

# Dünnschicht-Photovoltaik in Oldenburg

Von Ingo Riedel und Jürgen Parisi

Die Photovoltaik hat sich in den vergangenen Jahren zu einem international wettbewerbsfähigen Wirtschaftszweig für Deutschland entwickelt. Die Arbeitsgruppe Photovoltaik in der Abteilung Energie- und Halbleiterforschung am Institut für Physik der Universität Oldenburg befasst sich mit der Erforschung, Entwicklung und Effizienzsteigerung von Dünnschicht-Solarzellen. U.a. geht es um die Entwicklung innovativer Konzepte zur Reduktion der Herstellungskosten und zur Erhöhung der Langzeitstabilität etablierter und neuartiger photovoltaischer Systeme. Die damit verbundenen komplexen Fragestellungen reichen von grundlegenden materialwissenschaftlichen Forschungen bis hin zur Übertragung der Bauelementherstellung auf industrielle Skalen.

In the face of global climate change and the decreasing fossil energy resources, the need for alternative means of clean energy production is becoming more and more obvious. During the past decade, the photovoltaics sector in Germany has emerged as an internationally competitive branch of the economy. For many years, the photovoltaics group in the Energy and Semiconductor Research Laboratory of the Institute of Physics at the University of Oldenburg has been engaged in the development and optimization of thin film solar cells. The team further addresses novel concepts for cost reduction and increasing the long-term stability of photovoltaic systems. These complex questions require mid- and long-term scaled interdisciplinary research, ranging from the fundamental processes in the materials involved, to the transfer of results to large-scale industrial production.



Beispiel einer fas-sadenintegrierten Photovoltaikanlage aus Dünnschichtmodulen auf Basis von Kupfer-Indium-Diselenid (CIS) am Opto-electronic Technium (OpTIC) in St Asaph, North Wales. Die Anlage besitzt eine Gesamtfläche von 1.176 Quadratmetern und eine Nominalleistung von 85 kWp. Die Konstruktion basiert auf kommerziellen Solarmodulen des Typs Shell ST36 (140x35 cm).

Als die US-amerikanischen Bell-Laboratorien vor 50 Jahren die erste Solarzelle öffentlich präsentierten, galt der Prototyp ihres „Solar Energy Converting Apparatus“ mit einem Wirkungsgrad von 6 % noch als Kuriosum. Damit hatten ihre Entwickler D. Chapin, C. Fuller und G. Pearson zwar die Effizienz aller anderen photoelektrischen Elemente deutlich übertroffen, doch abgesehen von ein paar Modellversuchen führte die Solarzelle zunächst ein Schattendasein. Erst die Erfordernis autarker Energieversorgungssysteme in der Raumfahrt und der Beginn der Ölkrise stimulierten das Interesse an der neuen Technologie. Heute schreibt man der Photovoltaik (PV) im Bereich der Stromerzeugung aus Erneuerbaren Energien in Europa das höchste technische Potenzial aller regenerativen Energiequellen zu. Nach einem Gutachten des wissenschaftlichen Beirats der Bundesregierung zur Globalen Umweltveränderung (WBGU) aus dem Jahr 2003 werden in 50 Jahren rund 30 % des Energieverbrauchs mit Hilfe von regenerativen Energiequellen abgedeckt werden, wobei die solare Elektrizitätserzeugung einen wichtigen Anteil einnehmen wird. Bis heute wird der Markt mit über 80 % von siliziumbasierten Modulen beherrscht. Die

Erschließung alternativer Materialien, die mindestens vergleichsweise hohe Wirkungsgrade ermöglichen und gleichzeitig geringere Fertigungskosten für PV-Systeme erwarten lassen, entwickelt sich dabei zunehmend positiv. Aussichtsreiche Kandidaten sind sogenannte Dünnschichttechnologien, welche hochabsorbierende Halbleitermaterialien in Dünnschichten kleiner als 2  $\mu\text{m}$  verwenden, ohne dass eine kostenintensive Prozessierung waferbasierter Halbleiter erforderlich ist. Die Arbeitsgruppe Photovoltaik in der Abteilung Energie- und Halbleiterforschung (EHF) am Institut für Physik beschäftigt sich mit zwei fundamentalen Ansätzen zur Dünnschicht-Photovoltaik (anorganische und organische Solarzellen), welche je nach Materialsystem unterschiedliche Märkte der solaren Energieversorgung bedienen können.

