

Photovoltaische Dünnschichtzellen

Kristallinen Siliziumzellen erwächst eine ernst zu nehmende Konkurrenz

Fakten, zusammengestellt von Helmut Rechberger und Willi Maag

Von 1983 bis 1986 ist der Anteil von Dünnschichtzellen auf dem Photovoltaikmarkt, gemessen an der von ihnen repräsentierten Leistung, von 14 auf 37 Prozent angewachsen. 1986 wurden Dünnschichtzellen mit einer Gesamtleistung von 18,8 MW hergestellt. Ihre Domäne sind zwar immer noch Geräte mit kleinstem elektrischem Leistungsbedarf, wie Taschenrechner, Uhren und technische Hilfsgeräte, zunehmend werden aber auch großflächige Module – seit kurzem bis 30 W – angeboten. Die Autoren, die als selbständige Unternehmer die amerikanische Firma Arco Solar in Deutschland bzw. der Schweiz vertreten, bieten einen Überblick über den Entwicklungsstand bei Dünnschichtzellen. Dabei behandeln sie zunächst recht ausführlich deren Eigenheiten, woraus bereits die Probleme erkennbar werden, die bei ihrer Herstellung und beim Bemühen um höhere Wirkungsgrade auftreten. Die Verfasser sind gewiß, daß die herkömmlichen kristallinen Zellen auf längere Sicht keine Chance mehr gegenüber den Dünnschichtzellen haben werden.

Seit es 1954 in den amerikanischen Bell-Laboratorien erstmals gelang, Solarzellen auf der Basis hochreinen, kristallinen Siliziums herzustellen, hat sich aus diesen Anfängen eine eigenständige Industrie entwickelt, deren Wachstumsraten in den nächsten Jahren kühnste Erwartungen übertreffen dürften. Waren es am Anfang fast ausschließlich Satelliten, in die diese neue Stromerzeugungstechnik Eingang fand, so sind es heute unzählige terrestrische Anwendungen, deren Stromversorgung ausschließlich auf Licht und Sonnenstrahlung ausgerichtet ist. Die Spanne erstreckt sich von professionellen Anwendungen, wie Senderspeisungen und Wasserpumpenanlagen, über Lichtversorgung von Ferienhäusern bis hin zu Taschenrechnern oder großen MW-Kraftwerken, die ins öffentliche Netz einspeisen.

Doch – so unerschöpflich die Sonne als Energielieferant auch sein mag – die hohen Kosten für die Aufbereitung des reinen, kristallinen Siliziums, die aufwendigen Herstellungsprozesse und die teuren Verpackungstechniken setzen der weiteren Verbreitung der Photovoltaik bisher natürliche Grenzen. Alle großen Hersteller, wie Arco Solar und Solarex in den USA, Siemens und AEG in Deutschland, Sanyo und Sharp in Japan, erkannten daher schon in den frühen 80er Jahren, daß für eine wirkliche Verbreitung der Photovoltaik Herstellungspreise nötig wären, die sich mit herkömmlichen, monokristallinen Techniken nicht erreichen lassen. Zwar glaubten einige, wie Solarex, AEG oder Kyocera, mit polykristallinem Silizium eine Stufe weiterzukommen, die Hoffnungen haben sich aber in keinem Fall erfüllt.

Sollte Solarstrom je mit Strom aus Wasser- oder Kernkraftwerken in Konkurrenz treten können, so müssen die Herstellungskosten einer Zelle je Watt erzeugbarer Leistung auf ein Niveau von etwa einem Dollar gesenkt werden.

Helmut Rechberger, Atec Electronic-Vertriebs-GmbH, Seestraße 111, D-8913 Schondorf/Ammersee; Willi Maag, Fabrimex AG, Kirchenweg 5, CH-8032 Zürich.

Mit kristallinem Material – so erkannte man bei Arco Solar schon 1981 – würde man nie unter zwei Dollar kommen. Man begann daher intensiv an der Entwicklung von Dünnschichtzellen zu arbeiten, bei denen nur noch hauchdünne Schichten ausgewählter Halbleitermaterialien auf einen billigen Träger, wie Metall, Glas, Keramik oder Kunststoff, aufgedampft werden. Durch sinnreiche Verfahrensschritte läßt sich bei dieser Technologie auch die Serieschaltung einzelner Flächenelemente zur Erhöhung der Ausgangsspannung in einem monolithischen Prozeß bewerkstelligen.

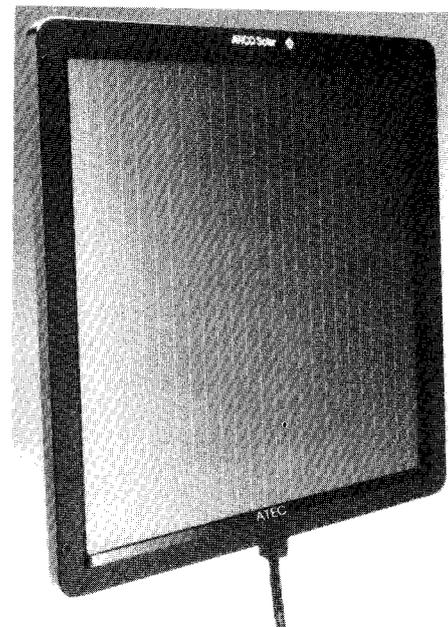
Zielsetzungen

Sieht man von kleinen Zellen für Rechner und Uhren ab, bei denen Wirkungsgrad und Kosten je Watt eine untergeordnete Rolle spielen, dürfte das erstrebenswerte Fernziel aller potentiellen Hersteller die Produktion großflächiger Zellen mit einem Wirkungsgrad von 15 % oder mehr sein. Parallel dazu muß

Eigenheiten von Dünnschichtzellen

Dünnschichtzellen weisen Schichtdicken von selten mehr als wenigen Mikrometern auf; im Gegensatz zu kristallinen Zellen, die meist – schon aus Stabilitätsgründen – 0,2 bis 0,3 mm dick sind. Nicht nur benötigen Dünnschichtzellen somit mehr als 100mal weniger Basismaterial, sie nützen es auch um Zehnerpotenzen besser aus. Auftreffende Photonen haben einen kürzeren Weg, um zur Sperrschicht vorzudringen, und die Leitungsband-Elektronen finden einen niedrigeren Bahnwiderstand auf ihrem Weg zur Kontaktierung.

