

Neue Chalkopyrit (CIS)-Dünnschicht-Solarzellen – flexibel, leicht, effektiv

Einführung

Flexible Chalkopyrit-Photovoltaikmodule können die Anwendungsfelder von Dünnschichtsolarmodulen erheblich erweitern. Während im Architekturbereich (z. B. Dach, Fassade) die ästhetische Erscheinung und optimale Integration eine entscheidende Rolle spielen, kommt es für potenzielle Anwendungen im mobilen Bereich (Fahrzeuge, Luft- und Raumfahrt, Camping) eher auf geringes Gewicht und gute Transportierbarkeit an. Der schon seit nahezu 20 Jahren auf dem Markt befindliche flexible Solarzellentyp (amorphes Silicium) kann die gestellten Anforderungen aufgrund des relativ geringen Wirkungsgradniveaus jedoch nur teilweise erfüllen, so dass ein Interesse an Alternativen besteht.

Dünnschichtsolarmodule der Verbindungsklasse der Chalkopyrite haben die allgemeine chemische Formel $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$. Sie werden abgekürzt als CIS-Solarzellen bezeichnet und zeichnen sich durch ein hohes Wirkungsgradpotenzial aus. Der maximal erreichte Kleinzellen-Wirkungsgrad von CIS-Dünnschichtsolarmodulen liegt derzeit bei 19,2% [1]. Außerdem haben sie auch eine ausgeprägte Stabilität gegenüber Elektronen- und Protonenbestrahlung, wie unter anderem am IPE der Universität Stuttgart nachgewiesen werden konnte [2]. In Kombination mit einem geringen Gewicht und Kosten, die deutlich unter denjenigen von kristallinem Silicium- oder GaAs-Hocheffizienzsolarzellen liegen, werden CIS-Solarzellen damit auch für Weltraumanwendungen sehr attraktiv. Daher hat sich die europäische Weltraumbehörde ESA nach einer eingehenden Evaluierungsphase inzwischen für die CIS-Solartechnologie entschieden. Werden alle genannten und potenziell realisierbaren Eigenschaften kombiniert, können CIS-Module herkömmliche und deutlich effizientere Weltraummodule verdrängen, da diese während der vorgesehenen Lebensdauer im Weltraum eine wesentlich geringere Bestrahlungsresistenz aufweisen, d. h. ihr ursprünglicher Wirkungsgrad η_{BOL} (BOL – „beginning of life“) degradiert auf

einen ähnlichen Wert η_{EOL} (EOL – „end of life“) wie er von CIS-Solarzellen unter gleichen Bedingungen permanent aufrechterhalten wird.

Die Markteinführung von CIS-Solarzellen auf Glassubstraten steht noch am Anfang. Daher könnte die Entwicklung und Produktion flexibler, leistungsfähiger Weltraumsolargeneratoren auf CIS-Basis als Spin-Off-Effekt die Etablierung der CIS-Technologie unterstützen. Der Bedarf an Weltraummodulen erwächst im Wesentlichen durch die Anforderungen aus dem Telekommunikationsbereich (z. B. UMTS, europäisches Positioniersystem). Das für die nächsten 10 Jahre abgeschätzte Marktpotenzial von ca. 100 kW/Jahr [3] für Europa in diesem Bereich ist allerdings relativ klein.

Herausforderungen

Die positiven Eigenschaften von Glas wie extrem glatte Oberflächen, Absorberdotierung mit Natrium, das aus dem Glas diffundiert, und relativ geringe Kosten werden allerdings durch seine Brüchigkeit und fehlende Flexibilität relativiert. Während ein typisches „Standard“ CIS-Modul, z. B. von Würth Solar, auf Natriumhaltigem Glas hergestellt und mit einer starren Glasscheibe verkapselt wird, müssen zur Herstellung eines flexiblen Moduls sowohl Träger- als auch Frontglas durch eine geeignete Folie ersetzt werden.