## Dünnschicht-Solarzellen aus Verbindungshalbleitern

Dünnschicht-Solarzellen auf der Basis des polykristallinen Verbindungshalbleiters Kupfer-Indium-Diselenid ( $\text{CuInSe}_2$ , kurz CIS) stellen einen alternativen Ansatz zu konventionellen Wafer-Solarzellen dar. Das Chalkopyrit CIS ist ein direkter Halbleiter,

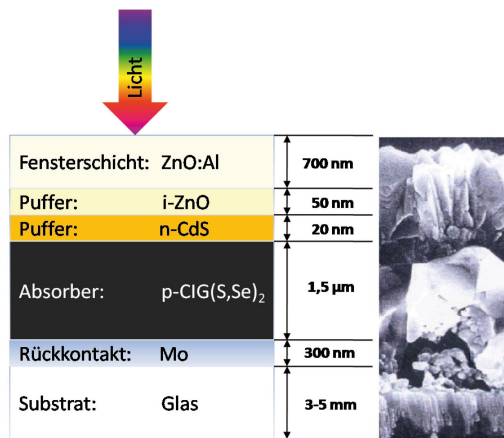
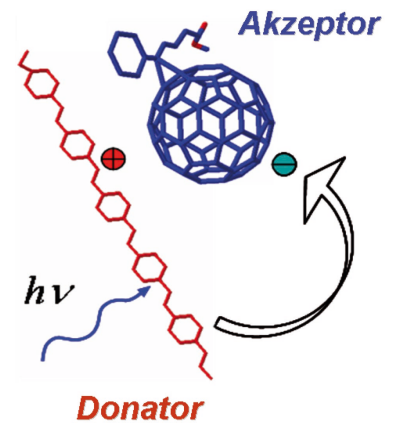


Abb. 1: (links) Schematische Darstellung des Schichtaufbaus einer CIG(S,Se)<sub>2</sub>-Dünnschicht-Solarzelle. Das Licht wird durch den transparenten Frontkontakt (ZnO:Al und i-ZnO) durch die Pufferschicht aus Cadmiumsulfid (CdS) in die Absorberschicht gekoppelt. (rechts) Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer CIG(S,Se)<sub>2</sub>-Solarzelle. Deutlich zu sehen ist die polykristalline Struktur der Absorberschicht, des ZnO und des metallischen Molybdän-Rückkontaktes.

Abb. 2: Lichtinduzierte Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen zwei organischen Halbleitern. Im konjugierten Polymer (Donator) werden bei Absorption von Licht positive und negative Ladungsträger freigesetzt. Das negative Elektron wird innerhalb ultrakurzer Zeitskalen über die Grenzfläche auf das fußballförmige Fulleren (Elektronenakzeptor) transferiert.



der durch Zugabe von Gallium (CIGS: Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>) eine Bandlücke von 1.04 eV bis 1.64 eV aufweisen kann. CIS/CIGS zeigt eine hohe Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts und des nahen Infrarotbereichs, so dass nur dünne Schichten zur Absorption des Lichts benötigt werden. Die Dicke der Absorberschicht einer CIS-Zelle beträgt daher nur ca. 1 µm, also 100-fach dünner als kristalline Silizium-Solarzellen. Auf Grund der großflächigen und material-einsparenden Halbleiterabscheidung durch Sputterprozesse und der Möglichkeit einer integrierten Modulverschaltung kann ein erhebliches Kosteneinsparpotenzial für das Produkt erreicht und somit die Rentabilität für den Endverbraucher deutlich erhöht werden. CIS/CIGS-Solarzellen sind keiner lichtbedingten Alterung unterworfen, jedoch müssen die Module „luftdicht“ versiegelt werden, da in heißer und feuchter Umgebung Stabilitätsprobleme auftreten (Verkapselung). Die für CIS/CIGS-Solarzellen heute zumeist verwendete Schichtstruktur ist in Abb. 1 angedeutet: Eine transparente Fensterschicht aus hochdotiertem ZnO:Al für die Einkopplung des Sonnenlichts, gefolgt von dünnen Pufferschichten aus i-ZnO und n-CdS (für das inzwischen nichttoxische Alternativen verfügbar sind), der Absorberschicht aus p-Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> und schließlich die metallische Rückelektrode aus Molybdän. Streng genommen besteht dieser Solarzellentyp aus mehreren polykristallinen Halbleiterschichten mit mehr als zehn verschiedenen Atomspezies. So erstaunen der hohe Energiewandlungswirkungsgrad und die gute Reproduzierbarkeit der Solarzellen im Herstellungsprozess. Kleine Labor-Prototypen im Quadratzentimeter-Maßstab erreichen mitunter Rekordwirkungsgrade

