

## Neue Materialien der Photovoltaik

# Solarzellen aus Folien-Silizium

GISO HAHN

*Die Solarzellenbranche boomt. Trotzdem sind photovoltaische Zellen noch zu teuer, um mit der konventionellen Energieerzeugung konkurrieren zu können. Eine deutliche Kostenreduktion verspricht der Einsatz von Folien-Silizium anstelle herkömmlicher Silizium-Wafer, die aus massiven Blöcken gesägt sind.*

Strom aus Licht – so lässt sich das aus dem Griechischen stammende Wort Photovoltaik am griffigsten übersetzen. Im Jahr 2003 feierte die Solarzelle, die das Herz eines jeden Photovoltaikmoduls ist, ihren 50. Geburtstag. Es gibt viele Gründe für den wachsenden Erfolg des Solarstroms. Waren es anfangs Satelliten, die auf eine eigene, unabhängige Stromversorgung angewiesen waren, so kam die Photovoltaik auch bald auf die Erde zurück. Bei terrestrischen Anwendungen spielen mehrere Vorteile eine Rolle. Zum Einen ermöglicht die Photovoltaik eine nachhaltige Energieerzeugung in geschlossenen Kreisläufen, also einen Abschied von der Nutzung der begrenzten Vorräte fossiler Brennstoffe mit ihren negativen Folgen für die Umwelt. Einen zweiten Vorteil bietet die Möglichkeit zur dezentralen Energieversorgung in Insellagen ohne Anschluss an das Stromnetz,

etwa für Berghütten, Verkehrsschilder oder netzferne Siedlungen. Nicht zuletzt liefert auch der modulare Charakter der Photovoltaik einen wichtigen Grund für eine optimistische Einschätzung der zukünftigen Entwicklung dieser Energieumwandlungsform.

Allerdings bremsen bislang vor allem die relativ hohen Energieentstehungskosten für photovoltaisch erzeugten Solarstrom den Vormarsch dieser Technologie auf der Erde. Während konventionelle Grundlast-Kraftwerke heute Strom zu Preisen zwischen 1,5 und 3 €-Cent/kWh erzeugen können und Spitzenlast-Erdgasturbinen für 8 bis 11 €-Cent/kWh, liegen die Stromgestehungskosten in der Photovoltaik derzeit noch im Bereich zwischen 60 €-Cent/kWh und 1 €/kWh [1]. In Deutschland geben seit 1999 das 100.000-Dächer-Programm und das Energie-Einspeisungs-Gesetz (EEG) der Photovoltaik mächtig Schub: Das EEG fördert die Einspeisung von Solarstrom in das Stromnetz mit bis zu 50,5 €-Cent/kWh im ersten Betriebsjahr, danach sinkt dieser Zuschuss um jährlich 5 %. Wenn die Forschung und die Industrie es schaffen, bestehende Einsparpotenziale bei der Herstellung von photovoltaischen Solarmodulen auszunutzen, können sie dank dieser Förderung vielleicht schon bald die Schwelle zu Produktionsmengen erreichen, die eine weitere, substantielle Kostensenkung bringen.

### State of the Art

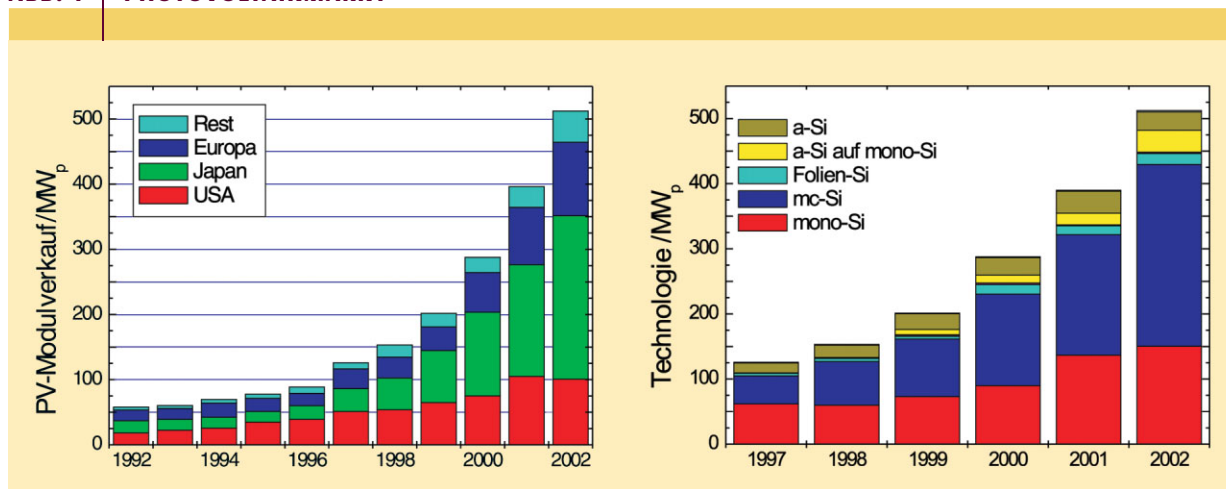
Die Wachstumsraten der jährlich installierten elektrischen Leistung, die durch Photovoltaikmodule erzeugt wird, lagen in den letzten Jahren in etwa bei 30 %. Führend sind beim Modulverkauf inzwischen die Japaner, während die USA und Europa gleichauf liegen (Abbildung 1). Im Jahr 2002 wurde weltweit eine Leistung von über 500 MW installiert, das entspricht in etwa der eines halben, mittelgroßen Kernkraftwerks. Bei gleich bleibenden Wachstumsraten würde es also noch einige Jahrzehnte dauern, bis der Sonnenstrom einen merklichen Beitrag von 5 bis 10 % zur Stromversorgung liefert. Um das Wachstum noch zu beschleunigen, ist die Erforschung verschiedener Konzepte zur möglichst kostengünstigen Herstellung des Solarstroms wichtig. Richtigwert sind dabei die spezifischen Herstellungskosten für ein Watt photovoltaisch erzeugter Leistung, die unter Standardbedingungen der Sonneneinstrahlung (siehe „Bestimmung des Wirkungsgrads“, S. 26) zur Verfügung steht: Diese so genannten Watt-Peak-Kosten ( $W_p$ -Kosten) müssen sinken.

