren (Fließbandbeschichtung) entwickelt. Im Falle der Sputtertechnik konnte auf kommerziell erhältliche Komponenten zurückgegriffen werden. Hingegen wurden zur Realisierung der großflächigen thermischen Ko-Verdampfung von CIGS Linienverdampfer-quellen neu entwickelt. Das Prinzip ist in Abb. 3 dargestellt. Die Strukturierung zur Verschaltung der Zellen

Rückkontaktstrukturierung **CIS-Abscheidung** CdS-Abscheidung Halbleiterstrukturierung Fensterpräparation Fensterstrukturierung Modulpräparation

Prozessschritt

Test

Substrat Fensterglas 2-4 mm, Reinigung, Zuschnitt. Substratvorbehandlung Kantenbearbeitung Rückkontaktbeschichtung DC-Magnetron-Sputtern von Molybdän ND-YAG1-Laserstrukturierung Thermisches Ko-Verdampfen im Durchlaufverfahren Chemische Badabscheidung von CdS Mechanisches Entfernen von CIS/CdS zur Freilegung von Mo

> ZnO Doppelschicht bestehend aus **RF-gesputtertem** i-ZnO und DC gesputtertem ZnO:Al im Durchlaufverfahren

Beschreibung Standardverfahren

Auftrennung der Fensterschicht durch mechanisches Ritzen

Kontakte, Glas-Glas-Lamination Kennlinientest der Einzelmodule

<sup>1</sup>ND-YAG = Neodym-Ytterbiumaluminiumgranat

zum Modul erfolgt mit einem vollautomatisierten x-y-Tisch, wobei entweder mit einem Nd-YAG-Laser oder einem mechanischem Meißel gearbeitet wird. Die Abscheidung der CdS-Schicht erfolgt in einem chemischen Bad.

Tabelle 2 Prozessschritte für CIS-Module



#### FVS Themen 2000

### Tabelle 3

Ausbeute bei der ZSW Versuchsfertigung und Spezifikation nach verschiedenen Klassen

	Spezifikation, Wirkungsgrad [%]	Anzahl der Module	Ausbeute [%]
Klasse A	10 bis 13	63	74,1
Klasse B	8 bis 10	12	14,1
Klasse C	0 bis 8, keine sichtbaren Fehler	2	2,4
Klasse D	gebrochen oder zerkratzt	8	9,4

### Abbildung 4 ↓

Wirkungsgradverteilung der ZSW Versuchsfertigung. Es wurden 108 Module (30 cm x 30 cm) ohne Unterbrechung gefertigt. Die Wirkungsgrade wurden vor der Verkapselung vermessen.

## 4. Eigenschaften von CIS-Dünnschichtsolarmodulen

Im Labor wurden Wirkungsgrade bis knapp 19% nachgewiesen. Kleine Module mit mehreren monolithisch verschalteten Zellen wurden mit verschiedenen Herstellungsverfahren mit 14 bis 17% im Technikummaßstab produziert. Wirkungsgrade bis knapp 13% für 30 cm x 30 cm Module wurden am ZSW demonstriert.



Abbildung 5 → Beispiele einiger kundenspezifischer CIS-Module. In der Fertigung erwartet man Wirkungsgrade von 10 bis 12%. Am ZSW erfolgte eine Versuchsfertigung von 30 cm x 30 cm Modulen, um eine hohe Prozeßstabilität nachzuweisen. Es wurden 108 Module ohne Unterbrechung gefertigt. Die Module wurden anschließend in verschiedene Klassen, wie in *Tab. 3* gezeigt, eingeteilt. Über 88% der Module hatten einen Wirkungsgrad größer als 8%, was die hohe Reproduzierbarkeit der Halbleiterprozesse demonstriert. Vermeidbare Fehler kamen hauptsächlich bei der Glasbearbeitung vor, die am ZSW manuell ausgeführt wird. *Abb. 4* veranschaulicht die Prozeßstatistik der ZSW Versuchsfertigung. Der Mittelwert der hergestellten Module mit Wirkungsgraden größer als 8% lag bei 11%. Die Prozeßausbeute der Halbleiterprozesse, insbesondere auch der CIGS-Ko-Verdampfung, lag bei deutlich über 90%.

Dr. Ing. Michael Powalla • CIS-Dünnschichtsolarmodule

In *Abb. 5* sind einige Beispiele der am ZSW hergestellten Module gezeigt. Die Module können in weiten Bereichen sowohl geometrisch als auch elektrisch dem Produkt angepasst werden. Mit beschleunigten Alterungstests und Feldtests kann gezeigt werden, daß CIS-Module, die nach dem ZSW-Verfahren hergestellt wurden, auch unter diversen Umweltbedingungen stabil sind.



## 5. Innovationen

Neben dem Basisprozeß der Module, die als Glas/Glas-Laminat ausgeführt werden, gibt es Neuentwicklungen, bei denen das Glassubstrat durch flexible und/oder extrem leichte Materialien ersetzt werden soll. Das Trägermaterial besteht dann aus einer Kunststofffolie oder aus Metallfolien. Dies hat zum einen den Vorteil daß mit "Rolle-zu-Rolle"-Beschichtungsverfahren die Herstellungskosten weiter gesenkt werden können, zum anderen können neue Anwendungen für die Photovoltaik (PV) erschlos-



sen werden. In Abb. 6 ist ein Prinzipbild eines flexiblen Moduls gezeigt. Um eine elektrische Verschaltung der Einzelzellen auf einem leitfähigen Substrat zu ermöglichen, muß zunächst eine elektrisch isolierende Schicht auf das Substrat aufgebracht werden [9]. Im Falle von Kunststofffolien muß die maximale Depositionstemperatur bei der CIGS-Abscheidung von 550°C deutlich gesenkt werden. In der Entwicklung sind auch Verkapselungsverfahren wie Folien- oder Lackverkapselung für flexible Module. Wichtig zur Verschaltung der Module ist, daß die Substrate keine zu große Rauhigkeit aufweisen, da sonst Kurzschlüsse in der Zelle und bei der Verschaltung entstehen. Die mechanische Strukturierung muß durch Laserstrukturierung oder fotolithografische Methoden ersetzt werden.

Auf Metallfolien wurden am ZSW erste Zellen mit bis zu 13% Wirkungsgrad hergestellt, bei denen es auch gelungen ist, eine serielle elektrische Verschaltung monolithisch zu realisieren.

# 6. Umsetzung der CIS-Technik in eine industrielle Fertigung

#### Historische Entwicklung

Bereits seit den siebziger Jahren ist am Institut für Physikalische Elektronik der Universität Stuttgart (IPE) begonnen worden, Materialien hinsichtlich ihrer Eignung für Dünnschicht-Solarzellen zu erforschen und Verfahren zu ihrer Herstellung zu erarbeiten. Seit den frühen achtziger Jahren wird das Materialsystem Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> intensiv untersucht. Nach erfolgreicher Entwicklung der Technologie im Labor wurde diese Technik auf Module mit Grössen bis 30 cm x 30 cm Anfang der neunziger Jahre an das ZSW transferiert und für eine kommerzielle Fertigung weiterentwickelt. Im Jahre 1998 konnte erstmalig ein Modulwirkungsgrad von über 10% realisiert werden, der inzwischen auf nahezu 13% gesteigert werden konnte. Schwerpunkte der Arbeiten am ZSW waren die Entwicklung einer großflächigen Beschichtungstechnik, die Optimierung fertigungsrelevanter Randbedingungen wie Reproduzierbarkeit bzw. Prozeßausbeute sowie die Entwicklung der Modultechniken von der elektrischen Verschaltung durch entsprechende Strukturierungsschritte bis zur Verkapselung. Im Jahre 1998 entschied die Unternehmensgruppe WÜRTH, die Technik des ZSW aufzugreifen

Abbildung 6 Prinzip eines flexiblen Moduls.



und zunächst in einer Pilotlinie weiterzuentwickeln. In der ersten Phase wird die Technik auf Modulgrößen bis 60 cm x 120 cm erweitert. In der zweiten Phase werden die Prozesse soweit optimiert, daß schrittweise in einen Fertigungsbetrieb übergegangen werden kann. Die zeitliche Entwicklung der Aufskalierung ist in *Abb. 7* veranschaulicht.

