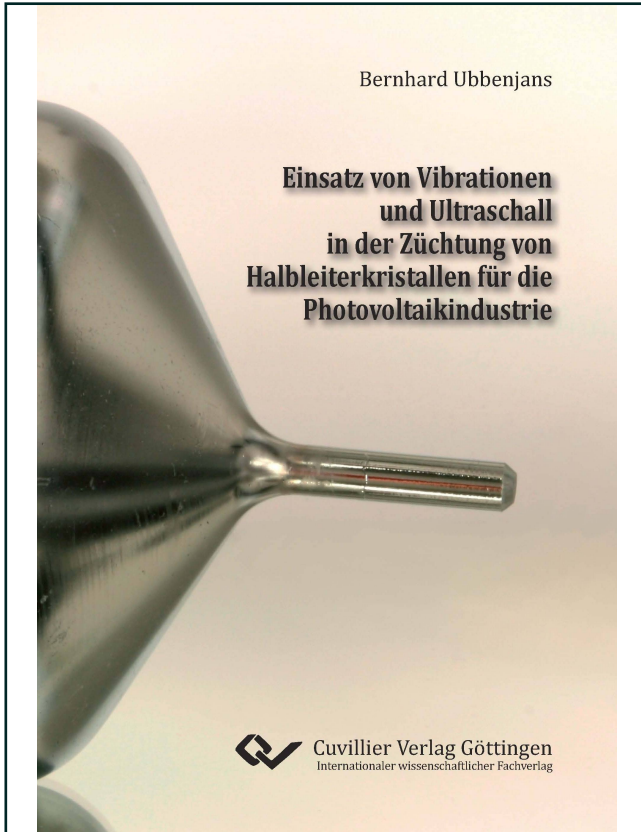




Bernhard Ubbenjans (Autor)
**Einsatz von Vibrationen und Ultraschall in der
Züchtung von Halbleiterkristallen für die
Photovoltaikindustrie**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6261>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1 Einleitung

Die aktuelle Energieversorgung auf der Welt ist geprägt von einem immer knapper werdenden Vorrat an fossilen Energieträgern. Diese Ressourcenknappheit führt zu einer Steigerung der globalen Energiepreise mit entsprechenden Preisschwankungen. Des Weiteren steigt das Verantwortungsbewusstsein der Menschen zu Themen wie Umwelt- und Klimaschutz. Im Sinne einer nachhaltigen Energiepolitik muss die Menge der CO₂-Emissionen langfristig reduziert werden. Die Zukunft gehört daher den regenerativen Energieträgern, die Energie aus Sonne, Wasser, Wind, Biomasse und Geothermie erzeugen können. Ein besonderes Augenmerk liegt dabei auf der Stromerzeugung durch Photovoltaikanlagen, deren Ausbau insbesondere auch in Deutschland politisch gefördert wird.

Im Jahr 2010 wurden in der Bundesrepublik Deutschland 17 % der Bruttostromerzeugung durch regenerative Energien gedeckt, wobei knapp 2 % auf die Photovoltaik entfielen. Noch im Jahre 2005 wurden durch den Bereich Photovoltaik lediglich 0,2 % der Stromerzeugung gedeckt, was den enormen Zuwachs in dieser Sparte verdeutlicht [1]. Der wichtigste Rohstoff für die Nutzung des photovoltaischen Effektes ist Silizium, gefolgt von weiteren Halbleitermaterialien wie beispielsweise Germanium und Cadmiumtellurid. Das kostengünstigste Material auf dem Markt ist dabei das multikristalline Silizium, das einen Anteil von circa 46 % vom Gesamtmarkt ausmacht. Ein Grund dafür ist, dass Silizium als Rohstoff auf der ganzen Welt in ausreichend großen Mengen vorhanden ist. Des Weiteren kann multikristallines Silizium verhältnismäßig einfach hergestellt werden, indem das Rohmaterial einfach in Blockform gegossen wird. Trotz dieser einfachen Herstellungsmethode ist der Wirkungsgrad des Endproduktes vergleichbar mit Produkten aus konkurrierenden, deutlich aufwändigeren Verfahren.