Die ersten Solarzellen wurden aus Einkristallen von Halbleitermaterialien prozessiert, wie sie auch zur Herstel-



**Kolonnen von Schmelzöfen, aus denen nach dem EFG-Verfahren das Folien Silizium als bis zu gut 5 m hohe achteckige und hohle Säulen aus der Siliziumschmelze gezogen werden. (Foto: RWE Schott Solar GmbH, Alzenau)**

ABB. 1 PHOTOVOLTAIKMARKT



**Verkaufszahlen von Photovoltaikmodulen nach Regionen (links) und nach den heute ökonomisch relevanten Technologien (rechts) [2]. Es zeichnet sich eine Verschiebung von mono- zu multikristallinem Silizium ab.**

lung integrierter Schaltkreise verwendet werden. Ein wichtiger Faktor für die Eignung eines Halbleiters für die Photovoltaik ist die Größe seiner Bandlücke (siehe „Solarzelle aus kristallinem Silizium“, S. 24). Sehr gut geeignet ist Galliumarsenid (GaAs), da dessen Bandlückenenergie von 1,42 eV nahezu optimal an das Sonnenspektrum angepasst ist. Die Bandlücke von Silizium (Si) beträgt dagegen nur 1,12 eV, ist also eigentlich etwas zu klein. Andererseits ist Silizium in der erforderlichen hohen Reinheit sehr viel billiger herzustellen. Dabei profitiert die Photovoltaik beim Einsatz von Silizium auch von den langen Erfahrungen der Mikroelektronik. Außerdem steht der Photovoltaik mit dem Abfallmaterial aus der Halbleiterindustrie eine wichtige Rohstoffquelle zur Verfügung, da die Reinheitsanforderungen für die Herstellung von Solarzellen gegenüber der Mikroelektronik etwas geringer sind. Deshalb wurde GaAs hauptsächlich für Raumfahrtsolarzellen eingesetzt, bei denen vor allem ein hoher Wirkungsgrad entscheidend ist und die Herstellungskosten von untergeordneter Bedeutung sind. Bei terrestrischen Anwendungen war dagegen von Anfang an hauptsächlich die Reduktion der  $W_p$ -Kosten das Ziel.

Aus diesen Gründen dominierte monokristallines Silizium (mono-Si) in den 1970er und 1980er Jahren die Photovoltaik. Multikristallines Silizium (mc-Si) brachte später eine weitere Kostenersparnis. Allerdings erreichen Solarzellen aus mc-Si wegen Kristalldefekten wie Korngrenzen zwischen einzelnen Kristalliten, Versetzungen im Kristallgitter sowie einer höheren Anzahl von Fremdatomen im Vergleich zu mono-Si-Solarzellen einen geringeren Wirkungsgrad. Das wiegt aber das billigere Ausgangsmaterial mehr als auf: Unter geeigneten Prozessbedingungen können die  $W_p$ -Kosten von mc-Si deutlich geringer sein als von mono-Si. Infolgedessen hat das mc-Si in den letzten Jahren mono-Si von der Führungsposition verdrängt und nimmt nun mit 58% der installierten Leistung die Spitzenstellung ein [2].

Beiden Materialien ist gemein, dass die zur Solarzellenprozessierung benötigten Scheiben (Wafer) in der Regel aus

einem Block (Ingot) geschnitten werden. Zunächst wird der Ingot gegossen: Dazu muss das hochreine und damit teure Silizium zunächst aufgeschmolzen (Schmelzpunkt 1414°C) und langsam unter definierten Temperaturgradienten erstarrt werden. Für einen 240 kg schweren Ingot dauert das etwa 48 Stunden. Das Schneiden der einzelnen Wafer aus dem Ingot erfolgt mit Drahtsägen, deren Drähte mehrere Kilometer lang und rund 200 µm dick sind. Die quadratischen Wafer haben anschließend eine Dicke von etwa 250 bis 350 µm bei einer Kantenlänge von 100 bis 150 mm. Bei der Herstellung der Wafer aus dem Ingot gehen immerhin zwischen 50 und 60 % des Ausgangsmaterials verloren, ein Großteil davon wird durch den Sägeschnitt buchstäblich verpulvert! Das treibt den Anteil der Waferkosten an den gesamten Herstellungskosten eines Solarmoduls auf 50 % hoch [3] (Abbildung 2).

### Dünnschicht-Solarzellen

Daher sucht man schon seit langem nach Alternativen zum so verschwenderisch hergestellten kristallinen Silizium (c-Si). Eine Alternative ist amorphes Silizium (a-Si), das im Gegensatz zu c-Si sogar ein direkter Halbleiter ist. Direkte Halbleiter absorbieren Licht viel besser als indirekte, daher kann die photovoltaisch aktive Schicht dünner sein: Diese Schicht ist in solchen Dünnschicht-Solarzellen nur einige Mikrometer dick und enthält damit nur rund ein Prozent des

### INTERNET

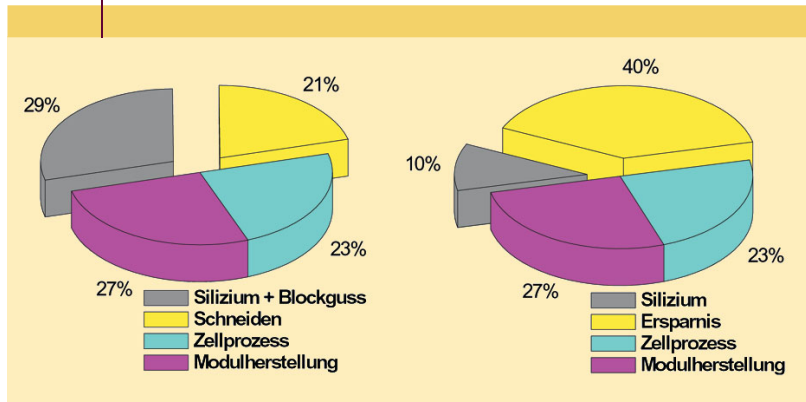
Klassifizierung von Folien-Silizium  
[www.nrel.gov/silicon/NribbonGr.htm](http://www.nrel.gov/silicon/NribbonGr.htm)

String-Ribbon-Silizium  
[www.evergreensolar.com/egsolar1/eg\\_technology.htm](http://www.evergreensolar.com/egsolar1/eg_technology.htm)

Animationsvideo zur Herstellung von RGS-Silizium  
[www.phiu.de](http://www.phiu.de)

Daten zu konventionellen Energieerzeugungsformen  
[www.energie-fakten.de](http://www.energie-fakten.de)

ABB. 2 | MODUL-HERSTELLUNGSKOSTEN



Verteilung der Modulherstellungskosten. Links: Aus Blöcken gesägte mc-Si-Wafer [3]. Rechts: Wafer aus Folien-Silizium (RGS) mit gleichem Wirkungsgrad.

photovoltaisch aktiven Materials von c-Si-Wafern. Solarzellen aus a-Si haben jedoch den Nachteil, dass ihr Wirkungsgrad in den ersten tausend Betriebsstunden unter Lichteinstrahlung degradiert. Der danach erreichte Wirkungsgrad ist stabil, liegt aber deutlich unter dem von c-Si-Solarzellen. Das wirkt sich negativ auf die  $W_p$ -Kosten aus, da es neben den Herstellungskosten der Solarzelle auch noch flächenabhängige Kosten gibt, die mit dem Wirkungsgrad skalieren – etwa die Modulkosten, Halterungen (Aufständungen) sowie direkte Kosten für den Kauf der Aufstellflächen. Daher wird a-Si hauptsächlich in Bereichen mit niedriger Leistungsaufnahme, etwa in Taschenrechnern oder Uhren, erfolgreich (weil kostengünstig) eingesetzt.