#### Abbildung 7

Entwicklungsszenario für CIS-Dünnschichtsolarmodule in Baden-Württemberg

EVS Themen 2000



#### Abbildung 8

Unternehmensstruktur der Würth Solar GmbH & Co. KG.

Die kommerzielle Herstellung und der Vertrieb von CIS-Modulen mit hohen Qualitäts- und Zuverlässigkeitsstandards ist für die zweite Jahreshälfte 2000 geplant. Wenn alle technischen Randbedingungen in der Pilotlinie geklärt sind, wird der Aufbau einer Massenfertigung rasch erfolgen. Es ist davon auszugehen, daß ab August 2000 CIS-Module aus Marbach am Neckar vertrieben werden. Das Unternehmen Würth Solar GmbH & Co. KG als Tochterunternehmen der Adolf Würth GmbH & Co. KG mit Beteiligung der EnBW AG, des größten baden-württembergischen Energieversorgungsunternehmens und des ZSW wurde im Frühjahr 1999 mit dem Zweck gegründet, die CIS-Technik in die Massenfertigung zu überführen, CIS- Module herzustellen und zu vertreiben. In Abb. 8 ist die Unternehmensstruktur der Würth Solar GmbH & Co. KG dargestellt. Die Prozentangaben beziehen sich auf die jeweiligen Anteile am Unternehmen.

Die Produktionslinie wurde in ein stillgelegtes Kraftwerk der EnBW in Marbach am Neckar bei Stuttgart integriert. In *Abb. 9* ist in einer 180°-Ansicht das ehemalige Turbinen/Generatoren- Haus des Kraftwerkes und die CIS-Fertigungsstätte von außen zu sehen. Die eigentliche Rohmodulfertigung ist in einem Reinraum mittlerer Klasse im gegenüberliegenden Teil in Bildmitte untergebracht, Montage und Test der verkapselten Module befinden sich hinter der Fassade im rechten Bildausschnitt. Infrastruktur und Lagerbereiche gliedern sich in den Ebenen darunter bzw. darüber.

### Stand und Perspektiven

Grundsätzlich wurden die Technologien wie sie am ZSW für die Herstellung von CIS-Modulen angewandt werden (vgl. Kap. 3) weitgehend übernommen. Alle Prozeßschritte wurden für eine Modulgröße von 60 cm x 120 cm ausgelegt. Sämtliche Beschichtungsprozesse wurden im sogenannten Inline-Verfahren konzipiert und umgesetzt. Alle Schritte vom Glaswaschen bis zum verkapselten Modul sind automatisiert und teilweise jetzt schon miteinander verknüpft. Mit diesem Konzept soll ein in sich geschlossener und automatisierter Betrieb unter realistischen Fertigungsbedingungen gefahren werden, um die technischen Randbedingungen für die erfolgreiche Überführung in die Massenfertigung mit einer Jahreskapazität im "Zig-Megawatt"-Bereich endgültig zu klären. Nach der Konzeptions- und Planungsphase im 1. Halbjahr und Baubeginn im August 1999 konnten die ersten Fertigungsanlagen bereits im Dezember installiert werden. Im Laufe des ersten Quartals 2000 wurde die Anlagentechnik vervollständigt und in Betrieb genommen. Im Mai wurden die ersten vollständigen Prozeßsequenzen gefahren. Im Augenblick sind alle Prozeß-



Abbildung 9

180°-Ansicht der Maschinenhalle des stillgelegten Dampfkraftwerkes der EnBW in Marbach am Neckar mit der darin integrierten CIS-Pilotfertigung von Würth Solar. schritte für sich und in der Verkettung in der ersten Optimierungsphase. Die ersten funktionsfähigen Module werden im Juli hergestellt werden, so daß die ersten Serien mit Qualität voraussichtlich im August 2000 vom Band laufen können. Der angestrebte Modulwirkungsgrad ist für das Jahr 2000 mindesten 8%; für die Fertigung im Jahr 2001 wird der mittlere Modulwirkungsgrad voraussichtlich auf über 10% steigen. Neben der Produktgualität und -zuverlässigkeit stehen zunächst die Optimierung der Prozeßausbeuten und Geschwindigkeiten im Vordergrund. Das Produktspektrum wird neben Standardmodulen mit den Maßen bis 60 cm x 120 cm vor allem kundenspezifische Lösungen mit in Geometrie und elektrischen Kenndaten produktangepassten Designs umfassen. Erste Prototypen wurden bereits in Zusammenarbeit mit dem ZSW hergestellt. Die ersten Qualifizierungen sind bereits erfolgreich abgeschlossen. Weitere Kooperationen mit Produktherstellern werden angestrebt. Der Vertrieb von Standardmodulen wird über die Würth Solergy, ein Tochterunternehmen der Würth Elektronik, als Systemlieferant ebenfalls aus Marbach a.N. abgewickelt werden. Kundenspezifische Lösungen werden vorläufig über die Würth Solar selbst vertrieben werden. Wann die Entscheidung für den Start der Massenfertigung fallen wird, wird vom Fortschritt der Technik der Pilotlinie abhängen. Das bisherige Konzept der schrittweisen Skalierung der Technik wird beibehalten werden, um die Markteinführung und Etablierung der CIS-Technik auf dem PV-Markt als die im Augenblick aussichtsreichste Zukunftsoption für den Massenmarkt erfolgreich zu gestalten.

## 7. Danksagung

Die Autoren danken den CIS Teams am ZSW und bei Würth Solar. Die Arbeiten werden vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF), dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), der Stiftung Energieforschung Baden-Württemberg und der Europäischen Kommission gefördert.

## Literatur

- A. Jasenek, U. Rau, K. Weinert, I.M. Kötschau, G. Hanna, G. Voorwinden, M. Powalla, H.W. Schock, J.H. Werner, to be published in Proc. of the E-MRS Conf. Straßburg (2000)
- [2] David E. Carlson, Technical Digest of the International PVSEC-11, (Tanaka Printing Co. Ltd., Kyoto, Japan, 1999), p. 29, to be published in Solar Energy Materials and Solar Cells (2000)
- [3] D. Bonnet, Thin Solid Films, edited by J. E. Greene, D. Lincot, A. Rockett, (Elsevier Science, New York, 361-362, 2000), p. 547
- [4] M. Powalla, B. Dimmler, Thin Solid Films, edited by J. E. Greene, D. Lincot,
  A. Rockett, (Elsevier Science, New York, 361-362, 2000), p. 540
- [5] J. Kessler, M. Bodegård, L. Stolt, to be published in Proc. of 16th European PVSEC, Glasgow, (2000).
- [6] Franz. H. Karg, Technical Digest of the International PVSEC-11, (Tanaka Printing Co. Ltd., Kyoto, Japan, 1999), p. 627, to be published in Solar Energy Materials and Solar Cells (2000)
- [7] Katsumi Kushiya, to be published in Proc. of the E-MRS Conf. Straßburg (2000)
- [8] Press Release Siemens Solar, 19.04.1999
- [9] F. Kessler, K. Herz, E. Gross, M. Powalla, K.-M. Baumgärtner, A. Schulz, J. Herrero, to be published in Proc. of 16th European PVSEC, Glasgow, (2000).

# Potenziale der CuInS<sub>2</sub>-Solarzelle

Prof. M. Ch. Lux-Steiner HMI lux-steiner@hmi.de

Dr. Nikolaus Meyer Dipl.-Phys. Kai Siemer HMI meyer@hmi.de

## 1. Einleitung

Der Markt für Photovoltaik (PV) ist seit 20 Jahren durch ein starkes Wachstum gekennzeichnet. Für die kommenden 10 Jahre prognostiziert die Investmentbank Sarasin [1] die Fort setzung des Wachstumskurses und eine durchschnittliche Jahreszunahme von 17%, so daß sich der Weltmarkt bis zum Jahr 2010 auf 1000 MWp verfünffacht. Neueste Studien gehen sogar von einem globalen Marktvolumen von 1700 MWp im Jahr 2010 aus [2]. Das starke Wachstum charakterisiert den Photovoltaikmarkt als einen der Zukunftsmärkte, mit einer Entwicklung vergleichbar zu derjenigen im Telekommunikationsbereich. Neu anlaufende, staatliche Förderprogramme setzen gegenwärtig zusätzliche Wachstumsimpulse und führen teilweise sogar zu Unterversorgungseffekten auf dem Modulmarkt.