Dünnschichtzellen lassen sich aus einer Reihe verschiedener Materialien herstellen. Im Vordergrund steht in jedem Fall das amorphe (nicht kristalline) Silizium; aber auch Cadmium-Tellurid, Cadmium-Sulfid, Gallium-Arsenid und Kupfer-Indium-Diselenid sind erfolgversprechende Kandidaten. Bereits 1985 wurden weltweit für insgesamt 8 MW Dünnschichtzellen hergestellt. Der weitaus größte Teil entfiel allerdings auf die in Dutzende von Millionen gehenden klei-



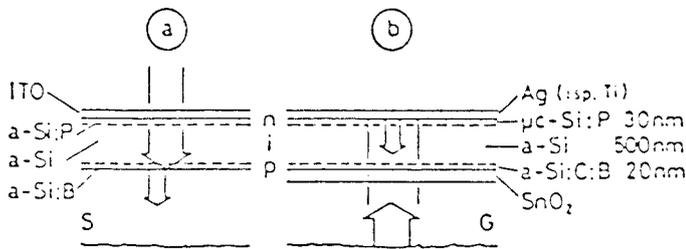
Wetterfest gekapselter Solargenerator aus der „Genesis“-Reihe von Arco Solar. Das Modul mißt 333 x 333 x 13 mm und leistet 5 W. Seit kurzem gibt es ein 30-Watt-Modul.

aber – wie oben bereits erwähnt – eine Kostenreduktion bis auf das 1-Dollar-pro-Watt-Niveau einhergehen. Eine sehr ambitionierte Zielsetzung, wenn man die extrem komplexen Technologien betrachtet, die für die Produktion von Dünnschichtzellen nötig sind. Der oftmals verwendete Ausdruck „High Tech“ ist hier wirklich zutreffend.

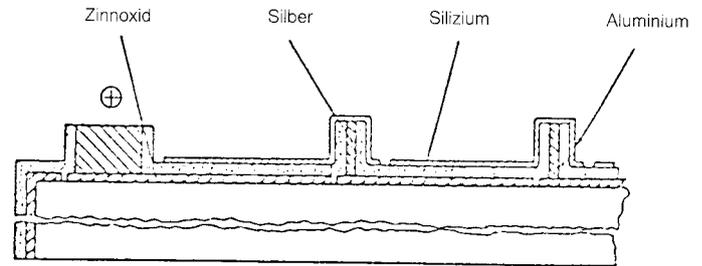
nen Rechner- und Uhrenzellen aus japanischer Fertigung. Diese begnügen sich größtenteils mit Wirkungsgraden von 2 bis 3 % und haben auch bezüglich Langzeitstabilität keinen großen Anforderungen zu genügen.

Den ersten bedeutenden und wichtigen Schritt nach vorne machte im Spätherbst 1984 die amerikanische Ölmultitochter Arco Solar mit der Einführung des ersten echten Leistungspaneels mit über 6 % Wirkungsgrad und einer Fläche von 30 x 30 cm. Die internationale Fachpresse feierte damals diesen Markstein mit vielen optimistischen Artikeln, aber man war sich klar, daß bis zum Erreichen der ambitionierten 15%-Zelle noch ein weiter Weg zu gehen sei. Inzwischen wird aus Japan und USA vermehrt über Zellen mit 10 bis 12 % Wirkungsgrad berichtet. Auf dem offenen Markt liegen aber die erhältlichen Werte nach wie vor bei kaum höher als 7 %.

Ein Grund für das schlechte Abschneiden von Dünnschichtzellen ge-



Aufbau amorpher Dünnschichtzellen; a) Zelle auf Stahlsubstrat. b) Zelle auf Glassubstrat



Aufbau einer Silizium-Dünnschichtzelle von Arco-Solar, wie sie in den 5- und den 30-W-Solargeneratoren eingebaut werden

genüber kristallinen Zellen – dort sind immerhin heute 10 bis 15 % an der Tagesordnung – hängt mit dem relativ schmalen Ansprechspektrum der Dünnschichtmaterialien zusammen. Jedes Halbleitermaterial ist gekennzeichnet durch eine ganz bestimmte Energieschwelle, ab der auf die Oberfläche auftreffende Photonen (Lichtquanten) in der Lage sind, Valenzband-Elektronen aus ihrem geordneten Atomverband herauszuschlagen und ins Leitungsband hinaufzuheben. Oberhalb dieser kritischen Schwelle verfügt jedes Material über eine sog. Energiebandlücke, innerhalb derer es zum photovoltaischen Effekt kommen kann. Photonen mit mehr oder weniger Energie – sie wird in eV (Elektronvolt) ausgedrückt, sind nicht nutzbar.

Legiertes amorphes Silizium leistet mehr

Amorphes Silizium hat eine hohe Energiebandlücke von 1,7 eV und spricht demnach erst ab Lichtwellenlängen von etwa 720 nm (rot) bis hinauf zu 320 nm (UV-A) an, arbeitet also im wesentlichen nur im sichtbaren Spektrum. Die höchste Ansprechempfindlichkeit liegt bei etwa 550 nm (grün). Kristallines Silizium hat demgegenüber eine Energiebandlücke knapp über 1,1 eV, ein Ansprechband von 1100 nm bis 400 nm und einen Scheitelwert um etwa 850 nm. Als Folge der verschobenen Energiebandlücken verhalten sich die Leerlaufspannungen umgekehrt proportional zu den Scheitelwertfrequenzen, also etwa 0,58 V beim kristallinen zu 0,82 V beim amorphen Typ.

Durch Legieren von amorphem Silizium mit anderen ausgewählten Materialien kann man die Lage der Energiebandlücken verschieben und auch verbreitern. Mit anderen Worten, es läßt sich mehr des energieintensiven Teils der Solarstrahlung einfangen. So sind z.B. bei Siemens und der amerikanischen Firma ECD (Energy Conversion Devices) Zellen gebaut worden, bei denen zwei und drei aktive Schichten hintereinander bzw. aufeinander zu liegen kommen. Jede dieser Schichten (PIN-Übergänge) wurde auf eine begrenzte Energiebandlücke abgestimmt, so, daß alle zusammen das ganze Solarspektralband abdecken.

In der obersten, der Strahlung ausgesetzten Zone wurde hauptsächlich Kohlenstoff zulegiert, was die Energiebandlücke ins Blau/UVviolette hinaufhebt. In den hinteren Zonen ließ sich durch Einlegieren von Germanium eine Frequenzverschiebung nach unten erreichen, womit die von der vorderen Schicht durchdringende Rotstrahlung besser ausgenutzt wird. Nun hat sich aber gezeigt, daß eine solche monolithische Serieschaltung verschiedener Zellentypen viele Probleme mit sich bringt. Zum Beispiel müssen die Prozesse so gesteuert werden, daß jede der in Serie liegenden Zellen unter dem noch durchdringenden Restlicht genau den gleichen Strom zu produzieren vermag. Bei Ungleichheit bestimmt natürlich die schwächste Zelle den Gesamtstrom. Auch geringste Abweichungen des Spektralgehalts der auftreffenden Strahlung führen sofort zu deutlichen fallenden Stromschwankungen.