Andere Materialien, die für Dünnschicht-Solarzellen derzeit intensiv erforscht werden und auch schon in die Produktion gehen, sind Kadmiumtellurid (CdTe) und Kupfer-Indium-Diselenid (CIS). Obwohl für beide Materialien bereits gute Wirkungsgrade im Labormaßstab erzielt werden konnten, liegen die Modulwirkungsgrade in der industriellen Produktion derzeit noch deutlich unter denen von c-Si. Auch die Verwendung toxischer Stoffe wie Cd erachten

Viele als problematisch, obwohl die Verbindung im Solarmodul sicher eingeschlossen ist.

Trotz intensiver Forschung auf dem Gebiet der Dünnschicht-Solarzellen hat sich der Marktanteil der Photovoltaikmodule auf Basis von c-Si in den letzten Jahren noch vergrößert. Ein weiterer Grund dafür ist die Tendenz, bei einer Industrieproduktion eher auf bewährte Technik zu setzen, um Risiken zu minimieren. Es ist für jetzt bereits produzierende Unternehmen viel einfacher und kostengünstiger möglich, Kapazitäten auszuweiten, anstatt eine völlig neue Technologie einzuführen. Somit ist klar, dass auch im kommenden Jahrzehnt kristallines Silizium den mit Abstand größten Beitrag zur photovoltaischen Stromerzeugung leisten wird.

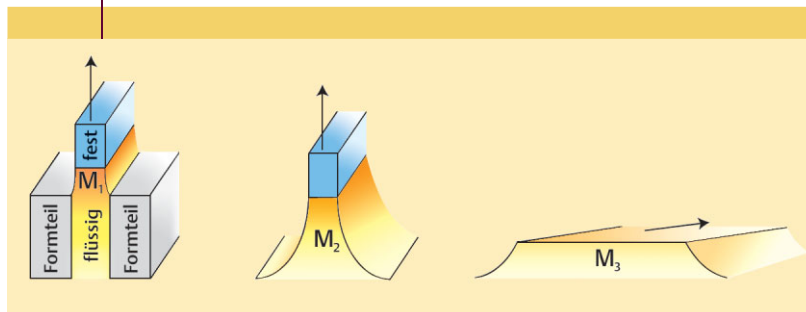
### Folien-Silizium

Die höchsten Kosten in der derzeit von c-Si geprägten Photovoltaik entstehen durch die mangelhafte Ausnutzung des kostbaren Siliziums. Eine Möglichkeit zur Reduktion der Waferkosten besteht darin, einfach dünnere und damit aber auch bruchanfälligere Wafer zu verwenden: Prinzipiell ist es heute schon möglich, bis auf 150  $\mu\text{m}$  hinunter zu gehen. So können aus einem gegossenen Ingot mehr Wafer hergestellt und die Kosten pro Wafer gesenkt werden, falls der Wirkungsgrad und die Ausbeute (Bruch) konstant bleiben, was gegenwärtig aber noch nicht der Fall ist. Allerdings fällt auch mehr „Säge-Pulver“ an, der prozentuale Anteil des nicht genutzten Siliziums steigt also.

Eine andere, elegante Methode bietet die Verwendung von Silizium-Folien. Unter Folien-Silizium versteht man kristalline Silizium-Wafer, die direkt aus der Schmelze in der benötigten Dicke von etwa 300  $\mu\text{m}$  gezogen werden. Der Begriff Folie ist eigentlich irreführend, denn die Wafer sind nicht flexibel wie eine Plastikfolie. Daher spricht man auch von Silizium-Bändern (Ribbons). Folien-Silizium hat gegenüber den aus Blöcken gesägten Wafern den großen Vorteil, dass nahezu das gesamte aufgeschmolzene Silizium auch in den kristallisierten Wafern zur Verfügung steht. Allein das Wegfallen des „Säge-Verschnitts“ reduziert den Kostenanteil des Wafers an den Gesamtmodulkosten schon deutlich. Außerdem entfällt gegenüber dem herkömmlichen Verfahren ein zweiter Kostentreiber komplett, nämlich die Kristallisation des Silizium-Blocks. Unter der Voraussetzung, dass sich mit Folien-Silizium gleich hohe Wirkungsgrade wie unter Verwendung von aus Blöcken gesägten Wafern erzielen ließen, könnten somit bis zu 40 % der Modulkosten eingespart werden (Abbildung 2). Das wäre beim so genannten RGS-Silizium der Fall, das später beschrieben wird.

Im Laufe der Jahre wurden viele Herstellungstechniken für Folien-Silizium erforscht. Diese Techniken lassen sich sinnvoll anhand des Meniskus klassifizieren, den die Schmelze an der Phasengrenze zwischen flüssig und fest bildet (Abbildung 3 und „Internet“ auf S. 21). Bei der Meniskusform  $M_1$  ist die Basis des Meniskus durch ein formgebendes Element bestimmt, in dem die Si-Schmelze durch Kapillarkräfte in die Höhe steigt. Der Wafer wird nach oben (verti-

ABB. 3 | KLASSIFIZIERUNG VON FOLIEN-SILIZIUM



Der Meniskus zwischen der Flüssig-fest-Phasengrenze wird zur Klassifizierung der Herstellungsmethoden von Folien-Silizium benutzt [4].  $M_1$ : vertikale Zugrichtung, Kapillarkräfte treiben flüssiges Si in einem Formteil empor, oben erstarrt es.  $M_2$ : vertikale Zugrichtung, breite Basis an der Oberfläche der Si-Schmelze.  $M_3$ : horizontale Zugrichtung, ausgedehnte Phasengrenze.



kal) aus der Schmelze gezogen. Die Ziehgeschwindigkeit liegt bei 1 bis 2 cm/min und bestimmt im Wesentlichen die Dicke des Wafers. Die Kristallisationswärme wird hauptsächlich über Strahlung abgeführt, Konvektion spielt hierbei kaum eine Rolle. Daher ist die Kristallisationsgeschwindigkeit relativ gering und bestimmt die Ziehgeschwindigkeit. Beim Ziehen müssen die Temperaturgradienten an der Flüssig-fest-Grenzfläche auf 1 °C genau, also aus technischer Sicht sehr exakt eingehalten werden. Diese Technik wurde bereits 1994 unter dem Namen Edge-defined Film-fed Growth (EFG) kommerzialisiert und wird von der Firma RWE Schott Solar weiterentwickelt [5]. Das Silizium wird als 5 m langer Tubus aus der Schmelze gezogen. Ein Formteil aus Graphit gibt ihm die Form eines Oktogons mit sehr dünnen Wänden. Diese geschlossene Form vermeidet offene Kanten, die stabilisiert werden müssten. Danach schneidet ein Laser die 10 cm breiten Seiten des Oktogons in quadratische oder rechteckige Wafer.