Im Jahr 1999 bestanden 87% der verkauften Solarmodule aus poly- oder monokristallinem Silicium (c-Si) auf der Basis von Siliciumscheiben (d.h. Si-Wafern). Dünnschichtmodule, überwiegend aus amorphem Silicium (a-Si:H), bedienten den Rest des Marktes. Beim kommenden Produktionsanstieg wird erwartet, daß der prozentuale Marktanteil der kristallinen Siliciummodule sinkt. Zum einen kämpfen die Hersteller mit Lieferengpässen beim benötigten Reinstsilicium, wodurch Kapazitätserweiterungen an Grenzen stoßen, und zum anderen lassen sich die Kosten der Silicium-Wafertechnologie wegen der hohen Materialkosten auch durch Massenfertigung nicht erheblich senken. So schätzt Sarasin [1] den Marktanteil der Module aus amorphem Silicium im Jahr 2010 schon auf 30%. Da diese Module unter Standardbetriebsbedingungen einen relativ niedrigen Wirkungsgrad besitzen und eine aufwendige Fertigungstechnologie erfordern, ist fraglich, ob sie innerhalb der Dünnschichttechnologie den Markt langfristig dominieren werden.

Erste Firmen arbeiten inzwischen am Aufbau von Produktionslinien neuartiger, effizienterer Dünnschichtmodule aus Kadmium-Tellurid, auch CdTe bezeichnet (z.B. BP Solar, Antec Solar), oder aus Kupfer-Indium-Gallium-

#### Abbildung 1

Spektrale Empfindlichkeit von Solarzellen und PV-Modulen auf der Basis unterschiedlicher Absorbermaterialien: kristallines Silicium (c-Si), amorphes Silicium (a-Si), Kadmium-Tellurid (CdTe), Gallium-Arsenid (GaAs) und verschiedene Kupfer-Indium-Gallium Schwefel-Selen-Verbindungen (CuInSe2, CuInS2 und CuGaSe<sub>2</sub>).



Theoretisch begründete Schätzwerte für maximal erreichbare Wirkungsgrade bei einzelnen Zellen sind in Klammern beigefügt.

Schwefel-Selen-Verbindungen, je nach der elementaren Zusammensetzung innerhalb des Systems Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> kurz als CIS, CGS, CIGS oder CIGSS benannt (z.B. Würth Solar, Siemens Solar), wobei S für Schwefel oder Selen stehen kann. Sarasin [1] schätzt für das Jahr 2010 den Marktanteil dieser Technologien vorsichtig auf 5 bis 10%, wobei die Ökotoxizität der beteiligten Materialien als wachstumsbegrenzender Faktor angesehen wird. Bei den CuInS<sub>2</sub>-Modulen fällt dieses Argument trotz niedrigster Produktionskosten weg. Das Potenzial dieser neuen Zellen- und Modultechnologie wird hier erstmals umfassend aufgezeigt.

## 2. Material- und Bauelementeigenschaften

Für terrestrische Anwendungen im Hochleistungsbereich (z.B. Gebäudeintegration) haben in der Großproduktion Solarmodule auf Basis von hochabsorbierenden Halbleitermaterialien wie a-Si: H, CdTe, CIS, CIGS oder CIGSS gegenüber den langjährig etablierten, monound multikristallinen c-Si-Modulen Vorteile beim Material- und Energieeinsatz, ohne daß es theoretisch begründete Wirkungsgradeinbußen gibt. Für den wirtschaftlichen Erfolg wird die möglichst gute Annäherung an die theoretischen Wirkungsgradgrenzen in der Produktion entscheidend sein.

Aufgrund ihrer spektralen Empfindlichkeit (nur Licht mit einer Energie oberhalb der materialspezifischen Energielücke wird absorbiert) könnten alle oben erwähnten Materialien bei genügender Materialdicke und Materialqualität theoretisch [3] zirka 27 bis 30% der einfallenden Sonnenenergie nutzen (*Abb. 1*). Je größer die Energielücke des Halbleiters ist, desto größer kann die Photospannung auf Kosten eines kleineren Photostroms sein. Der Wirkungsgrad verhält sich aber proportional zum Produkt der beiden photoelektrischen Größen.

Obwohl die CulnS<sub>2</sub>-Solarzellen mit einer Energielücke über 1,5 eV beim gegenwärtigen Entwicklungsstand den Wirkungsgraden von Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> mit Energielücken unter 1,3 eV unter Standard-Bedingungen (100 mW/cm<sup>2</sup> AM1.5 Beleuchtung bei 25°C) etwa 2% ab-





solut unterlegen sind, gilt, daß die nutzbare Spannung von üblicherweise 750 mV einer CulnS<sub>2</sub>-Solarzelle über dem typischen Wert von 550 mV einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzelle liegt. Dies bedeutet, daß bei gleicher Zellen- bzw. Modulstruktur die CulnS2-Bauelemente höhere Ausgangsspannungen liefern und geringeren Stromdichten unterworfen sind. Konsequenterweise werden bei optimaler Entwicklung von CulnS<sub>2</sub>-Bauelementen weniger thermische Verluste (Joule Wärme) erwartet. Zellen aus Materialien mit unterschiedlicher Energielücke besitzen auch ein unterschiedliches Intensitätsund Temperaturverhalten. Abb. 2 und Abb. 3 zeigen den Vergleich einer CuInS2- und einer Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Zelle mit Wirkungsgraden von 9.5% bzw. 11% unter Standardbeleuchtungsbedingungen für verschiedene Beleuchtungsintensitäten und Arbeitstemperaturen. Es wird ersichtlich, daß sich ein besserer Wirkungsgrad unter Standardbedingungen von Cu(In,Ga)Se2-Zellen und - Modulen, der üblicherweise zur Produktspezifikation herangezogen wird, unter den meisten realen Betriebsbedingungen

# FVS Themen 2000

Abbildung 2 Beleuchtungsabhängiges Verhalten des Wirkungsgrads von CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen im Vergleich zu Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen bei schwachen Intensitäten.

#### Abbildung 3

Temperaturverhalten des Wirkungsgrads von CuInS<sub>2</sub>-Solarzellen im Vergleich zu Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Solarzellen (Typische Betriebstemperatur unter Sonneneinstrahlung sind 45 bis 55°C).





(Schwachlichtverhalten oder hohe Arbeitstemperaturen) relativiert. Betrachtet man eine mittlere jährliche Sonneneinstrahlung in unserer Region und berücksichtigt die wichtigsten physikalischen Effekte basierend auf dem Unterschied der Energielücke, so liefert ein 9.5% CulnS<sub>2</sub>-Modul in der Tat den gleichen Energieeintrag wie ein 11% CulnSe<sub>2</sub>-Modul gleicher Fläche.

Konventionelles kristallines Silicium muß ohne ein besonderes zusätzliches Lichteinfangskonzept mehr als ein Zehntel Millimeter dick sein, um in seinem spektral empfindlichen Bereich die Solarstrahlung möglichst maximal zu absorbieren. Alle anderen wettbewerbsfähigen Materialien (Abb. 1) sind hochabsorbierend und brauchen dazu aufgrund ihres stärkeren optischen Absorptionsvermögens nur etwa ein Tausendstel Millimeter dick zu sein. Dies bedeutet eine Materialreduktion um zwei Größenordnungen, deutlich geringere Reinheitsanforderungen und niedrigere Prozeßtemperaturen bei der Fertigung. Daraus ergibt sich vor allem die Möglichkeit der kostengünstigeren, integrierten seriellen Verschaltung von Zellen zu Modulen auf preiswerten Glassubstraten. Abb. 4 zeigt die schematische Darstellung eines solchen hochabsorbierenden CuInS<sub>2</sub>-Moduls im Querschnitt. Die Verschaltung erfolgt durch mechanisches oder optisches Strukturieren einzelner Schichtpakete innerhalb der Depositionsfolge Rückkontakt/Absorbermaterial/Fenstermaterial. Ein Modul, wie in Abb. 4 skizziert, liefert dann summarisch über die einzelnen Zellenspannungen einige Volt Gleichspannung am Modulausgang.