Einen der größten Kostenblöcke bei der Herstellung von Solarmodulen stellen die Schmelz- und Kristallisationsprozesse dar, die allein schon 40 % der Produktionskosten ausmachen. Dies macht deutlich, welches Kosteneinsparpotential die Optimierung von Kristallisationsprozessen birgt. Die Kristallzüchter sind daher immer bestrebt, den Vorgang der Kristallisa-

tion noch wirtschaftlicher zu gestalten. Dies führt auf der einen Seite dazu, dass die Größe der zu produzierenden Kristalle stetig angehoben wird, um möglichst viele Wafer aus dem verwertbaren Anteil des Kristalls zu erhalten. Andererseits sind die Produzenten ambitioniert, die Qualität der Kristalle kontinuierlich zu verbessern, um den Wirkungsgrad der fertigen Solarzelle zu erhöhen. Diese beiden gegensätzlichen Zielvorgaben können nur durch verbesserte Bedingungen während des Kristallisationsvorganges erreicht werden. Durch die momentane Krise in der Solarindustrie wird sich dieser Trend zur Optimierung der Kristallzüchtung nur noch weiter verstärken. Nur durch immer effizientere Kristallzüchtungsverfahren wird sich der Produktionsstandort Deutschland langfristig am Weltmarkt behaupten können.

Um das Ziel größerer Kristalle zu erreichen, muss das Schmelzvolumen bei den verschiedenen Kristallzüchtungsverfahren angehoben werden. Auf Grund dieses immer größer werdenden Schmelzvolumens nehmen die konvektiven Störungen in der Schmelze zu, was wiederum Strömungsturbulenzen und damit auch Temperaturschwankungen im Volumen hervorruft. Diese Unregelmäßigkeiten in der Strömung führen zu Wachstumsstreifen im fertigen Kristall, die auch „Striations“ genannt werden. Des Weiteren kann diese instationäre Konvektion die Form der fest-flüssigen Phasengrenze ungünstig beeinflussen und die Versetzungsdichte im Kristall erhöhen. Um diese negativen Einflüsse zu vermeiden, ist es von höchster Wichtigkeit, für eine stationäre Konvektion mit genau bestimmten Strömungseigenschaften während der Kristallisation zu sorgen.

Um dieses Ziel zu erreichen, müssen die internen Züchtungsparameter wie das Temperaturfeld, der Druck und die Wachstumsgeschwindigkeit durch externe Parameter vorgegeben werden. Dazu bietet sich der Einsatz externer Kraftfelder an, zum Beispiel in Form von elektrischen, magnetischen und mechanischen Kräften. Es ist bekannt, dass durch angelegte instationäre Magnetfelder die globale Strömung in der Schmelze positiv beeinflusst werden kann. Ein besonderes Augenmerk liegt bei der Beeinflussung durch externe Kraftfelder immer auf deren Einfluss auf die Dicke der Diffusionsgrenzschicht. Diese wirkt sich negativ auf die morphologische Stabilität aus und ist daher in ihrer Dicke möglichst klein zu halten.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass mittels Ultraschall, welcher zu den mechanischen Kraftfeldern gehört, die Dicke der unerwünschten Diffusionsgrenzschicht gezielt vermindert werden kann. Dazu wurden sowohl umfassende numerische Simulationen als auch praktische Experimente durchgeführt. Mit den beiden kommerziellen Softwareprogrammen ANSYS und FLUENT konnte das akustische Feld in der Schmelze und das daraus resultierende Strö-

mungsfeld simuliert werden. Hierbei wurde insbesondere auf die Berechnung der einsetzen- den Schlichtingströmung Wert gelegt, die an der Kristallisationsfront wirkt [2]. Es wurde der Einfluss von Ultraschallfrequenz und Schalleitergeometrie auf die internen Schmelzenparameter untersucht. Des Weiteren wurde auch die Überlagerung eines Ultraschallfeldes mit einem Wandermagnetfeld analysiert. Es konnte insgesamt gezeigt werden, dass der Einsatz von Ultraschall ein wirkungsvolles Mittel zur Reduzierung der Diffusionsgrenschichtdicke ist.

