

TCO für Dünnschichtsolarzellen II

16.-17.09.2002 in Jülich

ForschungsVerbund
Sonnenenergie
Workshop

TCO für
Dünnschichtsolarzellen II
16.-17.09.2002 in Jülich

und Einweihungssymposium

Herausgeber:
Bernd Rech, Forschungszentrum Jülich,
Institut für Photovoltaik
Gerd Stadermann,
ForschungsVerbund Sonnenenergie (FVS)



FVS **Workshop 2002**

Veranstalter: Forschungszentrum Jülich



Inhalt

Session I

TCO-Materialforschung:
Grundlagen und neue Entwicklungen

- 10 Zinkoxidschichten für Dünnschichtsolarzellen:
Material- und Grenzflächenforschung
Oliver Kluth
- 14 In-situ Untersuchungen an ZnO-Oberflächen
und Grenzflächen
Frank Säuberlich
- 16 Al-dotierte ZnO-Schichten für a-Si/c-Si Solarzellen
Frank Fenske
- 22 Morphology of the Si/ZnO Interface
Christian Pettenkofer
- 30 Wasserstoff in Zinkoxid
Norbert H. Nickel
- 32 Dotierung und Ladungsträgertransport in
entartet dotierten transparenten leitenden Oxiden
Klaus Ellmer

- 38 Plasmaanalyse der Sputterdeposition von ZnO:
Al-Schichten für CIGS-Solarmodule
Dirk Herrmann
- 42 Korrelation der Gitterverzerrung mit strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften von ITO-Schichten
Dieter Mergel
- 43 Die Bestimmung des Energiestroms bei Sputterprozessen
Holger Kersten

Session II

TCO-Herstellung: Status und neue Verfahren

- 66 Sputtertargets für TCO-Anwendungen:
Stand der Technik und neue Entwicklungen
Martin Weigert
- 69 ILGAR (Ion Layer Gas Reaction), ein low-cost-Verfahren zur Deposition von Oxidschichten – Rekord-Ergebnisse für CIGSSe-Solarzellen mit ILGAR-ZnO-Puffern
Christian Fischer
- 74 TCO gratings for a-Si:H and $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells
Nadia Senoussaoui
- 77 Prozesstechnologien für die großflächige Abscheidung von ITO-Schichten bei niedrigen Temperaturen
Markus Bender



Session III

TCO für Dünnschichtsolarzellen: Status und neue Entwicklungen

- 86 TCO für Silizium-Dünnschichtsolarmodule:
Status und Perspektiven
Joachim Müller
- 93 Prozesstechnologien für die großflächige Abscheidung
von ZnO:Al-Schichten
Manfred Ruske
- 96 TCO-Deposition of ZnO by the LP-CVD Technique for
Applications in Thin Film Amorphous Silicon Solar Cells
Ulrich Kroll
- 98 Zinkoxid-Deposition mittels expandierendem
thermischen Plasma und Anwendung als TCO für
Dünnschichtsolarzellen
Jochen Löffler
- 102 Charakterisierung und Stabilitätsverfahren von DC gesput-
terten ZnO:Al₂O₃-Schichten für Dünnschichtsolarzellen
Richard Menner
- 107 Großflächige TCO-Abscheidung für Dünnschichtsolarzellen
von keramischen und metallischen Targets
Christian May
- 109 Industrielle AP-CVD von TCO-Schichten für a-Si Module
Ulf Blieske

Session VI

Industrielle TCO-Beschichtungen für Dünnschichtsolarmodule

- 114 Einsatz von Sputter-ZnO als Fensterschicht
in CIGSSe-Dünnschichtsolarmodulen
Sven Visbeck
- 120 Roll-to-Roll APCVD SnO₂:F deposition
Rutger Schlatmann
- 124 Pilotproduktion von CIS-Dünnschichtsolarmodulen:
Status und TCO-Aspekte
Rolf Wächter

Abschlussdiskussion

- 132 Wo besteht Forschungsbedarf?
Moderation Norbert Stump
Joachim Müller

Poster

- 136 Bestimmung der Dichte und des Verunreinigungsgehaltes
von ZnO:Al-Schichten mittels elastischer Vorwärtsstreuung
(ERD)
W. Bohne
- 139 Epitaktisches Wachstum von ZnO:Al-Schichten auf
Saphir-Substraten unterschiedlicher Orientierung
Götz Vollweiler



- 141 Optimization of the Electrical Properties of Magnetron Sputtered Aluminium Doped ZnO Films for Opto-Electronic Applications
Chitra Agashe
- 145 Sputtered Zinc Oxide Films for Silicon Thin Film Solar Cells: Material Properties and Surface Texture
Oliver Kluth
- 151 Detailed Accounting for Quantum Efficiency and Optical Losses in a-Si:H Based Solar Cells
Peter Lechner
- 153 (Zn,Mg)O als Teil der Fensterschicht für Chalkopyrit Solarzellen
Heike Steigert
- 155 Large Area Sputtered ZnO Films as Substrates for Highly Efficient Silicon Thin-Film Solar Modules
Joachim Müller

Symposium zur Einweihung der 30x30 cm²-Solarmodultechnologie

- 160 Silizium-Dünnschichtsolarmodule:
Ziele und Stand der 30x30 cm²-Technologie in Jülich
Bernd Rech
- 166 Sputtertechnik für die Photovoltaik
Martin Dimer
- 169 Laseranwendungen in der Solarzellenproduktion
Roland Mayerhofer

- 173 Teilnehmer
- 182 Standorte der Mitgliedsinstitute
- 183 Anschriften der Mitgliedsinstitute
- 184 Impressum

Session I
TCO-Materialforschung:
Grundlagen und neue Entwicklungen



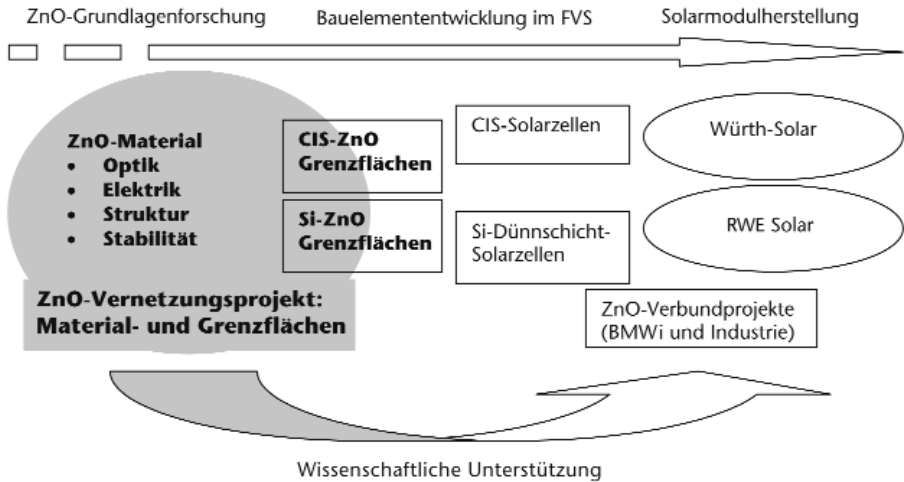
Zinkoxidschichten für Dünnschichtsolarzellen: Material- und Grenzflächenforschung

Oliver Kluth
ZnO-Vernetzungsprojekt
o.kluth@fz-juelich.de

Projektpartner:
HMI, FZJ-IPV, ZSW,
Universität Stuttgart,
Institut für Physikalische
Elektronik (IPE) und
Technische Universität
Darmstadt (TUD)

Transparente, leitfähige Oxidschichten (TCO, transparent conductive oxide) erfüllen zentrale Funktionen in Dünnschichtsolarzellen und sind ein entscheidender Kostenfaktor bei der Produktion. Das TCO-Material Zinkoxid (ZnO) ist dabei entweder unverzichtbarer Teil der Solarzelle (CIS-Technologie) oder besitzt im Falle der Silizium-Dünnschichttechnologie ein großes Potential zur Verbesserung der Modulwirkungsgrade und/oder Senkung der Herstellungskosten. Es fehlt allerdings ein fundiertes und umfassendes Verständnis der ZnO-Präparationsverfahren, sowie der strukturellen, optischen und elektronischen Eigenschaften der mit Sputtern hergestellten ZnO-Schichten sowie der Grenzflächeneigenschaften zwischen ZnO und den anschließenden Halbleiterschichten der Solarzellen.

Ziel des Vorhabens ist es daher, ein tieferes Verständnis der physikalischen Eigenschaften von Zinkoxidschichten im Hinblick auf die Anwendung in Solarzellen zu erarbeiten. Dabei erfolgt die ZnO-Herstellung vornehmlich mit unterschiedlichen Sputterverfahren. Die verschiedenen Fragestellungen wurden von den einzelnen Institutionen im Forschungsverbund als auch in der Forschung weltweit bisher nur punktuell und speziell für jede Photovoltaik-Technologie bearbeitet. Dieses Vernetzungsprojekt bündelt und ergänzt diese Aktivitäten im Forschungsverbund Sonnenenergie und wird unterstützt durch führende Hochschulgruppen, die an ZnO und ZnO/Halbleiter-Grenzflächen



forschen. Eine enge Verzahnung mit aktuellen Forschungsprojekten zur Industrialisierung der heutigen ZnO-Labor-technologie ist durch die Vernetzung zwischen den Partnern ebenfalls gewährleistet. Der Vernetzungsgedanke dieses Projekts ist in *Abb. 1* schematisch dargestellt.

Abbildung 1
Schematische Darstellung
des Verbundgedankens
im Projekt.

Abb. 2 gibt einen Überblick über die einzelnen Arbeitspakete. Jedes dieser Arbeitspakete wird von einem Projektpartner koordiniert, die Koordination des Gesamtprojekts erfolgt durch das IPV, Forschungszentrum Jülich. Im Folgenden wird der aktuelle Stand der Arbeiten zu den einzelnen Arbeitspaketen kurz zusammengefasst. Eine umfassendere Darstellung der Ergebnisse findet sich in den Beiträgen der einzelnen Partner zu diesem TCO-Workshop.

Das ZnO-Netzwerk hat sich zu einem aktiven Forum entwickelt, in dem Proben und Ideen ausgetauscht und sehr schnell sowohl Fortschritte als auch wissenschaftliche Probleme zwischen den Partnern kommuniziert werden. An

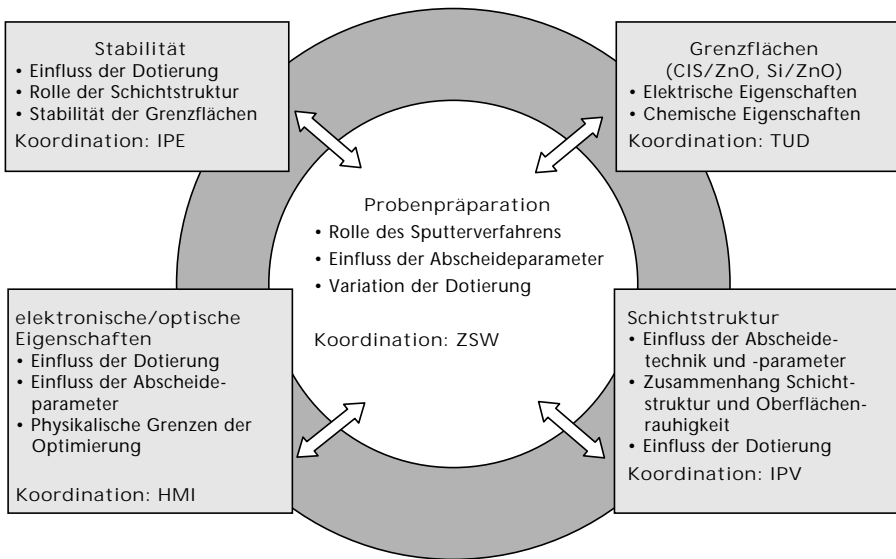


Abbildung 2
Arbeitspakete und
Organisation des
Projekts. Die Koordination
des Gesamtprojektes
erfolgt durch das IPV.

aktuellen Probenserien wurden die Sputteranlagen sowie die elektrischen und optischen Messeinrichtungen der Partner verglichen. Dies bildete den Ausgangspunkt für verschiedene vergleichende Studien. Die meisten der aktuellen Arbeiten beziehen sich daher auf die Charakterisierung von ZnO-Schichten, die vom keramischen ZnO-Target an den Anlagen von IPE, ZSW und IPV hergestellt wurden.

Als innovatives neues Material wurden am HMI (Zn,Mg)O-Schichten hergestellt, untersucht und in Solarzellen eingesetzt. Entsprechend dem Arbeitsprogramm werden derzeit die verschiedenen TCO-Schichten bezüglich ihrer strukturellen, elektronischen und optischen Eigenschaften charakterisiert. Einige aktuelle Ergebnisse dazu sowie zur Stabilität (ZSW) und den Grenzflächeneigenschaften finden sich in den verschiedenen Beiträgen von ZSW, HMI, TUD und IPV zu diesem TCO-Workshop. An der TUD wurde eine Sput-

teranlage zur ZnO-Herstellung erfolgreich in Betrieb genommen. Damit können ZnO-Oberflächen und ZnO-Grenzflächen in-situ untersucht werden. Am IPV wurde ein modifiziertes Thornton Modell entwickelt, um den Zusammenhang zwischen den strukturellen ZnO-Schichteigenschaften und den resultierenden Oberflächenstrukturen nach dem nasschemischen Ätzen zu beschreiben. Am HMI wurde unterstützend der Zusammenhang zwischen den Sputterparametern und der Dichte sowie der Zusammensetzung der ZnO:Al-Schichten einzelner Probenserien untersucht.



In-situ Untersuchungen an ZnO-Oberflächen und Grenzflächen

Frank Säuberlich,
Frauke Rüggeberg und
Andreas Klein
Technische Universität
Darmstadt, Institut für
Materialwissenschaft,
Petersenstraße 23,
64287 Darmstadt
fsaeuberlich@
surface.tu-darmstadt.de

Grenzflächen sind für optoelektronische Bauelemente von zentraler Bedeutung. Insbesondere die Barrieren für den Ladungstransport stellen eine maßgebliche Kenngröße dar. Diese Barrieren sind durch die Bindungen an den Grenzflächen bestimmt. Die chemischen und elektronischen Eigenschaften sind bisher nur für weitgehend ideale, d.h. gitterangepasste epitaktische Grenzflächen gut untersucht und bekannt. Dazu haben insbesondere oberflächen-physikalische Methoden wie die Photoelektronenspektroskopie beigetragen. In der Dünnschichttechnik treten jedoch in der Regel Grenzflächen zwischen polykristallinen Materialien mit unterschiedlichen Gitterkonstanten auf.

Weiterhin werden aus wirtschaftlichen Gründen oft Abscheidungsverfahren wie Magnetron-Sputtern, chemische Gasphasenabscheidung oder nasschemische Verfahren verwendet, die zu ganz unterschiedlichen Grenzflächen führen können. Die Eigenschaften derartiger Grenzflächen sind bisher nahezu nicht mit oberflächen-physikalischen Methoden untersucht. Eine Schwierigkeit hierbei ist sicher, die Abscheidemethoden mit der für oberflächenphysikalische Methoden unabdingbaren Ultrahochvakuum-Technik zu verbinden.

Im Rahmen des ZnO-Vernetzungsprojekts wurde an der TU Darmstadt eine UHV-Kammer eingerichtet, in der die ZnO Abscheidung über Magnetron-Sputtern möglich ist. Die Kammer ist direkt an ein integriertes Oberflächenanalyse- und Präparationssystem angeschlossen, in dem die Untersuchung von Oberflächen mit Photoelektronenspek-

troskopie möglich ist, ohne das UHV zu verlassen.
Die Untersuchung der Grenzflächen wird dabei durch die Kombination mit anderen Abscheidetkammern ermöglicht. Vorgestellt werden neben den experimentellen Möglichkeiten erste Ergebnisse zu ZnO-Oberflächen und zu den Grenzflächen von ZnO mit II-VI Halbleitern und Metallen.