## 3. Innovationsgehalt

CulnS<sub>2</sub>-Solarmodule zeichnen sich gegenüber den konkurrierenden Produkten aus kristallinem Silicium und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> durch geringere Herstellungskosten, höhere und stabilere Spannungsabgaben und die Verwendung nicht-toxischer Stoffe aus. Nachteilig sind die erreichten geringeren Wirkungsgrade unter Standardbedingungen.

Während die Herstellung und Verarbeitung des Siliciums einen aufwendigen Produktionsprozeß verlangt, der über 20 Einzelschritte umfaßt, können zur Herstellung von CulnS2-Solarmodulen einfache Verfahren der Glasbeschichtung eingesetzt werden und die Anzahl der Prozeßschritte um etwa ein Drittel reduziert werden. Zusätzlich führen kurze Prozeßzeiten von wenigen Minuten, Prozeßtemperaturen unterhalb 600°C als auch die Materialersparnis hinsichtlich Einsatzmenge bzw. Materialverschleiß zur Kostenreduktion. Aber auch beim Vergleich zur Produktion von Cu(In,Ga)Se2-Modulen werden deutliche Kostenvorteile für das CulnS2-Bauelement deutlich. Gründe dafür sind: (1) Der Einsatz von Schwefel statt Selen führt zu niedrigeren Rohstoffkosten, kürzeren Prozeßzeiten und weniger Prozeßschritten (kein Na-Effekt, kein Ga), (2) die Cu-reiche Präparation bringt höhere Prozeßausbeuten und (3) die hohe Photospannung verlangt weniger Serienverschaltungen und reduziert die elektrischen Verschaltungsverluste, wie auch die Schichtdicken der Mo- und ZnO-Elektroden. Die flächenbezogenen Herstellungskosten von CulnS<sub>2</sub>-Modulen sind dadurch etwa 20% niedriger als bei Cu(In,Ga)Se2-Modulen.

Im Vergleich zu anderen Dünnschichttechnologien wird in der Herstellung von CuInS<sub>2</sub>-Modulen der Einsatz toxischer Stoffe weitestgehend vermieden. Im Gegensatz zu CdTe-Modulen enthält der CulnS2-Absorber das Schwermetall Kadmium nicht. Seit einigen Jahren arbeitet das Hahn-Meitner-Institut in Kooperation mit externen Entwicklungsabteilungen in Forschung und Industrie an der Entwicklung einer vollständig Cd-freien Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Technologie. Es steht nun fest, daß in der Fabrikation von Cu(In,Ga)Se2-Modulen auf die etablierten Cd-Prozesse ohne Wirkungsgradeinbuße verzichtet werden kann. Anders als in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Modulen wird in CuInS<sub>2</sub>-Bauelementen auch Selen nicht verwendet, das in elementarer Form als gesundheitsgefährdende Substanz bei der Modulproduktion zu hohen Sicherheitsaufwendungen führt. Ferner wird bei der CulnS2-Herstellung auf den Einsatz giftiger Gase (H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se) verzichtet.

Trotz Wirkungsgradrückstand im Vergleich zu den hocheffizienten Solarzellentypen wie c-Si oder Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> bringt CuInS<sub>2</sub> mit der größeren Bandlücke folgende drei Vorteile mit sich: (i) stabilere Energieabgabe durch kleineren Temperaturkoeffizienten (Abb. 3) bei Modulerwärmung, die zwangsläufig bei Sonneneinstrahlung gegenüber der Umgebungstemperatur auftritt, (ii) niedrigere Energieverluste bei der Verschaltung einzelner Solarzellen zum Modul und der Verbindung der Module mit dem Verbraucher aufgrund geringerer Stromdichten für die Leistungsübertragung und (iii) geringere Wirkungsgradverluste gegenüber den spezifizierten Standardwerten bei Anwendungen im Außenbereich in den Vor- und Nachmittagsstunden sowie bei Bewölkung, da das Licht unter diesen Beleuchtungsverhältnissen eine günstigere Spektralverteilung für CulnS<sub>2</sub> besitzt.

Da die gleichmäßig schwarzen Oberflächen der Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-Module Ähnlichkeit mit Natursteinelementen besitzen und unauffällig in Fassaden und Dächer zu integrieren sind, eignen sich diese Module besonders für die ästhetischen Aspekte der Architektur. Während c-Si-Module aus der Wafertechnologie über den Einsatz einzelner, kleinteiliger Siliciumscheiben definiert werden, ermöglicht der weitgehend formvariable Modulaufbau bei den Dünnschichtkonzepten, d.h. auch bei den CulnS<sub>2</sub>-Modulen, ein hohes Maß an künstlerischen Gestaltungsmöglichkeiten bei aller Art von terrestrischen Anwendungen. Außerdem weisen sich die Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> und CulnS<sub>2</sub>-Bauelemente durch eine extrem hohe Strahlungsresistenz aus. Sie ist um zwei Größenordnungen besser als bei kristallinem Silicium, eine wichtige Eigenschaft für Weltraumanwendungen.

## 4. Marktpotenzial

CulnS<sub>2</sub>-Solarzellen liefern einen Energieertrag, der auf dem gleichen Niveau liegt wie der anderer Dünnschichtsolarzellen (z. B. a-Si, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>). Sie heben sich jedoch durch ihre geringen Herstellungskosten und ihre herausragende Umweltbilanz von konkurrierenden Solarzellentypen ab.

Zur Bestimmung des Marktpotenzials von CulnS<sub>2</sub>-Solarzellen wurde eine Kostenrechnung durchgeführt, mit der eine mögliche Großproduktion von Solarmodulen nach dem im Abb. 4 gezeigten Modulaufbau bewertet wurde. Um die Herstellungskosten mit denen anderer Modultypen zu vergleichen (Abb. 5), wurden diese auf die Leistung bezogen, welche die Module bei optimaler Sonneneinstrahlung abgeben (Maßeinheit: DM/Wp mit Wp = Watt peak) [4]. Im Vergleich zu den marktbeherrschenden Solarmodulen aus mono- oder polykristallinem Silicium (mono-Si, poly-Si) liegen die Kosten von CulnS2-Modulen über 50% niedriger. Dieser Kostenvorteil ist auf eine Produktionsmenge von 10 MWp bezogen und



#### Abbildung 5

Herstellungskosten von CulnS<sub>2</sub>-Modulen (CIS) und konkurrierenden Typen (Produktionsmenge: 10 MWp/a) basierend auf Studien und Prognosen [4].
steigt bei größeren Mengen weiter an. Ursache sind die eingesetzten Beschichtungstechniken und der reduzierte Bedarf an Halbleitermaterial, der mit dem Aufbau des CuInS<sub>2</sub>-Moduls als Dünnschichtmodul einhergeht. CulnS<sub>2</sub>-Module besitzen auch gegenüber anderen Dünnschichttechnologien Kostenvorteile. Bereits bei einer Produktionsmenge von 1 MWp liegen die Herstellungskosten fast 20% niedriger als beim verwandten Material Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>. Im Vergleich zu Solarmodulen aus amorphem Silicium (a-Si) und Kadmiumtellurid (CdTe) liegen die Kosten sogar fast 30% niedriger. Damit besitzen CuInS<sub>2</sub>-Module das Potenzial, photovoltaische Energie zu konkurrenzlos günstigen Preisen erzeugen zu können.

In der Ökobilanz von CuInS<sub>2</sub>-Modulen, die vom Institut für Technischen Umweltschutz der TU Berlin angefertigt wurde, zeigt sich die Stärke der CuInS<sub>2</sub>-Technologie in der Energiebilanz (*Abb. 6, 7*) und der Ökotoxizität. Die Energierücklaufzeit [5] – d.h. die Zeit, die ein Solarmodul genutzt werden muß, bis die zu seiner Herstellung eingesetzte Energie der photovoltaisch erzeugten entspricht – liegt danach unter zwei Jahren und beträgt nur rund ein Drittel der Zeit von Solarmodulen aus kristallinem Silicium (mono-Si, poly-Si). Im Vergleich zu Dünnschichtmodulen aus amorphem Silicium ist die Energierücklaufzeit über 40% günstiger. Außerdem wird anders als bei anderen Technologien bei CulnS<sub>2</sub>-Modulen der Einbau toxischer Substanzen wie Blei, Kadmium oder Selen weitgehend vermieden. In der Ökobilanz ergibt sich daher eine Toxizität, die niedriger liegt als bei Modulen aus kristallinem Silicium und bei Dünnschichtmodulen aus Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> und CdTe. CulnS<sub>2</sub>-Solarmodule können damit nicht nur der emissionsarmen Energieerzeugung dienen, sondern schonen auch bei der Herstellung und Entsorgung die Umwelt. Die ökologische Unbedenklichkeit, deren Fehlen als Wachstumshindernis für andere Dünnschichttechnologien gesehen wird [1], ist bei CulnS<sub>2</sub>-Modulen damit gegeben.