Substratfolie: Der Substratfolie fällt dabei besondere Bedeutung zu, da sie den gesamten Solarzellenherstellungsprozess durchläuft und z. B. durch ihre thermische Ausdehnung während der CIS-Absorberabscheidung und durch ihre chemische Aktivität und Oberflächenbeschaffenheit die Eigenschaften des Schichtverbunds beeinflusst. Schichthaftung, erzielter Wirkungsgrad, die Möglichkeit einer monolithischen Zellverschaltung können damit entscheidend vom Substrat bestimmt werden.

Dr. Friedrich Kessler
ZSW
friedrich.kessler@zsw-bw.de

Dr. Roland Scheer
HMI
scheer@hmi.de

Marc Köntges
ISFH
m.koentges@isfh.de

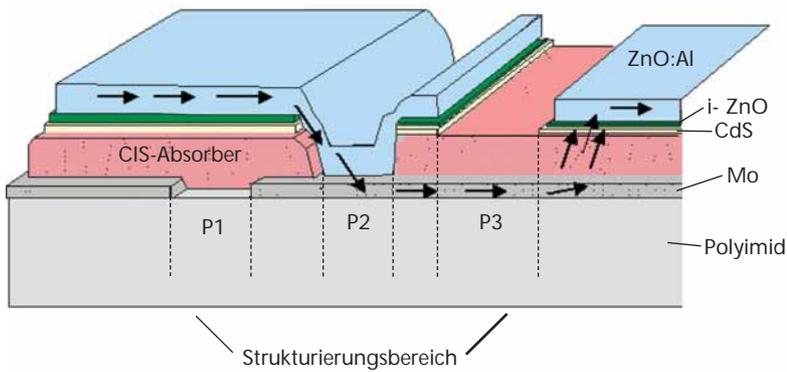


Abbildung 1
Strukturierungslinien P1, P2 und P3 auf Polyimidfolie. Im Gegensatz zu Glassubstraten wurde auf Folien P3 nicht bis auf das Molybdän durchgezogen.

Da bei der CIS-Herstellung im Standardprozess Temperaturen um 550 °C auftreten, ist die Auswahl von Substratfolien stark eingeschränkt. So ist Polyimidfolie die einzige geeignete, kommerziell erhältliche Polymerfolie, die Temperaturen bis $T \leq 450 \text{ °C}$ standhält. Dadurch sinkt der maximal erreichbare Wirkungsgrad ab, wie z. B. ein Vergleich der maximal erzielten Werte von $\eta = 12,8\%$ auf Polyimid- [4] und $17,4\%$ auf Stahlfolie [5] zeigen. Neben Polymerfolien kommen insbesondere Metallfolien in Betracht, z. B. aus Edelstahl oder Titan, die einen guten Kompromiss aus Wirtschaftlichkeit und physikalisch/chemischer Eignung darstellen. Die Auswahl an technologisch einsetzbaren Metallen oder deren Legierungen ist vergleichsweise groß. Kostenargumente sprechen zwar eindeutig für Aluminiumfolien, aufgrund des im Vergleich zu den Solarzellenschichten sehr hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 23,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (vgl. Mo-Rückkontakt: $\alpha = 5,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) und der damit verbundenen schlechten Schichthaltungen scheidet Aluminium jedoch als Substrat aus.

Die wichtigsten Eigenschaften von Polymer- und Metallfolien sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Der Nachteil der geringeren Temperaturstabilität und damit des geringeren Wirkungsgradpotenzials von Polyimidfolie im Vergleich zu Metallfolie wird kompensiert durch den Vorteil von geringem Gewicht (Dichte), geringer Oberflächenrauheit und elektrisch isolierender Eigenschaft. Dadurch ist eine monolithisch integrierte Zellenverschaltung, wie sie auf Glassubstrat üblich ist, auf Polymerfolie leichter zu realisieren als auf Metallfolie. Beide Substrattypen eignen sich für eine Rolle-zu-Rolle Beschichtung, die im Allgemeinen als Voraussetzung für eine kostengünstige Produktion angesehen wird. Je nach Einsatzbereich des fertigen Produkts und dem Ziel der Entwicklung z. B. Effizienz pro Fläche, Effizienz pro Masse, hohe elektrische Spannung bei kleiner Fläche, minimale Kosten pro Watt, kann auf eine monolithische Verschaltung verzichtet und stattdessen die Solarzellenfläche vergrößert werden (große Einzeller).