von 19 %, größere Solarmodule mit einer Fläche von einem Quadratmeter immerhin noch Werte von derzeit bis zu 13 %. Der Rekord bei Silizium-Solarzellen liegt derzeit für im Labor gefertigte Solarzellen bei 24 %. Die besten Solarzellen vom Fließband hergestellten Module bis zu 14-15 %.

Auch wenn seit mehr als 20 Jahren intensiv an der CIS-Solarzelle geforscht wird, sind doch wesentliche physikalische Zusammenhänge noch nicht hinreichend verstanden. So konnten mit diesem Material schon in der Anfangsphase überraschend hohe Wirkungsgrade demonstriert werden. Das Forschungsinteresse galt daher zunächst der Technologie. Andererseits stellte sich die Übertragung bekannter Methoden und Modelle aus der Halbleiterphysik auf das komplexe Materialsystem als schwierig heraus. Fest steht allerdings, dass das Wirkungsgradpotenzial (27 %) im Vergleich zum realisierten Spitzenwirkungsgrad von 19 % noch lange nicht ausgeschöpft ist. Es ist daher erforderlich, das physikalische Verständnis über dieses Material und dessen Einsatz in Dünnschicht-Solarzellen auf den gleichen Stand wie das technologische Wissen zu bringen, um das Potenzial dieses Verbindungshalbleiters für PV-Anwendungen optimal auszuschöpfen.

Die elektronischen Eigenschaften von Halbleitern hängen sensibel von materiellen Verunreinigungen (sog. Defekte) oder Fehlern im Kristallgitter ab. Diese Defekte können die elektrische Leitfähigkeit des Halbleiters sowohl verbessern (z.B. als Dotierung), aber auch verschlechtern, indem sie als Rekombinationszentren für die erzeugten Ladungsträger wirken und damit direkt den Wirkungsgrad der Solarzelle beeinflussen. Die Optimierung des Wirkungsgrades erfordert daher, die Ursachen

und Eigenschaften solcher Defekte mit Hilfe physikalischer Methoden zu identifizieren. In Oldenburg versuchen wir dieser Herausforderung durch die Anwendung verschiedener Methoden der Defektspektroskopie auf Laborsolarzellen zu begegnen. Beide Methoden sind kapazitive Techniken, die den Umstand nutzen, dass Störstellen im Halbleiter je nach Besetzung unterschiedliche Ladungszustände haben können und so zur Kapazität der Probe beitragen. Die Kombination mit komplementären Methoden gestattet eine systematische Analyse der elektrisch aktiven Zustände in CIS/CIGS-basierten Solarzellen. Unsere Arbeiten konzentrieren sich dabei insbesondere auf den Einfluss der Zusammensetzung der Absorberschicht, modifizierter Grenzflächen und atmosphärenbedingter Alterung unter beschleunigten Bedingungen: Die ungekapselten Zellen werden dabei in Klimakammern für bis zu 1.000 Stunden einer feucht-heißen Luft (85°C, 85 % Feuchte) ausgesetzt. Ein weiterer Schwerpunkt konzentriert sich auf das Studium der elektronischen Halbleitereigenschaften im Zusammenhang mit der Filmmorphologie der Einzelschichten, welche wir mit Hilfe verschiedener Methoden der Strukturanalytik untersuchen. Diese Arbeiten werden nicht nur in Kooperation mit Industrieunternehmen durchgeführt, sondern auch an selbst hergestellten Proben: Mittelfristig können die einzelnen Funktionsschichten sowie vollständig prozessierte Solarzellen auf Laborskala in Oldenburg in einer 8-Kammer-Sputteranlage hergestellt werden.