In den meisten Anwendungsfeldern der Photovoltaik ist der Modulpreis eine der wesentlichen nachfragebestimmenden Größen. Für die kostengünstigen CuInS<sub>2</sub>-Module ist daher mit sehr guten Absatzchancen zu rechnen. Weitere Abnahmekriterien ergeben sich aus der genaueren Betrachtung der Marktsegmente [1]. 29% der 1999 verkauften Module waren für Dach- und Fassadensysteme in Industrieländern bestimmt. In der Architektur spielt neben den Kosten einer Solaranlage ihr Aussehen eine entscheidende Rolle. Mit ihrer homogenen, anthrazitfarbenen Oberfläche lassen sich CuInS<sub>2</sub>-Module unauffällig in Bauwerke integrieren. Aber auch eine Einfärbung von



Energierücklaufzeit: CuInS: 16 Monate (800 kWh Jahresertrag) Cu(In,Ga)Se: 20 Monate

#### Abbildung 6

Energierücklaufzeiten von CulnS<sub>2</sub>und Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Anlagen bezogen auf eine 1kW PV-Anlage aus CulnS<sub>2</sub>-Modulen ( $\eta$ =9,5%) bzw. Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-Modulen mit ( $\eta$ = 11%).





CuInS<sub>2</sub>-Modulen ist technisch machbar. Weitere 18% des Marktes machen photovoltaische Kleinanwendungen (Taschenrechner, Sensoren, Campingartikel, Spielzeug etc.) aus. Bei diesen Anwendungen werden hohe Betriebsspannungen auf kleinen Flächen und bei schwankenden Beleuchtungsverhältnissen gefordert. Diese Qualitätsmerkmale besitzt CulnS<sub>2</sub> auf Grund seiner materialspezifischen Halbleitereigenschaften (hohe Photospannung und das günstige Schwachlichtverhalten), wodurch mit guten Absatzchancen zu rechnen ist. Der Bereich der Stromversorgungsanlagen in der Dritten Welt besitzt wegen der in vielen Regionen fehlenden Stromversorgungsnetze ein besonders hohes Wachstumspotential. CuInS<sub>2</sub>-Module zeichnen sich sowohl durch ihren niedrigen Preis für diesen Marktbereich aus als auch durch ihre Eigenschaft, bei hoher Betriebstemperatur, wie sie in den südlichen Ländern auftritt, einen außergewöhnlich guten Energieertrag zu liefern.

# 5. Entwicklungsstand in Deutschland

Das Hahn-Meitner Institut hat erste Kleinmodule (integrierte Serienverschaltung von fünf Solarzellen auf 5 x 5 cm<sup>2</sup>) auf der Basis von CulnS<sub>2</sub>-Dünnschichtzellen mit Wirkungsgraden über 9% entwickelt. Für die einzelnen Prozeßschritte der Zellenfertigung hat es Standardverfahren entwickelt, die bereits über einen langen Zeitraum mit hoher Reproduzierbarkeit Solarzellen mit Wirkungsgraden zwischen 10 und 12% lieferten. Einzelne Solarzellen erzielten mit Wirkungsgraden um 13% Weltbestmarken für diese Materialklasse. In Vorbereitung zur industriellen Umsetzung gründet sich in 2001 die Firma Berlin Solar (Arbeitstitel) aus. Sie wird mit der Hochskalierung der Technologie auf größere Flächen beginnen mit dem Ziel, innerhalb der nächsten 4 bis 5 Jahre die ersten großflächigen CulnS<sub>2</sub>-Module auf den Markt zu bringen, um in 2010 die Serienproduktion zu etablieren.

# 6. Zusammenfassung und Ausblick

Der Photovoltaikmarkt steht mit der stetig ansteigenden Nachfrage an einem Wendepunkt: Die Dünnschichttechnologien, die in der Wissenschaft seit langem große Beachtung finden, treten in den kommerziellen Wettbewerb zur Silicium-Wafertechnologie ein. Ihr Wachstumspotential ist gewaltig.

Für eine innovative Modulproduktion auf der Basis von CulnS<sub>2</sub> mit seinen hier vorgestellten Potenzialen bestehen dabei exzellente Marktchancen. Die CulnS<sub>2</sub>-Technologie hat im Labor ihre Vorzüge bereits bewiesen: ein hoher Energieertrag bei niedrigen Kosten sowie eine hervorragende Ökobilanz. Damit verspricht sie eine wettbewerbsfähige, wirtschaftliche und nachhaltige Produktionstechnologie zu werden. Die Phase der Pilotierung als Vorstufe zur Serienproduktion steht bevor.

#### Abbildung 7

Energierücklaufzeit bei der CuInS<sub>2</sub>-Technologie im Vergleich zu den Silciumtechnologien [5].

## Danksagung

Allen Mitarbeitern des Hahn-Meitner-Instituts sowie den externen Kooperationspartnern, die sich tatkräftig der erfolgreichen Entwicklung der CulnS<sub>2</sub>-Technologie gewidmet haben, den Mitarbeitern der Technischen Universität Berlin, Herrn Kunst und Frau Naujoks, welche die Ökobilanz erarbeitet haben, und Herrn Lauermann von der Arbeitsgemeinschaft Solare Materialien, der zur Bereitstellung der statistischen Daten beigetragen hat, möchten wir unseren Dank aussprechen. Unser Dank gilt ebenfalls den Ministerien BMBF und BMWi, dem Senat für Wissenschaft, Forschung und Kultur Berlin, sowie der Europäischen Kommission, welche die Finanzierung der durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsprojekte auf diesem Gebiet übernommen haben.

### Literatur

- Sarasin Studie, Photovoltaik am Ende des 20. Jahrhunderts: Markt, Akteure und Chancen einer nachhaltigen Industrie; Basel 1999
- [2] P.D. Maycock, Renewable Energy World, Review Issue 2000-2001, Vol. 3 (4), 2000
- [3] C.H. Henry, J. Appl. Phys. 51, (1980), 4494
- [4] Quelle: Mittelwert aus Kostenangaben folgender Studien: Arthur D. Little (16th EPSEC, Glasgow, 2000), Europäische Union (APAS RENA CT94 0008, 1997), Land Nordrhein-Westfalen (EOS, Neue Energie GmbH, Herzogenrath, 1997); für CdTe und CIGSe außerdem: Netherlands Energy Research Foundation (ECN-C-95-107, Petten, 1995), Electric Power Research Institut (EPRI, Proj. 3166-1, 3273-3, Pleasant Hill (CA), 1992)
- [5] Quelle: Si: Alsema, Universität Utrecht (2nd WCPSEC, Wien, 1998); CIS: I. Naujoks, Inst. f. techn. Umweltschutz der TU Berlin (unveröffentlicht)

# Entwicklung und Fertigung von CIS-Solarmodulen bei Siemens Solar

### Einleitung

Siemens Solar entwickelt seit mehreren Jahren in seinen deutschen und amerikanischen Laboratorien eine material- und kostensparende Dünnschicht-Technologie. Seit 1994 konzentrierte sich das Unternehmen auf die sogenannte CIS-Solarzelle (CIS: Copper Indium Diselenid), da dieser Zellentyp einen sehr hohen Wirkungsgrad bei gleichzeitig niedrigen Herstellungskosten verspricht. Wie bei anderen Dünnschichttechnologien beruhen die erwarteten Kostensenkungen aus dem geringeren Material- und Energieverbrauch zur Herstellung, der Verarbeitung großer Flächen sowie der integrierten Serienverschaltung. Für die CIS-Technologie spricht weiterhin die gute Langzeitstabilität, die anhand von Messungen über inzwischen mehr als 10 Jahre am National Renewable Energy Laboratory (NREL) in Colorado belegt werden kann.