Monolithische Verschaltung: Ein Vorteil von Dünnschichtmodulen ist die Möglichkeit, auf einem gemeinsamen, elektrisch isolierenden Substrat einzelne Zellen bereits während des Herstellungsprozesses in Serie zu verschalten. Für eine Serienschaltung sind dabei drei Strukturierungsschritte notwendig (siehe Abb. 1 von links nach rechts):

- Nach Abscheidung des Molybdän (Mo)-Rückkontaktes wird dieser in einzelne, elektrisch voneinander getrennte Zellen aufgeteilt (P1).

Tabelle 1
Vergleich von Polymer- und Metallfolien

Vergleich von Polymer- und Metallfolien			
Eigenschaft	Metall	Polymer	Einfluss auf
Temperaturstabilität	> 600 °C	≤ 450 °C	→ Wirkungsgrad
elektr. Leitfähigkeit	leitend	isolierend	→ monolithische Verschaltung
Oberflächenrauheit	rau [µm]	glatt [nm]	→ Strukturierbarkeit
Dichte	Al - Mo 2,7–10,2g/cm ³	Polyimid 1,4 g/cm ³	→ Modulgewicht
Härte und Zähigkeit	hoch	gering	→ Foliendicke (Kosten)

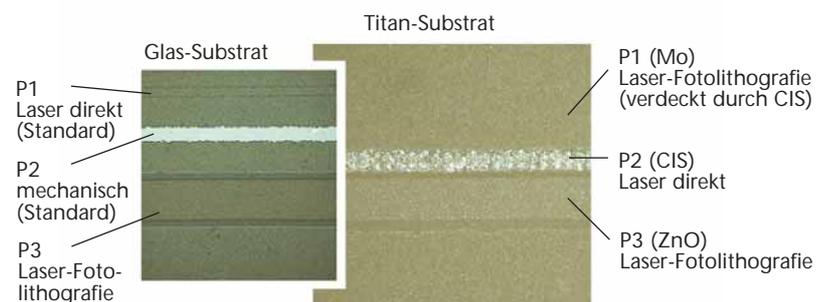
- Nachdem CIS-Absorber, Puffer-, sowie die (i-)ZnO-Schicht¹ aufgebracht sind, werden die Schichten auf dem Rand der Nachbarzelle bis zum Molybdän durchtrennt (P2). Am Ende dieses zweiten Strukturierungsschrittes erfolgt die Abscheidung der elektrisch leitfähigen, transparenten ZnO:Al-Schicht, die den Frontkontakt der einen Zelle mit dem Rückkontakt der Nachbarzelle verbindet.
- In einem dritten Strukturierungsschritt (P3) muss dann nur noch das leitfähige ZnO:Al aufgetrennt werden, um die kurzgeschlossenen Zellen wieder aufzuteilen.

(Bei Glasmodulen erfolgt P1 typischerweise mittels Laser, während P2 und P3 mit einem mechanischen Meißel vorgenommen werden).

Soll die Strukturierung auf weichen Polyimid-Substraten oder empfindlichen, mit einer elektrischen Isolationsbarriere (z. B. SiO₂) versehenen Metallfolie erfolgen, müssen die Strukturierungsmethoden modifiziert oder gänzlich neu entwickelt werden. Während die Mo-Auftrennung auf Polymer-Substrat noch direkt, z. B. mittels angepasstem Nd-YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm erfolgen kann, ist die Methode auf Metallfolie nicht einsetzbar, ohne die darunter liegende elektrische Isolationsschicht zu beschädigen. Ebenso kann die mechanische, selektive Durchtrennung des CIS-Absorbers (P2) oder des ZnO-Fensters (P3) nicht, wie auf Glas, mittels Meißel erfolgen, sondern muss durch ein schonenderes Verfahren ersetzt werden.