Ein weiteres Problem: Jede Sperrschicht muß bei einer jeweils tieferen Temperatur als die vorhergehende erzeugt werden, sollen nicht die schon deponierten Zonen wieder zerstört oder wenigstens degradiert werden. Diese Schwierigkeiten können umgangen werden, wenn solche Mehrfachzellen, oder zumindest Tandemzellen, jede für sich in optimierten Herstellungsverfahren produziert und erst hernach mittels eines optischen Kopplers ineinander verbunden werden. So hat z.B. die Arco Solar schon 1985 auf verschiedenen Photovoltaik-Kongressen ihre Absicht bekundet, ihr Forschungsschwergewicht künftig in Richtung Tandemzelle zu verlegen.

Tandemzellen auf zwei Glasplatten

Die Arco-Solar-Tandemzelle besteht grundsätzlich aus zwei separat hergestellten, aus je einer Glasplatte bestehenden Dünnschichtzellen, die miteinander laminiert werden. Die vordere, der Sonne zugewandte Scheibe erhält auf ihrer Hinterseite zuerst eine transparente, elektrisch leitende Zinnoxidschicht. Dann folgt ein P-I-N-Aufbau dünner Siliziumschichten und als Abschluß eine elektrisch leitende, ebenfalls transparente Rückbeschichtung aus Zinkoxid. Letztere wird in ihrer

Schichtdicke auf optimale Transmission der längerwelligen Lichtstrahlen im Bereich von 550 bis etwa 1300 nm getrimmt. Die hintere Zelle erhält als oberste Zone ebenfalls eine lichttransparente Zinkoxidschicht. Darunter findet sich eine dünne Zone Cadmium-Sulfid auf einer dickeren Zone Kupfer-Indium-Diselenid. Als hintere Zellenkontaktierung dient eine lichtundurchlässige Beschichtung aus Molybdän, die direkt auf den Glasträger aufgedampft wird.

Jede der beiden Platten wird mit einer Anzahl einzelner Zellenfelder besetzt, die dem umgekehrten Verhältnis der optimalen Zellenarbeitsspannungen entsprechen. Amorphes Silizium erbringt bei optimaler Anpassung etwa 0,6 V, Kupfer-Indium-Diselenid etwa 0,38 V (Leerlaufspannungen 0,82 V bzw. 0,485 V). Werden die beiden Platten mittels der schon erwähnten Lichtkopplerfolie zusammenlaminiert und elektrisch parallelgeschaltet, so entsteht eine Tandemzelle, deren Silizium- und Kupfer-Indium-Diselenid (CIS)-Zellen jederzeit im optimalen Arbeitspunkt betrieben werden können. Spektrale Verschiebungen des auffallenden Lichts haben keinen negativen Einfluß mehr, denn die einzelnen Teilströme addieren sich ja in jedem Fall.

Großflächige Tandemzellen mit hohem Wirkungsgrad

Im Herbst 1986 sind von Arco Solar an 65 cm² großen Tandemzellen 14 % Wirkungsgrad gemessen worden. Es wird angenommen, daß man inzwischen dem Ziel großflächiger Elemente bereits wesentlich nähergekommen ist. Trotzdem dürfte es noch gut zwei Jahre dauern, bis an eine breite Ablösung der klassischen kristallinen Zellen gedacht werden kann. Denn, so einfach sich die Funktionsweise der Tandemzelle beschreiben läßt, so komplex sind die zur Herstellung nötigen Technologien.

Andere Firmen suchen nach Möglichkeiten, einschichtige Dünnschichtzellen auf höhere Wirkungsgrade zu bringen. So hat Sanyo (JP) 11,5 % mit einer Zelle erreicht, deren Oberfläche durch chemisches Texturieren lichtaufnahmefähiger gemacht wird, während die untere Zellenfläche bzw. die hintere Kontaktierung verspiegelt wird. Auf diese Weise kann Licht, anstatt wieder abgestrahlt zu wer-

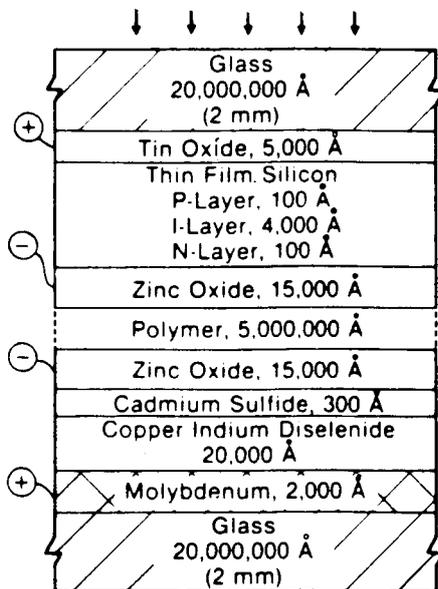
den, durch Totalreflexionseffekte im System gefangen und quasi mehrmals ausgenutzt werden. Von Solarex, heute Tochter des Ölmultis Amoco, wird eine 10,4 %ige Zelle beschrieben, bei der alternierende Lagen extrem dünner Schichten von unterschiedlich legiertem Silizium (d.h. mit verschobenen Energiebandlücken) unmittelbar unter der Zellenoberfläche aufgebracht wurden.

Waren diese erstaunlich hohen Wirkungsgrade für einschichtige Zellen ursprünglich nur in einigen Quadratcentimeter oder noch weniger realisierbar, so werden heute Werte bis gegen 9 % von verschiedenen Firmen für Flächen von 1 Quadratfuß oder größer gemeldet. Doch von welchem Wirkungsgrad ist da normalerweise die Rede? Speziell amorphe Siliziumzellen neigen leider dazu, nach kürzerer oder längerer Sonnenexposition nach einem quasi exponentiellen Verlauf zu degradieren. Erst nach einer bestimmten Zeit, meist innerhalb weniger Tage bis Wochen, wird ein stabiler Zustand erreicht; gewisse Hersteller sprechen sogar von vollkommener Stabilität.