## Solarzellen auf Basis organischer Halbleiter

Für einen künftig möglichst breit ausgelegten Einsatz der Photovoltaik ist es erforderlich, auch Märkte im Sektor der Konsumartikel und

der mobilen Stromversorgung mit kurzen Produktzyklen im Bereich von drei bis fünf Jahren zu erschließen. Diese Anwendungsbereiche erfordern weniger hohe Wirkungsgrade und Langzeitstabilitäten, sondern vielmehr eine extrem günstige Kostenstruktur der verwendeten Halbleiter- und Funktionsmaterialien sowie der Produktionsabläufe. Elektrisch leitfähige organische Halbleiter können diese Lücke schließen: Sie absorbieren effizient im sichtbaren Bereich des Sonnenspektrums und setzen unter Lichtanregung Elektronen frei (Chromophore). Typische Vertreter organischer Halbleiter sind sogenannte konjugierte Polymere, aber auch kleine Moleküle und organische Farbstoffe. Polymere kennt man aus dem Alltag: Verpackungen, elektrische Isolationen und Formkörper mit zum Teil mechanisch flexiblen Eigenschaften und individueller Farbgebung. Wieso aber leitet ausgerechnet ein Kunststoff elektrischen Strom? In der chemischen Struktur konjugierter Moleküle alterniert die Abfolge von Einfach- und Doppelbindungen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen. Erst durch diesen „konjugierten“ Aufbau erhalten die organischen Materialien die für klassische Halbleiter typischen Eigenschaften.

Gerade für den Einsatz in kostengünstig herstellbaren, organischen Solarzellen erscheinen solche Polymere besonders attraktiv: Ihre Halbleitereigenschaften lassen sich durch Variation des chemischen Grundgerüsts in Grenzen modifizieren und so der konkreten Anwendung anpassen. Die Verarbeitung dieser Makromoleküle zu hauchdünnen Absorberschichten ist dabei denkbar einfach: Die Polymere lassen sich ebenso wie viele andere Molekülhalbleiter in einem Lösungsmittel verflüssigen und über einfache Beschichtungs- oder Druckverfahren zu dünnen Filmen von wenigen 100 Nanometern Dicke verarbeiten. Eine kostengünstige Massenfertigung flexibler und großflächiger organischer Solarmodule in kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle-Beschichtungsverfahren erscheint damit aussichtsreich. Durch Verwendung flexibler Trägerfolien und Versiegelungsschichten lassen sich organische PV-Systeme prinzipiell sogar aufrollen oder in Chipkarten und Textilien integrieren. Im Verlauf der vergangenen acht Jahre konnte der Wirkungsgrad polymerbasierter Solarzellen von etwa 1 % auf über 6 % gesteigert werden. Theoretische Abschätzungen prognostizieren darüber hinaus Wirkungsgrade von bis zu 18 % für multispektrale Stapelzellen. Als wirtschaftlich interessant gilt derzeit eine Energieausbeute von mehr als

fünf Prozent für modulverschaltete Systeme mit einer Lebensdauer von mindestens drei Jahren. Diese Ziele wollen wir im Rahmen verschiedener Förderprogramme und Verbundprojekte, die im Wesentlichen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG), dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) und der Europäischen Union (EU) gefördert werden, bereits in den kommenden Jahren erreichen.