Die beiden ersten Germaniumkristalle, die unter der Einwirkung des Ultraschallfeldes gezüchtet wurden, konnten dieses Ergebnis bestätigen. Ein weiterer Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Einsatz von niederfrequenten Vibrationen in der Kristallzucht. Dazu wurden numerische Simulationen mit dem Programm FLUENT durchgeführt, die die Wirkungsweise der Vibrationen auf die globale Schmelzenströmung von Galliumarsenid im VGF-Verfahren analysieren. Es zeigte sich, dass die Konvektion im Bereich zwischen Vibratorstempel und der fest-flüssigen Phasengrenze stark erhöht werden konnte. Es wurde somit gezeigt, dass auch der Einsatz von Vibrationen ein geeignetes Instrument zur Reduzierung der Dicke der Diffusionsgrenschicht ist.

2 Grundlagen der Kristallzucht und Photovoltaik

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Kristallzucht von Halbleitermaterialien erläutert. Die Beherrschung der Kristallzucht ist einer der entscheidendsten Faktoren bei der Herstellung von hochwertigen Solarmodulen. In Abbildung 2.1 sind die Kostenanteile der verschiedenen Herstellungsschritte eines Solarmoduls an den Gesamtkosten dargestellt. Allein 40 % der Kosten entfallen auf die Kristallisation und die Waferverarbeitung. Weitere 40 % der Kosten entstehen bei der Verarbeitung der Solarzellen und die restlichen 20 % stellen Kosten der Modultechnik dar. Der Grund für diese hohen Materialkosten sind die enorm hohen Energiemengen, die für das Auf- bzw. Umschmelzen des Halbleitermaterials nötig sind. Dies macht deutlich, welches gewaltige Kosteneinsparpotential in der Weiterentwicklung und Optimierung von Kristallisationsprozessen liegt.

In Abschnitt 2.1 wird zunächst die Bedeutung der Solarenergie in der Energieerzeugung analysiert. Daraufhin wird in Abschnitt 2.2 der prinzipielle Aufbau einer Solarzelle beschrieben. In Kapitel 2.3 wird dann ein Überblick über die verschiedenen Kristallisationsverfahren gegeben, unterteilt in monokristalline und polykristalline Verfahren. Danach wird in Abschnitt 2.4 auf die prinzipiellen physikalischen Vorgänge bei der Kristallisation eingegangen. Es wird erläutert, welchen Einfluss die Segregation und die Konzentrationsgrenzschicht auf den Verlauf der Kristallisation haben. Zum Schluss werden in Abschnitt 2.5 Möglichkeiten zur Verbesserung des Kristallisationsvorganges aufgezeigt. Der Einsatz verschiedener externer Kraftfelder wird erläutert. Auf den Einsatz von Vibrationen und Ultraschall zur Beeinflussung der Kristallisation wird dann im darauffolgenden, separaten Kapitel 3 genauer eingegangen.

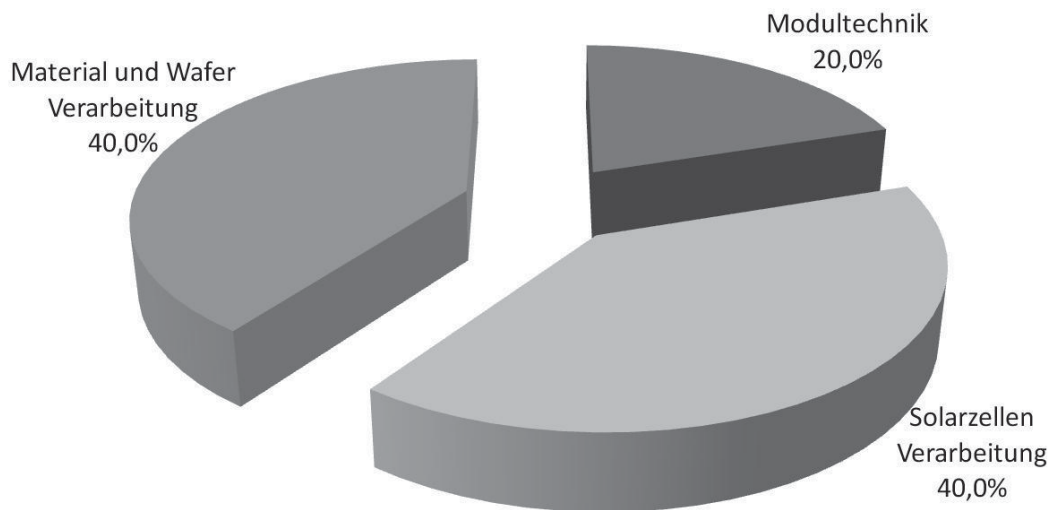


Abbildung 2.1: Anteile der unterschiedlichen Herstellungsschritte an den Gesamtkosten von Solarmodulen (Quelle: www.ise-solar.info)