Die Meniskusform  $M_2$  hat eine breitere Basis als  $M_1$ . Sie entsteht, wenn der Wafer direkt von der Oberfläche der Siliziumschmelze aus vertikal nach oben herausgezogen wird. Durch den längeren Meniskus toleriert diese Klasse von Folien-Silizium eine stärkere Schwankung des Temperaturgradienten an der Flüssig-fest-Phasengrenze von etwa 10 °C, was kompaktere und Kosten sparendere Produktionsanlagen erlaubt. Ein Beispiel ist das von der Firma Evergreen Solar Inc. entwickelte und seit 2001 kommerzialisierte String-Ribbon-Silizium. Hierbei werden zwei Fäden (Strings) aus einem Material, das der Hersteller geheim hält, durch die Siliziumschmelze hindurch geführt und parallel nach oben gezogen (siehe „Internet“). Das Verfahren nutzt aus, dass Silizium eine hohe Oberflächenspannung hat, die sogar die von Quecksilber übertrifft. Deshalb spannt sich zwischen den beiden im Abstand von 8 cm verlaufenden Fäden ein Silizium-Film wie eine Seifenhaut auf, der zu einem Band erstarrt. Ein Laser zerschneidet dieses Band in Wafer der gewünschten Größe. Bei dieser ebenfalls vertikalen Zugmethode ist die Ziehgeschwindigkeit aus den gleichen physikalischen Gründen auf 1 bis 2 cm/min begrenzt.

Wesentlich höhere Ziehgeschwindigkeiten sind beim horizontalen anstatt vertikalen Ziehen des Wafers aus der Schmelze möglich. Das geschieht mit der ausgedehnten Meniskusform  $M_3$ . Zum horizontalen Ziehen kann man bei-

spielsweise ein Substrat einsetzen, auf dem das Silizium erstarrt. Das geschieht beim Ribbon Growth on Substrate-Silizium (RGS-Silizium). Dieses Verfahren geht auf die Bayer AG zurück, es befindet sich noch im Entwicklungsstadium. Dabei bewegt sich unter einem Tiegel mit der Siliziumschmelze ein umlaufendes Band von Substratplatten hinweg. Das Silizium scheidet sich auf dem Substrat ab (siehe Animationsvideo auf „Internet“). Sobald der Wafer kristallisiert ist, löst er sich wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizien-

ten automatisch vom Substrat, welches wieder frei wird für den nächsten Umlauf. Das Verfahren zeichnet sich durch einen schnellen Wärmetransport in die Substrate aus, ferner ist die horizontale Ziehrichtung von der Kristallisationsrichtung entkoppelt, die vertikal von der kühleren Substratoberseite zur Waferoberseite verläuft. Beide Effekte erlauben sehr hohe Ziehgeschwindigkeiten bis 10 cm/s, also den dreißig- bis sechzigfachen Durchsatz. Das drückt die Kosten der Waferherstellung enorm.



**Der mit dem EFG-Verfahren gewonnene achteckige Siliziumtubus wird zunächst in Abschnitte zerlegt, aus dessen Seitenwänden dann die 10 cm breiten, rechteckigen Wafer geschnitten werden. (Grafik: RWE Schott Solar GmbH, Alzenau)**



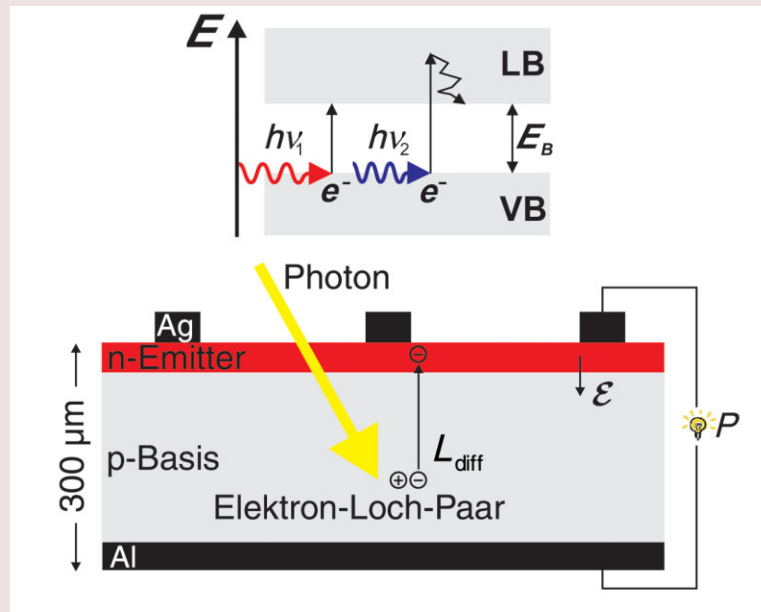
### Kristalldefekte und Defect Engineering

Alle hier vorgestellten Folien-Siliziumarten erstarren in Form von multikristallinem Silizium. Ihre spezifischen Herstellungsbedingungen führen dabei zu unterschiedlichen Kristalldefekten. Anhand der drei Materialien EFG-, String-Ribbon- und RGS-Silizium sollen typische Defekte vorgestellt werden.

EFG- und String-Ribbon-Wafer besitzen nach der Herstellung in Zugrichtung ausgerichtete, lang gestreckte Kristallite von einigen cm<sup>2</sup> Fläche, die teilweise durch Zwillingskorngrenzen unterteilt werden. Die Versetzungsdichte schwankt relativ stark in den einzelnen Körnern, was zu einer sehr inhomogenen Materialqualität in den Wafers führt. Hauptverunreinigung ist Kohlenstoff mit einer Konzentration von bis zu 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, sie liegt damit

**Beim EFG-Verfahren wird das Foliensilizium als bis zu gut 5 m hohe achteckige Säule aus der Siliziumschmelze gezogen, die Wände der Säule sind dabei nur 300 µm stark. (Foto: RWE Schott Solar GmbH, Alzenau)**

## SOLARZELLE AUS KRISTALLINEM SILIZIUM



**Oben: Bänderschema. Unten: Aufbau einer Silizium-Solarzelle, Ag: Silberfrontkontakt, Al: Aluminiumkontakt auf Waferrückseite.**

Eine Solarzelle nutzt den inneren Photoeffekt, bei dem die einfallenden Photonen Elektronen aus dem Atomverbund entfernen. Im Halbleitermaterial muss das Photon dabei eine Mindestenergie  $h\nu_1$  mitbringen, die ausreicht, um ein Elektron aus dem Valenzband VB über die Bandlücke mit der Energie  $E_B$  hinweg ins Leitungsband LB zu heben (Abbildung oben). Dabei entsteht ein Elektron-Loch-Paar.