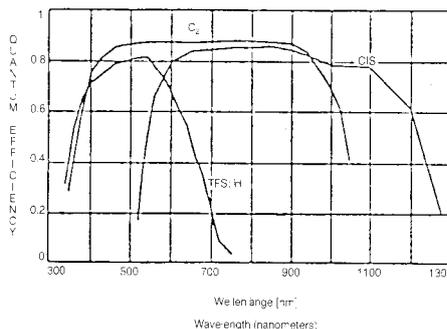
Degradierungseffekte

Die Gründe für das Degradieren scheinen auch heute noch nicht völlig geklärt zu sein. Verantwortlich gemacht wird vorwiegend der fundamentale Charakter amorphes Siliziums. Während beim kristallinen Material jedes einzelne Atom fest mit vier anderen Atomen in einer diamantähnlichen Struktur verbunden ist, sind beim amorphen Silizium die Bindungen wesentlich schwächer. Die Atome sind hier eher in zufälligen Zusammenhäufungen formiert mit vielen offenen, ungesättigten Verbindungen. Diese defekten Bindungen neigen dazu, freie Elektronen einzufangen und damit den Strom in Richtung der Zellenkontakte zu reduzieren. Der Effekt scheint sich mit der Zeit noch zu verstärken, indem durch Photonen losgeschlagene Elektronen noch weitere Bindungen aufbrechen. Andererseits erwärmt die Solarstrahlung die Zellen und beschleunigt damit die Absättigung offener Bindungen. Offensichtlich stellt sich mit der Zeit eine Stabilisierung ein, wenn der thermische Heilungseffekt den Aufbrecheffekt ausgleicht.

Interessanterweise scheinen dünn-schichtige Zellen, wie sie z. B. für sog. „Indoor“-Anwendungen für Fluoreszenz-Lichtbetrieb hergestellt werden, weniger zur Degradierung zu neigen. Vermutlich, weil die Elektronen auf ihrem kürzeren Weg zur Kontaktierung weniger Chancen haben, eine offene Bindung zu treffen. Und wenn sie es doch tun, ist die Gefahr, eingefangen zu werden, infolge der höheren elektrischen Feldstärke in dünneren Schichten entsprechend geringer. Auch bei den erwähnten Doppel- oder Tripelzellen scheinen die Degradierungseffekte dank der dünneren Schichten weniger ausgeprägt zu sein. EDC publizierte Meßwerte von einer Tripelzelle, die nach mehrmonatigem Test immer noch



Aufbau der Tandemzellen von Arco-Solar

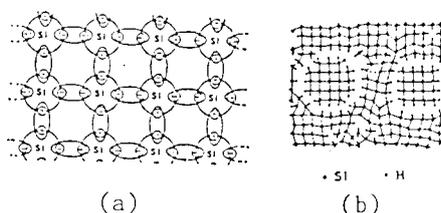


Spektrale Ansprechempfindlichkeit von TFS Dünnsilizium, CIS Cu-In-Se₂-Dünnsilium und Cz kristallines Silizium. Die Teilströme addieren sich.

95 % ihres ursprünglichen Wirkungsgrades von etwas über 10 % gehalten hat.

Herstellungsverfahren

Ein nicht einfaches Problem ist die Herstellung der dünnen Siliziumschichten, ob für „Multijunction“ oder für Einfachzellen. Beim normalerweise angewendeten Prozeß für Silizium-Dünnschichtzellen wird Silan-Gas (SiH₄) in einem Hochfrequenzfeld bei gleichzeitig hohen Temperaturen aufgespalten und auf einem Substrat deponiert. Dieser Glimmentladungsprozeß ist leider nicht nur langsam, er liefert auch immer wieder Defektstellen und damit Ausschuß. Alternative Verfahrenstechniken scheinen das Geschwindigkeitsproblem zu lösen, verschlechtern aber die Qualität, oder umgekehrt. So wird z.B. versucht,



Kristallstrukturen von kristallinem Silizium (links) und Dünnsilium

den Prozeß durch Verwendung von Disilan-Gas (Si₂H₆) zu beschleunigen; es enthält doppelt so viel Silizium wie Silan, doch ist die kommerzielle Verfügbarkeit in konstanter Qualität scheinbar ein Problem. EDC berichtet von einer 20fachen Beschleunigung der Depositionsrate auf 0,01 Mikron je Sekunde durch Erhöhung der Entladefrequenz in den Mikrowellenbereich. Aber auch hier sei die Defektrate noch sehr hoch.

Andere Firmen, wie Sanyo und Chronar, forschen in einer anderen Richtung. Sie untersuchen eine photochemische Dampfdeposition, bei der die Energie des Lichtes zur Erregung der Atome und Moleküle ausgenutzt wird. Das Verfahren gibt eine wesentlich verbesserte Qualität, ist aber nach wie vor langsam.

Alternative Materialien

Diese Prozeßprobleme waren es nicht zuletzt, die die Forscher zur Suche nach alternativen Materialien anregten. Als aussichtsreicher Kandidat – es wurde schon im Zusammenhang mit der Arco-Solar-Tandemzelle erwähnt – hat sich das Kupfer-Indium-Diselenid (CuInSe₂) erwiesen. Erste Zellen mit diesem Material wurden schon um 1980 bei Boeing hergestellt. Nicht nur ist CIS extrem stabil, es gilt gleichzeitig auch als das am stärksten lichtabsorbierende Material: Über 99 Prozent des sichtbaren Lichts werden innert nur 0,5 Mikron Weglänge völlig absorbiert. Ein anderer Vorteil ist die lange Lebensdauer der durch Photonen generierten Elektronen, bevor sie im Valenzband rekombinieren. Dadurch erreicht eine größere Zahl der durch Licht erzeugten Ladungsträger die Kontaktierung und erhöht somit den Ausgangsstrom. Mit einem unteren Ende der Energiebandlücke von nur 1 eV bleibt aber die Zellenspannung mit typisch 0,485 V bescheiden, was sich trotz höheren Stroms negativ auf den Wirkungsgrad auswirkt.

Doch auch hier öffnen sich Verbesserungsmöglichkeiten. Durch Legieren mit Cadmium-Sulfid, oder – wie man es bei Boeing versucht – mit Gallium, hofft man, die Energiebandlücke auf 1,3 bis 1,4 eV anzuheben, was dann zu Leerlaufspannungen um etwa 0,7 V führen müßte. Der bisher verfolgte Fabrikationsprozeß für CIS-Zellen ist reichlich komplex: Mindestens drei verschiedene Gase werden zur Formierung der Verbindung benötigt. Der Depositionsprozeß muß in mehrmals repetierter Form ablaufen und die Kontrolle der Dicke der aufgedampften Schichten verlangt extremes Know-how.