Erste kommerzielle Produkte auf CIS-Basis mit 5 und 10 W Nennleistung wurden 1997 am Markt eingeführt, inzwischen wurde die Palette auf 20 und 40 W Module erweitert [1]. Das besondere Augenmerk beim Fertigungsanlauf dieser Solarmodule gilt einer möglichst vollständigen Fertigungskontrolle, um hohe Reproduzierbarkeit und Ausbeute zu gewährleisten. Nur so sind die potentiell günstigeren Herstellungskosten der CIS-Dünnschichttechnologie verglichen mit der bisherigen Siliziumtechnik auch in die Praxis umzusetzen.



Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf dem Feldtest der CIS-Produkte in unterschiedlichen klimatischen Zonen sowie beschleunigten Stresstests unter verschärften Bedingungen in der Klimakammer. Beides dient der Absicherung einer guten Langzeitstabilität der neuen Produkte, vergleichbar den erprobten Solarmodulen aus kristallinem Silizium.

## Die ST Serie von Siemens Solar: Erste kommerzielle CIS-Solarmodule

Die derzeit von Siemens Solar gefertigten CIS-Produkte bestehen aus einem Zellenverbund mit einer Molybdän-Rückelektrode, einer polykristallinen Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> Absorberschicht und einer Fensterschichtkombination aus CdS und ZnO. Das Floatglassubstrat mit der aktiven Schicht wird mit einem getemperten Sicherheitsglas auf der Vorderseite abgedeckt und versiegelt. Die Substratrückseite sowie der Glasrand wird von einer Kunststoff /Aluminium-Verbundfolie umschlossen und von einem Aluminium-Rahmen zusätzlich geschützt. Die Nennleistung der Module ST 5 bis ST 40 liegt bei 5 bis 40 W unter Standardtestbedingungen (100 mW/cm<sup>2</sup>, AM 1.5 Spektrum, 25°C).

*Abb. 1* zeigt die gesamte derzeitige Produktpalette einschließlich der wichtigsten Leistungsdaten.

Spezifikationen	
Leistung:	5-40 W (ST 5-40)
Apert. Wirkungsgrad (bei STC):	<b>8.3 - 9.9%</b> (ST 5-40)
Apert. Fläche:	600 cm <sup>2</sup> - 4000 cm <sup>2</sup> (ST 5-40)
dP/dT:	0,5% /°C

#### Dr. F. H. Karg Siemens Solar GmbH Otto-Hahn-Ring 6, D-81739 München

#### Abbildung 1

Die ST Serie von Siemens Solar basiert auf CIS-Dünnschichtsolarzellen. Die Module mit Nennleistungen zwischen 5 bis 40 W sind für 12 V Anwendungen ausgelegt und bestehen aus 42 integriert verschalteten Einzelzellen.

#### FVS Themen 2000



#### Abbildung 2 ↑

Spektrale Empfindlichkeit von kristallinem Silizium und CIS Solarzellen im Vergleich. Der Temperaturkoeffizient der Leistung als auch die spektrale Empfindlichkeit *(Abb. 2)* unterscheiden sich nur unwesentlich von kristallinem Silizium.

#### Abbildung 3 ↓

Beispiele für CIS-Testanlagen in verschiedenen Klimazonen trockenheiß (New Mexico, links), feucht-warm (Florida, Mitte), feucht – kühl (Berlin, rechts)

## Feldtest von CIS-Solarmodulen

Erfahrungen mit der Langzeitstabilität von CIS-Modulen erstrecken sich in der Zwischen-zeit über mehr als 10 Jahre. Seit 1988 befinden sich CIS-Demonstratormodule aus der Entwicklung von Siemens Solar am National Renewable Energy Laboratory (NREL) in Golden (Colorado) im Feldtest. [1] Klimzonen genauer auszuwerten wurden insgesamt 10 Testanlagen von je ca. 1.2 kW Nennleistung (zusammengesetzt aus 32 ST-40 Modulen) aufgebaut. *Abb. 3* zeigt drei aktuelle Beispiele für diese CIS-Testanlagen in New Mexico, Florida und Berlin.

### Herstellungsverfahren

Die Herstellung der nur wenige Mikrometer dicken aktiven Schicht eines CIS-Solarmoduls erfolgt auf großflächigen Glassubstraten in einer Sequenz von Beschichtungs- und Strukturierungsschritten. Der Halbleiterabsorber Cu(Ga,In)(S,Se)<sub>2</sub> wird bei Siemens Solar in einem zweistufigen Verfahren hergestellt. Die Beschichtung der Metallkomponenten des Halbleiters erfolgt bei Raumtemperatur im Sputterverfahren. Dazu werden vorteilhafterweise industriell erprobte Standardanlagen analog zur Fertigung von Architekturgläsern eingesetzt. Die nachfolgende Temperung der beschichteten Glasscheiben bei etwa 500°C erfordert keine Beschichtungseinrichtungen im Temperofen mehr und vereinfacht sich dadurch erheblich. Zusätzlich garantiert diese Trennung von Beschichtung und Temperung die nötige Prozeßreinheit, da die Ofenauskleidung in diesem



Bei intakter Versiegelung zeigten selbst die ältesten CIS-Module über 10 Jahre stabiles Verhalten. Auch die parallel erfolgten Tests von CIS-Modulen unter verschärften Bedingungen in Klimakammern nach den Vorschriften der IEC 1646 belegten, daß die Langzeitstabilität dieser neuen Dünnschichtmodule bei guter Feuchteversiegelung gewährleistet ist /2/. Um die Jahresenergieausbeute und das Langzeitverhalten der ST-Module in verschiedenen Fall komplett aus korrosionsresistenten Glas- und Keramikmaterialien erfolgen kann. Die komplette Prozessierung der CIS-Module erfolgt auf einem Format von 30 cm x 120 cm. Dies ermöglicht die Herstellung von 40 W Modulen in einem Arbeitsgang anstelle der bisherigen Prozessierung einzelner Silizium-Wafer und der anschliessenden Serienverschaltung. Die Strukturierung und Serienverschaltung ist wie bei anderen Dünnschichttechnolo-

FVS Themen 2000

gien auch hier in den Fertigungsablauf integriert und erfolgt mittels Laser und mechanischer Strukturierungsverfahren. Damit wird der Arbeitsaufwand reduziert und alle Lager- und Transporteinrichtungen vereinfacht. Die evtl. erforderliche Unterteilung in kleinere Leistungseinheiten von 5 W, 10 W und 20 W wird erst am Ende der Herstellung vorgenommen (*Abb. 6 oben*).

Die Wirkungsgrade in der aktuellen Fertigungslinie liegen im Mittel bei über 11% und damit an der Spitze aller Dünnschichttechnologien. Die gute Verteilung ist das Ergebnis einer sorgfältigen Kontrolle aller Prozeßschritte und insbesondere einer Reduktion der Verunreinigungen aus dem Glassubstrat *(Abb. 4)*.

# Fertigungsverfahren für die zweite CIS-Generation

Neue Fertigungsverfahren befinden sich derzeit in unserer Entwicklung die die bisherigen Stapelverarbeitungsprozesse durch Fließprozesse ersetzen sollen. Damit erwarten wir reduzierte Mengen an zwischengelagerten, teilprozessierten Produkten und zusätzlich eine weiter erhöhte Reproduzierbarkeit und Ausbeute. In-Line Temperprozesse erfordern die sichere Beherrschung schneller CIS-Schichtbildungsprozesse sowie der ebenfalls beschleunigten Aufheiz- und Abkühlprozesse für große beschichtete Glasplatten. Die Vorraussetzungen dafür wurden in der Vergangenheit mittels der sogenannten RTP-Selenisierung (rapid temperature process) erarbeitet [4].