Um auch wellige, raue, empfindliche Substrate strukturieren zu können, sollten die verwendeten Methoden möglichst berührunglos und selektiv wirken. Am ZSW hat sich die schonend und einfach durchzuführende laserunterstützte Photolithografie etabliert. Bei dieser Methode wird nach Aufbringen des Fotolacks ein kurzwelliger Laser (409 nm) als Belichter eingesetzt. Im Gegensatz zur direkten Laserstrukturierung wird der Schichtstapel damit thermisch nicht belastet. Mit dieser Methode konnte auf isolierten Metallfolien sowohl der Mo-Rückkontakt (P1), als auch der ZnO-Frontkontakt (P3) erfolgreich aufgetrennt werden. Die Strukturierungslinien

zeichnen sich durch sehr präzise verlaufende und sanft ansteigende Ränder aus, so dass etwa nach einer CIS-Beschichtung des P1-Grabens dieser so gut bedeckt wird, dass er auch mit Hilfe eines Lichtmikroskops nicht mehr gesehen werden kann (siehe Abb. 2). Die P2-Strukturierung des CIS-Absorbers lässt sich prinzipiell ebenfalls mittels Laser-Fotolithografie durchführen; allerdings kann der Absorber auch direkt und damit einfacher durch einen Nd-YAG-Laser aufgetrennt werden, so dass vorrangig diese Methode eingesetzt wird (Abb. 2).



Sowohl auf Polyimidfolie, als auch auf elektrisch isolierter Metallfolie konnten erste ermutigende monolithisch integrierte CIS-Module mit einigen Prozent Wirkungsgrad hergestellt werden. Eine wesentliche Herausforderung für die Herstellung auf Metallsubstraten bildet neben der Strukturierung die flächenhaft einwandfreie elektrische Isolation der rauen Oberfläche. Hier wurden mit relativ dünnen ($\approx 3 \mu\text{m}$), aber dichten SiO_x-Schichten, die sowohl den CIS-Abscheidprozess bei 550 °C in Selen-Atmosphäre, als auch drei Strukturierungsschritte überstehen, entscheidende Fortschritte gemacht (siehe auch Artikel „Isolations- und Diffusionsbarrieren für Solarzellen auf großen Flächen“ von D. Hermann et. al in diesem Heft [6] Seite 96).

Abbildung 2

Strukturierungslinien auf einem Glas-Substrat (Referenz) und einem Polyimid-Substrat. Die Strukturierung P1, P2 und P3 auf dem Polyimid-Substrat (rechts) wurden neu entwickelt. (P1 und P2 auf Glas: Standard; P3 auf Glas: Referenz)

Realisierungskonzepte

In Deutschland wurde mit der Herstellung flexibler CIS-Module begonnen, die auf unterschiedlichen Konzepten mit unterschiedlicher Zielsetzung beruhen:

¹ Isolierende Zinkoxidschicht (ZnO)

Abbildung 3 (links)
Hocheffizienter
Einzeller mit „Grid“
auf Titanfolie (HMI)