Al-dotierte ZnO-Schichten für a-Si/c-Si Solarzellen

F. Fenske,
S. Brehme,
W. Henrion,
M. Schmidt
HMI, Abt. Silizium-
Photovoltaik
fenske@hmi.de

Heterosolarzellen vom Typ a-Si/c-Si erfordern eine ganzflächige transparente Elektrode auf dem a-Si, die die generierten Ladungsträger mit hoher Effizienz sammelt und abführt [1]. Geeignet sind dafür nur dünne Schichten aus der Materialgruppe der Transparent Conducting Oxide's. Sowohl die Filmeigenschaften als auch Kostenfragen sind Entscheidungskriterien für eine Solarzellenapplikation. Die durchgeführten Untersuchungen zum Al-dotierten ZnO zeigen eine kostengünstige Alternative zum etablierten ITO als Fensterelektrode. Dabei wird das ZnO durch rein reaktives Sputtern eines metallischen Targets im Gegensatz zu dem üblichen Sputtern keramischer Targets hergestellt.

Die Schichtdeposition erfolgte durch Magnetronsputtern eines ZnAl_2 %-Targets unter Ar/O_2 -Reaktivgasatmosphäre. Die Saugleistung der Vakuumpumpe wurde so groß gewählt, dass sie grundsätzlich die O_2 -Pumpgeschwindigkeit auch während des Beschichtungsprozesses im System bestimmt. Damit werden Instabilitäten während der Deposition (Hystereseeffekt des O_2 -Partialdrucks) vermieden [2] und der Restgaspartialdruck wird außerdem gering gehalten. Ein weiterer, wesentlich stabilisierender Faktor bei der reaktiven Beschichtung ist die Wahl des Konstantspannungsregelmodus des Plasmagenerators [3]. Die Schichten wurden auf Quarzglas deponiert jeweils bei geringer ($P_1 \approx 350$ W) und hoher ($P_h \approx 700$ W) mittlerer Plasmaverlustleistung $\langle P \rangle$. Durch Variation der Sauerstoffeinlassrate (und damit des Sauerstoffpartialdrucks) erfolgte die Optimierung der TCO-Schichteigenschaften hinsichtlich maximaler Transparenz und Leitfähigkeit. Unter diesen Bedingungen betragen die Depositionsraten 1.6 nm/s (P_1) bzw. 3.6 nm/s

(P_h). Die Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Substrattemperatur zeigt *Abb. 1* für Depositionen mit

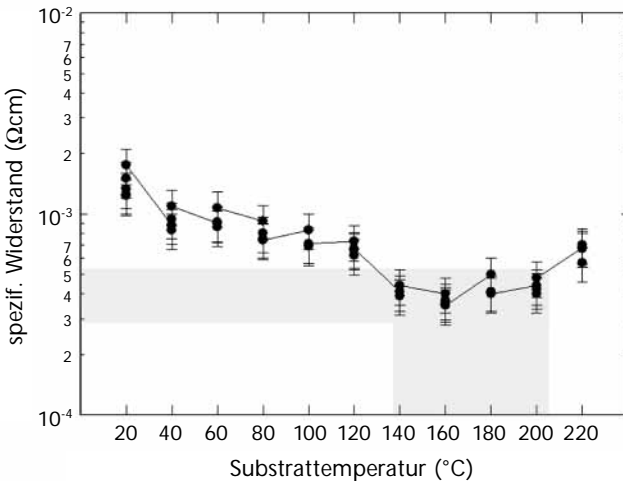


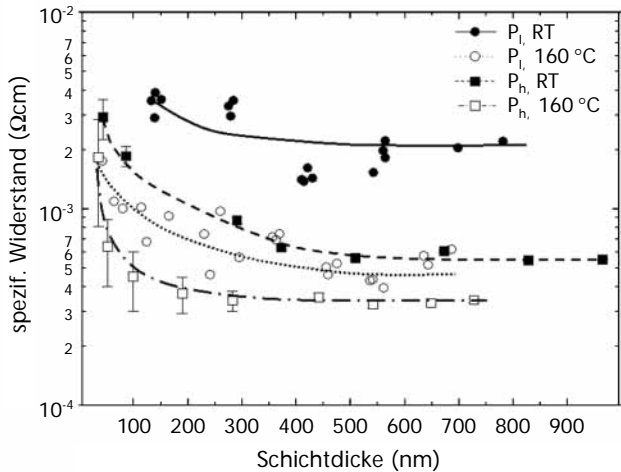
Abbildung 1
 Spezifischer Widerstand von ZnO:Al2 %-Schichten mit einer Dicke >100 nm in Abhängigkeit der Substrattemperatur (Depositionsparameter $\langle P \rangle = P_h$).

$\langle P \rangle = P_h$ und Schichtdicken $d_s > 100$ nm.

Der Widerstand reduziert sich um nahezu eine Größenordnung auf Werte von $3\text{-}5 \cdot 10^{-4}$ Ωcm bei Substrattemperaturen T_s im Bereich von 140-200 °C.

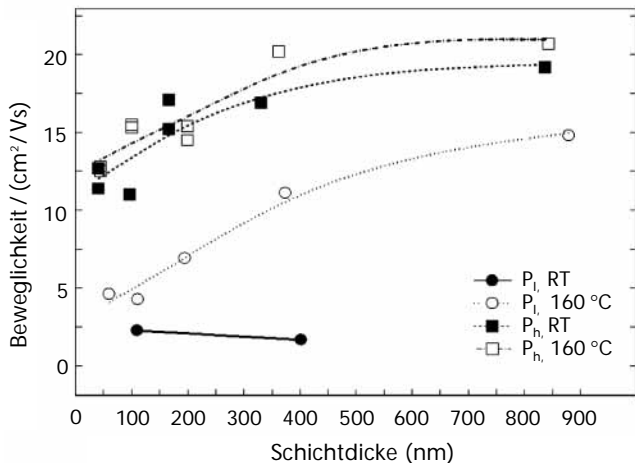
Messungen der spektralen Empfindlichkeit ergaben, dass geometrisch bedingte optische Verluste durch Reflexion zu erheblichen Einbußen führen, wenn die ZnO-Schichtdicke nicht optimiert ist. Die optimale Dicke ergibt sich zu $d_s \approx 80$ nm für senkrechten Lichteinfall mit einem Reflexionsminimum 1. Ordnung bei $\lambda = 600$ nm bei einem Brechungsindex des ZnO von 2. Die aus optischen Gründen erforderliche geringe Dicke der TCO-Schicht zieht allerdings das Problem der Erzielung eines geringen Schichtwiderstandes nach sich. Aus diesem Grund wurden Untersuchungen zur Dickenabhängigkeit der elektrischen und optischen Schichteigenschaften durchgeführt.

Abbildung 2
 Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von ZnO:Al2 %-Schichten von der Schichtdicke
 (Depositionsparameter: $\langle P \rangle$, T_S).



Der spezifische Widerstand dünner ZnO:Al2 %-Schichten nimmt mit geringer werdender Schichtdicke zu (s. Abb. 2). Dabei sind die Depositionsparameter von wesentlicher Bedeutung. Die Dickenabhängigkeit ist um so geringer ausgeprägt, je höher $\langle P \rangle$ und T_S ($140^\circ C < T_S < 200^\circ C$). In diesem Fall steigt der spezifische Widerstand signifikant erst

Abbildung 3
 Abhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit von der Schichtdicke
 (Depositionsparameter: $\langle P \rangle$, T_S).



für $d_s < 100$ nm an. Hall-Messungen ergaben eine stetige Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H mit steigender Schichtdicke (Abb. 3). Unabhängig von der Schichtdicke zeigt sich eine ähnliche Abhängigkeit von den Depositionparametern $\langle P \rangle$ und T_S wie für die Leitfähigkeit σ (s. Abb. 2): Höhere $\langle P \rangle$ und T_S bei der Deposition führen zu höheren μ_H und σ in den Schichten. Hieraus könnte man als Ursache der Schichtdickenabhängigkeit des spezifischen Widerstandes eine $\mu_H(d_s)$ -Abhängigkeit vermuten, die morphologisch/strukturell bedingt ist. Weitere detaillierte Untersuchungen müssen diesen Sachverhalt klären.

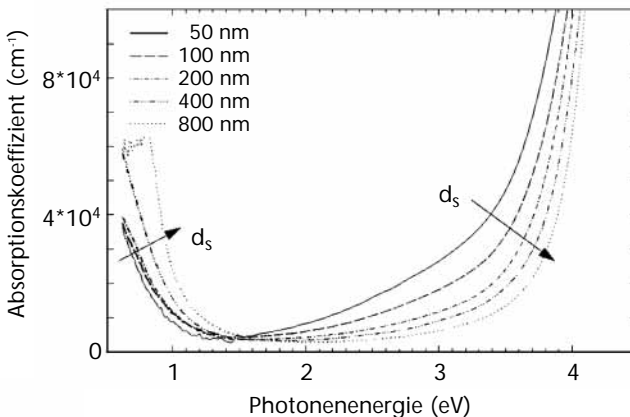
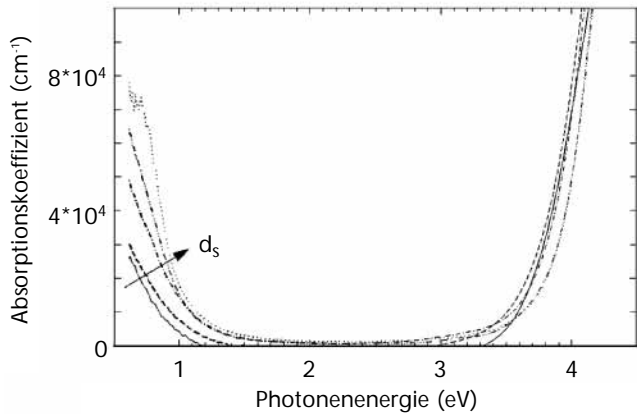


Abbildung 4
 Spektrale Verteilung des Absorptionskoeffizienten für verschiedene Schichtdicken d_s
 (Depositionsparameter: $\langle P \rangle = P_{hr}$, $T_S = RT$)

Die materialspezifisch bedingten optischen Verluste sind durch den Absorptionskoeffizienten charakterisiert. Dieser wurde im interessierenden Energiebereich von 1 eV bis 4 eV für verschiedene Schichtdicken für jeweils geheiztes (160 °C) und ungeheiztes Substrat ermittelt. Abb. 4 zeigt den spektralen Verlauf des Absorptionskoeffizienten der auf ungeheiztes Substrat deponierten ZnO:Al2 %-Schichten. Charakteristisch für diese Schichten ist eine im höherener-

Abbildung 5
 Spektrale Verteilung des
 Absorptionskoeffizienten
 für verschiedene d_s
 (vgl. Abb. 4)
 (Depositionsparameter:
 $\langle P \rangle = P_{hy}$, $T_S = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)



getischen Bereich des Transmissionsfensters zu beobachten-
 de stärkere Absorption, was die für das Auge erscheinende
 gelbliche Färbung der Schichten erklärt. Diese Eigenschaft
 ist umso ausgeprägter, je dünner die Filme sind. Im Gegen-
 satz dazu zeigen die auf geheiztes Substrat deponierten
 Schichten im gesamten Transmissionsfenster eine vernach-
 lässigbare Absorption (s. Abb. 5).

Die Grundgitterabsorptionskante dieser Schichten zeigt
 keine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Generell kann für
 alle untersuchten Schichten festgestellt werden, dass die
 freie Ladungsträgerabsorption des ZnO:Al2 % unter 1.1 eV
 einsetzt und so keine Minderung der spektralen Empfind-
 lichkeit der a-Si/c-Si-Solarzelle bewirkt. Die beobachtete
 Schichtdickenabhängigkeit der Absorption wird von mehre-
 ren Faktoren bestimmt. Ladungsträgerkonzentration und
 -beweglichkeit wirken in gegenläufiger Tendenz auf die
 freie Ladungsträgerabsorption [4].

Die Lage der Grundgitterabsorption wird wesentlich durch
 die Ladungsträgerkonzentration n_e beeinflusst, wenn $n_e \geq$
 10^{20} cm^{-3} , wie es bei dotierten TCO-Schichten in der Regel

der Fall ist (Burstein-Moss-Verschiebung, Verringerung der Bandlücke [5]). Darüber hinaus sind weitere Effekte für die Grundgitterabsorptionskante des ZnO wirksam und müssen bei der Bandlückenbestimmung berücksichtigt werden [6]. Damit haben Filmstruktur und -morphologie außer einem direkten Einfluss auch einen indirekten Einfluss auf die optischen Schichteigenschaften über Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit. Zur Klärung dieser komplizierten Abhängigkeiten bedarf es weiterer experimenteller Untersuchungen und Simulationsrechnungen.

Literatur

- [1] M. Taguchi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S. Kiyama, O. Oota, *Progress in Photovoltaics* 8(2000)503.
- [2] A.G. Spencer, R.P. Howson, R.W. Lewin, *Thin Sol. Films*, 158(1988)141.
- [3] J. Affinito, R.R. Parsons, *J. Vac. Sci. Technol. A2* 3 (1984)1275.
- [4] T.J. Coutts, X.Wu, W.P. Mulligan, J.M. Webb, *J. Electr. Mat.*, 25(1996)935.
- [5] K.Ch. Park, D.Y. Ma, K.H. Kim, *Thin Sol. Films*, 305(1997)201.
- [6] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, 80(2002)3518.



Morphology of the Si/ZnO Interface

Abstract

C. Pettenkofer,
U. Meier
HMI, Abt. Elektronische
Struktur von Halbleiter-
grenzflächen
pettenkofer@hmi.de

The interface of Si-ZnO is studied with XPS and UPS with regards to the morphology of the interface. Magnetron sputtered ZnO films on Si(111) surfaces (H-termination and 7×7) were investigated step by step and the interface properties were studied in situ. All samples are handled in situ in UHV. Up to five different interface phases were detected depending on ZnO preparation. Beside a SiO_x film induced by the sputter process, a ZnO and Zn_2SiO_4 phase are resolved. In addition hydrogen as Zn-OH is found in considerable concentrations in the films.

Introduction

The interface of Si and TCO's like ZnO is of particular technological interest for thin film Si solar cells. The ZnO serves as a transparent and conducting overlayer. On the one hand the TCO should have a conductivity high enough not to limit the photocurrent of a cell. On the other hand the optical absorption should be as low as possible in the visible range for not limiting the photon flux to the Si absorber. Both parameters are determined by the doping and counteract one to each other. In addition interface states will give rise to an increased recombination rate. Here we will study another important property, the interface. In a heterojunction the electronic band offsets in a given device are determined by the contact materials and their electronic properties. However, even in the case of an atomically abrupt interface the prediction of the band offset from

fundamental material parameters is not straightforward. Here we will report on the properties of the Si-ZnO interface on an atomic scale as derived from XPS-data taken from Si-ZnO interfaces between the deposition steps ranging from 0.8 nm to 150 nm.

Experimental

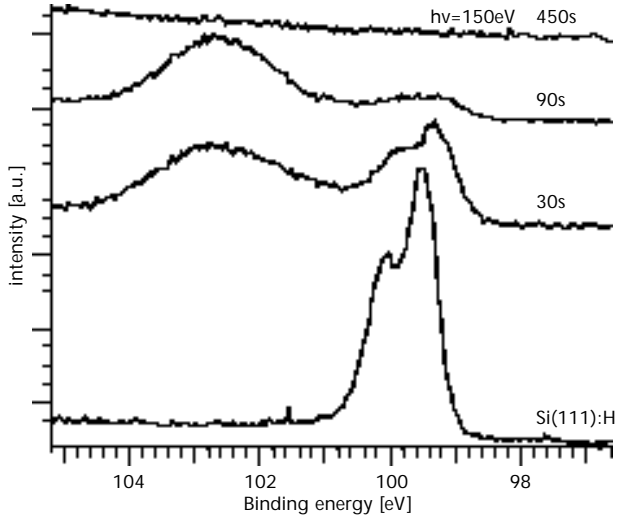
Si samples were H-terminated *ex situ* and introduced into UHV with no considerable contamination (e.g. no oxide detected in *Fig. 1*). For controlling the role of H at the interface in addition Si(111)7x7 samples were prepared. Deposition took place in a UHV system equipped with a 2" Magnetron. The target was 5N pure ceramic ZnO with no admixture of dopant. Deposition parameters were in the range of 2×10^{-2} mBar Ar pressure, 30W RF power and the sample could be biased against the plasma potential. The sample could be heated to 600 °C. A second deposition facility was used to deposit ZnO by CVD from diethylzinc and water on the heated substrate. XPS and UPS spectra were taken in an UHV-transfer coupled spectrometer chamber equipped with an UV-He source, a monochromated Al-Ka source and a hemispherical analyzer (EA10MCD). Enhanced surface sensitivity was gained by using 150eV synchrotron radiation for examination of the Si 2p level at BESSY.

Results and Discussion

Si 2p spectra (*Fig. 1*) show clearly a deposition induced oxidation of the Si interface. This oxidation of the Si substrate is independent of substrate bias and additional oxygen dosage.