2.1 Bedeutung der Solarenergie in der Energieerzeugung

Die immer knapper werdenden Vorräte an fossilen Energieträgern zwingen die Menschen zu einem Umdenken bezüglich ihrer Energieversorgung. Aus der Verbrennung von Kohle, Öl und Erdgas werden Kohlendioxid und andere schädliche Gase freigesetzt, die auf Grund des Treibhauseffektes Klimaveränderungen herbeiführen können. Die Erzeugung von elektrischer Energie aus Uran ist zwar CO₂-neutral, aber die nuklearen Katastrophen in den Atomkraftwerken in Fukushima haben gezeigt, dass es keine 100-prozentige Sicherheit im Umgang mit Kernkraftwerken geben kann. Der Ausstieg aus der Atomenergie ist in Deutschland politisch eine beschlossene Sache, was die Umstrukturierung der Energieerzeugung weiter beschleunigen wird.

In Abbildung 2.2 ist der Energiemix in Deutschland im Jahre 2010 dargestellt. Es wird deutlich, dass erneuerbare Energien bereits einen Anteil von 17 % an der gesamten Bruttostromerzeugung haben, was einer Energie von 101,7 TWh entspricht. Der Anteil der Photovoltaik macht insgesamt 2 % der Stromerzeugung aus und beträgt somit 12 TWh. Der Anteil der fossilen Energieträger dominiert allerdings immer noch die Stromerzeugung. Abbildung 2.3 zeigt eine Prognose der Stromerzeugung aus regenerativen Energien bis zum Jahre 2020. In dieser Abbildung sind die Anteile der einzelnen erneuerbaren Energien in einem gestapelten Diagramm dargestellt. Danach könnte der Anteil der erneuerbaren Energien von momentan

101,7 TWh auf insgesamt 278 TWh gesteigert werden. Dies würde einem Anteil der regenerativen Energien an der Stromerzeugung von 47 % entsprechen. Der Anteil der Photovoltaik zur Stromerzeugung wird sich von heute 12 TWh auf etwa 40 TWh fast vervierfachen. Der prozentuale Anteil der Photovoltaik im Jahre 2020 wäre damit etwa 7 %. Diese Sparte würde damit nach der Windenergie und der Geothermie das stärkste Wachstum verbuchen [1, 3].

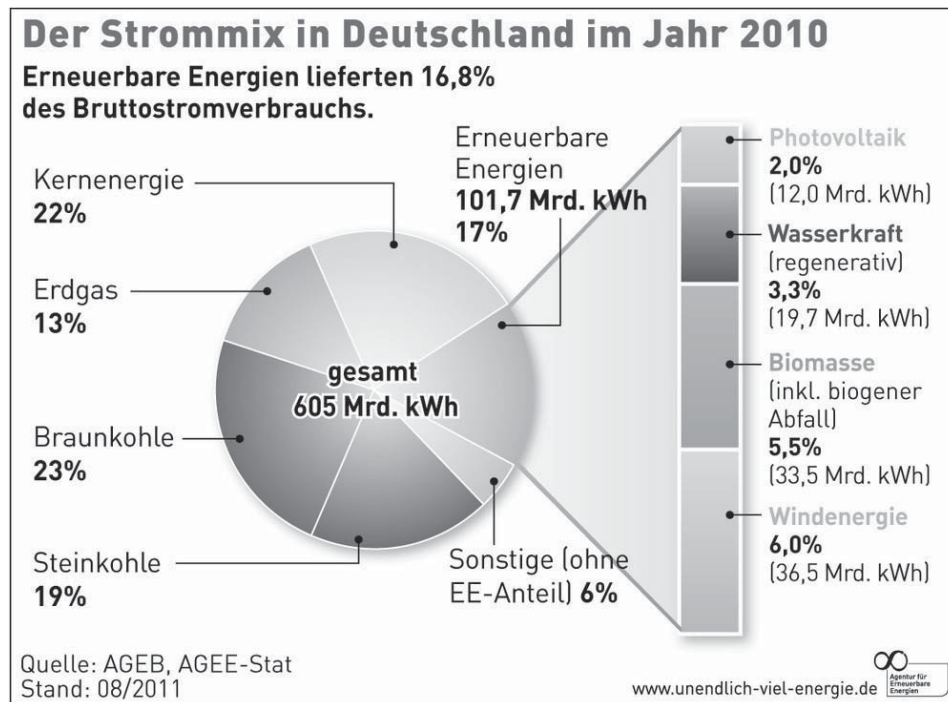


Abbildung 2.2: Anteile der verschiedenen Energieträger an der Bruttostromerzeugung in Deutschland im Jahre 2010 [1]