Während Boeing mit seinem fünf Jahre alten chemischen Aufdampfungsverfahren offenbar wenig Fortschritte macht, scheint Arco Solar einen weiteren Durchbruch geschafft zu haben. In einem Plasma-Depositions-Verfahren (reactive sputtering) werden ein Strom auf höchste Energie geladener Teile auf eine Sekundärelektrode (Target) geschossen und aus dieser Kupfer- und Indiumatome losgerissen. Diese Atome

werden durch ein Selen-Wasserstoff-Gas beschleunigt und setzen sich dann als CuInSe_2 -Verbindung auf einem Substrat ab. Es scheint, daß Arco Solar mit dieser Technologie in der Lage ist, auch großflächige Zellen zu erzeugen.

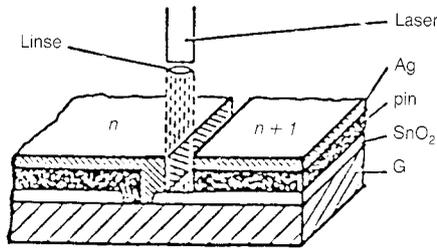
Ein weiteres Verfahren auf der Basis von galvanischer Metallabscheidung wird durch die Firma International Solar Electric Technologies (Cal) beschrieben. Sie deponiert zuerst eine Kupferschicht auf ein Substrat und darauf eine weitere aus Indium. Diese Schichten läßt man mit Selen-Wasserstoffgas reagieren und gelangt so ebenfalls zu CuInSe_2 ; allerdings sei die Prozeßkontrolle extrem kritisch. Trotzdem ist es der jungen Firma bereits gelungen, 7 % Wirkungsgrad zu erreichen.

Mit großer Sicherheit kann angenommen werden, daß die meisten Dünnschichthersteller – wenn auch nach verschiedensten Verfahrenstechniken – an der Entwicklung von CIS-Zellen arbeiten. Es ist deshalb auch leicht verständlich, warum keine allzu freigiebig mit Informationen über den erreichten Entwicklungsstand ist. Ein weiteres für Dünnschichtzellen geeignetes Material ist das Cadmium-Tellurid (CdTe). Mit einer Energiebandlücke über 1,4 eV liegt es gut im Solarspektrum und ergibt mit rund 0,7 V auch eine brauchbare Leerlaufspannung. Es hat sich als extrem stabil erwiesen; man hat bereits Zellen mit 11 % Wirkungsgrad gebaut.

Ist somit CdTe das Ei des Kolumbus? Leider nein! Erstens werden für den Prozeß 600 bis 700 °C benötigt, was eine Anzahl möglicher preisgünstiger Substratmaterialien ausschließt. Zweitens verlangt er eine extrem enge Kontrolle der Cadmium- und Telluranteile; Abweichungen von nur 1 % entscheiden bereits, ob die CaTe -Schichten N- oder P-Charakter annehmen. Normalerweise wird eine Schicht CaTe als P-Typ deponiert und darauf eine transparente Cadmium-Sulfid-Schicht als N-Zone aufgebracht.

Viele Verfahren werden untersucht

Einen anderen Weg ist man bei Arco Solar und der Southern Methodist University in Dallas gegangen. Statt N- und P-Zonen bereits beim Deponieren der Schichten zu erzeugen, produziert man diese im Nachhinein durch Dotierung mit Phosphor (N) oder Arsen (P). Obwohl Arco Solar damit 9,1 % Wirkungsgrad erreicht hat, scheint man dort zur Zeit keine Pläne für eine Kommerzialisierung zu verfolgen. Dagegen hat der ehemalige Gründer der heutigen Arco Solar, Bill Yerkes, 1986 versucht, mit seiner neu gegründeten Firma Yerkes Electronic Solar und einem 500-°C-Prozeß die CdTe -Technologie weiterzuentwickeln. Mangels Venture-Kapital hat das Unternehmen aber unterdessen bereits Schiffbruch erlitten. Eigentlich nicht ganz unerwartet, ist doch der Kapitalbedarf für den Einstieg ins Dünnschichtgeschäft extrem hoch. Wer nicht über einen hochdotierten Forschungsetat verfügt, bleibt schnell auf der Strecke.



Großtechnische Bearbeitung von Dünnschichtstrukturen zur Erzeugung seriegeschalteter Zellen: G Glasssubstrat

Es bleibt aber noch ein weiteres Material zu besprechen: das Gallium-Arsenid (GaAs). Es wird seit langem – wie kristallines Silizium – von der Solarzellenindustrie für Hochleistungszellen eingesetzt, allerdings hauptsächlich für sogenannte konzentrierende Systeme mit bis zu hundertfacher Solarintensität. Zellen mit 23 % Wirkungsgrad werden z.B. von Varian beschrieben. Mit einer

Energiebandlücke bei 1,45 eV liegt GaAs ideal im Solarspektrum und liefert dennoch eine hohe ZellenLeerlaufspannung von 0,75 V. Das Basismaterial ist zwar auch heute noch sehr teuer, gelingt es jedoch, dünne Schichten zu erzeugen, verliert dieses Argument seine Bedeutung.

Die Firma United Technologies in Hartford (USA) begann, einzelne, dünne GaAs -Kristalle auf einem billigen, löslichen Trägermaterial, gewöhnlichem NaCl -Kochsalz abzuscheiden, – ein leider sehr langsames und auf's Laboratorium beschränktes Verfahren. Andere Firmen versuchten sich mit Aufdampfen auf mit Graphit beschichtete Wolframträger bei Prozeßtemperaturen von 1100 °C. Zu hoch, um sich nicht eine Reihe anderer unerwünschter Effekte einzuhandeln.

Tatsache ist, daß bis heute noch von keinem Hersteller echte Durchbrüche gemeldet worden sind, oder gar käufliche Produkte angeboten werden.

Was bringt die Zukunft?

Auch wenn kommerziell erhältliche Dünnschichtzellen im Vergleich zu den mit kristallinen Materialien erreichten Wirkungsgraden noch schlecht abschneiden, zeichnen sich doch für die näch-

sten Jahre bedeutende Absatzmärkte ab. So werden neben Rechnern und Uhren viele andere Geräte des täglichen Gebrauchs (Handbohrmaschinen, Leuchten, elektronische Kleingeräte)

Wer ist wer in der Photovoltaik?

1985 betrug der Weltumsatz aller Photovoltaikhersteller etwa 170 Millionen Dollar. Bis zum Jahre 1990 prognostizieren die Marktforscher bei stark fallenden Preisen einen Anstieg auf 480 bis 500 Millionen Dollar. Während heute etwa 60 % aller Zellen für Heimelektrik, Pumpanlagen und Kommunikationssysteme eingesetzt werden, finden weitere 10 % den Weg, in große 100-kW- und Megawatt-Solarkraftwerke; erst etwa 30 % entfallen auf den Consumer-Markt (Rechner, Uhren, Gadgets, etc.). Bis 1990 erwartet man einen Anstieg des Consumer-Anteils auf 50 %.