Figure 1

Si2p core level in the course of ZnO deposition. Si(111):H substrate, sample at ground potential, RF-power 30W. Spectra taken with $h\nu=150\text{eV}$ at BESSY. Surface sensitivity is increased by a factor of 4 in comparison to AlKa radiation.



In the corresponding Zn Auger line an admixture of ZnO shows up as a distinct shoulder at higher kinetic energies. This ZnO emission is sensitive to substrate bias and oxygen admixture (Fig. 2).

Examination of the Zn2p shows an asymmetric line for lower ZnO (<1nm) coverage. The corresponding 3d level taken with Hell excitation shows at least 3 different (spin orbit splitted) emissions belonging to chemically different Zn species at the interface indicating a complex interface chemistry. For the .8 nm thick film the XPS spectrum is shown in addition proving the same chemical states in the film as found for Hell excitation only a difference in intensity at higher binding energies hints to a surface species, as AlK α excited 3d electrons have by about a factor 3 larger escape depth as Hell excited electrons from the same core level.

In the O 1s level two chemical species are detected. As Si-oxides and OH groups tend to have an binding energy of about 532.8 eV and ZnO is found at 531 eV more detailed information was gained on heating a thicker sample in UHV: the shoulder at 532.8 eV is lost. In addition ex situ determination of the hydrogen content of the films by the ^{15}N -method gives a concentration of about $10^{21}/\text{cm}^3$ hydrogen in the film before heating and about two orders of

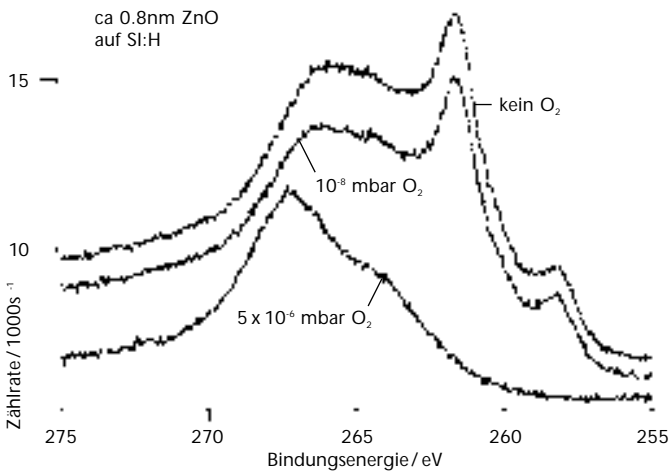


Figure 2

Zn-Auger emission of a sputtered film (sample at ground potential) with increasing oxygen admixture, showing a clear signature for reduced ZnO. ZnO is found only in close vicinity to the interface (not shown here)

magnitude less after heating the film to 400 °C for 40 min in 10^{-2} mBar O_2 . In the XPS spectra the shoulder at 532.8 eV is missing after heating. It is known that ZnO films contain considerable amounts of hydrogen, preferable as OH species we assign the O1s shoulder for thicker films to $\text{Zn}(\text{OH})_x$ species. For films below 5 nm for thicker films the oxidized part of the Si substrate contributes to the emission at 532.8 eV. A more detailed view on the Si 2p emission (Fig. 4) in the binding energy range were oxides are found reveals that beside the known SiO_x suboxide an

Figure 3
Hell and AlKa spectra
of the Zn3d emission for
a very thin ZnO film
(.8nm). The observed
structure is directly rela-
ted to the complex inter-
face morphology



emissions at 102.6 eV, which is situated between the SiO_2 and the suboxides, is found in the interfacial region. As this additional emission is restricted to the interface region and also in the Zn3d line an emission has to be assigned to an interface species beside the ZnO component, we conclude a Si-Zn-O mixed phase. In the literature a mineral termed willemite (Zn_2SiO_4) is known to have binding energies in this range. Taking these data into account we try to calculate the O1s intensity for the different species present at the Si-ZnO interface.

In *Fig. 5* the oxygen intensities were calculated from the spectra of the Zn and Si core level intensities and the respective components associated with a chemical phase. Signal intensities were corrected for escape depth. In the case of Zn_2SiO_4 the O1s intensities were derived from the Si2p level as well as from the fit result of the Zn2p line. In addition as a cross check the intensities were calculated on the base of the applied model for ZnO and the sum of all

intensities is summed up and compared to the total O1s intensity. As a model for the interface we assumed, that Si is covered by SiO_2 and the willemite phase is ontop of the Si-oxide. The ZnO lies ontop of the willemite. Zn-OH is diluted in the ZnO, which is assumed to grow with ZnO phase. The difference between measured total O1s intensity and the calculated sum of the assumed oxygen containing interface species is surprisingly small, indicating that a reasonable model is applied.

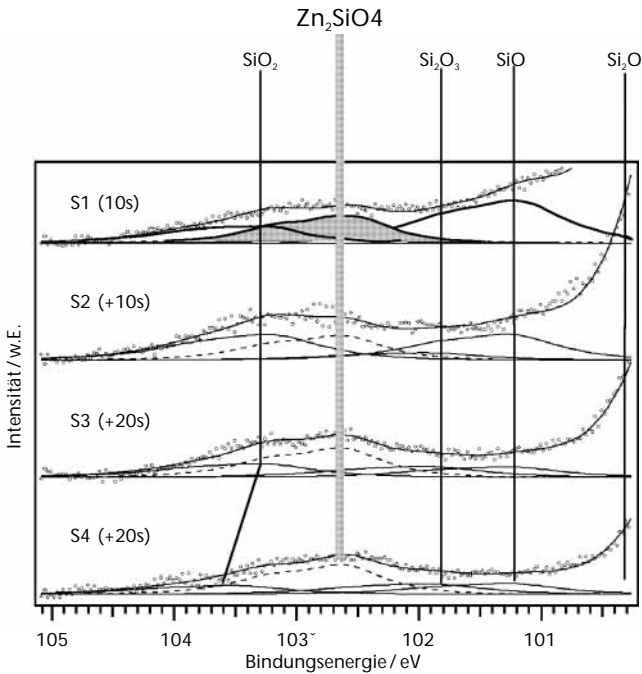


Figure 4
Close look to the interface region in the Si2p emission. The shaded area is assigned to a Zn_2SiO_4 like phase (Willemite). All emissions are related to the line positions as obtained from a fit routine. Data points and sum of the fit result are given also.

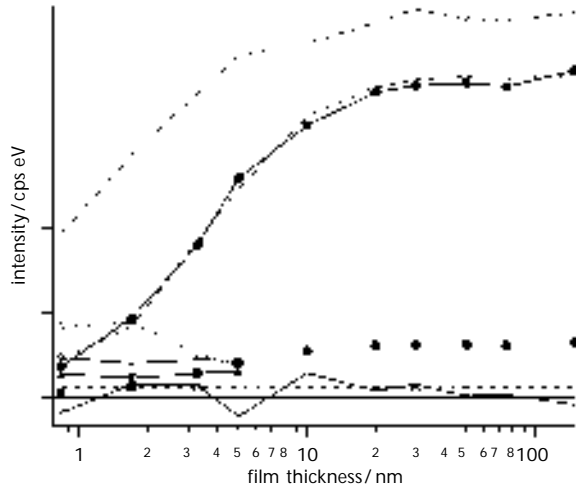


Figure 5
 Model calculation of the O1s intensities for the structure of the ZnO-Si interface in comparison to the measured values. Unprimed components are measured data, primed components are calculated and corrected for attenuation of the elastic escape depth.

- *** I (01s) measured
- .. I (01s) component
- ▷ I' (01s(SiO2))
- I' (01s(ZnO))
- I' (01s(Zn(OH)₂))
- I' (01s(OH surface component)
- I' (01s(Zn₂SiO₄))_Zn-derived
- I' (01s(Zn₂SiO₄))_Si-derived
- sum {I'01s(Zn, Si)}
- difference (-- - x)

In conclusion, a detailed analysis of the interface morphology by high resolution XPS gives valuable information on the structure and the chemical constituents contained in the Si-interface. The observed interface species are mainly generated by the deposition process, e.g. the presence of highly reactive species generated by the plasma of the magnetron. The renaissance of the discussion of the role of hydrogen in the doping mechanism in ZnO is also touched by our results. In all investigated films hydrogen is present. The content can be derived from the presence of Zn-OH by about 10-20 % of the ZnO.

Ongoing investigations will concentrate on the morphology of the OH species, as it seems that at the surface and within the film presumably at grain boundaries different kinds of Zn-OH species are present.



Wasserstoff in Zinkoxid

N. H. Nickel*
HMI, Abt. Silizium-
Photovoltaik
nickel@hmi.de

* Der Vortrag wurde in
Vertretung von Herrn
Walther Fuhs gehalten
HMI
fuhs@hmi.de

Ein großer Nachteil für die Herstellung von undotiertem Zinkoxyd ist die Tatsache, dass dieser Halbleiter in der Regel eine hohe n-Typ Leitfähigkeit zeigt. Dieses Phänomen wurde bisher natürlichen Defekten, wie Sauerstoff- oder Zinkvakanz (O_v, Zn_v), oder O und Zn Zwischengitteratomen (O_i, Zn_i) zugeschrieben [1]. Eine theoretische Untersuchung, basierend auf Dichtefunktionaltheorie (LDA), hat gezeigt, dass die beobachtete hohe n-Typ Leitfähigkeit keinesfalls mit den charakteristischen Eigenschaften der natürlichen Defekte in ZnO erklärt werden kann [2]. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die n-Typ Leitfähigkeit durch den unbeabsichtigten Einbau von Verunreinigungen im ZnO verursacht wird.

Basierend auf „first-principles“ LDA Rechnungen wurde kürzlich vorgeschlagen, dass die üblicherweise beobachtete n-Typ Leitfähigkeit durch den Einbau von Wasserstoffatomen verursacht wird [3]. Für Wasserstoff ist dieses Verhalten ungewöhnlich, da diese Atome in den meisten Halbleitern als Kompensationszentren eingebaut werden.

Die theoretische Vorhersage von Van de Walle [3] wurde mittels Elektronenspinresonanz- und ENDOR- (Elektron-Nuclear-Double-Resonance) Messungen experimentell bestätigt [4]. Darüberhinaus zeigten temperaturabhängige Hall-effektmessungen, dass der Wasserstoffdonatorzustand (H⁺) mit etwa 25 meV thermisch aktiviert ist. In kommerziell erhältlichen ZnO-Einkristallen wurde eine H-Donatorkonzentration von $\approx 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ gemessen [4].

Wasserstoffeffusionsmessungen an kommerziell erhältlichen ZnO-Einkristallen zeigen eindeutig, dass in diesen Proben tatsächlich eine H-Konzentration von etwa $5\text{-}6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

vorliegt [5]. Eine weitaus höhere Wasserstoffkonzentration findet man in gesputterten ZnO-Schichten. Unabhängig von der Dotierung (undotiert oder 2 at. % Al) wird in diese ZnO-Schichten eine H-Konzentration von etwa $0.5\text{-}3.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ eingebaut.

Da es experimentell und theoretisch erwiesen ist, dass Wasserstoff in ZnO als flacher Donator eingebaut wird, stellt sich die Frage, welchen Einfluss H auf die elektrischen Eigenschaften der gesputterten ZnO-Schichten hat. Um diese und ähnliche Fragen, wie zum Beispiel die Realisierung von p-Typ ZnO, zu beantworten, lohnt sich ein Blick auf die Entwicklung und Erforschung von ZnO basierenden optoelektronischen Bauelementen.

Literatur

- [1] D. C. Look, J. W. Hemsky, and J. R. Sizelove, Phys. Rev. Lett. 82, 2552 (1999).
- [2] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 61, 15019 (2000).
- [3] C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85, 1012 (2000).
- [4] D. M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, B. K. Meyer, S. B. Orlinskii, J. Schmidt, and P. G. Baranov, Phys. Rev. Lett. 88, 045504-1 (2002).
- [5] N. H. Nickel and K. Fleischer, Phys. Rev. Lett. submitted (2002).



Dotierung und Ladungsträgertransport in entartet dotierten transparenten leitenden Oxiden

K. Ellmer
Hahn-Meitner-Institut,
Abt. Solare Energetik
ellmer@hmi.de

Seit mehr als 20 Jahren werden dünne Schichten aus transparenten leitenden Oxiden, insbesondere ITO (Indium-Zinn-Oxid), Zinkoxid und Zinnoxid hinsichtlich ihrer Eignung für transparente Elektroden untersucht. Ein wesentliches Ziel besteht darin, bei hoher Transparenz im Sichtbaren möglichst niedrige spezifische Widerstände zu erreichen. Als eine „magische“ Grenze stellte sich ein spezifischer Widerstand von ca. $2 \cdot 10^{-4}$ cm heraus [1], ein Wert, der nur etwa 2 Größenordnungen über dem der am besten leitenden Metalle (Ag, Cu) liegt. Diese Begrenzung kommt durch 2 Effekte zustande [2].

Zum Einen durch eine maximale Ladungsträgerkonzentration in den TCO-Schichten von ca. $1.5 \cdot 10^{21}$ cm⁻³, die übereinstimmt mit den Löslichkeitsgrenzen der entsprechenden Dotanden in diesen Schichten. Höhere Dotandenkonzentrationen führen zur Bildung der Oxidphase des Dotanden (z. B. SnO₂ oder Al₂O₃), die nicht mehr dotierend wirkt. Zum Zweiten wird die Beweglichkeit der Elektronen durch die Streuung an ionisierten (möglicherweise auch an neutralen) Störstellen begrenzt ($\mu < 50$ cm²/Vs), was ebenfalls eine physikalische Grenze für homogen dotierte Schichten darstellt. In den letzten Jahren wurden 3 Wege besprochen, um diese Grenze zu überwinden:

- A) Einbau dünner (7-15nm) Metallschichten (meist Silber) in TCO-Schichten [3-5].
- B) Synthese neuer TCO-Verbindungen (meist ternär oder

quaternär, z.B. $MgIn_2O_4-Zn_2In_2O_5$) mit möglicherweise niedrigeren effektiven Massen [6-10].

C) Nichthomogene Dotierung von TCO-Schichten, d. h. Trennung der Funktionen der Dotierung und des Transports in den Schichten, um die Störstellenstreuung zu reduzieren [2, 11, 12].

Der Einbau von Silberschichten in Oxidschichten ist eine bekannte Methode für die Herstellung von Wärmedämmschichten (low e layers) auf Glasscheiben und wurde in den letzten Jahren auch für Elektroden in Flüssigkristalldisplays eingesetzt. Wie *Abb. 1* zeigt, können auf diese Weise Schichten mit spezifischen Widerständen im $10^{-5} \Omega\text{cm}$ -Bereich hergestellt werden. Der Haupteffekt entsteht durch die Erhöhung der mittleren Ladungsträgerkonzentration aufgrund der hohen Elektronenkonzentration in der Silberschicht ($N_{Ag}=6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$). Allerdings wird der Transmissionsbereich im Infraroten ($\lambda > 700 \text{ nm}$) reduziert durch Absorption an freien Ladungsträgern, was für LCD-Displays noch vollkommen ausreichend ist, für Dünnschichtsolarzellen aber nicht toleriert werden kann. Hier ist aufgrund der Bandlücken im Bereich von 1-1,5 eV noch Transmission bis etwa 1200 nm (z.B. für CuInSe_2 -Absorber) erforderlich.