Der größte Vorteil der Solarenergie ist, dass sie quasi unbeschränkt vorhanden ist und so zu einer nachhaltigen Energieversorgung beiträgt. Regenerative Energien werden daher nicht nur in Deutschland, sondern weltweit an Einfluss gewinnen. Der größte Nachteil der Photovoltaik sind die hohen Kosten der Modulherstellung. Wie bereits beschrieben, ist der Hauptgrund dafür die hohe Energie, die zur Kristallisation des Halbleitermaterials nötig ist. Allerdings ist zu beobachten, dass der Preis stetig sinkt. Abbildung 2.4 zeigt die sogenannte Lernkurve von Photovoltaikmodulen aus kristallinem Silizium. Diese zeigt an, dass mit jeder Verdopplung der installierten Menge eine Preisreduktion um 20 % einher geht. Diese Regel konnte anhand der Daten in der letzten 30 Jahre abgeleitet werden. Eine Fortführung dieser Lernkurve, aber auch eine Beschleunigung, sind denkbar, wenn die notwendigen Ausgaben für Forschung und Entwicklung gesteigert werden.

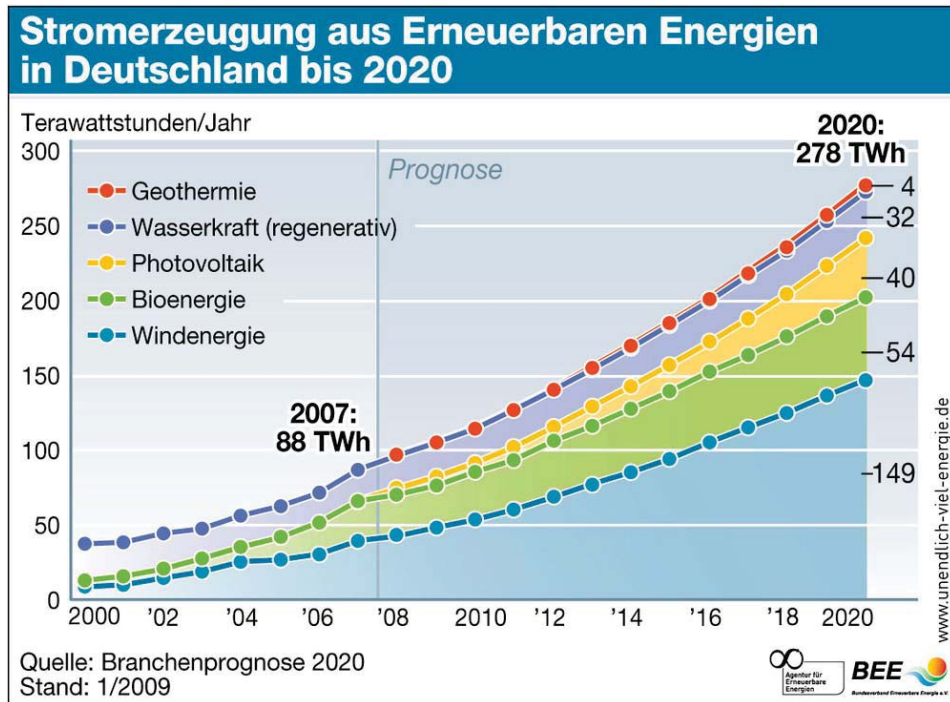


Abbildung 2.3: Prognose der Stromerzeugung aus regenerativen Energien in Deutschland bis 2020 [3]