Von den 1986 insgesamt produzierten Spitzenleistungen von 29,9 MW entfielen rund 45 % auf japanische Firmen wie Sanyo, Fuji, Sharp, Kyocera und Hoxan. 35 % stammten aus amerikanischer Produktion, und zwar hauptsächlich von Arco Solar, Solarex, Solec, Mobil-Tyco, Solavolt, EDC und Chronar. Doch stellte Arco Solar mit rund 6 MW (20 % des Weltmarktes) nach wie vor annähernd doppelt so viel her wie der nächste Anbieter. Die restlichen 20 % verteilen sich auf AEG und Siemens in Deutschland, Photowatt in Frankreich, Helios und Ansaldo in Italien, BP in Australien sowie weitere kleinere Firmen.

Nicht in den Statistiken erfaßt wurde bis jetzt die Photovoltaikproduktion in Indien und im Ostblock. Für Indien liegen Schätzungen von etwa 1,5 MW/

Jahr vor, während über die Oststaaten keine Zahlen zugänglich sind.

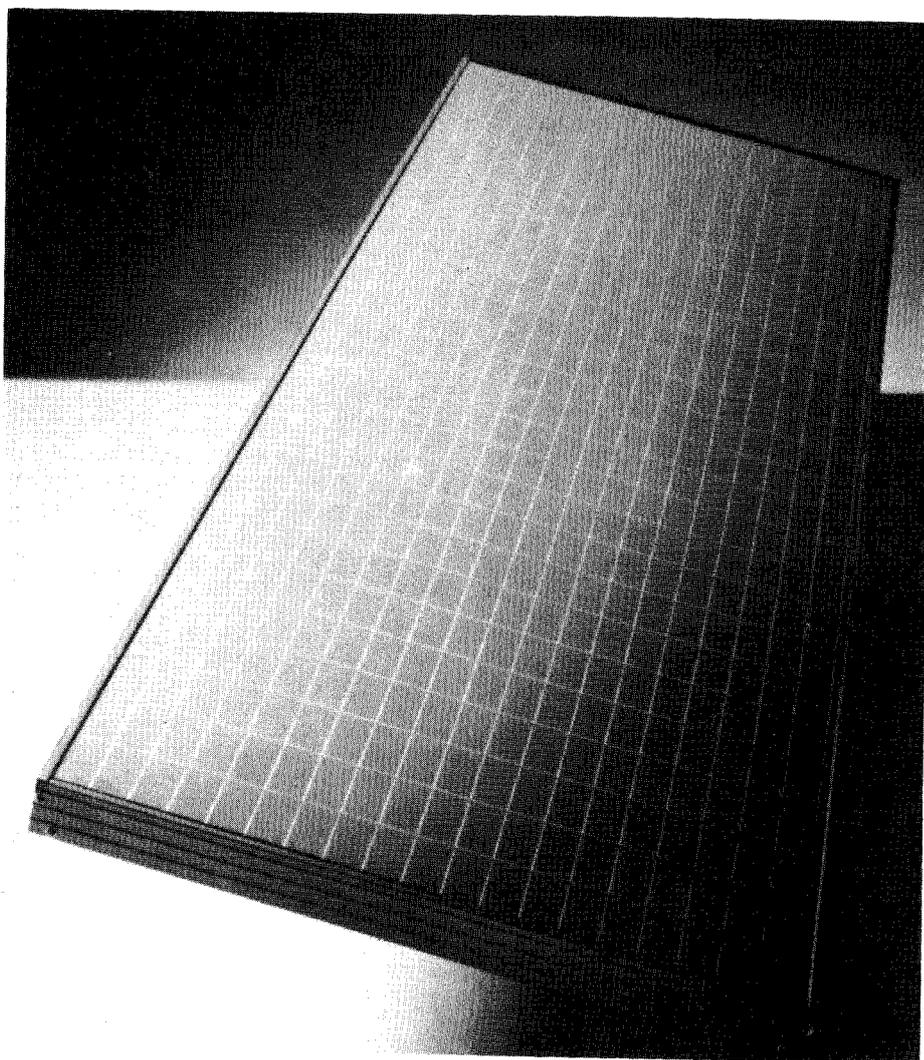
Betrachtet man nur die Dünnschichtszene, so sehen die Verhältnisse völlig anders aus. 1983 betrug der Dünnschichtanteil weltweit erst 14 %; 1986 ist er mit rund 10,8 MW bereits auf 37 % angewachsen. Marktführer mit total etwa 9 MW waren die Japaner Sanyo und Fuji, der Rest entfiel mit 1,5 MW auf die Amerikaner Arco Solar, EDC und Chronar. Europäische Firmen waren erst mit 0,3 MW dabei, obwohl sowohl bei Siemens, AEG und MBB, zusammen mit der französischen Solems SA., stark in Richtung Dünnschichttechnik geforscht wird. Führend in der Erzeugung großer Zellenflächen bis 60 x 120 cm und Wirkungsgraden von über 6 % ist zur Zeit eindeutig Arco Solar. Die Firma ist gegenwärtig daran, die Jahresfertigungskapazität auf 5 MW zu erweitern.

Die Verhältnisse werden sich mit Sicherheit in den nächsten Jahren laufend verändern. Insbesondere Japan dürfte bemüht sein, auch bei großflächigen, hocheffizienten Zellen eine bedeutende Marktstellung einzunehmen. Mit Gewißheit steht aber schon heute fest: Firmen, die nicht über eine ausgereifte und stabile Dünnschichttechnologie verfügen, werden in einem künftigen Markt mit herkömmlichen kristallinen Zellen keine Chance mehr haben und früher oder später verdrängt werden.

mit wiederaufladbaren Batterien oder sog. Superkondensatoren ausgerüstet werden. Hochempfindliche Dünnschichtzellen können dazu dienen, diese Speicher auch mit Innenraumlicht stets geladen zu halten.

Dünnschichtzellen können in transparenter Ausführung z.B. als stromerzeugende Boots- oder Automobildächer ausgestaltet werden. Auch von photovoltaischen Glasfassaden und Gebäudeverkleidungen ist die Rede. Es wird möglich sein – selbstverständlich auch im Netzverbund über Synchronwechselrichter – in einem Gebäude mehr Strom zu erzeugen als darin im Mittel verbraucht wird.