Photonen mit Energien  $E = h\nu_2 > E_B$  regen Elektronen in Zustände oberhalb der Leitungsbandunterkante an. Diese geben danach so lange über Stöße Energie ab, bis sie die Leitungsbandunterkante erreicht haben. Der Energieüberschuss  $E - E_B$  geht dabei als Wärme verloren. Allein die erforderliche Mindestenergie  $E_B$  und der Verlust der Überschussenergie als Wärme reduzieren den maximalen Wirkungsgrad einer Solarzelle aus kristallinem Silizium schon auf 43 %. Weitere Verlustmechanismen senken den theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad weiter auf 28 %.

Der pn-Übergang in der Solarzelle erzeugt ein elektrisches Feld ( $\epsilon$  in unterer Abbildung). In ihm werden frei bewegliche Ladungsträger beschleunigt. Dabei findet eine Ladungstrennung statt, und zwischen Emitter- und Basiskon-

takt kann eine Spannung abgegriffen werden. Wird der Stromkreis durch einen Verbraucher geschlossen, so kann der Solarzelle eine Leistung  $P$  entnommen werden.

Bei den heute meist eingesetzten c-Si-Solarzellen muss das Absorbermaterial genügend dick sein, damit die Photonen im indirekten Halbleitermaterial Silizium möglichst vollständig absorbiert werden. Die Absorption ist für kurzwelliges Licht stärker als für langwelliges. Um auch den langwelligen Teil des brauchbaren Spektrums vollständig zu absorbieren und aus Stabilitätsgründen sind solche gewöhnlichen Solarzellen in der Regel 200 bis 300 µm dick. Die Ladungsträger müssen vom Ort ihrer Generation bis zum pn-Übergang diffundieren, damit sie zum Strom beitragen können. Die Diffusionslänge  $L_{diff}$  ist die Distanz, die die Ladungsträger zurücklegen können, bevor sie rekombinieren.  $L_{diff}$  ist mit der Diffusionskonstante  $D$  und der Lebensdauer  $\tau$  der Ladungsträger verknüpft:

$$L_{diff} = \sqrt{D\tau}.$$

In einer hochwertigen Solarzelle müssen die Ladungsträger möglichst lange leben, also eine hohe Diffusionslänge erreichen.

deutlich höher als in Wafern, die aus Blöcken gesägt sind. Außerdem können metallische Verunreinigungen die Waferqualität herabsetzen, allerdings in sehr viel geringeren Konzentrationen.

Bei RGS-Wafern dagegen führt die sehr hohe Ziehgeschwindigkeit zu Kristallitgrößen, die unterhalb eines Millimeters liegen. Die Versetzungsdichten, definiert als Versetzungslänge pro Volumen, reichen bis  $10^7 \text{ cm}^{-2}$  – zum Vergleich: Die Wafer der Elektronikindustrie sind versetzungsfrei! Den Hauptanteil der Verunreinigungen verursacht ebenfalls Kohlenstoff und in etwas geringerer Konzentration Sauerstoff.

Verunreinigungen und andere Kristalldefekte wie Versetzungen und Korngrenzen haben einen entscheidenden Nachteil: Weil sie die Translationssymmetrie des perfekten Einkristalls verletzen, verringern sie die Lebensdauer der Ladungsträger (Abbildung 4). Die Störstellen können erlaubte energetische Zustände in der Bandlücke bilden. Diese „Trittleiter“ ermöglicht es den Elektronen, die ein eingefangenes Photon ins Leitungsband angeregt hat, durch Rekombination wieder in das Valenzband zu gelangen. Sie gehen dann dem Ladungstransport verloren. Ziel muss es also sein, diese Störzustände während der Herstellung der Solarzelle so weit wie möglich zu beseitigen. Das erhöht die Lebensdauer der Ladungsträger und verbessert die Qualität der fertigen Solarzelle. So vergrößert beispielsweise eine längere Lebensdauer den Strom, den die Solarzelle liefert: Es erreichen mehr Ladungsträger den pn-Übergang und können dort durch das elektrische Feld getrennt werden, bevor sie rekombinieren.

Eine Strategie besteht darin, Defekte schon während der Prozessierung der Solarzelle zu entfernen, zum Beispiel metallische Fremdatome. Dieses Gettern nutzt aus, dass Metalle im Silizium eine geringere Löslichkeit besitzen als beispielsweise in Aluminium. Aluminium kommt über den Rückkontakt der kristallinen Silizium-Solarzelle ohnehin ins Spiel: Bei der industriellen Produktion wird auf die Rückseite des Wafers normalerweise ganzflächig eine Aluminiumhaltige Paste aufgetragen. Sie wird dann bei Temperaturen zwischen 800 und 900 °C als Rückkontakt in den Wafer eingebrannt. Bei diesen Temperaturen sind die meisten Metallatome im Silizium recht beweglich. Die höhere Löslichkeit in der Aluminiumschicht sorgt so für eine automatische Reinigung des Silizium-Wafers, die vom Diffusionsgefälle getrieben wird. In der Aluminiumschicht stören die Metallatome nicht mehr, und in der gereinigten, aktiven Siliziumschicht wächst die Lebensdauer der Elektronen. Für die Industrie ist dabei interessant, dass das Gettern keinen zusätzlichen Prozessschritt benötigt, weil die Kontaktbildung schon Teil der Solarzellenherstellung ist.

Von fast noch stärkerer Bedeutung für alle Solarzellen aus mc-Si ist der Einsatz von Wasserstoff. Atomarer Wasserstoff kann sich an Defekte wie zum Beispiel nicht abgesättigte Bindungen im Kristallgitter des Siliziums anlagern, welche Störstellenzustände in der Bandlücke hervorrufen. Dadurch verändert er die Bindungen und Bindungswinkel und



beeinflusst so die energetischen Niveaus der Störzustände. Durch diesen Effekt können viele Defektniveaus innerhalb der Bandlücke verschoben oder sogar ganz aus ihr entfernt werden. Die Kunst, Kristalldefekte positiv zu beeinflussen, wird auch als Defect Engineering bezeichnet.