Dabei wird ein Schichtpaket bestehend aus Kupfer, Indium und Gallium sowie einer abschließenden Bedeckung aus elementarem Selen mit relativ hohen Aufheizraten von bis zu 5°C /s auf höhere Temperaturen gebracht, bei der die zuvor aufgetragenen Einzelkomponenten zur Halbleiterverbindung reagieren. Kleinmodule mit 20 cm<sup>2</sup> aktiver Fläche und 12 serienverschalteten Einzelzellen, die mit dieser Technik hergestellt werden, zeigen in der Zwischenzeit reproduzierbar hohe Wirkungsgrade von über 13% (Abb.6). Die gegenüber Ofenprozessen wesentlich kürzeren Reaktionszeiten erlauben nun eine Übertragung auf Durchlaufprozesse. Derzeit erfolgt die Hochskalierung des RTP Prozesses von 10 x 10 cm<sup>2</sup> auf 60 x 90 cm<sup>2</sup>, für künftige Massenfertigungen soll nochmals eine Flächenvergrößerung realisiert

#### Abbildung 4

Aktuelle Wirkungsgradverteilung aller CIS-Module aus der Fertigung vor der Verkapselung (Modulfäche: 4000 cm<sup>2</sup>)



#### Abbildung 5

Übergang von Batch-(oben) zu In-Line Prozessen (unten) bei künftigen CIS-Fertigungslinien, die derzeit bei Siemens Solar in München entwickelt werden.



#### Abbildung 6

Wirkungsgradverteilung eines verbesserten Prozesses in der Entwicklung (Modulfläche 20 cm<sup>2</sup>) werden. Die erforderliche Temperaturhomogenität auf großer Fläche auch während schneller Aufheizprozesse wurde mit einem neuentwickelten Prototypofen bereits gezeigt. Siemens Solar erzielte 1999 sowohl für große Leistungsmodule aus der regulären Fertigung in Camarillo als auch für kleine Modulprototypen aus der Entwicklungslinie in München internationale Bestwerte. Die Maximalwertevon bis zu 12.1% auf einer Fläche von 0.4 m<sup>2</sup> sowie bis zu 14.7% an Minimodulen im Entwicklungslabor zeigen das Potential dieser Technologie auf und lassen Wirkungsgrade über 12% bei künftigen CIS-Produkten in nicht allzuferner Zukunft erwarten [5].

### Ausblick

Erste CIS-Solarmodule befinden sich seit drei Jahren am Markt und finden erste wichtige Anwendungen: Aufgrund ihrer integrierten Serienverschaltung lassen sich CIS-Module im unteren Leistungsbereich (bis ca. 10 W) potentiell kostengünstiger als die bisherigen, aus 36 Silizium-Wafern zusammengesetzten Module herstellen. Auch für größere Leistungsmodule erwarten wir deutliche Kostensenkungen, sobald die Fertigung ein größeres Volumen erreicht hat. Volumenbegrenzungen durch den Einsatz relativ seltener Elemente wie Indium oder Umweltbeeinträchtigungen durch den Einsatz selenhaltiger Materialien sind nach den vorliegenden Untersuchungen nicht zu erwarten (siehe auch untenstehenden Kasten.) Die CIS-Leistungsmodule finden aufgrund ihrer homogenen optischen Erscheinung Interesse

bei architektonisch anspruchsvollen Anwendungen und sind darüberhinaus aufgrund der langgestreckten Form ihrer Einzelzellen weniger anfällig gegenüber Teilverschattung. Erste spezielle CIS-Module zur Fassadenintegration befinden sich in der Entwicklung zusammen mit Partnern aus der Glasindustrie.

Weitere Verbesserungen des Wirkungsgrades und Senkungen der Herstellkosten erfordern eine kontinuierliche Weiterentwicklung. Dies betrifft beispielsweise kadmiumfreie Fensterschichten oder die Minimierung der zur CIS-Kristallbildung optimalen Temperrezeptur. Neue Entwicklungspartnerschaften von Siemens mit Universitäten in Erlangen, Oldenburg, Würzburg sowie dem Hahn-Meitner-Institut bieten gute Voraussetzungen, die Leist-ungsreserven der CIS-Solarzelle weiter auszuloten.

### Zusammenfassung

CIS-Solarmodule in Dünnschichttechnologie wurden erstmalig 1997 von Siemens Solar am Markt eingeführt. In Bezug auf Leistung, Wirkungsgrad und Zuverlässigkeit weisen diese Module deutliche Vorteile gegenüber bisherigen Dünnschichttechnologien auf. Mittlere Wirkungsgrade von über 11% auf 0.4 m² Fläche werden in der derzeitigen Fertigung erzielt, in der Entwicklung wurden bereits neuartige Prozesse mit mittleren Wirkungsgraden von über 13% auf kleinen Prototypmo-dulen demonstriert. Zur Erzielung niedriger Fertigungskosten werden die Einzelprozesse kontinuierlich verbessert mit dem Ziel, einen möglichst vollständigen In-Line Prozeß auf großen Substratflächen und hohe Ausbeuten zu realisieren.

### Häufig gestellte Fragen zur CIS-Technologie:

Gibt es Grenzen bzgl. verfügbarer Indiumresourcen?

oder sind Gesundheitsprobleme beim großflächigen Einsatz selenhaltiger Verbindungen zu erwarten?



## Materialverbrauch begrenzend für die CIS-Technologie?

Gegenüber dem Verbrauch von 0.5-1 kg/m<sup>2</sup> an Halbleitersilizium für herkömmliche Module fällt die benötigte Metallmenge für die CIS-Dünnschichttechnologie deutlich geringer aus. (Sie ist in etwa vergleichbar mit dem Silberverbrauch für die Kontaktfinger herkömmlicher Siliziumzellen.) Die benötigten Elemente Indium und Selen sind jedoch relativ selten und es ist zu prüfen, ob hieraus ein Kostenanstieg und eine Begrenzung der Fertigungskapazität zu erwarten wäre.

Je nach zugrundegelegter Materialausbeute und Recyclingquote werden pro Quadratmeter CIS-Modul 7-20g Molybdän, 1.5-4g Kupfer, 3-9g Indium, 7-20g Selen und 1-3g Zn benötigt. Die Herstellungswege der für ein CIS-Modul benötigten Rohstoffe, der dabei anfallende Energieverbrauch, sowie die Frage evtl. Resourcenbegrenzungen wurden von der For-schungsstelle für Energiewirtschaft im Rahmen des FORSOL-Programms näher beleuchtet.

Diesen Auswertungen zufolge ist die Förderung von Indium und Selen an die Zink bzw. Kupferverhüttung gekoppelt und könnte bei Bedarf gegenüber den heutigen Fördermengen verzehnfacht werden. Dies entspräche dann einer Jahresproduktion von 75 GW an CIS Solarmodulen. (Zum Vergleich: die derzeitige PV-Weltjahresproduktion liegt bei ca. 200 MW, der weltweite Zuwachs an Kraftwerkskapazität insgesamt beträgt 70 GW/a.) Diesen Ergebnis-sen zufolge kann die Fertigungskapazität für CIS-Module zwar nicht unbegrenzt, aber um mehr als den Faktor 100 gegenüber der heutigen Produktion an Silizium-Modulen gesteigert werden.

## Umwelt und Gesundheitsgefahren durch CIS-Module?

Solarmodule enthalten eine Reihe von Elementen, denen eine potentielle toxikologische Wirkung zugeschrieben wird. Bei der CIS-Technologie sind Selen und Kadmium in einer Konzentration von 3-5g bzw. 0.2g pro Quadratmeter Modulfläche enthalten. Mögliche damit verbundene Umwelt- und Gesundheitsaspekte wurden experimentell im Rahmen eines 3-jährigen BMBF-Projekts unter Federführung der FhG ausführlich untersucht. Da die CdS-Pufferschicht in künftigen Serienprodukten wohl durch Zink- oder Indiumverbindungen ersetzt werden kann, konzentriert sich die Fragestellung hier auf den Selengehalt der CIS-Module.