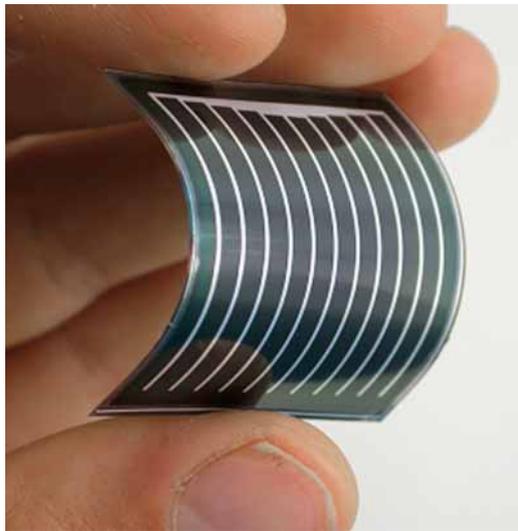
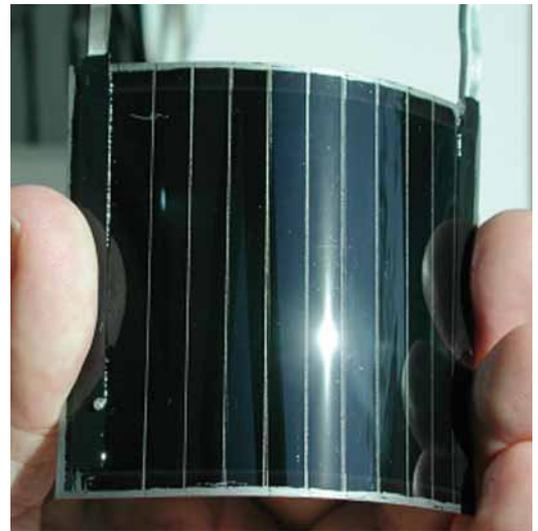


Abbildung 4 (rechts)
Kleinmodul mit 10
monolithisch verschal-
teten Zellen auf
Metallfolie (ZSW)



Hocheffizienz solarzellen: Die höchsten CIS-Wirkungsgrade werden durch die stationäre Ko-Verdampfung von Kupfer, Indium und Gallium in Selenatmosphäre in einem 3-Stufen-Prozess erreicht. Der Cu(In,Ga)Se₂-Halbleiter wird in drei unterschiedlichen Phasen abgeschieden: Nach einer In-Ga-reichen Phase zu Beginn folgt eine Cu-reiche und am Ende wieder eine In-Ga-reiche Phase. Zur Erzielung höchster Effizienzen ist Folgendes notwendig:

- eine genaue Prozesskontrolle bereits während des Schichtwachstums notwendig (z. B. durch Messung der diffusen Laser-Lichtstreuung an der wachsenden CIS-Oberfläche [7])
- eine geeignete zerstörungsfreie Fehleranalyse des fertigen Generators (z.B. durch thermografische Aufnahmen des fertigen Moduls unter Stromdurchfluss)
- eine geeignete temperaturfeste Folie: Titan zeichnet sich dabei durch seine geringe Dichte und chemische Verträglichkeit zum Absorber aus, sowie durch seine günstige thermische Ausdehnung, die nahe bei derjenigen von Glassubstraten und CIS liegt.

Am HMI wurden unter den genannten Voraussetzungen CIS-Einzeller-Solarzellen für Weltraumanwendungen auf 25 µm dünnen

Ti-Folien hergestellt. Das in *Abb. 3* sichtbare metallische Frontgitter dient dabei der besseren Stromsammlung der Zelle. Auf einer Testzellenfläche von 0,5 cm² sowie auf einer Großzelle von 16 cm² konnten dabei unter AM 1,5¹-Beleuchtung folgende elektrische Kenndaten erzielt werden:

Kenndaten auf Titanfolie				
Zellfläche	V _{oc} [mV]	j _{sc} [mA/cm ²]	FF [%]	η
0,5 cm ²	646	31,5	77,4	15,8
16 cm ²	624	27,5	71,2	12,2

V_{oc} Leerlaufspannung (Zellspannung ohne Belastung)

j_{sc} Kurzschlussstrom

FF Füllfaktor (Verhältnis zwischen maximaler realer Leistung der Solarzelle und ideal möglicher Leistung, d. h. ohne innere Widerstände)

η Wirkungsgrad

Neben hocheffizienten Großzellen (*Abb. 3*) wurden auch erste monolithisch integrierte Kleinmodule im ZSW hergestellt. *Abb. 4* zeigt ein funktionierendes Modul auf einem mit einer SiO_x-Barriere isolierten Metallsubstrat (7 cm x 8 cm). Nach Aufbringen der Kontaktbändchen wurde das Bauteil mit einem Klarlack verkapselt. Am ZSW werden sowohl auf Metall- (Titan, Edelstahl) als auch auf Polyimidfolien flexible, monolithisch verschaltete Module bis 30 cm x 30 cm durch eine CIS-Ko-Verdampfung im „In-Line“-Verfahren (2-Stufen-Prozess) entwickelt.