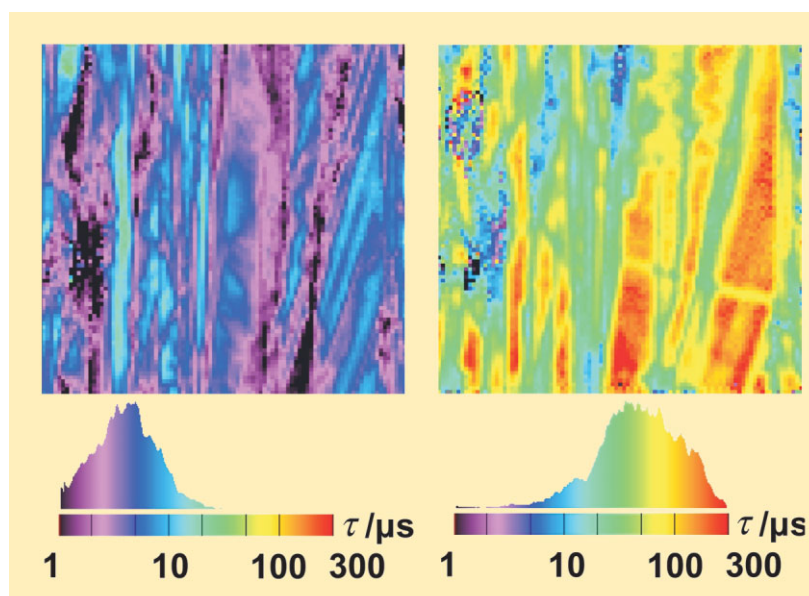
In der Massenfertigung hat sich seit einigen Jahren eine besonders elegante Methode durchgesetzt, atomaren Wasserstoff in den Wafer zu bringen. Sie nutzt aus, dass die Vorderseite des Wafers eine Antireflexschicht erhält, um möglichst viele auf die Zelle auftreffende Photonen auch in die Zelle einzukoppeln. Das ergibt die charakteristische dunkelblaue Farbe der kristallinen Silizium-Solarzellen. Diese Funktion kann eine Siliziumnitrid-Schicht übernehmen. Sie wird aus der Gasphase mittels PECVD-Technik (Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition) abgeschieden, in ihr ist bis zu 20 at% Wasserstoff gebunden. Während der Kontaktierung der Waferrückseite gibt die Schicht bei den hohen Temperaturen den Wasserstoff in das Silizium hinein ab. Er kann sich dort an Defekte anlagern und die Störniveaus aus dem Bereich der Bandlücke entfernen oder zumindest in eine günstigere Position nahe der Bandkanten verschieben. Nimmt dabei die Rekombinationsstärke der Störniveaus ab, so spricht man auch von einer Passivierung der Defekte.

Das Gettern von Verunreinigungen und die Passivierung von Kristalldefekten erzielen in defektreichem Material sehr starke Verbesserungen der Qualität. Das gilt besonders für das Silizium-Folienmaterial, dessen Güte innerhalb relativ kleiner Bereiche von benachbarten Kristalliten stark schwanken kann. Erst diese beiden Techniken erlauben daraus die Herstellung von Solarzellen mit guten Wirkungsgraden (Abbildung 4). Diese Schritte bedeuten in der Regel auch keine Komplikation des Herstellungsprozesses, da sie sowieso schon Bestandteil der Prozesssequenz sind. Sie müssen allerdings noch auf das jeweilige Material hin optimiert werden.

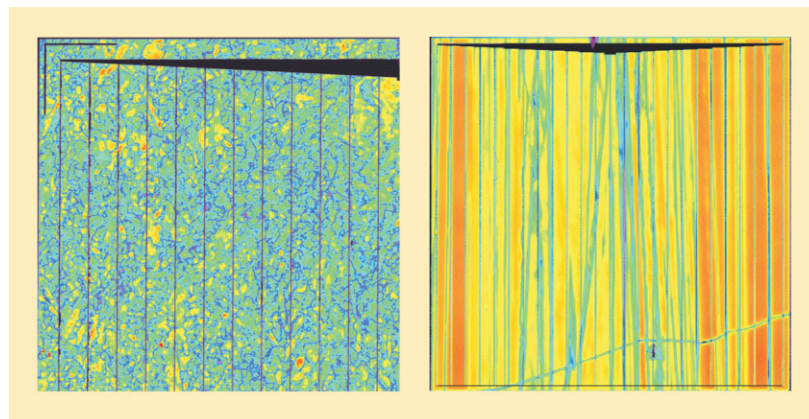
In Abbildung 5 ist die Stromverteilung innerhalb einer RGS- und EFG-Solarzelle gezeigt. Während für EFG die streifenartige Struktur, die in Ziehrichtung lang gestreckten Kristalle wiedergibt, erkennt man bei der RGS-Solarzelle den niedrigeren Strom und die geringere Kristallitgröße.

### Strategien zur Kostenreduktion

Es gibt zwei Strategien, um in der Photovoltaik die Stromerzeugungskosten zu drücken: Erhöhung des Wirkungsgrads und eine möglichst billige Herstellung des Ausgangsmaterials. In der Vergangenheit setzte die Photovoltaikforschung vor allem auf einen optimierten Wirkungsgrad. Inzwischen hat sie erkannt, dass es durchaus ökonomischer sein kann, aus kostengünstigem Material geringerer Güte Solarzellen und Module herzustellen, deren Wirkungsgrad im Endeffekt nur geringfügig unter Modulen aus teureren Wafers liegt. Bei einem solchen Vergleich spielen natürlich auch die flächenbezogenen Kosten eine entscheidende Rolle, in die auch die Art der Montage und andere Faktoren einfließen.



**Abb. 4** Lebensdauerverteilung der Ladungsträger in einem 25 cm<sup>2</sup> großen Wafer aus vertikal gezogenem Folien-Silizium. Links: im Ausgangszustand. Rechts: nach Gettern und Passivierungsschritt mit Wasserstoff. Eine Lebensdauer von 10 μs entspricht einer Diffusionslänge von etwa 170 μm.



**Abb. 5** Stromverteilung in Solarzellen. a) RGS-Silizium mit kleinen Kristalliten (Ausschnitt entspricht einem Quadratzentimeter). b) Stromverteilung in EFG-Silizium (vier Quadratzentimeter), die Stromdichte steigt von blau über grün zu rot an.

Ein viel versprechender Kandidat für eine weitere spürbare Senkung der  $W_p$ -Kosten ist das RGS-Silizium, weil der hohe Durchsatz einer einzelnen Produktionsanlage und die gute Materialausnutzung zu den geringsten Kosten für mc-Si-Wafer führen kann. Allerdings limitieren die kleinen Kristallite und die hohen Konzentrationen von Kohlenstoff und Sauerstoff gegenwärtig noch den Wirkungsgrad von Solarzellen auf der Basis von RGS-Wafers. Vor allem die Lebensdauer der Ladungsträger ist auch nach Getterung und Passivierungsschritten mit atomarem Wasserstoff derzeit noch deutlich geringer als in anderen Folien-Siliziumarten. Die aktuelle Forschung versucht daher, eine Reduktion dieser Verunreinigungen zu erzielen. Die ersten Anstrengungen

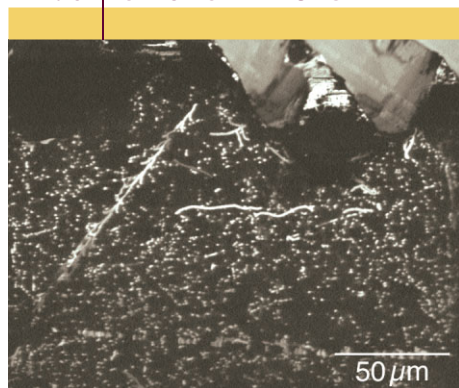
haben bereits zu einer erhöhten Lebensdauer der Ladungsträger geführt, die auch bald in einem verbesserten Wirkungsgrad Niederschlag finden sollte.