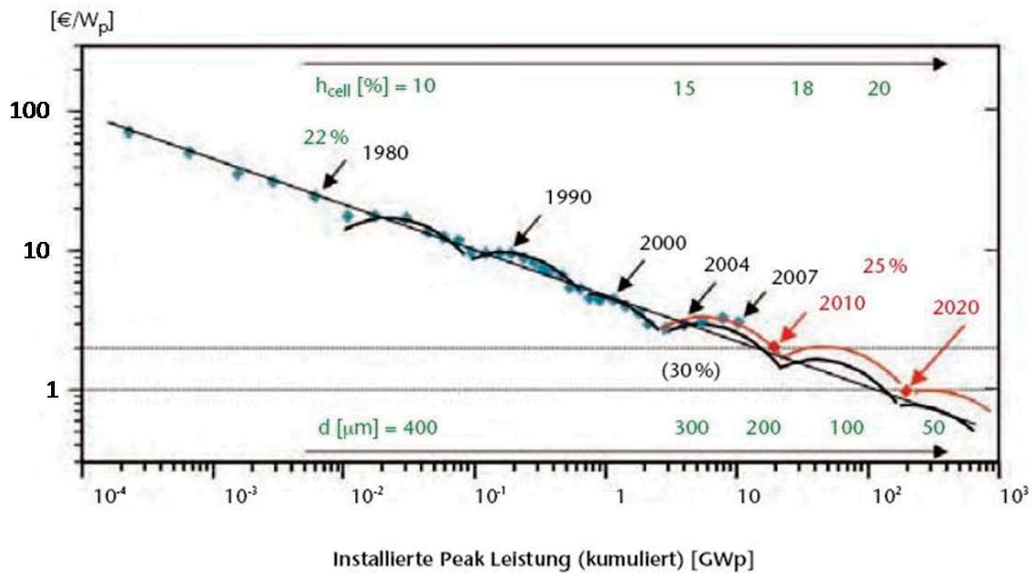


Abbildung 2.4: Preis-Lernkurve von PV-Modulen aus kristallinem Silizium [4]

2.2 Aufbau einer Solarzelle

Der wichtigste Stoff zur Nutzung des photovoltaischen Effektes ist Silizium. Abbildung 2.5 zeigt den Marktanteil verschiedener Photovoltaik-Materialien an der weltweiten Produktion von Solarzellen im Jahr 2008. Es wird deutlich, dass insgesamt etwas über 90 % der Solarzellen weltweit aus Silizium hergestellt werden. Der Anteil des polykristallinen Siliziums beträgt dabei 47,7 %, der des monokristallinen Siliziums 38,3 %, 1,5 % entfallen auf bandgezogenes Silizium und 5,1 % auf amorphes Silizium. Auf die unterschiedlichen Kristallzüchtungsverfahren zur Herstellung dieser Materialien wird in Abschnitt 2.3 näher eingegangen. Weitere Materialien der Photovoltaikindustrie sind Cadmiumtellurid (CdTe) mit einem Anteil von 6,4 % und CIGS/CIS, sogenannte Dünnschichtzellen, mit 1 % [5]. Andere Halbleitermaterialien, wie beispielsweise Galliumarsenid (GaAs), spielen in der Photovoltaikindustrie so gut wie keine Rolle.