Von Firmen wie EDC, Chronar und Sanyo weiß man, daß sie heute Fabrikationsstätten besitzen, um Dünnschichtzellen in MW-Größenordnungen herzustellen. Allen voran aber hat Arco Solar, zusammen mit den Joint-Venture-Partnern Showa-Shell in Japan und Siemens-Interatom in Deutschland, dem Dünnschichtzeitalter die Tore geöffnet. Bis Ende 1987 soll bereits eine Ausstoßrate von 5 MW an großflächigen Zellen erreicht werden. Und für die frühen 90er Jahre plant man mit beiden Partnern Fabriken für je 15 MW und eine eigene für 70 MW. Über Absatzprobleme bei einem Produktionspreis um 1 Dollar je Watt scheint man sich keine Sorgen machen zu müssen. Wer vermag heute zu sagen, ob nicht die Dünnschicht-Photovoltaik, vielleicht im Verbund mit einer künftigen Wasserstofftechnologie, eines Tages den einzig gangbaren Ausweg aus unseren Kernkraft- und CO²-Problemen eröffnet?



Neuester Dünnschicht-Solargenerator aus der „Genesis“-Reihe von Arco Solar. Das Modul mißt 121,9 x 40,6 x 3,6 cm und leistet 30 W.

Erfinderisches Bemühen um kostengünstigeres ein- und polykristallines Silizium

Für die terrestrische Anwendung der Photovoltaik ist der Preis, den der Nutzer für eine Kilowattstunde beispielsweise zu zahlen hat, zum entscheidenden Kriterium für die Verbreitung von Solarstromanlagen geworden. Er setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen, beginnend bei den Herstellkosten für das Grundmaterial. Weltweit sind viele Persönlichkeiten und Institutionen erfinderisch tätig, um durch neue oder modifizierte Herstellverfahren günstigere Gesteinskosten zu erzielen. Soweit davon ein- und polykristallines Silizium betroffen sind, findet sich im Jahresbericht 1986 des Deutschen Patentamtes ein Trendbericht, der erkennen läßt, wo die Schwerpunkte auch der künftigen Entwicklungsanstrengungen liegen werden. Ob und wie sich deren Ergebnisse auf dem Markt einmal auswirken werden, darüber kann vorerst nur spekuliert werden. Den Bericht, den wir nachfolgend wiedergeben, verfaßte Regierungsdirektor Dr. Th. Schneider.

Mit derzeit rund 600 000 t nimmt Silizium in der Rangliste der Weltjahresproduktion von Elementen nach Eisen, Aluminium und Zink die vierte Stelle ein; etwa 1 % davon geht in die Halbleiterindustrie. Nach dem carbothermischen Lichtbogenverfahren wird es mit einer Reinheit von 98 % gewonnen. Für Halbleiterzwecke muß es durch Kristallisation (IPC-Notation: C 30 B) gereinigt werden, wobei die Kristallisation aus der Schmelze den größten Anteil der „modernen“ Verfahren stellt.

Elektronik-Qualität (10⁻⁸ bis 10⁻⁶ Atom-% Verunreinigungen) erreicht man durch mehrmaliges Ziehen aus der Schmelze (nach Czochralski, 1918) und

insbesondere durch Tiegfrees Zonenschmelzen (seit den 50er Jahren). Diese Verfahren sind nach wie vor aktuell. Die Erfinderaktivitäten konzentrieren sich dabei auf Weiterentwicklungen unter Berücksichtigung neuer Techniken, wie Laser-, Infrarot- oder Elektronenstrahlen als Energiequellen, sowie Fernsehkameras (Vidikons) bei der Energieregulation und bei der Kontrolle von Stabdurchmesser oder Stabform.

Werden keine extremen Qualitätsforderungen an das Silicium gestellt, können auch weniger aufwendige Methoden eingesetzt werden, z.B. eine Variante des 1923/25 von Bridgman entwickelten und 1939 von Stockbarger

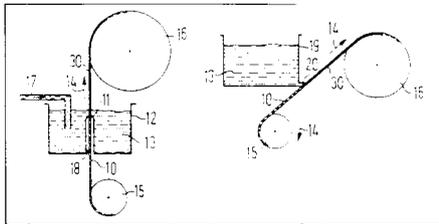
verbesserten Prinzips der Temperaturgradienten-Kristallisation, bei der die Schmelze langsam über den Kristallisationspunkt abgekühlt wird, oder eine Variante des Stöber-Verfahrens (1925), bei dem der Tiegel von oben beheizt und von unten gekühlt wird, oder auch der sog. Blockguß, bei dem das Schmelzen und das Kristallisieren in getrennten Behältern durchgeführt werden.

Diese Verfahren führen zu Ingots (Stäbe, Blöcke) mit „Kolumnarstruktur“; sie ergeben ein Vielfaches des Ausstoßes, der mit dem „klassischen“ Czochralski-Verfahren erreicht wird, bei wesentlich geringeren technischen Anforderungen an das Personal. Durch die dadurch erreichten Kostensenkungen wurde das multikristalline Silizium (10⁻⁵ bis 10⁻³ Atom-% Verunreinigungen) zum Grundstoff für terrestrische Solarzellen (Wirkungsgrad 10 %).

Die Kostenvorteile dieser Verfahren werden jedoch durch das notwendige Zersägen der Stäbe und Blöcke zu Scheiben geschmälert (bis zu 50 % Materialverlust). Parallel mit der Verbesserung des Sägeschnitts wurde deshalb die Entwicklung der Direktherstellung von Scheiben aus der Schmelze betrieben: Die Foliengießverfahren, bei de-

nen die Schmelze in enge Formen oder auf die Oberfläche einer inerten Schmelze gegossen wird, und die Bänderziehverfahren mit einer Vielzahl von Varianten, die sich – je nach der Art der Abführung der Kristallisationswärme – in zwei Gruppen zusammenfassen lassen. Zum einen sind dies solche Verfahren, bei denen die Kühlung durch Wärmestrahlung erreicht wird; andererseits gibt es Verfahren, bei denen effektiver und damit durchsatzintensiver durch Wärmeleitung über Folie und Tiegelwände gekühlt wird. Bei den einen Herstellungsverfahren wird ein freitragendes Siliziumband aus einem schmelzegefüllten, formgebenden Element (EFG – edge defined film fed growth) gezogen, oder es wird ein massives oder netzförmiges Graphitband mit Silizium beschichtet und abgezogen.