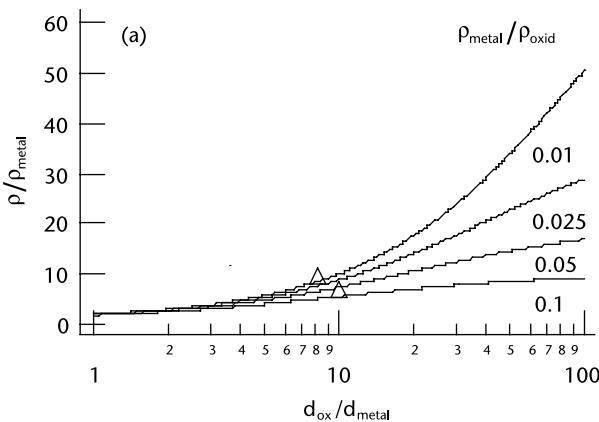
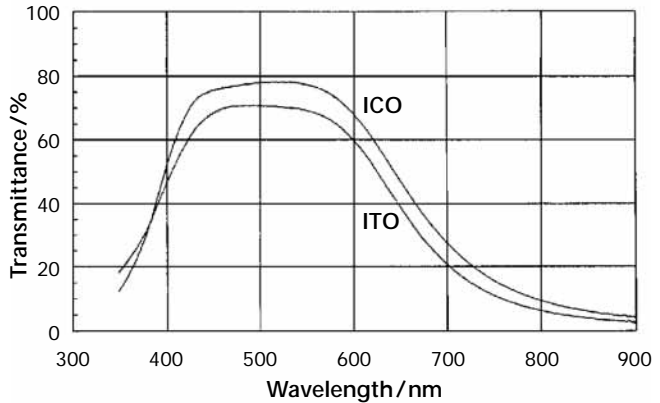


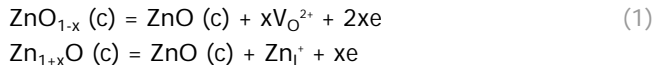
Abbildung 1a
 Spezifischer Widerstand von Metall-Oxid-Sandwichschichten als Funktion des Oxid-Metall-Dickenverhältnisses für verschiedene Verhältnisse der spezifischen Widerstände von Metall und Oxid. Experimentelle Werte nach [3, 4] sind ebenfalls eingetragen.

Abbildung 1b
 Spektrale Transmissionsverläufe von Doppelsandwichschichten (Oxid/Ag/Oxid/Ag/Oxid), wobei Indium-Cer- (ICO) bzw. Indium-Zinn-Oxid (ITO) sowie 15 nm Ag benutzt wurden ($\rho_{\text{eff}}=2,5 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$) [5].



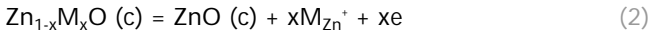
Das bedeutet, dass für die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von TCO-Schichten für Dünnschichtsolarzellen nur die Wege B und C offen stehen, da nur dadurch die Beweglichkeit erhöht werden kann, die sich nicht auf die IR-Transmission auswirkt. Momentan ist noch offen, ob und welcher der beiden letzteren Wege von Erfolg gekrönt sein wird. Der Weg C bietet in jedem Fall mehr Freiheitsgrade in der Realisierung.

Noch einige Bemerkungen zum Dotiermechanismus in den TCO-Schichten. Für undotierte TCO-Schichten wird im allgemeinen angenommen, daß Sauerstoffleerstellen ($V_{O^{2+}}$) oder das entsprechende Metall auf Zwischengitterplatz (Zn_I^+) die Dotierung bewirken, entsprechend den Gleichungen:

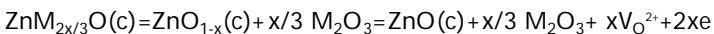


Der Nachteil dieser Dotierarten ist, dass die Dotierung nicht langzeitstabil ist (insbesondere bei dünnen Schichten), da z. B. die Sauerstoffleerstellen in normaler Atmosphäre aufoxidiert werden. Bei extrinsischer Dotierung (z. B. Sn in

ITO oder Al in ZnO) wird angenommen, dass der Dotand auf Wirtsgitterplatz (z.B. Sn_{In}^+ oder Al_{Zn}^+) eingebaut wird und ein Elektron ins Leitungsband abgibt:



Unklar ist bei diesem Mechanismus, welche Rolle die Sauerstoffleerstellen, d. h. der intrinsische Dotiermechanismus, spielt und was mit den Dotandenatomen passiert, die nicht elektrisch aktiv sind (das können z. B. im ITO $1,5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ Sn-Atome sein!). Außerdem ist die Bildung der Oxide der jeweiligen Dotanden (z. B. SnO_2 oder Al_2O_3) thermodynamisch begünstigt, so dass der Dotandeneinbau auf Wirtsgitterplatz kinetisch stabilisiert sein muss. Möglich scheint auch ein kombinierter Dotiermechanismus: Lokale Bildung von Sauerstoffleerstellen im Wirtsgitter durch die Bildung des Dotandenoxides und Dotierung durch ebendiese Sauerstoffleerstellen, entsprechend: (3)



Hier sind weitere Untersuchungen notwendig, z. B. die atomar aufgelöste Bestimmung der Verteilung der Dotierelemente in den TCO-Schichten und die genaue Messung der Abhängigkeit der Ladungsträger- von der Dotandenkonzentration. Diese Abhängigkeiten unterscheiden sich für die Prozesse (2) und (3) um einen Faktor 2.

In jüngster Zeit wurde, insbesondere für ZnO-Einkristalle, die Dotierwirkung von Wasserstoff theoretisch und experimentell untersucht [13]. Wasserstoff wird, in der Regel unbeabsichtigt, bei der Züchtung von Einkristallen und insbesondere bei der Abscheidung dünner Schichten eingebaut; eigene Untersuchungen mittels elastischer Vorwärtstreuung (ERD – Elastic Recoil Detection) an magnetrongesput-



terten Schichten ergaben Wasserstoffkonzentrationen bis zu 2,5 At %, abhängig von den Abscheidebedingungen. Nach van de Walle [13] wirkt H immer als Donator und wird deswegen auch als Begründung angeführt, warum es so schwierig ist, p-leitendes ZnO herzustellen. Für dünne Schichten muss also auch die elektrische Wirkung der bekanntermaßen hohen Wasserstoffkonzentrationen untersucht werden.

Literatur

- [1] T. Minami, MRS Bull. 25 (2000) 38.
- [2] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 3097.
- [3] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk, Thin Solid Films 326 (1998) 67.
- [4] K.H. Choi, J.Y. Kim, Y.S. Lee, H.J. Kim, Thin Solid Films 341 (1999) 152.
- [5] A. Klöppel, B. Meyer, J. Trube, Thin Solid Films 392 (2001) 311.
- [6] T. Minami, S. Takata, T. Kakumu, H. Sonohara, Thin Solid Films 270 (1995) 22.
- [7] T. Minami, T. Kakumu, K. Shimokawa, S. Takata, Thin Solid Films 317 (1998) 318.
- [8] G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier, D.D. Edwards, T.O. Mason, in G. N. Parsons, C.-C. Tsai, T. S. Fahlen, C. H. Seager (Ed.), Flat-Panel Display Materials-1998, Mat. Res. Soc., Warrendale, 1998, p. 309.
- [9] T. Moriga, D.R. Kammler, T.O. Mason, G.B. Palmer, K.R. Poeppelmeier, J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 2705.
- [10] D.R. Kammler, T.O. Mason, K.R. Poeppelmeier, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 1004.
- [11] I.A. Rauf, Mat. Lett. 18 (1993) 123.
- [12] K. Tominaga, T. Murayama, N. Umezue, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, Thin Solid Films 343-344 (1999) 160.
- [13] C.G. van de Walle, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 1012.

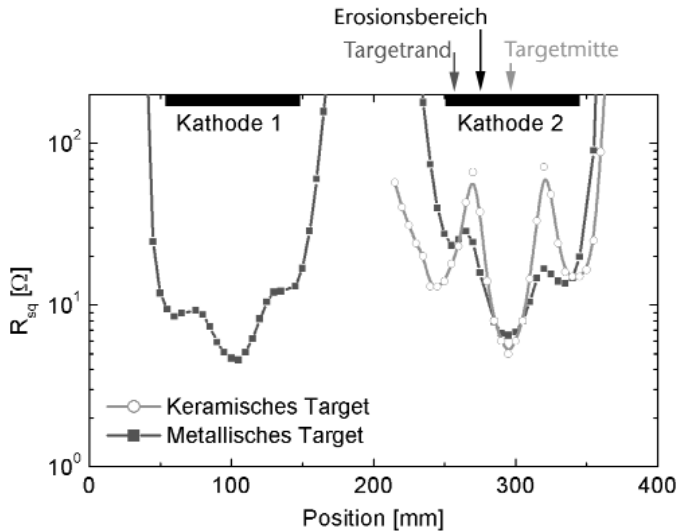
Plasmaanalyse der Sputterdeposition von ZnO: Al-Schichten für CIGS-Solarmodule

D. Herrmann,
M. Oertel,
R. Menner,
M. Powalla
ZSW

dirk.herrmann@zsw-bw.de

Al-dotierte ZnO-Schichten werden heute standardmäßig als transparenter, leitfähiger Frontkontakt (TCO) in CIGS ($\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$) Solarmodulen eingesetzt. Bisher werden diese ZnO-Filme mittels DC bzw. RF Sputtern von keramischen Targets ($\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$) hergestellt. Ein großes Kostenreduktionspotenzial wird der reaktiven Abscheidung von ZnO:Al ausgehend von metallischen Al-dotierten Zn-Targeten zugesprochen. In den vergangenen Jahren hat die reaktive ZnO:Al-Deposition die Aufmerksamkeit vieler Forschungsgruppen auf sich gezogen (z.B. 1, 2). Viele der Untersuchungen wurden allerdings bei erhöhten Substrat-

Abbildung 2
Statische Abdrücke des ZnO:Al-Schichtwiderstandes in Abhängigkeit von der Position senkrecht zur Targetachse. Offene Kreise: DC Sputtern vom keramischen Target. Geschlossene Quadrate: Reaktives DC/DC Sputtern vom metallischen Target



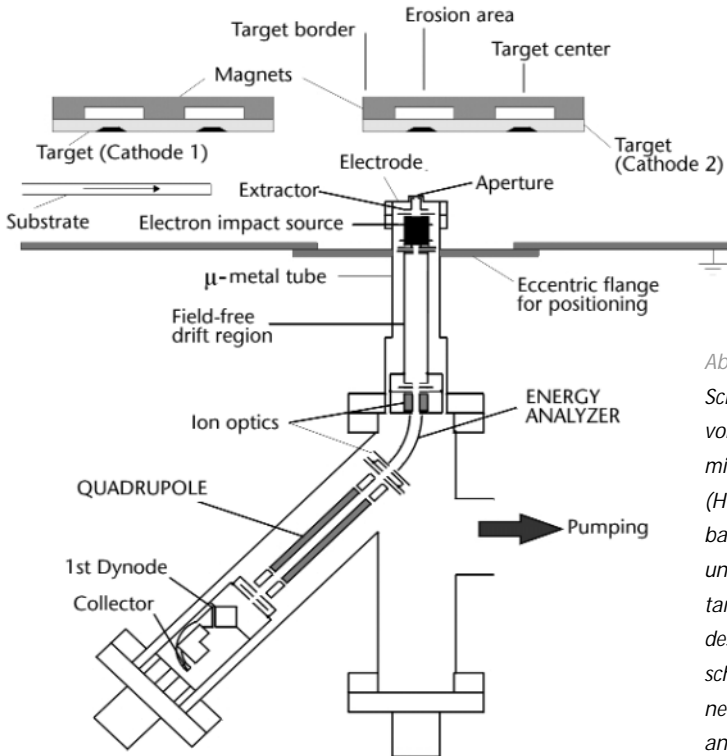
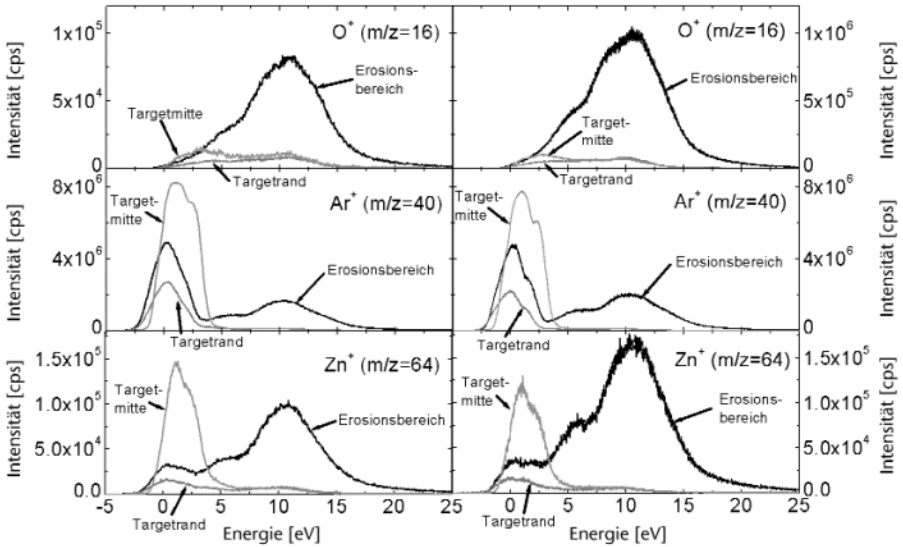


Abbildung 1
 Schematische Darstellung
 von Massenspektrometer
 mit Energieanalysator
 (Hiden EQP300) einge-
 baut in die Sputteranlage
 unterhalb des Sputter-
 targets 2. Durch Drehung
 des exzentrischen Flan-
 sches können verschie-
 dene Sputterpositionen
 analysiert werden.
 Sputterparameter: vgl.
 Abstract von R. Menner¹
 (Session III)

temperaturen (bis 400 °C) durchgeführt, die für den CIGS-Heterokontakt nicht tolerierbar sind.

Das ZSW hat zusammen mit industriellen Partnern die mit der großflächigen und CIGS-spezifischen Herstellung von gesputterten ZnO:Al-Schichten einhergehenden Probleme analysiert. Dabei wurde klar, dass bei der Verwendung keramischer Targets die Materialeigenschaften (insbesondere der spezifische Widerstand) stark von der Substratposition unterhalb des Targets abhängen (Abb. 2).



DC Sputtern vom keramischen Target.

Reaktives DC/DC Sputtern vom metallischen Target.

Abbildung 3
 Ionenergieverteilungen (IED) für O^+ ($m/z=16$), Ar^+ ($m/z=40$) und Zn^+ ($m/z=64$).
 Die laterale Variation der Schichteigenschaften (vgl. Abb. 2) ist im Wesentlichen auf den unterschiedlichen Beschuss mit hochenergetischen Teilchen zurückzuführen.

Mit Hilfe eines Plasmaprozessmonitors (EQP300 von HIDEN ANALYTICAL, Abb. 1) und einer Langmuir-Sonde (Smart-Probe von Scientific Systems) wurden die Plasmaeigenschaften ortsaufgelöst gemessen. Dies offenbarte, dass die variierenden Schichteigenschaften mit dem unterschiedlichen Beschuss des Substrats mit hochenergetischen Teilchen korreliert werden können (Abb. 3).

Analoge Messungen wurden für die reaktive Sputterabscheidung vom metallischen Target eingesetzt. Dabei wurde klar, dass eine direkte Übertragbarkeit der gewonnenen Erkenntnisse nur bedingt gegeben ist. So zeigte z. B. der statische Abdruck wesentlich geringere Variationen (insbesondere für den spez. Widerstand) als im Fall des keramischen Sputterprozesses (Abb. 2). Eine direkte Korrelation mit Ver-

änderungen im Teilchenbeschluss des Substrats konnte nicht gefunden werden (*Abb. 3*). Allerdings war es möglich, weitere Unterschiede zwischen den beiden Sputterarten zu identifizieren. So war für die reaktive Abscheidung von ZnO:Al-Schichten mit vergleichbarer Schichtqualität vom metallischen Target ein mehr als 10 mal größeres Angebot an kationischem Sauerstoff notwendig im Vergleich zum keramischen Target (keine Abb.).

Auch die Morphologie offenbarte klare Unterschiede: Während bei der reaktiven Sputterdeposition vom metallischen Target die morphologischen Unterschiede innerhalb einer Schicht gering waren, zeigten ZnO:Al-Schichten vom keramischen Target eine feinkristalline Struktur unter der Targetmitte und dem Targetrand, aber einen grobkristallinen Bereich unter dem Erosionsbereich des Targets (keine Abb.). Dies deutet auf Unterschiede im Schichtwachstum zwischen beiden Sputterarten hin, welche die Unterschiede in der Variation der Schichteigenschaften (*Abb. 2*) erklären können.