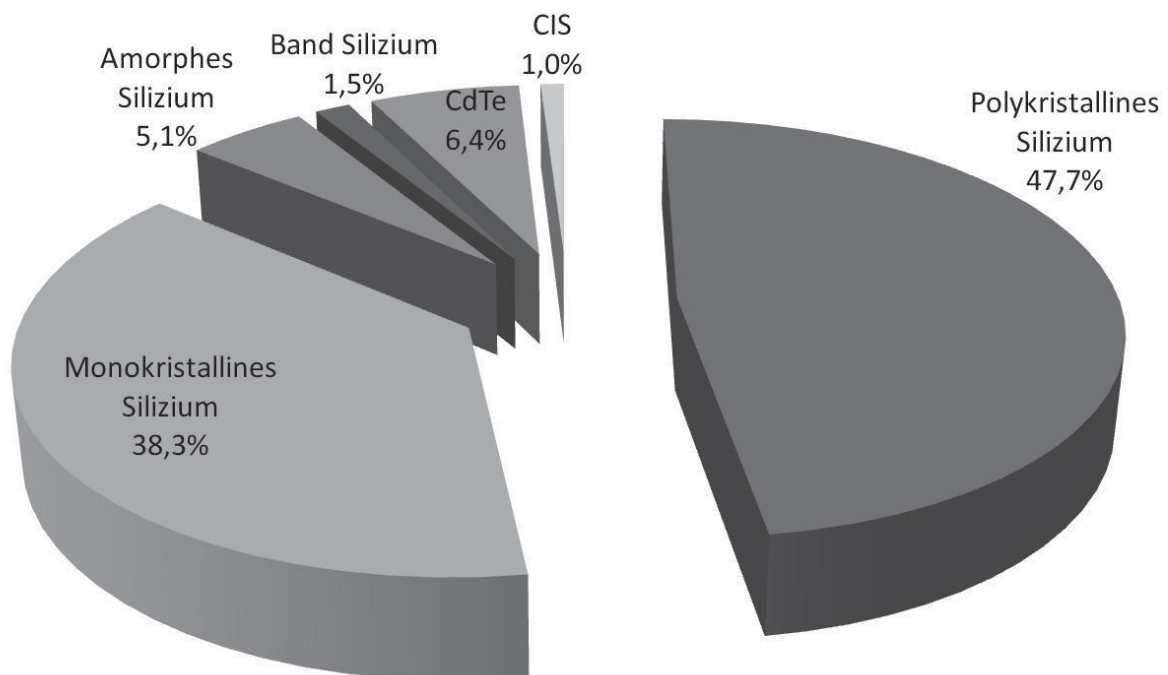


Abbildung 2.5: Marktanteil verschiedener PV-Materialien an der weltweiten Produktion von Solarzellen im Jahr 2008 [5]

Typische Wirkungsgrade für die unterschiedlichen Arten von Solarzellen sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Es ist zu sehen, dass monokristallines Silizium mit 22 % bis 24,7 % den höchsten Wirkungsgrad besitzt. Allerdings ist der Herstellungsprozess aufwendig und damit sind die Zellen verhältnismäßig teuer. Poly- oder multikristallines Silizium hat einen etwas geringeren Wirkungsgrad als monokristallines Material mit 17,4 % bis 20,3 %. Dies ist auf Fremdeinschlüsse, Versetzungsbündel und Verunreinigungen zurückzuführen, die bei polykristallinem Material naturgemäß an den Phasengrenzen vorhanden sind. Trotz des etwas geringeren Wirkungsgrades wird polykristallines Silizium vermehrt eingesetzt, da es verhältnismäßig kostengünstig hergestellt werden kann. Die typischen Modulwirkungsgrade sind für alle Zellmaterialien geringer als der reine Zellwirkungsgrad. Dieser Wirkungsgradverlust kann durch die notwendigen Zwischenräume zwischen den einzelnen Solarzellen und den Modulrahmen erklärt werden [6].

Dünnschichtzellen haben einen Wirkungsgrad zwischen 11 % und 20 %, wobei der typische Modulwirkungsgrad mit 10 % relativ schlecht ist. Trotzdem ist der Einsatz von Dünnschichtzellen sehr interessant, da sie im Gegensatz zu klassischen Solarzellen flexibel und semitransparent aufgebaut sind. Dadurch lassen sich Dünnschichtzellen besser an Gebäudeformen und andere Strukturen anpassen, was ihren Einsatz als architektonisches Stilmittel erhöhen könnte. Dünnschichtzellen werden beispielsweise durch die Abscheidung von Kupfer-Indium-Sulfid-Verbindungen (CIS) auf Metallbänder hergestellt und haben einen deutlich geringeren Materialeinsatz als klassische Solarzellen.

Zellmaterial	Zellwirkungsgrad (maximal)	Zellwirkungsgrad (minimal)	Typischer Modulwirkungsgrad
Monokristallines Silizium	24,7%	22,0%	15%
Polykristallines Silizium	20,3%	17,4%	14%
Amorphes Silizium	12,1%	6,8%	6%
CIS / CIGS	20,0%	11,6%	10%
CdTe	16,5%	12,0%	7%

Tabelle 2.1: Wirkungsgrade für verschiedene Arten von Solarzellen [6]