Die Forschung hat eine sehr elegante Methode entdeckt, in Halbleitermaterial mit geringer Ladungsträger-Lebensdauer wie dem RGS-Silizium einen Großteil der Ladungsträger einzusammeln, bevor sie durch vorzeitige Rekombination der Stromerzeugung verloren gehen [6]. Im p-leitenden Basismaterial können sich unter bestimmten Kristallisationsbedingungen an ausgedehnten Kristallde-

fekten wie zum Beispiel Versetzungen Sauerstoff- und Kohlenstoffagglomerate anlagern. Falls diese dicht genug entlang der Versetzungslinien gepackt sind, bilden sie quasi eine Ummantelung der Versetzung. Feste positive Ladungen an der Grenzschicht zwischen Sauerstoffagglomerat und Silizium können dann für eine lokale Inversion des Leitungstyps entlang dieser Grenzschicht sorgen, indem sie die Majoritätsladungsträger (Löcher im p-leitenden Silizium) abstoßen und die Minoritätsladungsträger (Elektronen) anziehen. So entsteht entlang der Versetzungslinie ein n-leitender Kanal im p-leitenden Silizium.

Damit verwandelt der RGS-Siliziumwafer mangelnde Materialperfektion in einen Vorteil: Ihn durchzieht ein vielfach verzweigtes Versetzungsnetzwerk, das bis zur Oberfläche und damit zum Kontakt mit dem ebenfalls n-leitenden Emitter reicht. Somit müssen die kurzlebigen Elektronen nach ihrer Generation durch ein Photon nicht mehr bis zum eingebauten pn-Übergang nahe der Oberfläche diffundieren. Es genügt, wenn sie tief im Inneren der Solarzelle den nächstgelegenen n-leitenden Kanal einer Versetzungslinie erreichen, von wo sie schnell zum Emitterkontakt an die Zelloberfläche gelangen und zum Strom beitragen. Da der mittlere Abstand der Versetzungslinien in RGS-Silizium nur wenige Mikrometern beträgt, lassen sich auf diese Weise trotz geringer Diffusionslängen hohe Ströme erzielen (Abbildung 6). Allerdings sorgt die ausgedehnte Raumladungszone entlang des n-leitenden Netzwerks auch für höhere Rekombinationsströme der Solarzelle (Diodensättigungsstrom), so dass die bessere Stromeinsammlung nicht automatisch den Wirkungsgrad steigert.

## ABB. 6 | STROMSAMMLUNG



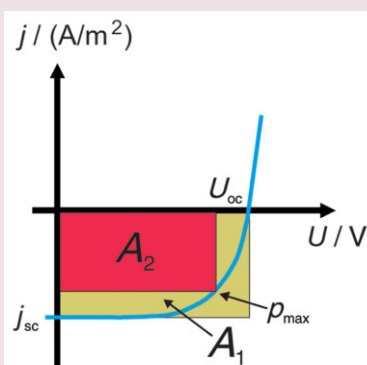
**Querschnitt durch eine RGS-Solarzelle mit einem n-leitenden Versetzungsnetzwerk. Es durchzieht hier den kompletten Wafer und steht mit dem n-leitenden Emitter an der Oberfläche in Verbindung. Ein heller Kontrast bedeutet eine hohe Stromsammlung (sichtbar gemacht durch EBIC-Technik, Electron Beam Induced Current).**

## BESTIMMUNG DES WIRKUNGSGRADS

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle wird aus der Strom-Spannungs-Kennlinie unter Beleuchtung bestimmt. Die Kennlinie hat die Form einer Diodenkennlinie, die um den Kurzschlussstrom  $I_{sc}$  (short circuit) verschoben ist. Um zu flächenbezogenen Größen überzugehen, wird gewöhnlich die Stromdichte  $j$  angegeben. Die offene Klemmspannung  $U_{oc}$  (open circuit) liegt an der Zelle an, wenn kein Strom fließt.

Der Punkt maximaler Leistungsdichte  $p_{max}$  ergibt sich, wenn das Produkt  $j \cdot U$  maximal wird. Das grüne Rechteck  $A_1$  (Abbildung) mit den Kantenlängen  $U_{oc}$  und  $j_{sc}$  ist somit immer größer als das darüber liegend eingezeichnete rote Rechteck  $A_2$ , das durch den Punkt  $p_{max}$  definiert ist. Das Verhältnis von  $A_2/A_1$  wird auch als Füllfaktor  $FF$  bezeichnet. Der Wirkungsgrad  $\eta$  einer Solarzelle ist definiert als das Verhältnis von  $p_{max}$  zur eingestrahlten Leistungsdichte  $p_{ein}$ :

$$\eta = \frac{p_{max}}{p_{ein}} = \frac{U_{oc} \cdot j_{sc} \cdot FF}{p_{ein}}$$



**Kennlinie einer Silizium-Solarzelle.**

Der Wirkungsgrad wird für terrestrische Anwendungen unter Standardbedingungen gemessen. Bei diesem AM1,5-Standard hat das genutzte Lichtspektrum eine einfallende Leistungsdichte  $p_{ein}$  von  $1000 \text{ W/m}^2$  und die Zelle eine Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ . Er entspricht in etwa der durchschnittlichen Sonneneinstrahlung in unseren Breitengraden bei klarem Himmel und einem Sonnenstand von  $42^\circ$  über dem Horizont.

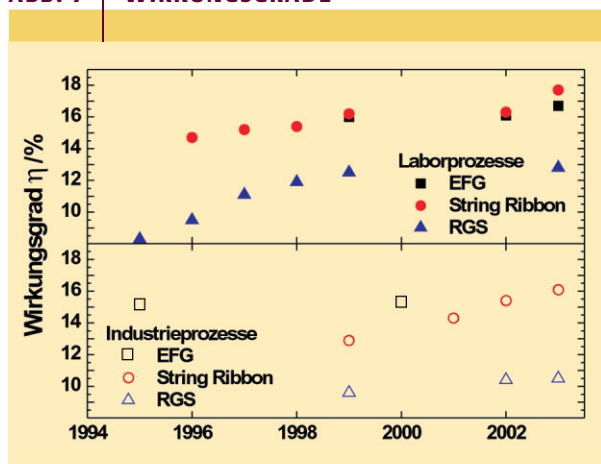
## Wirkungsgrade

Der Wirkungsgrad ist neben den Herstellungskosten die entscheidende Kenngröße einer Solarzelle. Er gibt über die elektrische Leistung Auskunft, die die Solarzelle abgeben kann. Der theoretisch erreichbare Wirkungsgrad für Solarzellen aus kristallinem Silizium unter einer standardisierten Sonneneinstrahlung, einem AM1.5-Spektrum bei  $1000 \text{ W/m}^2$ , liegt bei etwa 28 % (siehe „Bestimmung des Wirkungsgrads“, S. 26). Der beste Wirkungsgrad, der im Labor für einkristallines Silizium erreicht wurde, liegt mit 25 % schon nahe an diesem Grenzwert. Allerdings sind die dafür hergestellten Laborsolarzellen zu teuer für eine Massenfertigung im Industriemaßstab. Die Wirkungsgrade von großflächigen, in Großserie kostengünstig herstellbaren Solarzellen liegen momentan noch deutlich darunter. Für mono-Si werden heutzutage industrielle Wirkungsgrade von bis zu 18 % erreicht, für mc-Si bis etwa 16 %.