¹ Menner R., May C., Strümpfel J., Oertel M., Powalla M., Sprecher B.: Comparison of DC and MF Sputtered TCO Films from Metallic Zn:Al Alloy Targets, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, München, 2001, 1047

² Szyszka B.: Transparente und leitfähige Oxidschichten, Vakuum in Forschung und Praxis, Nr. 1, 2001, 38-45



Korrelation der Gitterverzerrung mit strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften von ITO-Schichten

D. Mergel,
Z. Qiao
Universität Essen, AG
Dünnschicht-Technologie,
45117 Essen
Dieter.mergel@uni-essen.de

Polykristalline ITO-Schichten wurden mit DC Magnetron-Sputtern bei Substrattemperaturen zwischen 150 und 400 °C und verschiedenen Sauerstoff-Flüssen hergestellt. XRD Spektren wurden hinsichtlich Gitterverzerrung und Korngröße ausgewertet [1]. Aus der Größe der Gitterverzerrung kann die Konzentration von interstitiellem Sauerstoff abgeschätzt werden. Die charakteristischen optischen Parameter der Schichten wurden durch dielektrische Simulation von Transmissions- und Reflexionsspektren ermittelt [2]. Die Plasma-Kante wurde hinsichtlich Elektronendichte und -beweglichkeit ausgewertet. Beide Parameter nehmen mit zunehmender Gitterverzerrung ab. Die Elektronenbeweglichkeit innerhalb der Körner wird durch Streuung an ionisierten Donatoren und an Sauerstoff-Leerstellen bestimmt. Die Gleichstrom-Leitfähigkeit wird durch schlecht leitende Korngrenzen behindert. Der Brechungsindex ist eine lineare Funktion der Dichte freier Elektronen.

Literatur

- [1] D. Mergel, W. Stass, G. Ehl, D. Barthel, J. Appl. Phys. 88, 2437–42 (2000)
- [2] D. Mergel, Z. Qiao, J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 794–801 (2002)

Die Bestimmung des Energieeinstroms bei Sputterprozessen

(On the determination of the energy influx at sputter processes)

Abstract

A summary is given on the determination of the energy influx and its influence on the thermal balance and energetic conditions of substrate surfaces during plasma sputter processing. The discussed mechanisms include heat radiation, kinetic and potential energy of charged particles and sputtered neutrals.

For a few examples as magnetron sputtering of a-C:H films and sputter deposition of aluminum on micro-particles the energetic balance of substrates during plasma processing are presented.

Introduction

Plasma surface interactions are of great importance in a large variety of applications of low-temperature, low-pressure plasmas in such fields as etching, thin film deposition and surface modification. In these processes the thermal and energetic conditions at the substrate surface play a dominant role. Low temperature plasma processing of solid surfaces is mainly affected by the energy flux density (J), representing a key parameter for the energetic conditions at the surface, and the temperature of the substrate surface (T_s), which results from the several energy fluxes between

H. Kersten,
D. Röhde,
T. Röwf,
R. Wiese,
H. Deutsch
Institut für Physik
E.-M.-Arndt-Universität
Greifswald
Kersten@physik.uni-
greifswald.de

plasma and substrate. The surface temperature T_s , which can also be influenced by external heating, effects elementary processes like adsorption, desorption, and diffusion as well as chemical reactions (chemical sputtering, surface film reaction) [1-4]. On the other hand, especially in the case of thin film sputter deposition, the structure and morphology as well as the stoichiometry of the film depend strongly on the energy input (J) at the surface, see for example [1], [5]-[10].

Besides external heating the surface temperature T_s is largely influenced by the energy fluxes resulting from energetic particle bombardment, chemical surface reactions and heat radiation [11]-[13]. By a suitable variation of the experimental conditions the different contributions to substrate heating can be separated and studied independently.

The distribution of the several energetic contributions depends on the discharge conditions and the substrate potential. Therefore, the experimental investigation of plasma-wall interaction due to energy transfer in technological plasma processing requires sophisticated measurements. Methods for the experimental determination of energy fluxes are described and implementations of the models for a few specific, experimentally studied plasma substrate systems will be supplied.

Experimental determination of the energy influx

Usually, in low pressure plasma processing the substrate is heated and, after a certain time, it may reach a thermal equilibrium. This steady state is determined by a balance of energy gain from the plasma and energy losses at the

substrate. The general power balance at the substrate is given by: (1)
$$Q_{in} = \dot{H}_S + Q_{out}$$

where $H_S = mc \frac{dT_S}{dt}$ denotes the heating of the substrate (of mass m and specific heat capacity c). Q_{out} summarizes the heat losses by radiation and thermal conduction by the gas and the substrate as well as the losses by desorption, endothermic chemical reactions and sputtering of surface atoms accompanied by secondary electron emission.

For most substrates thermal conduction from the substrate holder will be the dominant heat sink in comparison to the other losses. The total power input Q_{in} at the substrate surface is the surface integral over the sum of different contributions J (energy flux per time and area): (2)

$$Q_{in} = \int (J_{rad} + J_e + J_i + J_n + J_{ads} + J_{react} + J_{ext}) dA.$$

J_{rad} is the heat radiation towards the surface, J_e the kinetic energy transferred by electrons, J_i the potential and kinetic energy transfer by ions, and J_n is the contribution of neutral species of the background gas and fast neutral particles contributing to the film growth. The latter terms in eq. (2) are energies released by adsorption or condensation (J_{ads}) and the reaction energy of exothermic processes including molecular surface recombination (J_{react}). Additionally, also power input by external sources (J_{ext}), e.g. macroscopic substrate heating, influences the thermal balance of the substrate.

The integral energy influx from the plasma towards the substrate can be measured by a simple thermal probe [4,14]. Previously, Thornton [15] has proposed a similar procedure for the determination of the total heat influx. A schematic sketch of our designed thermal probe is shown in Fig.1.

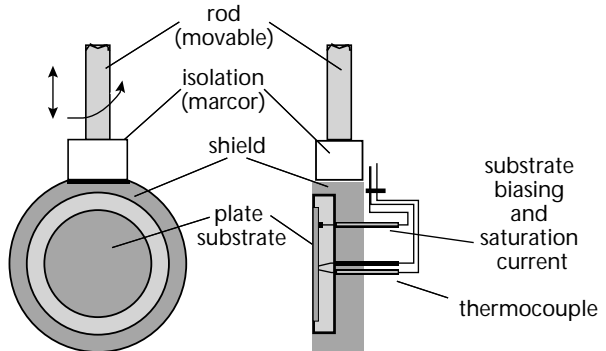


Figure 1
A schematic sketch and
a photograph of the
thermal probe.

The probe is mounted on a manipulator arm to allow for horizontal and vertical scans. It can be also rotated, in order to measure directional fluxes, e.g. secondary electrons coming from an rf electrode or infrared photons from a heated surface.

In our experiments the heat flux measurements are carried out by observing the rate of temperature rise dT_s/dt of a metal substrate which is spot-welded to a thermocouple (type j) and placed within a solid shield. The substrate is only connected to the thermocouple and a wire for additional biasing. No other contact to the shield and holder is realized in order to minimize thermal conduction. Because of its large heat capacity the shield is at a constant environmental temperature T_{env} during the time of the measurement.

The measurement of the total energy influx Q_{in} is based on the determination of the difference between the time derivatives of the substrate temperature T_s during heating ("plasma on") and cooling ("plasma off"). Examples of typical temperature curves $T_s(t)$ which have been obtained for an argon rf-plasma ($p=1\text{Pa}$, $P=15\text{W}$) at three different substrate voltages are presented in *Fig.2*

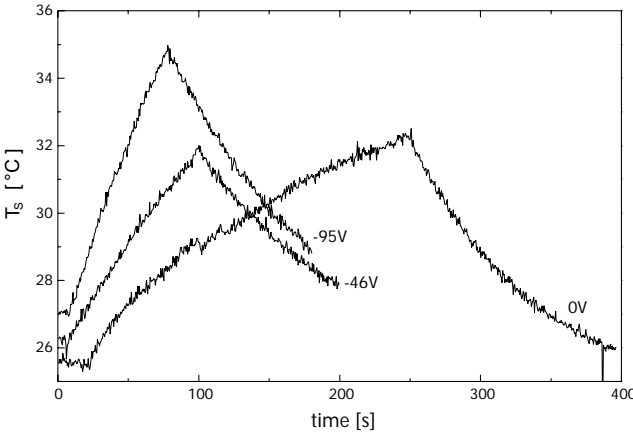


Figure 2
T_s(t)-curves as measured during the Ar plasma process (p=1Pa, P=15W) for three substrate voltages (0, -46, -95V).

The general power balance at the substrate is given by eq.(1). During the heating phase (“plasma on”: Q_{in} >0) H_s is determined by and during the cooling phase (“plasma off”: Q_{in}=0) by. By taking these expressions into eq.(1) the difference yields the energy influx: (3)

$$Q_{in} = \dot{H}_s(heat) - \dot{H}_s(cool) = mc \left\{ \left(\frac{dT_s}{dt} \right)_{heat} - \left(\frac{dT_s}{dt} \right)_{cool} \right\}_T$$

If the slopes dT_s/dt are determined at the same temperature T and assuming no change of the environmental temperature T_{env}, which is achieved by short measurement times, the expression within the brackets of eq.(3) is a quantity proportional to the thermal power at the substrate. In order to obtain absolute values of Q_{in} the specific heat of the thermal probe has to be determined by a known thermal power. The measured energy influx is an integral value comprising the various contributions as kinetic energy of charge carriers, recombination heat, reaction heat, etc. By measuring the energy fluxes at different substrate voltages V_s, the contributions of ions and electrons from the other sources can be separated. For this purpose, the thermal

probe (substrate) can be biased externally by a dc voltage. Simultaneously, the electrical current to the substrate is measured and one obtains the substrate characteristic, which is similar to a usual probe characteristic.

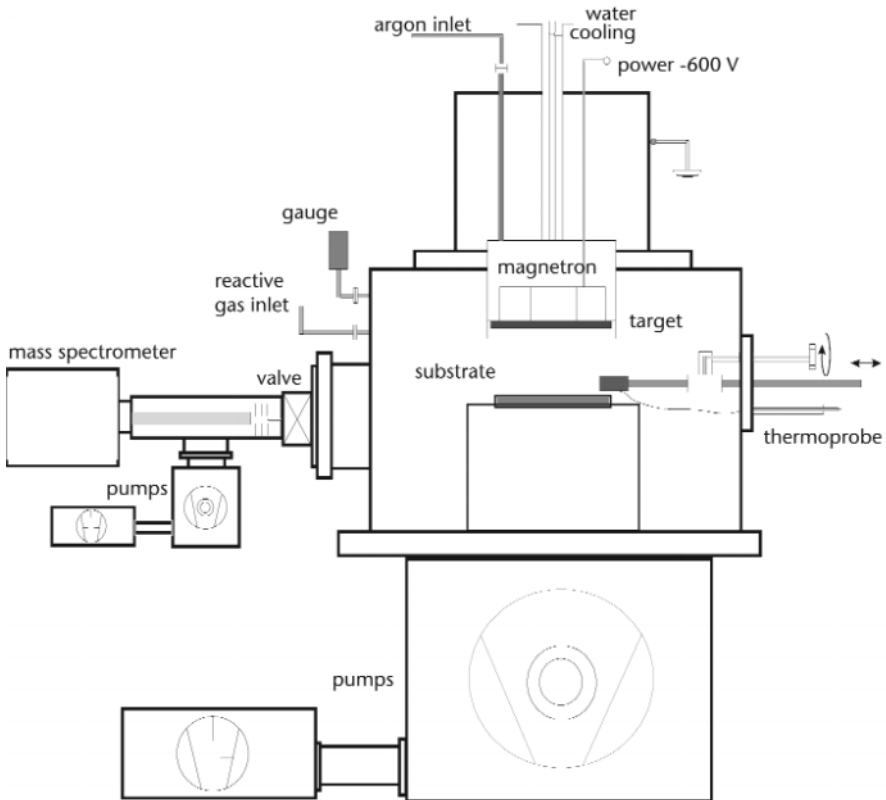
Examples for measured energy balances during sputter processing

Low temperature plasma processing of solid surfaces is essentially affected by energetic and thermal quantities, as energy per incoming particle (E), particle flux (j), and energy flux density ($J=jE$) from the plasma and electrodes, and subsequently by the substrate temperature (T_s). In the following the influence of the different energetic and thermal quantities at some experimental examples of thin film deposition will be demonstrated.

Magnetron sputtering of carbon and molybdenum films

The energy influx Q_{in} (deposited power) during thin film deposition by sputtering of a graphite or molybdenum target, respectively, in an Ar/H₂ (1.5:1) atmosphere has been measured as a function of the magnetron discharge power and gas pressure. The magnetron set-up is shown in *Fig. 3*, and the experimental details have been described elsewhere [16].

Opposite to the planar target cathode (diameter: 90mm) the radially movable thermal probe was placed in a distance of 45 mm which is the typical distance of the normally used substrates. The target voltage has been varied in the range of 350 ... 550 V corresponding to a discharge power of 10 ... 150 W and the gas pressure (argon and/or hydro-



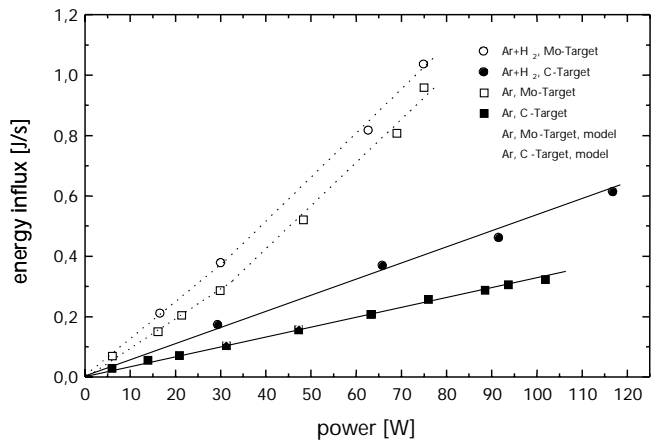
gen) could be varied between 0.5 ... 5 Pa. For the calculation of the several contributions to the total energy influx the internal plasma process parameter have to be known. Therefore, the electron density n_e , the electron temperature kT_e as well as floating and plasma potential (V_{fl} , V_{pl}) in the substrate region have been determined by Langmuir-probe measurements. The temporal behaviour of the discharge, the gas composition, and the target oxidation state has been monitored by mass spectrometry. TRIM calculations [17] were used to obtain the energy of the sputtered

Figure 3
Schematic of the experimental set-up for sputtering of a-C:H-films and molybdenum thin films.

and reflected particles arriving from the target to the substrate.

In order to obtain absolute values of Q_{in} the specific heat of the substrates (thermal probe) was determined by a known thermal power from cw laser irradiation. It was $C_S = mc = 0.6 \text{ J/K}$ for a copper plate as shown in Fig. 1. As an example, in Fig. 4 the energy influx versus power is plotted for different experimental conditions.

Figure 4
Energy influx as measured for C-sputtering and Mo-sputtering, respectively, in Ar and Ar/H₂ in dependence on the supplied magnetron power ($p = 1.5\text{Pa}$). The measurements are compared with calculated values based on a balance of the different energetic contributions.



First, we will briefly discuss the curves for the graphite target: For a constant gas pressure Q_{in} rises linearly with increasing discharge power in both cases, in Ar as well as in Ar/H₂. This is due to the increasing charge carrier density in the substrate region ($n_e = 5 \cdot 10^8 \dots 2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$) and an increasing deposition rate of the condensing film ($R_{dep} = 0.1 \dots 0.5 \text{ nm/s}$). By taking into account the heat of condensation ($q_c = 2.7 \cdot 10^7 \text{ J/kg}$) and the layer density $\rho = 2.0 \dots 3.2 \text{ gcm}^{-3}$) which has been determined by XRD the contribution of the condensation Q_C could be obtained by: (4)

$$Q_C = q_c \cdot \rho \cdot R_{dep} \cdot A$$

where $A=9\text{cm}^2$ is the area of the thermal probe. In addition, ions transfer a part of their kinetic energy when striking a surface. In general, the mean kinetic ion energy $E_{i,\text{kin}}$ is determined by the ion energy distribution function (IEDF). The energy distribution of the ions arriving at the substrate is affected by the pressure which influences the collisions in the sheath in front of the substrate and by the instantaneous, local electric field. The maximum ion energy is determined by the free fall energy e_0V_{sh} , where V_{sh} is the potential across the sheath in front of the substrate which corresponds to the sum of the plasma potential V_{pl} and the substrate voltage V_S : (5)

$$V_{\text{sh}} = V_{\text{bias}} = V_{\text{pl}} + V_S$$

The contributions of ions as well as of the electrons in respect to the energy transfer depends strongly on the substrate bias voltage which consists of the external substrate voltage V_S and the plasma potential V_{pl} , see eq. (5). For highly negative voltages only the positive ions determine the influence of the charge carriers, whereas electrons and/or negative ions have to be considered in the case of $V_{\text{bias}} > 0$. It should be emphasized that the simple expression of eq.(5) is applicable in most cases of plasma processing. Hence, the kinetic energy contribution of the ions (Q_i) can be specified by the Bohm criterion [18]: (6)

$$Q_i = n_e \sqrt{\frac{kT_e}{m_i}} \exp\{-0.5\} e_0 V_{\text{bias}} \cdot A$$

The thermal energy of the ions (kT_i) can be neglected compared to the directed kinetic energy in non-isothermal plasma process applications because the ions are nearly at room temperature. An exact description of the electron behaviour in a non-isothermal gas discharge requires the knowledge of the electron energy distribution function (EEDF) which can be determined by Langmuir-probe mea-

surements. In some cases it is possible to model the EEDF by means of standard distributions, for example Maxwell distribution. In order to reach the substrate surface the electrons have to overcome the bias voltage V_{bias} in front of the substrate. The energy flux Q_e due to the plasma electrons arises from the integration over the EEDF from V_{bias} up to infinity which yields for a Maxwellian EEDF: (7)

$$Q_e = n_e \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \exp\left\{-\frac{e_0 V_{\text{bias}}}{kT_e}\right\} \cdot 2kT_e \cdot A$$

The contribution due to charge carrier recombination on substrates is given by: (8)

$$Q_{\text{rec}} = j_i (E_i - \Phi) \cdot A$$

(m_e , m_i : mass of electrons and ions, j_i : ion flux density, E_i : ionization potential, Φ : work function, $V_{\text{bias}} = V_{\text{pl}} - V_S = 10 \dots 15V$ and $V_S = V_{\text{fl}}$). An analysis of the charged components of the plasma by using the equations listed above will in principle yield the part of surface heating caused by ions and electrons. Although several heat sources act together, e.g. radiation, chemical reactions, kinetic energy of fast neutrals and charge carriers, it may be possible to separate the contribution of the charge carriers by variation of the bias potential.