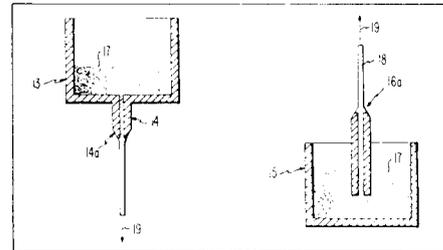
Alle diese Verfahren lassen sich noch vielfältig abwandeln, z. B. dadurch, daß bei EFG mit einem vieleckigen Formgebungsteil ein vielkantiger Hohlkörper gezogen wird, der dann mit Laserstrahlen in Bahnen geschnitten wird, oder



Beschichtung eines Graphitbandes mit Silizium; Quelle: DPA / DE-OS 30 10 557.

daß das gezogene polykristalline Band mit einem Laserstrahl in ein makro- oder einkristallines umgeschmolzen wird. Schließlich läßt sich der Gesamtdurchsatz noch dadurch steigern, daß man den nachfolgenden Dotierschritt in das Bandziehen integriert.

Die Erfindertätigkeiten in allen diesen Techniken verteilen sich auf die Offenlegungsschriften der vergangenen zehn Jahre wie folgt: Je 25 % Czochralski-



Herstellung eines freitragenden Siliziumbandes nach dem EFG-Verfahren (edge defined film fed growth); Quelle: DPA / DE-OS 27 45 335.

Ziehen und Tieglfreies Zonenschmelzen, 10 % Blockguß, 40 % Bandziehen und Foliengießen. Sowohl beim Blockguß als auch beim Bandziehen und Foliengießen entfallen dabei zwei Drittel der Aktivitäten auf die letzten fünf Jahre. Das hat seinen Grund offensichtlich in der Aktualität der Solarzelle als künftigen „krisenfestem“ und „umweltfreundlichem“ Energielieferanten.

Einspruch gegen „Wasserstoffwelt“

Ein DGS-Mitglied entrüstet sich

In „Sonnenenergie“ 2/87 veröffentlichten wir „12 Thesen zu Sonnenenergie und Wasserstoff“, die von Dr.-Ing. Joachim Nitsch und Prof. Dr.-Ing. Carl-Jochen Winter, beide Wissenschaftler bei der Deutschen Forschungs- und Versuchsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DFVLR), formuliert wurden. Sie entwerfen eine auf der Nutzung der Sonnenenergie basierende Wasserstoffwirtschaft, die in riesigen photovoltaischen Elektrolyseanlagen in äquatorialen Zonen ihren Ursprung hätte und bis zum häuslichen Gasherd reichte. Für DGS-Mitglied Peter Rabien, Strindbergstraße 6, 8500 Nürnberg 30, ist das eine Art Horrorvision, deren Anfängen er bereits wehren möchte. An die Autoren der 12 Thesen hat er einen Offenen Brief verfaßt, den wir nachfolgend zur Kenntnis bringen.

Die 12 Thesen sind ein klassisches Beispiel für unvernetztes Denken. Der Himmel bewahre uns vor so einer Wasserstoffwelt. Warum?

Jeder „Sonnenenergie“-Leser weiß, daß der Wirkungsgrad einer direkten solaren Stromerzeugung etwa 7 bis 10 % beträgt. Wenn man nun in der Sahara oder in Sizilien mit diesen wenigen Prozent Wasserstoff produziert, so sind es vor der Kompressorstation noch 5 bis 7 %, nach der Pipeline oder dem Seetransport noch 3 bis 5 % und am Hausanschluß des Nordeuropäers höchstens 1 bis 3 %. Was für ein Aufwand für 97 bis 99 % Verluste.

Die Idee, am Äquator solaren Wasserstoff für Nordeuropa zu produzieren, ist die fröhliche Wiedergeburt kolonialer Allmächts- und All-Besitz-Wünsche. Schließlich haben auch die Beduinen oder die Sizilianer ein Recht auf eine unverletzte Heimat. Was würden Sie denn sagen, wenn mit riesigen Pipelines oder Tankern „unser“ Trinkwasser nach Afrika gepumpt würde?

Die solare Groß-Wasserstoff-Welt, vielleicht subventioniert wie die Kern-

kraft, ist der Versuch, zwischen der Sonne und das Haus des Bürgers einen neuen „Geldzähler“ zu installieren. Zu wessen Nutzen? Sicher enthalten Ihre 12 Thesen vieles Richtige, wie die Endlichkeit der Vorräte, den Umweltbezug und die Kostenrelationen. – Nur die Schlußfolgerungen sind von Grund auf falsch!

Falsch ist auch die ständige Wiederholung der Behauptung, daß die BRD ein energiearmes Land sei. Schließlich fallen jedes Jahr 250.000 Milliarden kWh Sonnenenergie auf unsere Dächer und Wiesen; immerhin rund 100mal mehr als alle unsere Verschwendungssysteme heute verpulvern.

Ich appelliere hier mit allem Nachdruck an Ihren Sachverstand und an Ihr Gewissen: Die Sonne scheint auf jedes Hausdach, auf jede Fabrik und in jeden Garten. Nehmen Sie doch die 750 Milliarden DM Ihres Gedankenexperimentes und bauen Sie davon die Häuser und Fabriken so um, daß wir mit dem auskommen, was uns von Natur aus zufließt. Sie wissen doch, wie weit man mit einer Kilowattstunde Sonnenenergie

fahren kann (wenn man will!) und wie vernünftig selbst solare Ganzjahres-Speicheranlagen werden, wenn das Haus oder die Fabrik sinngemäß umgerüstet sind.

Und was soll das ständig wiederholte Märchen von der Umweltneutralität der Wasserstoffwelt? Elektrolyse heißt Laugen, Chemie, Abfälle, Kompressorstationen, Tanklager, Gasschiffe. Jeder Doktor der Ingenieurwissenschaften sollte wissen, was „Entropie“ bedeutet. Es gibt keine menschliche Tätigkeit ohne Verschmutzung! Man kann und muß sie drosseln.

Natürlich ist die solare Wasserstoffwelt 1000mal weniger giftig und gefährlich als ein Atomkraftwerk, aber ökologisch „neutral“ sind nur die nicht verbrauchten Kilowattstunden. Was ich in Ihren 12 Thesen vermisse, ist in erster Linie Fantasie und Unterscheidungsvermögen, Augenmaß und ein wenig Mitleid mit unseren Kindern und Enkeln. Ich rufe daher Sie und alle DGS-Mitglieder auf, den Anfängen zu wehren, die Wasserstoffwelt nur in dezentralen, kleinen Einheiten auszuprobieren und zu installieren. Denn: Eher geht ein Kamel durch ein Nadelöhr, als daß die solare Groß-Wasserstoffwelt eine „sonnige“ Zukunft ermöglichen könnte.

Marokko und die EG haben eine engere Zusammenarbeit auf dem Energiesektor vereinbart. Sie soll sich vor allem auf Planungsaufgaben, die Nutzung erneuerbarer Energiequellen, die Ausbeutung von Ölschieferovorräten sowie den Bau kleiner Wasserkraftwerke beziehen.