¹ AM 1,5 bezeichnet die Luftmasse (air mass), die das Sonnenlicht durchqueren muss, bevor es auf die Solarzellen fällt.

CIS-Solarzellen auf Textilien: Das ISFH beschäftigt sich mit der Abscheidung von CIS-Solarzellen auf Textilien. Die relativ hohen im CIS-Prozess auftretenden Temperaturen stellen dabei keinen ernsthaften Hinderungsgrund dar, da relativ preiswerte und hochtemperaturfeste Textilien kommerziell verfügbar sind. Die größte Herausforderung liegt derzeit noch in der Notwendigkeit, die Faserstruktur durch einen geeigneten Hochtemperaturlack geringer Rauheit zu glätten. Erste Versuche mit einer Vorstufe aus Polyimid als glättendem Überzug wurden am ISFH erfolgreich durchgeführt (Abb. 5).

In Abb. 6 wird anhand eines Modells aufgezeigt, wie eine mögliche Verschaltung einzelner, separierter Solarzellen, z. B. durch Nähen erfolgen kann. Der leitfähige Faden verbindet dabei den ZnO-Frontkontakt (minus-Pol) mit dem Mo-Rückkontakt (plus-Pol) der benachbarten Zelle (von oben nach unten in Abb. 6).

Rolle-zu-Rolle Beschichtung: Am Institut für Solartechnologien in Frankfurt/Oder werden Chalkopyrit (CIS)-Solarzellen im Rolle-zu-Rolle-Verfahren erfolgreich auf 1 cm breitem Kupferband galvanisch abgeschieden. Das Cu-Band dient dabei gleichzeitig als Rückkontakt. Bei diesem „Low-Cost“-Verfahren werden die durch das Band definierten Zellen nach der Beschichtung auf eine definierte Länge geschnitten und mittels Schindeltechnik zu Modulen von bis zu 1m x 2,5m Größe verschaltet. Der erreichte Zellwirkungsgrad auf kleiner Fläche (4 cm²) liegt derzeit bei 9,2%.

Die Firma Solarion GmbH in Leipzig hat damit begonnen, CIS von Rolle-zu-Rolle auf 20 cm breite Polyimidfolie durch Ko-Verdampfung abzuscheiden. Besondere Spezialität ist dabei die ionenstrahlunterstützte Selenverdampfung, die dazu dienen soll, die Substrattemperatur auf Polyimid-verträgliche Werte zu senken ohne dies mit einer Wirkungsgradeinbuße bezahlen zu müssen. Gelingt dies auf dünner Polyimidfolie (d = 7,5 µm – 25 µm), so lässt sich damit ein besonders hohes Leistungs/Masse-Verhältnis erzielen, wie es bisher noch mit keiner anderen Photovoltaiktechnik erreicht werden konnte. Aufgrund des fortgeschrittenen Entwicklungsstands soll an dieser Stelle auf die Aktivitäten