In the case of carbon sputtering in a pure argon plasma only the contributions mentioned above will influence the thermal balance of the substrate surface. Hence, the sum $Q_{\text{in}} = Q_c + Q_i + Q_e + Q_{\text{rec}}$ will result in the total energy influx measured by the thermal probe. The stars in Fig. 4 indicate the model calculation on the basis of the equations where the plasma parameters which are necessary for the calculations have been obtained by the diagnostics as described above.

If hydrogen is added during the sputtering process the thermal load is remarkably higher than for pure argon sputtering. This observation is due to additional energetic contributions in an Ar-H₂ plasma. At first, the percentage of backscattered neutralized hydrogen particles from the target which arrive at the substrate increases with hydrogen addition and, secondly, there is now also a contribution due to the recombination of hydrogen atoms on the surface of the thermal probe. The influence of hydrogen could also be observed in the dependence of Q_{in} on the pressure. Whereas the energy influx for a constant discharge power increases slightly with the pressure in the case of sputtering in pure argon, it decreases with increasing pressure for the Ar/H₂ mixture. This observation might be qualitatively explained by the following facts: At higher gas pressure the hydrogen recombination becomes more likely in the volume than at the surface and the thermalization of at the target backscattered atoms increases with pressure. A higher hydrogen supply at the substrate results also in enhanced reactions of C_xH_y compounds which “consume” energy. Furthermore, it is known that electron emission from the substrate increases with the coverage of adsorbed hydrogen, and the ion induced electron emission appears to be an energy loss process in the substrate balance. Unfortunately, we have no measured data on the exact amount of this contribution.

The results for sputter deposition of molybdenum show the same qualitative behavior. However, the energy input is essentially higher than for the graphite target. This is due a bad experimental condition in comparison to the graphite target. Because the Mo target was not bonded to the magnetron water cooling the temperature of the Mo target reached values up to 400-900 K depending on the discharge power, while the perfectly cooled C target tempera-

ture was only in the range of 320-400 K. Thus, in the case of Mo sputtering the heat radiation from the target delivers a large contribution to the total energy balance of the substrate. For molybdenum also the influence of the kinetic energy of the sputtered atoms (Q_n) arriving at the substrate have to be considered which is cannot be neglected as in the case of carbon sputtering: (9)

$$Q_n = R_{dep} \cdot \frac{N_A \rho}{M} \cdot E_n \cdot A$$

(atomic mass of Mo : $M=96$, N_A : Avogadro's number, $\rho \sim 10.2 \text{ g/cm}^3$: Mo film density). The mean energy E_n of the sputtered Mo atoms has been calculated by TRIM to be in the order of $E_n= 3,3\text{eV}$, whereas this energy for carbon is only about $\sim 0.1 \text{ eV}$ as it has been estimated by TRIM for our experimental conditions. The reason for the difference between both target materials is due to the different mass ratio in case of Ar/C sputtering compared to Ar/Mo sputtering. By taking into account these effect the energy influx has been calculated again, the results are indicated by the crosses in *Fig. 4*.

Influence of energetic contributions during DC-magnetron sputtering of aluminum films on microstructure of powder particles

In the following example of aluminum sputtering, the measured total energy influx, which has been determined again from the rise of the substrate temperature (dT_s/dt) during the sputtering process, consists mainly of the kinetic energy of charge carriers and sputtered particles, and the released heat of film formation. The contribution of ions (J_i) and

electrons (J_e) could be distinguished again by variation of the substrate potential. The effect of sputtered particles on the energy balance ($J_{n,sput}$) is estimated by the product of their flux density and the mean kinetic energy which has been determined from the energy distribution of sputtered species. Finally, the contribution J_c due to condensation of aluminum particles has been determined by measuring the deposition rate and by taking into account of the specific condensation heat.

The Al films were sputtered by a DC magnetron onto glass or silicon substrates or onto microdisperse powder particles, respectively. The discharge voltage was 250 ... 550 V and the current range was 20 ... 250 mA. Standard argon gas pressure was 0.01mbar at a gas flow rate of 50sccm. The distance between target and substrate could be varied between 4 and 15 cm. Opposite to the magnetron, at the bottom of the reactor an RF electrode was installed, which was necessary for charging and trapping of injected powder particles in order to modify them [19]. The discharge has been studied by several diagnostics as Langmuir-probe measurements, self-excited electron resonance spectroscopy (SEERS) [20], and energy resolved mass spectrometry. The deposited films were investigated by analytical techniques as scanning electron microscopy (SEM), X-ray-photoelectron spectroscopy (XPS), Rutherford backscattering (RBS), and atomic force microscopy (AFM).

In the present study the internal plasma parameters as V_{fl} , V_{pl} , n_e , kT_e etc. have been measured in the substrate region which is relevant for the fluxes to the substrate. The measurements of the plasma parameters have been carried out for only the RF discharge as well as for the combined operation of RF plasma and DC magnetron as it was commonly used in powder treatment. Of course, in magnetron ope-

ration the plasma parameters in comparison to the weak RF discharge are remarkably changed.

From the number of ions arriving at the target and their mean energy the yield and, hence, the flux of sputtered Al particles (j_{Al}) to the substrate has been estimated using TRIM to be in the order of a few $10^{16} \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ for our experimental conditions. Supposing that all sputtered Al atoms which strike the substrate stick on it, one can simply calculate the growth rate. The calculated Al deposition rate R_{dep} is in quite good accordance with the rates measured by RBS and optical transmission, respectively. The energy influx to the substrate and, consequently, the substrate heating during sputter deposition with a magnetron source is a combination of different heating contributions. As is the case for all vapour deposition processes, the heat of condensation (J_c) must be considered, which is for aluminum in the order of $q_c = 10^4 \text{ kJ/kg}$ ($E_c = 3.3 \text{ eV/atom}$). The contribution J_c to the energy influx due to film condensation is corresponding to: (10)

$$J_c = q_c \rho R_{dep} = j_{Al} E_c$$

(R_{dep} : deposition rate, ρ : mass density).

The contribution due to the kinetic energy of charge (electrons and Ar ions) depends on the electron density in the substrate region and the mean kinetic energy of the carriers which is determined again by the bias voltage $V_{bias} = V_{pl} - V_s$. Because the substrates were always at floating potential, it is $V_s = V_{fl}$. The energetic contributions (J_e , J_i) of the charge carriers have been obtained according to eq.s (6,7).

The electron energy was $kT_e = 4.2 \text{ eV}$ and the electron density in the substrate region during sputtering was measured

to be in the order of $n_e = 5 \cdot 10^8 \dots 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ depending on the discharge power. In case of floating substrates the released recombination energy flux J_{rec} has to be considered: (12)

$$J_{rec} = j_i E_i$$

where $j_i = j_e$ and E_i is the ionization energy, which is for argon 15.7 eV. Due to low operating pressure of the magnetron, a significant fraction of the kinetic energy E_n of the sputtered Al atoms may still be present for the depositing atoms in the substrate region. This contribution $J_{n,sput}$ is then: (13)

$$J_{n,sput} = j_{Al} E_n = R_{dep} \frac{N_{Al} D}{M} E_n$$

The kinetic energy E_n of the sputtered neutrals has been calculated by TRIM for a magnetron discharge voltage of 440 V. The simulation yields a mean value of 2.9 eV/atom. In addition, the energy distribution of the sputtered species has been experimentally obtained by plasma monitor measurements (Fig. 5).

For this purpose, the plasma monitor was mounted opposite to the magnetron and a shutter was placed in between of them. If the shutter was closed only the thermalized plasma species (mainly Ar) could be detected. However, if the shutter was opened the energy analyzer extracted particles originating from the Al target cathode directly. In this case, in the measured spectra one can observe a peak due to the sputtered Al particles exactly at that position (~3 eV), which has also been obtained by TRIM simulation. The energy distribution of the sputtered aluminum particles decreases after its maximum accordingly to $\sim 1/E_n^2$ as expected from the theory. [21]

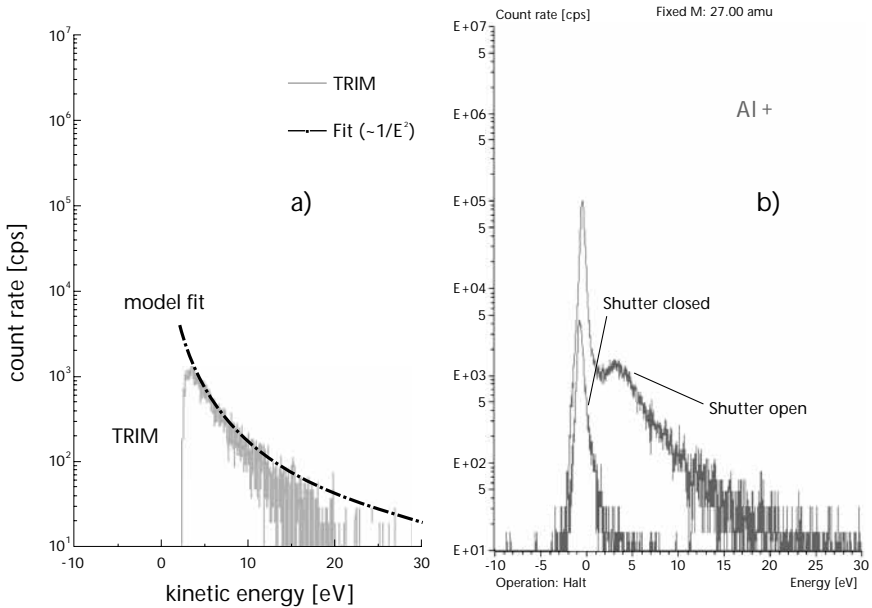


Figure 5
Simulation (a) and measurement (b) of the energy distribution of sputtered aluminium for a discharge voltage of 440 V, see text for details

The different contributions to the energy influx as described above are calculated for typical experimental conditions as used in magnetron sputtering and plotted versus the electron density in the substrate region in Fig. 6.

Because the substrates are at floating potential of about -10 V, the energetic contributions of the charge carriers in comparison to the kinetic energy of the sputtered particles and the condensation energy of the film are rather low. From the temporal change of the substrate temperature the integral deposited energy has been obtained by the method as described above. The experimental results for J_{in} at various deposition conditions are plotted in Fig. 7.

Comparison of measured and calculated values of J_{in} shows an excellent accordance as indicated in Fig. 6. For instance,

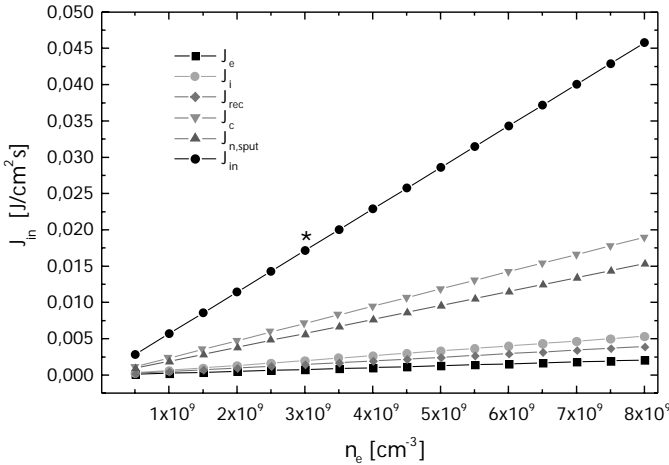


Figure 6
 Calculated contributions to the integral energy influx towards the substrate at magnetron sputtering ($V_S = V_{fl}$, $p=1$ Pa). The star indicates a measured value which corresponds to $P=65$ W and a distance between magnetron and substrate of 14 cm, see Fig. 7 and text.

magnetron operation at 65W and a target-substrate distance of 14 cm corresponds to an electron density in the substrate region of $n_e = 3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ and an aluminum growth rate of $R_{dep} = 1.1 \text{ nm/s}$. Looking for the corresponding energy fluxes yield in each case $0.017 \text{ J/cm}^2\text{s}$.

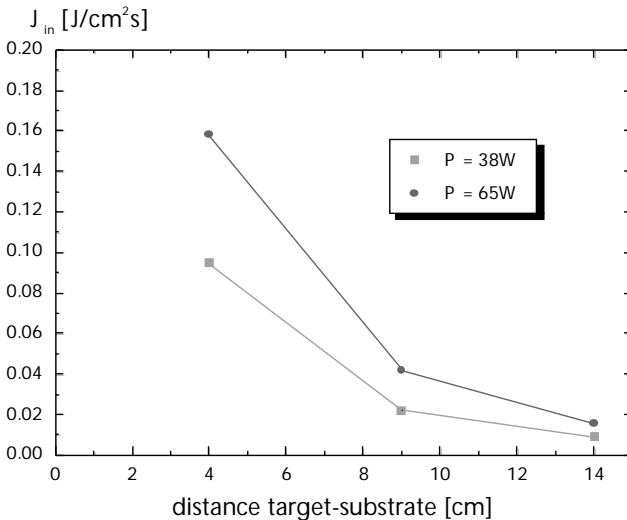


Figure 7
 Measured integral energy fluxes at magnetron sputtering of aluminium. The substrates were at floating potential.

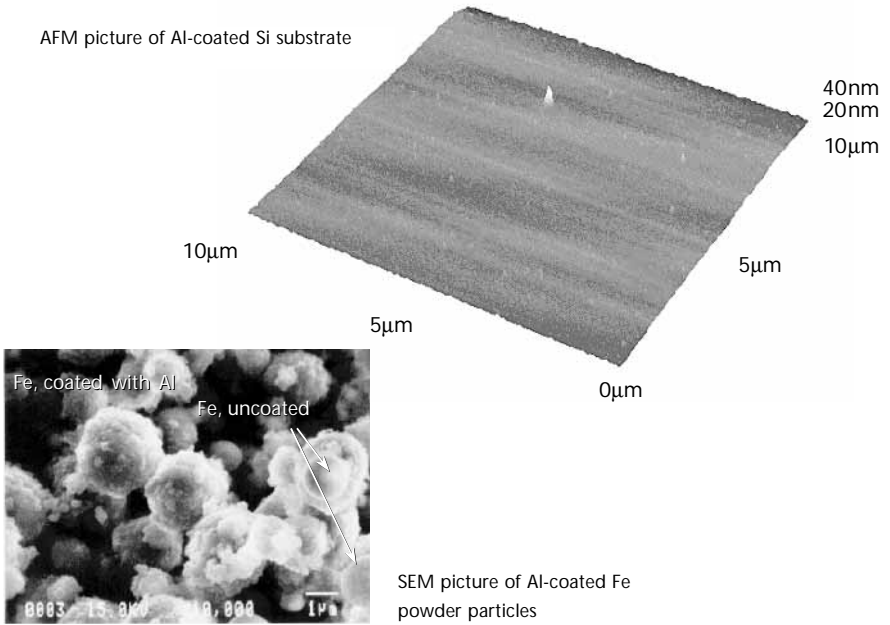


Figure 8
SEM micrograph of Al-coated iron particles and reconstructed 3D-plot of a sputtered Al film on silicon as examined by AFM. Although the films have been sputtered under the same plasma conditions there is a remarkable difference in the microstructure.