Die Funktionsweise von Solarzellen ist im Prinzip bei jeder Solarzelle identisch. Sie wandelt die Strahlungsenergie des Lichtes in elektrische Energie um. Dazu wird der photovoltaische Effekt ausgenutzt. Das Grundprinzip einer Solarzelle ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Im Prinzip funktioniert eine Solarzelle wie eine Photodiode, die jedoch nicht als Strahlungsdetektor sondern als Gleichstromquelle betrieben wird. Durch eine gezielte Dotierung des Halb-

leitematerials wird in der Solarzelle ein p-n Übergang geschaffen. Dazu wird in der Regel die eine Seite mit Bor (p-Dotierung) und die andere Seite mit Phosphor (n-Dotierung) dotiert. Dieser p-n Übergang sorgt für ein elektrisches Feld innerhalb der Zelle. Fällt nun Licht auf die Zelle, so erzeugen die Photonen sogenannte Elektronen-Loch-Paare. Dies sind freie Ladungsträger und die Elektronen werden durch das elektrische Feld zum n-dotierten Bereich befördert [6].

Umgekehrt gelangen die positiv geladenen Löcher zum p-dotierten Bereich der Solarzelle. Ein Teil der freien Ladungsträger rekombiniert auf diese Weise unter Abgabe von thermischer Energie miteinander und geht somit für die Energieerzeugung verloren. Durch die Trennung der beiden Ladungsträger entsteht an den beiden Seiten der Solarzelle eine Ladung. Über die Metallkontakte an Vorder- und Rückseite kann diese Ladung nun als Gleichstrom abfließen und über einen Wechselrichter in das Stromnetz eingespeist werden. Auf der Oberseite der Solarzelle wird zusätzlich noch eine dünne Antireflexionsschicht aufgetragen. Diese sorgt für den typischen bläulichen Glanz und verhindert, dass zu viel Strahlung reflektiert wird und nicht mehr zur Energieerzeugung zur Verfügung steht. Um größere Ausgangsspannungen erreichen zu können, werden mehrere Solarzellen zu einem Solarmodul zusammengeschaltet [6].

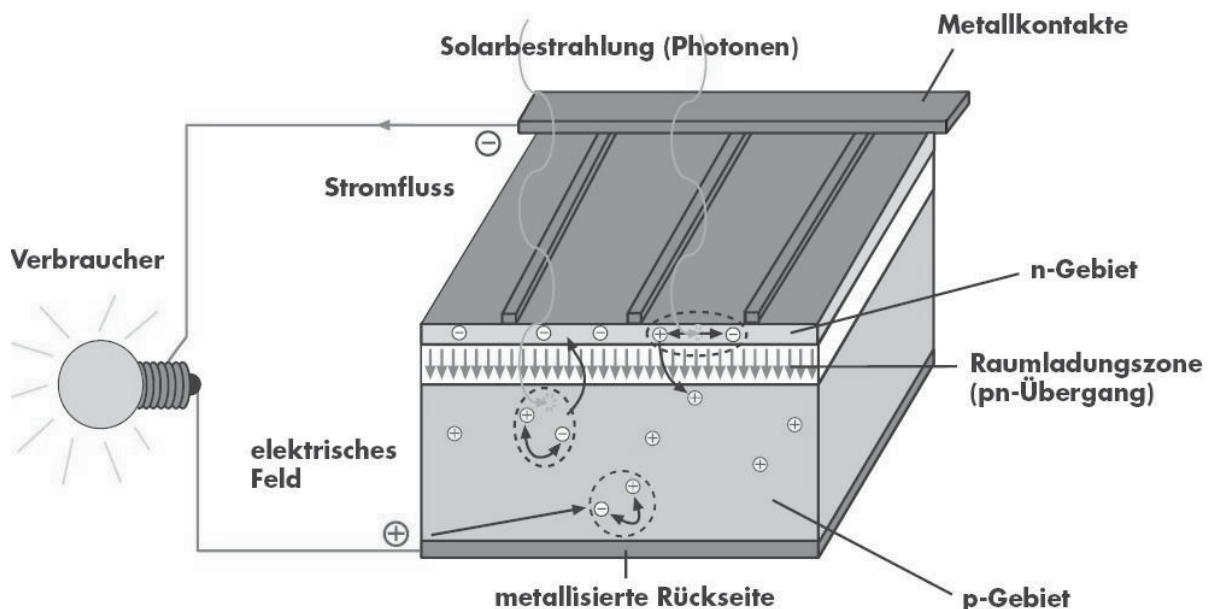


Abbildung 2.6: Aufbau und Vorgänge in einer Solarzelle [7]