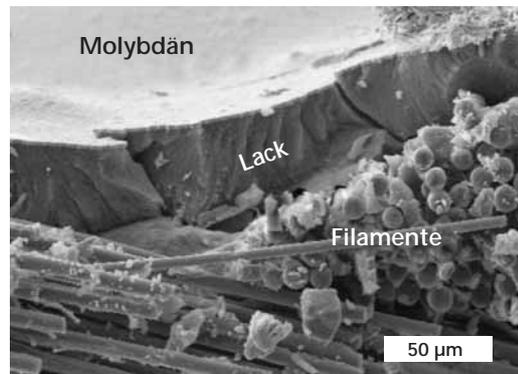


Abbildung 5 Schichtaufbau, bestehend aus Textilgewebe, Lack und Molybdän

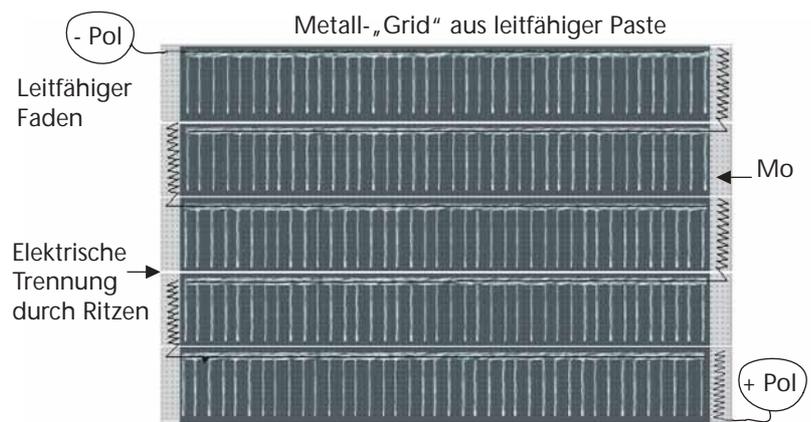


Abbildung 6 Verschaltung von fünf Zellen mit „Grid“ durch einen leitfähigen Faden, d. h. durch Nähen

des US-amerikanischen Instituts NREL (National Renewable Energy Laboratory) und der US-Firma Global Solar Energy (GSE) hingewiesen werden. GSE produziert mit einigen hundert kW pro Jahr im Rolle-zu-Rolle-Verfahren CIS-Einzeller auf Stahlfolie. Ebenso existieren Anlagen, in denen CIS-Zellen im Bandverfahren auf Polyimidfolie hergestellt werden [8].

Schlussfolgerung

CIS-Dünnschicht-Solarzellen sind zum bevorzugten Kandidaten für flexible, leichte und effiziente Module geworden. Kurz- und mittelfristig sollten erstmalig auf größeren und für den Leistungsbereich relevanten Flächen Wirkungsgrade von deutlich über 10% möglich sein.

Literatur

- [1] M. J. Romero, K. Ramanathan, M. A. Contreras, M. M. Al-Jassim, J. Abushama, R. Noufi, NCPV and Solar Program Review Meeting 2003, NREL/CD-520-33586, p. 517, 2003
- [2] A. Jasenek, A. Boden, K. Weinert, M. R. Balboul, H.-W. Schock, U. Rau, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 668, p. H3.2.1, 2001
- [3] Diskussionsergebnis ESA Workshop „Thin film solar generators for space“, Noordwijk, 27–28 February 2003
- [4] A. N. Tiwari, M. Krejci, F. J. Haug, H. Zogg, Progress in Photovoltaics: Res. & Appl. 7, p. 393, 1999
- [5] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Schwartzlander, F. Hasoon, R. Noufi, Prog. Photovolt: Res. Appl. 7, p. 311, 1999
- [6] D. Hermann et al. „Isolations- und Diffusionsbarrieren für Solarzellen auf großen Flächen“, FVS-Themenheft 2003 „Photovoltaic – Neue Horizonte“
- [7] R. Scheer, A. Neisser, K. Sakurai, P. Fons, S. Niki, Appl. Phys. Lett. Vol. 82, No.13, p. 2091, 2003
- [8] S. Wiedeman, M. E. Beck, R. Butcher, I. Repins, N. Gomez, B. Joshi, R. G. Wendt, J. S. Britt, Proc. of the 29th IEEE PV Specialists Conf., May 19-24, New Orleans, p. 575, 2002