Surprisingly, the films sputtered onto small iron powder particles exhibit a rough, cauliflower-like structure compared to the smooth layers sputtered onto flat silicon wafers. The difference is obvious if one compares the SEM micrograph of coated powder particles with the AFM picture of the aluminum film on silicon in *Fig. 8*.

An essential reason for the observed differences in surface roughness might be the different substrate temperature which is reached during the sputter process. Although under comparable deposition conditions the energy influx towards a powder particle is the same as towards a flat substrate, the resulting temperature may be quite different. Due to much better heat conduction along the substrate

holder the silicon substrate do not reach such high equilibrium temperatures as microscopic powder particles, which are mainly cooled by radiation. Assuming an upper limit for the energy influx of $0.2\text{ J/cm}^2\text{ s}$ which might be attained at high discharge power and low substrate-target distances the equilibrium temperature of a floating powder particle may reach values between 460 and 770 K. The first value is valid if one assumes a heat radiation emission co-efficient of $\epsilon_s = 0.9$, while the latter has been obtained for $\epsilon_s = 0.1$. Especially for aluminum the effect of increasing grain size as the substrate temperature is increased, has been reported in literature [22].

Conclusion

The energy influx towards the surface is one of the most important properties of plasma wall interaction for comparing and scaling-up several plasma processes. We have described a method for the experimental determination of the energy influx during sputter deposition of thin films. By knowing the temporal and spatial evolution of the surface temperature and therefore of the thermal conditions at the solid surface during plasma treatment one can obtain information on the energy transfer mechanisms which are take place and which determine the thermal conditions.

References

- [1] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* 11(1974), 666.
- [2] B. Hussla, K. Enke, H. Grunwald, G. Lorenz, H. Stoll
J. Phys. D, Appl. Phys. 20 (1987), 889.
- [3] R. Wendt, K. Ellmer, K. Wiesemann, *J. Appl. Phys.*
82 (1997), 2115.
- [4] H. Kersten, H. Deuutsch, H. Steffen, G.M.W. Kroesen,
R. Hippler, *Vacuum* 63(2001), 385.
- [5] J.L. Zubimendi, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, C. Vazquez,
J. Vara, A.J. Arvia, *Phys. Rev. E* 50 (1994), 1367.
- [6] S.D. Bernstein, T.Y. Wong, R.W. Tustison,
J. Vac. Sci. Technol. B12(1994), 605.
- [7] S. Kugler, K. Shimakawa, T. Watanabe, K. Hayashi,
I. Laszlo, R. Bellissent, *J. Non-Crystalline Solids*
164-166(1993), 1143.
- [8] K. Bang, A.J. Ghajar, R. Komanduri, *Thin Solid Films*
238(1994), 172.
- [9] H. Savaloni, M.A. Player, E. Gu, G.V. Marr,
Rev. Sci. Instrum. 63(1992), 1497.
- [10] H. Brune, H. Roder, K. Bromann, K. Kern, *Thin Solid
Films* 264(1995), 230.
- [11] R. Nimmagadda, R.F. Bunshah, R.F.,
J. Vac. Sci. Technol. 8(1971), 677.
- [12] R. Chow, R.F. Bunshah, *J. Vac. Sci. Technol.* 8 (1971), 665
- [13] H. Kersten, D. Rohde, H. Steffen, H. Deutsch,
H. Hippler, G. Swinkels, G.M.W. Kroesen, *Appl. Phys.*
A 72(2001), 531.
- [14] H. Kersten, E. Stoffels, W.W. Stoffels, M. Otte,
C. Csambal, H. DEUTSCH, R. HIPPLER, *J. Appl. Phys.*
87(2000), 3637.
- [15] J.A. Thornton, *Thin Solid Films* 54(1978), 23.
- [16] D. Rohde, P. Pecher, H. Kersten, W. Jacob, R. Hippler,
Thin Solid Films 149(2002), 206.
- [17] W. Eckstein, J.P. Biersack, *Z. Physik* B63(1986), 471.

- [18] D. Bohm, in: "The characteristics of electrical discharges in magnetic fields" (ed. by A. Guthrie and R.K. Wakerling), McGraw-Hill, New York 1949.
- [19] H. Kersten, P. Schmetz, G.M.W. Kroesen, Surface and Coatings Technology 108-109(1998), 493.
- [20] M. Klick, J. Appl. Phys. 79(1996), 3445.
- [22] M.T. Robinson, Phil. Mag. 17(1968), 639.

Session II

TCO-Herstellung: Status und neue Verfahren



Sputtertargets für TCO-Anwendungen: Stand der Technik und neue Entwicklungen

M. Weigert
W.C. Heraeus GmbH &
Co.KG
Thin Film Materials
Division
Martin.weigert@
heraeus.com

Gesputterte TCO-Schichten für die Dünnschicht-Photovoltaik versprechen niedrigste Flächenwiderstände bei sehr guter Lichttransmission. Wesentlicher Faktor für die zukünftige Photovoltaik-Industrie ist die Verfügbarkeit qualitativ guter und hinreichend kostengünstiger Sputtermaterialien (Targets). Die in Frage kommenden Dünnschichtmaterialien sind vor allem $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_3$ (ITO) und ZnO:Al (ZAO).

Während Zink praktisch unbegrenzt zur Verfügung steht und als Rohstoff sehr preiswert ist, wird man bei Indium immer das Problem des engen Weltmarktes haben. Jährlich werden nur ca. 300 t Indium nachproduziert und davon verbraucht die Dünnschichtindustrie bereits jetzt ca. 50 % allein für TCOs in Flachbildschirmanwendungen.

TCOs können prinzipiell über zwei verschiedene Sputter-Prozess-Varianten hergestellt werden. Einerseits kann man metallische ZnAl bzw. InSn -Targets benutzen und die TCO-Schichten über einen vollreaktiven Prozess erzeugen. Alternativ nimmt man keramische ZAO oder ITO-Targets und sputtert mehr oder weniger mit einem reinen Argon-Sputterprozess. Vollreaktives Sputtern vom metallischen Target erfordert hohen technischen Aufwand für die Regelung, Ausrüstung und Prozessstabilität. Man kann dafür allerdings vergleichsweise kostengünstige metallische Targets einsetzen. Sehr viel Erfahrung mit ITO-TCOs wurde in den 90er Jahren bei der Herstellung von Flachbildschirmen gesammelt.



Abbildung 1
endmaßnah gesinterte
ZAO-Targetkacheln

Hier hat sich letztendlich herausgestellt, dass eine langzeit-stabile Produktion nur mit keramischen Targets durchgeführt werden kann. Spitzenwerte des elektrischen Widerstandes von unter $150 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$ sind dort Stand der Technik. Jährlich werden weltweit ca. 200 to ITO-Targetmaterial produziert.

Für Zinkoxid-Keramiken gab es bislang noch keinen nennenswerten Markt für Sputtertargets, dementsprechend war die erste Generation der verfügbaren Targets wirtschaftlich noch vergleichsweise unattraktiv für die Photovoltaik-Industrie. Seit 2001 hat Heraeus Thin Film Materials ein Fertigungsverfahren zur kostengünstigen Massenfertigung von ZAO-Sputtertargets zur Verfügung.

Es ist gelungen, durch ein endmaßnahes Kaltpress- und Sinterverfahren den Bearbeitungsaufwand für eine Targetkachel entscheidend zu minimieren. Dabei erreicht man eine Dichte des Sputtertargetmaterials nahe an der theoretischen Dichte des ZAO, was bislang nur durch heißisostatische Pressverfahren möglich war.

Gesintertes ZAO weist eine für Keramik sehr hohe Wärmeleitfähigkeit von 33 W/mK auf, Sputterleistungen von 12 W/cm² wurden bereits realisiert. Beste Transparenz und niedrigster Widerstand werden in reiner Argon-Sputteratmosphäre erreicht. Bei Prozesstemperaturen von 270 °C sind spezifische Widerstände von unter 4·10⁻⁴ Ωcm möglich.

In dem Vortrag wurde eine detaillierte Darstellung der Fertigungsverfahren für metallische und keramische Fertigungsverfahren gegeben und die Charakteristika der wichtigsten TCO-Sputtermaterialien diskutiert.

Vergleich Materialeigenschaften ZAO / ZnAl		
	ZnAl metallisch	ZAO – Keramik
Dichte	7,1 g/cm ³ (100 %)	5,5 g/cm ³ (99 %)
Spez. Widerstand	60 μΩcm	7000 μΩcm
Wärmeleitfähigkeit	109 W/mK	33 W/mK
Therm. Ausdehnung	24·10 ⁻⁶ 1/K	5,7·10 ⁻⁶ 1/K
Schmelzpunkt/ Sublimation	410 °C	~1300 °C (subl.)

ILGAR (Ion Layer Gas Reaction), ein low-cost-Verfahren zur Deposition von Oxidschichten – Rekord-Ergebnisse für CIGS_{Se}-Solarzellen mit ILGAR-ZnO-Puffern

ILGAR (Ion Layer Gas Reaction) ist ein sequentielles, zyklisches Verfahren zur Deposition von Chalkogenid-Dünnschichten [1,2]. Zur Abscheidung von Oxiden wird das Substrat kurz in die organische Lösung eines Precursor-salzes (typischerweise Metallchlorid oder -perchlorat) getaucht, schon beim Herausziehen verdampft das Lösungsmittel instantan und hinterlässt eine homogene, feste Salzschiicht, die anschließend mit einem Gasgemisch aus Ammoniak und Wasser bei sehr moderaten Temperaturen (ab 100 °C) über das Hydroxid ins Metalloxid umgewandelt wird. Diese Prozessschritte werden wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist. Typisch ist eine Austragsrate von 1 nm pro Zyklus. Sie hängt jedoch stark von Substrat-Oberfläche und Precursor-Konzentration ab.

Ein besonderer Vorteil des ILGAR-Verfahrens liegt in der Möglichkeit, über die Prozesstemperatur und/oder Dauer gezielt Mischungen von reinem Hydroxid bis zu reinem Oxid herzustellen. Dies lässt sich über die optischen Absorptionsspektren oder auch sehr gut über FTIR-Reflektionspektren (*Abb. 1*) zeigen [3]. Materialmischungen, multinäre und dotierte Verbindungen können ebenso erzeugt werden wie Schichtgradienten.

Ch.-H.Fischer¹, M. Bär¹,
H. Muffler¹, H. Steigert¹,
Th. Niesen², F. Karg²,
M.Ch. Lux-Steiner¹
¹HMI,
fischer@hmi.de
²Shell-Solar GmbH

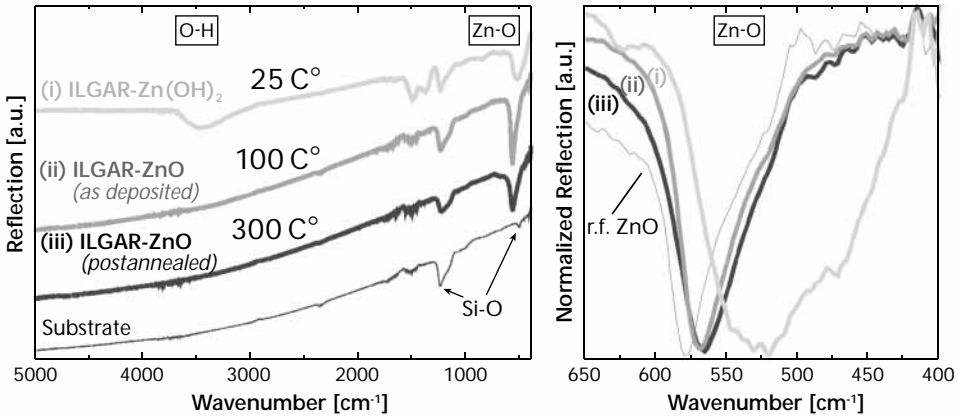


Abbildung 1
Reflektions-FTIR-Spektren von ILGAR-Zn(OH)₂ und ZnO-Schichten auf Stahlsubstraten mit den jeweiligen Prozesstemperaturen (Messungen: F. Leupold, Fraunhofer IWS, Dresden)

Auf diese Weise können nahezu beliebige Substrate (glatt, rau, porös, Hohlkörper; Glas, Metall, Plastik) homogen mit definierter Dicke beschichtet werden. Einzige Bedingung für die Materialauswahl ist die Unlöslichkeit in der Precursorlösung. Aus der Gruppe der Oxide haben wir vorwiegend mit ZnO gearbeitet. XRD-Ergebnisse (Röntgendiffraktometrie) ergeben, dass ILGAR-ZnO mit einer Vorzugsorientierung bezüglich der (002) Ebene aufwächst.

Das Bruchkanten-REM-Bild (Rasterelektronenmikroskop, Abb. 2) einer ILGAR-ZnO/Si-Probe zeigt deutlich das kolumnare Wachstum, aber auch die Geschlossenheit der Schicht.

Mit ZnO-Schichten wurde das WEL-Konzept (Window Extension Layer) für Chalkopyrit-Solarzellen entwickelt. Wir verstehen darunter eine dünne, puffernde Schicht aus dem gleichen Material wie die Fensterschicht, jedoch mit einer milden Methode aufgebracht. Cu(In,Ga)(S,Se)₂ Absorber von ShellSolar (München) mit ILGAR-ZnO-WELs ergaben Solarzellen mit Wirkungsgraden bis 15 %, die deutlich

über denen von Referenzzellen mit einer Standard CBD-CdS-Pufferschicht lagen ($\eta=14.1\%$). Nach einjähriger Trockenlagerung wurde keinerlei Degradation beobachtet. Für diese hohen Wirkungsgrade ist eine $\text{Cd}^{2+}/\text{NH}_3$ -Vorbehandlung des Absorbers nach Ramanathan [4] nötig.

Besonders bemerkenswert ist die Möglichkeit, praktisch ohne Verlust an Effizienz die Fensterschicht nur mit n-ZnO (also ohne i-ZnO) aufzusputtern ($\eta=14.5\%$, Referenzzelle mit CBD-CdS und Fenster-Bi-Layer ($\eta=14.7\%$)). Dieses vereinfachte Zellkonzept bedeutet also den Verzicht auf einen kompletten Prozessschritt, der besonders bei der industriellen Produktion von Modulen ins Gewicht fällt, da hier die Substrate zwischen dem Sputtern von i-ZnO und n-ZnO für das Aufbringen der Schreiblinien der Sputterkammer entnommen werden müssen.

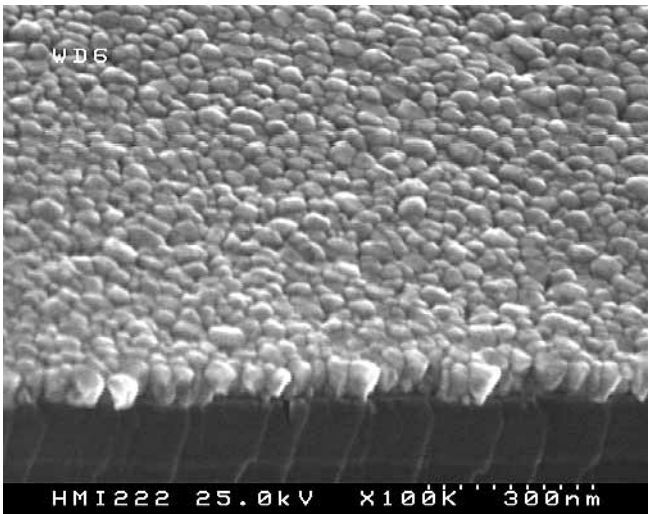


Abbildung 2
REM-Aufnahme von
ILGAR-ZnO (25 dips) auf
Silizium (REM: I. Sieber,
HMI)

	CBD-CdS Standard-Zelle	ILGAR-ZnO/ i-ZnO/n-ZnO	CBD-CdS Standard-Zelle	ILGAR-ZnO/ n-ZnO
V_{OC} [mV]	587.7	580.0	597.1	580.9
J_{SC} [mA/cm ²]	32.9	35.1	34.0	34.9
FF[%]	73.1	73.7	72.3	71.4
η [%]	14.1	15.0	14.7	14.5
η_{80} [%] "6 best cells out of 8"		13.6		13.8

*Tabelle 1
Zellparameter der besten
CIGS_{Se}-Solarzellen
(2.5x2.5 cm² Substrat-
aber nicht Zellgröße)
mit ILGAR-ZnO-WEL
mit/ohne gesputterter
i-ZnO-Schicht und der
jeweiligen CBD-CdS-
Referenzzellen (mit
Standard-Fenster-Bi-
Layer) sowie die η_{80} -
Mittelwerte über 80
ILGAR-Zellen.*

Das Verfahren ist sehr robust. Die gute Reproduzierbarkeit zeigen die Mittelwerte der Zelleffizienz η_{80} aus 80 Zellen, wobei jeweils die sechs besten der acht Zellen auf einem Substrat gewertet wurden. In *Tab.1* sind diese η_{80} -Wirkungsgrade für beide Varianten mit/ohne Sputter-i-ZnO zusammengestellt (die Mittelwertberechnung umfasst auch die letzte Optimierungsphase für diesen Prozess). Außerdem sind die Zellparameter der jeweiligen besten Zellen mit ILGAR-ZnO und der besten jeweiligen Referenzzellen mit CBD-CdS-Puffer angegeben.