Für Solarzellen aus Folien-Silizium konnten in den letzten Jahren deutliche Steigerungen der erzielten Wirkungsgrade demonstriert werden. Für Laborprozesse wurden Spitzenwirkungsgrade von 18 % bei String-Ribbon-, 17 % bei EFG- und 13 % bei RGS-Zellen nachgewiesen [7]. Die Höchstwerte unter Verwendung von industrierelevanten Prozessen liegen jeweils um etwa 2 % darunter (Abbildung 7). Diese dynamische Entwicklung wird vor allem durch



ABB. 7 | WIRKUNGSGRAD



**Entwicklung der maximalen Wirkungsgrade für Solarzellen aus Folien-Silizium. Der Wirkungsgrad von Solarzellen, die mit industrierelevanten Fertigungsmethoden auf großen Flächen prozessiert worden sind (unten), folgt zeitlich versetzt dem steigenden Wirkungsgrad, der im Labor auf kleinen Flächen erzielt wird (oben).**

das wachsende Wissen über die Materialeigenschaften und die Entwicklung daran angepasster Solarzellenprozesse getragen. Neue Prozesssequenzen werden zunächst im Labormaßstab getestet und anschließend wird versucht, sie in eine industrielle Fertigungsumgebung zu transferieren. Im Fall von String-Ribbon- und EFG-Silizium konnten so schon Wirkungsgrade erzielt werden, die mit denen von Zellen aus mc-Si-Wafern vergleichbar sind, welche aus Blöcken gesägt wurden. Die Prozesse sind in beiden Fällen ähnlich komplex und kosten damit etwa gleich viel.

Die Verwendung von Wafern aus Folien-Silizium ermöglicht also wegen des sparsameren Umgangs mit dem kostbaren Ausgangsilizium eine signifikante Senkung der  $W_p$ -Kosten. Noch deutlichere Kosteneinsparungen sollten mit Solarzellen auf der Basis von RGS-Silizium erreichbar sein. Allerdings muss ihr derzeit relativ geringer Wirkungsgrad verbessert werden. Das erfordert Optimierungen in der Materialqualität und im Herstellungsprozess. Gelingt es, in ähnliche Wirkungsgradbereiche vorzustoßen, wie sie für die anderen Folien-Siliziumarten schon erzielt werden, könnte das die  $W_p$ -Kosten noch einmal deutlich reduzieren. Der Vorteil wäre, dass Hersteller von kristallinen Silizium-Solarzellen dieses kostengünstige Wafermaterial relativ einfach in ihren bestehenden Prozesslinien verwenden können, da sich an der prinzipiellen Herstellungsweise wenig ändern würde. Das dürfte die Einführung der Solarzellen aus Folien-Silizium erheblich erleichtern.

### Zusammenfassung

Die Photovoltaik wird auf absehbare Zeit vor allem kristallines Silizium als Baumaterial nutzen, mit Tendenz zu billigeren, multikristallinen Wafern. Allerdings werden heutige Wafer aus großen Silizium-Blöcken gesägt, was viel Material „ver-

pulvert“. Das treibt den Anteil des Wafers an den Gesamtkosten des Solarmoduls auf 50% hoch. Folien-Silizium nutzt dagegen durch eine andere Herstellungstechnik das Material viel besser aus und senkt so die Waferkosten erheblich. Im Wirkungsgrad können Solarzellen aus Folien-Silizium schon fast mit herkömmlichen Zellen konkurrieren. Ein weiterer Vorteil von Folien-Silizium: Es kann relativ problemlos in die Produktionslinien heutiger Solarzellen aus kristallinem Silizium eingegliedert werden. Allerdings sind die attraktivsten Herstellungsverfahren noch nicht „serienreif“.

### Stichworte

Erneuerbare Energien, Photovoltaik, Halbleiter, Dünnschichtsolarzellen, Folien-Silizium, Kristalldefekte, Gettern, Wasserstoff, Passivierung, Wirkungsgrad.

### Literatur

- [1] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Erneuerbare Energien und nachhaltige Entwicklung. BMU, Referat Öffentlichkeitsarbeit, Berlin 2002.
- [2] P. D. Maycock, PV News **2003**, 22(3), 1.
- [3] P. D. Maycock, PV technology, performance, and cost: 1995-2010, PV Energy Systems Inc., Warrenton 2002, erhältlich bei pvenery.com.
- [4] T. F. Cizek, J. Crystal Growth **1984**, 66, 655.
- [5] F. V. Wald, in: Crystals: Growth, Properties and Applications 5 (Hrsg.: J. Grabmaier), Springer-Verlag, Berlin 1981.
- [6] G. Hahn et al., Sol. En. Mat. And Solar Cells **2002**, 72, 453.
- [7] G. Hahn et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. **2003**, 11, 341.

### Der Autor

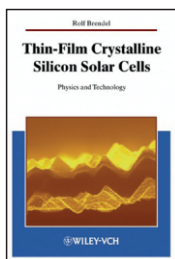


Giso Hahn, 1989-1995 Physikstudium an der Universität Stuttgart mit Diplomarbeit am MPI für Metallforschung. 1999 Promotion an der Universität Konstanz, seit 1997 dort Gruppenleiter des Bereichs „Neue kristalline Silizium-Materialien“. Leitung von internationalen, nationalen und bilateralen Projekten im Bereich der Photovoltaik.

#### Anschrift

Dr. Giso Hahn, Lehrstuhl für Angewandte Festkörperphysik, Universität Konstanz, Jakob-Burckhardt-Str. 29, 78457 Konstanz. giso.hahn@uni-konstanz.de

### Zum Thema



#### Thin-Film Crystalline Silicon Solar Cells. Physics and Technology.

Rolf Brendel. 1. Aufl. 2003, 306 S., geb. Wiley-VCH, Berlin. 99,- €, 146,- sFr. ISBN 3-527-40376-0.

#### Physics of Solar Cells.

Peter Würfel. 1. Aufl. 2004, ca. 270 S., geb. Wiley-VCH, Berlin. ca. 59,- €, ca. 87,- sFr. ISBN 3-527-40428-7.