Im Normalbetrieb der PV Anlage kann durch den hermetischen Einschluß zwischen den Glasplatten keine Komponente der Dünnschicht in die Umwelt gelangen. Bei gebrochenen Modulen könnte es jedoch zu Auswaschungen oder im Brandfall zur Freisetzung flüchtiger Bestandteile kommen. Anhand von Verbrennungsexperimenten und Freilandversuchen mit CIS-Modulen von Siemens Solar zeigte sich jedoch, daß das daraus resultierende Gefährdungspotential als sehr gering einzustufen ist. Die aus zerbrochenen Modulen über Auswaschungen verursachten Zusatzbeiträge an Selen und anderen Metallen waren deutlich geringer als die Grundkonzentration in Trinkwasser und Boden. Bei Erhitzen auf Temperaturen über 600°C kommt es unter oxidativen Bedingungen zwar zur Freisetzung von Selen aus der CIS-Schicht. Bedingt durch die geringe Gesamtmenge liegen aber auch hier die durch Inhalation oder über Nahrungsmittel aufgenommenen Zusatzbeiträge unterhalb der für (das essentielle Spurenelement) Selen von der WHO empfohlenen(!) Dosis.

## Danksagung

Die Entwicklungsarbeiten der Siemens AG wurden gefördert durch das BMBF unter der Projektnummer 0329218, die Arbeiten der Siemens Solar GmbH wurden gefördert durch die Bayerische Forschungsstiftung, das Bayerische Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen sowie der Europäischen Union.

### Referenzen:

- R.D. Wieting, Proc. 15th NCPV Photovoltaic Program Review Denver, pp 3-8, AIP Conf. Proc. 462, AIP (1999)
- F. H. Karg, H.Calwer, J.Rimmasch, V.Probst, W.Riedl, W.Stetter, H.Vogt, M.Lampert
  Proc. 11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds (Salford, 1997)
  p. 909
- [3] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, F. H. Karg E-MRS Conference Strasbourg 2000, wird veröffentlicht.
- [4] F. H. Karg Proc. 11th Int. PVSEC, Sapporo, 1999, p. 267



# Standorte der Mitgliedsinstitute



ForschungsVerbund Sonnenenergie • Geschäftsstelle c/o Hahn-Meitner-Institut • Kekuléstraße 5 • D-12489 Berlin Telefon: (030) 670 53-338 • Telefax: (030) 670 53-333 • E-Mail: fvs@hmi.de • www.FV-Sonnenenergie.de



# Anschriften der Mitgliedsinstitute



DLR Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. Linder Höhe • D-51147 Köln Telefon (0 22 03) 601-0 Telefax (0 22 03) 673-10 E-Mail: Pressestelle@dlr.de www.dlr.de

Standort Stuttgart Pfaffenwaldring 38–40 D-70569 Stuttgart Telefon (0711) 68 62-0 Telefax (0711) 68 62-349 E-Mail: friedrich.alber@dlr.de www.dlr.de/TT



**PSA** Plataforma Solar de Almería Apartado 39 <sup>°</sup> E-04200 Tabernas (Almería) Telefon (00 34) 950-38 79 16 Telefax (00 34) 950-36 27 19 E-Mail: michael.geyer@psa.es www.psa.es



**FZJ** Forschungszentrum Jülich GmbH D-52425 Jülich Telefon (0 24 61) 61-0 Telefax (0 24 61) 61-25 25 E-Mail: fzj@fz-juelich.de www.fz-juelich.de



Fraunhofer ISE

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme Oltmannsstraße 5 • D-79100 Freiburg Telefon (07 61) 45 88-0 Telefax (07 61) 45 88-100 E-Mail: k.schneid@ise.fhg.de www.ise.fhg.de



GFZ GeoForschungsZentrum Potsdam Stiftung des öffentlichen Rechts Telegrafenberg • D-14473 Potsdam Telefon (0331) 288 10 40 Telefax (0331) 288 10 44 E-Mail: postmaster@gfz-potsdam.de www.gfz-potsdam.de



HMI Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH Glienicker Straße 100 \* D-14109 Berlin Telefon (030) 80 62-0 Telefax (030) 80 62-21 81 E-Mail: info@hmi.de www.hmi.de

Institutsteil Adlershof • Abt. Photovoltaik Kekuléstraße 5 • D-12489 Berlin Telefon (030) 670 53-0 Telefax (030) 670 53-333 E-Mail: krusche@hmi.de www.hmi.de/bereiche/SE/SE1



ISFH Institut für Solarenergieforschung GmbH Hameln/Emmerthal Am Ohrberg 1 • D-31860 Emmerthal Telefon (0 51 51) 9 99-0 Telefax (0 51 51) 9 99-400 E-Mail: public@isfh.de www.isfh.de

Außenstelle Hannover Sokelantstraße 5 • D-30165 Hannover Telefon (05 11) 358 50-0 Telefax (05 11) 358 50-10 E-Mail: isfh.bahnemann@oln.comlink.apc.org



**ISET** Institut für Solare Energieversorgungstechnik Verein an der Universität Gesamthochschule Kassel e.V. Königstor 59 • D-34119 Kassel Telefon (05 61) 72 94-0 Telefax (05 61) 72 94-100 E-Mail: mbox@iset.uni-kassel.de www.iset.uni-kassel.de

Standort Hanau Rodenbacher Chaussee 6 • D-63457 Hanau Telefon (0 61 81) 58-27 01 Telefax (0 61 81) 58-27 02 E-Mail: iset\_hanau@internetdienste.de



**ZSW** Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg Gemeinnützige Stiftung Heßbrühlstraße 21C \* D-70565 Stuttgart Telefon (07 11) 78 70-0 Telefax (07 11) 78 70-100 E-Mail: scherg@zsw-bw.de www.zsw.de

Standort Ulm Helmholtzstraße 8 • D-89081 Ulm Telefon (07 31) 95 30-0 Telefax (07 31) 95 30-666 E-Mail: gb3@zsw-bw.de



S. 72	Abb. 2	S.105	Abb. 2 Fraunhofer ISE
	Deutsche Solar GmbH		Oltmannsstr. 5
	Rheinuferstr. 7-9		D-79100 Freiburg
	D-47829 Krefeld-Uerdingen		
		S. 118	Abb. 3 – 6 ANTEC Solar GmbH,
S. 82	Abb. 27, Abb. 28		Industriestr. 2-4
	Deutsche Solar GmbH		D-65779 Kelkheim
	Rheinuferstr. 7-9		
	D-47829 Krefeld-Uerdingen	S. 134	Abb. 5 Würth Solar GmbH
			Ludwigsburgerstr. 100
S. 83	Abb. 30, Abb. 31		D-71672 Marbach am Neckar
	Deutsche Solar GmbH		
	Rheinuferstr. 7-9	S. 136	Abb. 9 Würth Solar GmbH
	D-47829 Krefeld-Uerdingen		Ludwigsburgerstr. 100
			D-71672 Marbach am Neckar
S. 87	Abb. 1, Abb. 2		
	Angewandte Solarenergie	S. 145	Abb. 1 Siemens Solar GmbH
	ASE GmbH		Otto-Hahn-Ring 6
	Industriestr. 13		D-81739 München
	D-63755 Alzenau		
		S. 146	Abb. 3 Siemens Solar GmbH
S. 88	Abb. 3		Otto-Hahn-Ring 6
	Angewandte Solarenergie		D-81739 München
	ASE GmbH		
	Industriestr. 13		
	D-63755 Alzenau		
S 90	Abb Z		
3. 70	Angewandte Solarenergie		
	ASE GmbH		
	Industriestr 13		
	D-63755 Alzenau		
S. 96	Abb. 8		
	Fraunhofer ISE		

Oltmannsstr. 5 D-79100 Freiburg



# Impressum · Themen 2000

#### Herausgeber:

ForschungsVerbund Sonnenenergie c/o Hahn-Meitner-Institut GmbH Kekuléstraße 5 D-12489 Berlin

Telefon (030) 670 53 – 338 Fax (030) 670 53 – 333 E-Mail fvs@hmi.de www.FV-Sonnenenergie.de

Redaktion: Dr. Gerd Stadermann

#### Design:

Peperoni, Burgstr. 27, D-10178 Berlin

#### Druck:

Druckhaus Am Treptower Park GmbH Am Treptower Park 28-30 12435 Berlin ISSN International Standard Serial Number 0939-7582 Berlin, Oktober 2000

Diese Broschüre wurde auf chlorfrei gebleichtem Papier gedruckt.

Der ForschungsVerbund Sonnenenergie wird gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) Scharnhorststr. 34 – 37 D-10115 Berlin

Sowie durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) Heinemannstr. 2 D-53175 Bonn