## Das Prinzip der organischen Solarzelle

**W**ie funktioniert nun eine organische Solarzelle? Um in organischen Halbleitern eine Trennung der durch Licht erzeugten positiven und negativen Ladungen zu erreichen, wird neben einem lichtabsorbierenden Chromophor (Donator) ein weiteres Material benötigt: Starke Elektronenakzeptoren, z.B. Fullerene (C60), nehmen Elektronen aus ihrer Umgebung auf und leiten diese an benachbarte Moleküle weiter. Die in den angeregten Chromophoren erzeugten positiven und negativen Ladungen (Exzitonen) werden an der Grenzfläche – ähnlich wie in der Photosynthese – durch einen Elektronentransfer räumlich getrennt, so dass das Elektron auf das Akzeptormolekül übergeht, während im Chromophor eine positive Ladung zurückbleibt (Abb. 2). In der einfachsten Form werden die halbleitenden Kunststoffe in der Lösung mit den Akzeptormolekülen vermischt und anschließend zu einer Dünnschicht verarbeitet. Auf diese Weise entsteht ein lichtabsorbierender Film, in der die Grenzfläche zwischen Polymer und Akzeptor über das Volumen der Schicht verteilt ist. Nach ihrer Erzeugung wandern die positiven Ladungen innerhalb der Polymermatrix, die Elektronen über die Akzeptorphase durch die Schicht nach außen, wo sie über flächig aufgebraute Elektroden an einen äußeren Verbraucher oder einen elektrischen Speicher abgeführt werden (Abb. 3). In einer effizient arbeitenden organischen Solarzelle kommt es besonders auf die optimale Kombination von Donator und Akzeptor an. Ein hoher Wirkungsgrad der Zelle kann nur dann erreicht werden, wenn das Polymer im richtigen Spektralbereich absorbiert, die Elektronen schnell vom Polymer auf das Akzeptormolekül übertragen werden und die für den Abtransport der Ladungen erforderliche Strecke zur Elektrode möglichst schnell überwunden werden kann.

In der Arbeitsgruppe Photovoltaik entwickeln wir Solarzellen auf der Basis halbleitender Kunststoffe, organischer Kleinmoleküle und

Hybridsysteme aus konjugierten Polymeren und anorganischen Nanokristallen. Für den erfolgreichen Einsatz neuer Halbleitersysteme ist eine umfassende Untersuchung der photophysikalischen Elementarprozesse sowie des Ladungstransports in den heterogenen Halbleitergemischen erforderlich, um einerseits prinzipielle Limitationen zu evaluieren und andererseits vorhandene Verlustprozesse zu identifizieren. Unsere aktuellen Arbeiten zielen insbesondere darauf ab, effizientere Zellkonzepte zu entwickeln, welche u.a. nanostrukturierte Elektroden und anorganische Nanokristalle als hochabsorbierendes Akzeptormaterial vorsehen. Unsere technologischen Arbeitsschwerpunkte befassen sich mit neuen Verfahren der Halbleiterapplikation, der Modulverschaltung einzelner Solarzellen, der Elektrodenoptimierung sowie der Entwicklung leistungsfähiger Verkapselungen zur Erhöhung der Langzeitstabilität.

## Die Autoren



Prof. Dr. Jürgen Parisi, Leiter der Abteilung Energie- und Halbleiterforschung (EHF) am Institut für Physik, wurde 1995 nach Oldenburg berufen. Vorher war er Professor für Experimentelle Physik an den Universitäten

Bayreuth und Zürich. Parisi studierte Physik an der Universität Stuttgart, promovierte und habilitierte sich in Experimenteller Physik an der Universität Tübingen. Die Forschungsaktivitäten seiner Arbeitsgruppe reichen von den physikalischen Grundlagen kondensierter Materie bis hin zu technischen Anwendungen regenerativer Energiesysteme. Schwerpunkte sind Optoelektronik, Photovoltaik, Sensorik, Nanochemie und Energiemeteorologie.



Dr. Ingo Riedel leitet seit Ende 2007 die EWE-Nachwuchsstudien-Gruppe Dünnschicht-Photovoltaik in der Abteilung Energie- und Halbleiterforschung (EHF) am Institut für Physik. Zuvor war er Leiter der von ihm

aufgebauten Arbeitsgruppe Organische Photovoltaik und Elektronik in der Würzburger Abteilung des Bayerischen Zentrums für Angewandte Energieforschung e.V. (ZAE Bayern). Riedel studierte Physik in Oldenburg, 2001 promovierte er in der Abteilung EHF.