Einzige Bedingung für die Materialauswahl von ILGAR-Oxiden ist die Schwerlöslichkeit in der Precursorlösung. Bisher sind z.B. SnO₂, ZrO₂, NiO, In₂O₃, TiO₂ abgeschieden worden. Da mit H₂S als Reaktantgas genauso Metallsulfide sogar schon bei Raumtemperatur zugänglich sind, konnten auch maßgeschneiderte Metalloxid/hydroxid/sulfid-Schichten erzeugt werden.

Der ILGAR-Prozess ist einfach automatisierbar und ein Up-Scaling nur durch die verfügbare Bad- und Ofengröße begrenzt. Ein erster Versuch mit ILGAR-ZnO-WEL auf 5x5 cm²-Kleinmodulen hat einen Wirkungsgrad über 10% (nach light soaking!) ergeben. Wegen der Vielseitigkeit des

Verfahrens haben sich bereits etliche Spin-off-Anwendungen jenseits der Photovoltaik ergeben, z.B. in der Membrantechnik, Katalyse oder Kunststoff-Vergütung.

Um auch μm -Schichtdicken (z.B. für Fensterschichten) in akzeptabler Zeit abscheiden zu können, wurde die Prozess-Variante Spray-ILGAR entwickelt. Aufsprühen der Precursorlösung auf ein warmes Substrat ergibt eine feste Precursor-schicht, die in Intervallen mit dem Reaktantgas beaufschlagt wird. Neben der hundertfachen Depositionsrate ergeben sich zwei weitere Vorteile: Verbesserte Integration in eine Fließbandproduktion durch horizontale Substrat-Position sowie Einsparung von Betriebskosten und vereinfachte Sicherheitsanforderungen durch Verwendung wässriger Lösungen.

Referenzen

- [1] German Patent No. 198 16 403.7 with PCT-Option
- [2] M. Bär, H.-J. Muffler, Ch.-H. Fischer and M. C. Lux-Steiner, Proc. PVSEC11, Solar Energy Materials and Solar Cells, 67 113 (2001)
- [3] Ch.-H. Fischer, H.-J. Muffler, M. Bär, S. Fiechter, B. Leupolt and M.C. Lux-Steiner, J. Cryst. Growth, 241 151 (2002)
- [4] K. Ramanathan, H. Wiesner, S. Asher, D. Niles, R. N. Bhattacharya, J. Keane, M. A. Contreras and R. Noufi, 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Austria (1998), Vol. I, p. 477
- [5] M. Bär, Ch.-H. Fischer, H.-J. Muffler, S. Zweigart, F. Karg, M.C. Lux-Steiner, Prog. in Photovolt., 10 173 (2002)



TCO gratings for a-Si:H and $\mu\text{c-Si:H}$ solar cells

N. Senoussaoui,
M. Krause, J. Müller,
T. Brammer, H. Stiebig,
W. Beyer
FZ-Jülich (IPV)
n.senoussaoui@fz-juelich.de

Amorphous (a-Si:H) and microcrystalline ($\mu\text{c-Si:H}$) silicon thin film p-i-n diodes require effective light trapping schemes to achieve efficient absorption. Hence, textured transparent conductive oxides (TCO) with a randomly distributed surface morphology are widely employed. As an alternative approach periodic light coupler gratings of ZnO were prepared by different photolithography, etching and lift-off processes and used as substrates for solar cells with a-Si:H or $\mu\text{c-Si:H}$ absorber layer. The periods and the groove depths were adjusted independently from each other and vary between 1 to 4 μm and 100 to 600 nm (*Fig.1 and 2*), respectively. The thickness of the i-layer was chosen to 450 nm for the a-Si:H and to 1 μm for the $\mu\text{c-Si:H}$ p-i-n diode.

The effect of the grating on light scattering and the optoelectronic properties of the solar cells were investigated. The measured diffraction angles of the rectangular grating show a wavelength dependency in accordance to the grating formula. The angular distribution of the scattered light depends strongly on the grating period and groove depth. However, for the realized solar cells with a-Si:H or $\mu\text{c-Si:H}$ i-layer the short circuit current, I_{sc} , shows no significant influence of the grating period but I_{sc} increases with elevating groove depths. In comparison with cells on smooth substrates for cells with grating the spectral response in the long wavelength region is enhanced.

However, I_{sc} is smaller compared to diodes deposited on substrates with a randomly distributed texture. We will present a detailed study on the optical and optoelectronic

AFM and SEM measurements of ZnO gratings

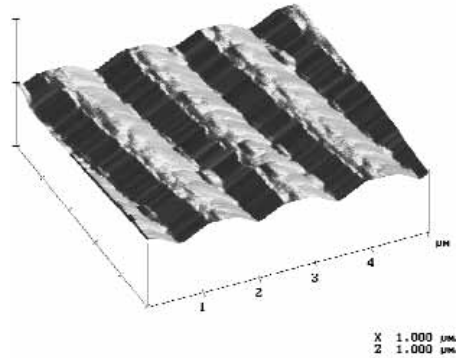
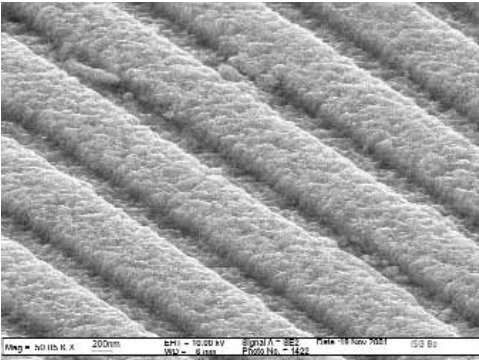


Figure 1a
 Periods = 1,4 μ m,
 Groove = 182 nm

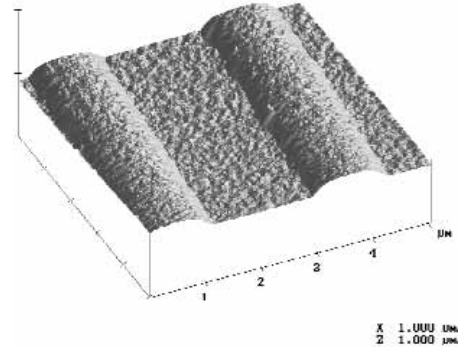
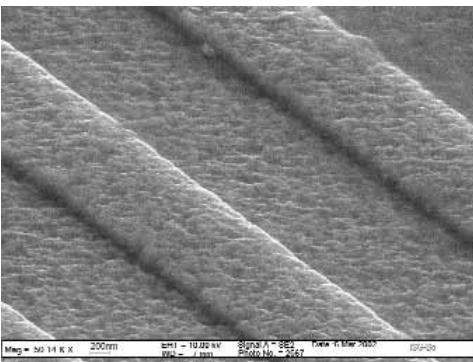


Figure 1b
 Periods = 3 μ m,
 Groove = 190 nm

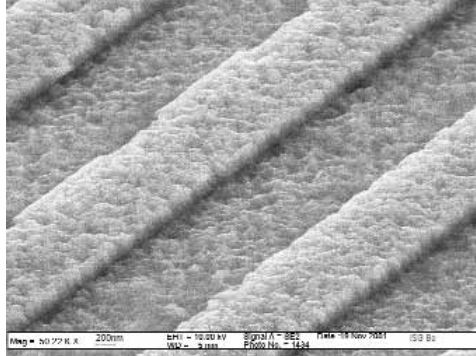
properties of substrates and corresponding solar cells as a function of period and groove depth to evaluate the application of periodic light coupler structures in solar cells.

SEM measurements of $2\mu\text{m}$ period with different grooves

Figure 2

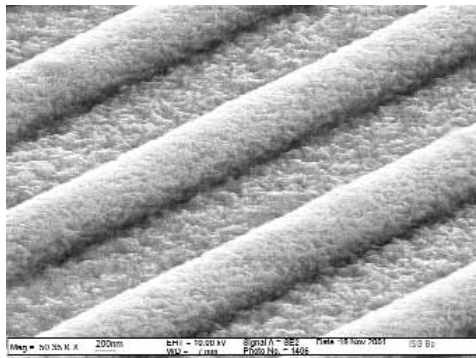
Period = $2\mu\text{m}$

Groove = 200nm



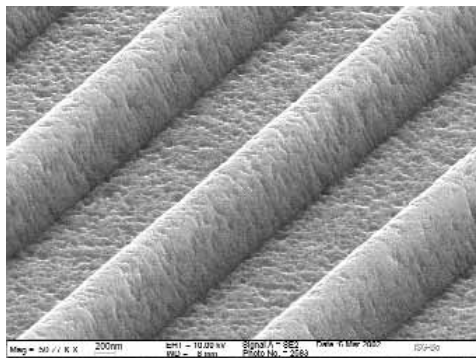
Period = $2\mu\text{m}$

Groove = 400nm



Period = $2\mu\text{m}$

Groove = 600nm



Prozesstechnologien für die großflächige Abscheidung von ITO-Schichten bei niedrigen Temperaturen

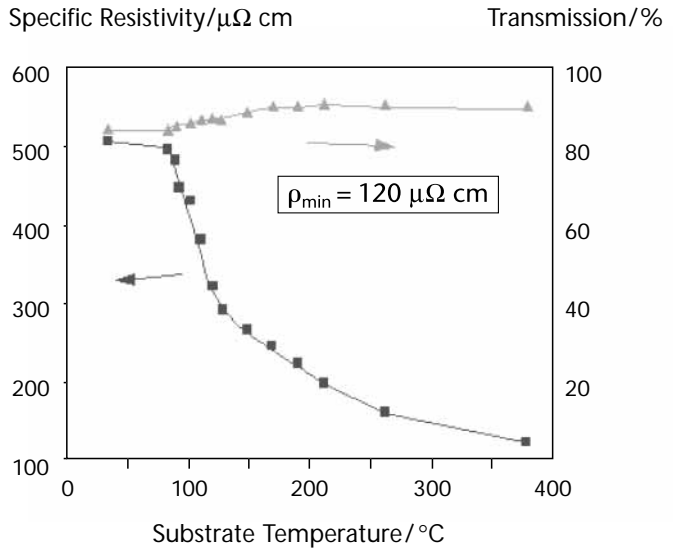
1. Einleitung

Für die Beschichtung von organischen Materialien oder Substraten mit ITO sind spezielle Sputterprozesse notwendig. Organische Materialien sind im Vergleich zu Glas oder Silizium im allgemeinen thermisch oder mechanisch nur gering belastbar, sie zeichnen sich überdies durch die Neigung zu starkem Ausgasen im Vakuum aus und weisen große thermische Ausdehnungskoeffizienten auf. ITO dagegen dehnt sich bei Erwärmung wesentlich geringer aus. Weiterhin sind Widerstand und Transmission stark temperaturabhängig (s. *Abb. 1*). Aus diesem Grund wird bei der Herstellung von ITO-Schichten in der Regel eine hohe Substrattemperatur gewählt.

Aus diesen konträren Eigenschaften von Film und Substrat resultieren mehrere Probleme beim Beschichten von organischen Substraten, wie großer Filmstress, dadurch resultierend das Entstehen von Rissen im Film sowie die Verschlechterung der Filmeigenschaften durch Ausgasen der organischen Materialien und somit Kontamination. Um diesen Problemen entgegenzuwirken, müssen die Abscheidparameter, insbesondere die Substrattemperatur exakt kontrolliert werden. Bei Applied Films wurden mehrere Prozessführungen entwickelt, die ein Beschichten von organischen Materialien mit hochwertigen transparenten und leitfähigen ITO-Schichten ermöglichen. Diese Prozessführungen sollen im Folgenden kurz vorgestellt werden.

M. Bender,
A. Klöppel,
U. Hoffmann
Applied Films GmbH & Co.
KG, Siemensstr. 100,
63755 Alzenau
Mbender@
eu.appliedfilms.com

Abbildung 1
Spezifischer Widerstand
und Transmission von
ITO-Schichten auf Glas in
Abhängigkeit von der
Substrattemperatur wäh-
rend der Beschichtung.



2.1 Seedlayer

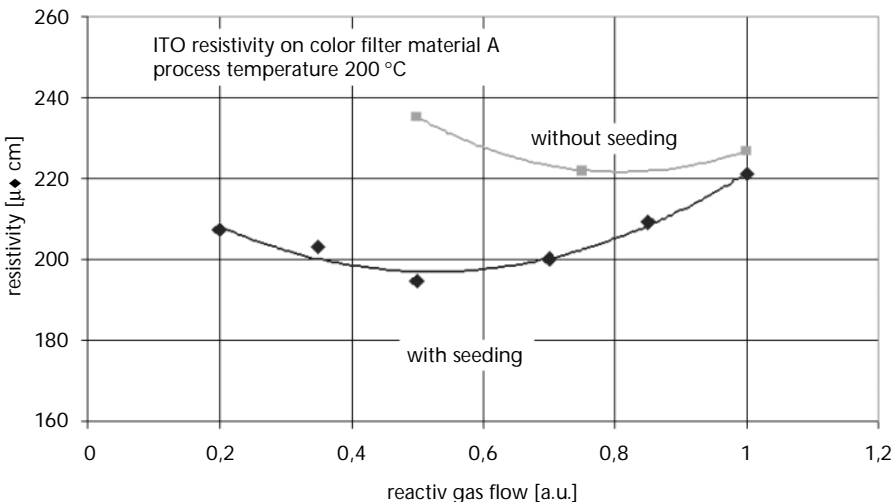
Bei der Seedlayer Prozessführung wird eine ITO-Schicht in zwei Schritten nacheinander abgeschieden. Zunächst wird eine dünne Schicht (ca. 30 nm) bei niedrigen Substrattemperaturen (maximal 100 °C) deponiert, anschließend wird das Substrat weiter aufgeheizt und der zweite Teil des ITO-Films gesputtert. Durch die zweistufige Prozessführung wird zum einen das organische Substrat geschützt, zum anderen wird durch das Abscheiden eines Seedlayers auf dem organischen Substrat bei niedrigen Temperaturen das Ausgasen der Organik signifikant reduziert. Dies führt wiederum zu besseren ITO-Schichteigenschaften, wie in *Abb. 2* zu sehen ist. Im Vergleich zur einstufigen Beschichtung bei 200 °C auf dem gleichen Substrat, bei der ein spezifischer Widerstand von ca. 220 $\mu\Omega$ cm erreicht wird, erhält man mit der Seedlayer-Beschichtung spezifische Widerstände von unter 200 $\mu\Omega$ cm.

Der Nachteil der Seedlayer-Beschichtung ist, dass zur Erreichung niedriger Widerstandswerte dennoch hohe maximale Substrattemperaturen nötig sind. Daher ist diese Prozessführung nur für organische Materialien mit hohen Glasübergangstemperaturen bzw. Schmelzpunkten anwendbar.

2.2 HF-überlagertes DC-Sputtern

Im Gegensatz zu reinen DC-Sputtern kann eine Sputterkatode auch gleichzeitig mit HF-Leistung und DC-Leistung angeregt werden. Dabei wird durch die zusätzliche HF-Anregung die Plasmaanregung vom Katodenfall ins Entladungsvolumen verlagert, die Plasmadichte erhöht und somit die Plasmaimpedanz und die Entladespannung verringert. Weiterhin wird eine Raumladungszone vor dem Substrat aufgebaut, die zu einem erhöhten Strom positiv geladener Ionen auf das Substrat und mithin auf den aufwachsenden Film führt (s. Abb. 3).

Abbildung 2
Spezifische ITO-Schichtwiderstände bei der Colorfilterbeschichtung mit und ohne Seedlayer.



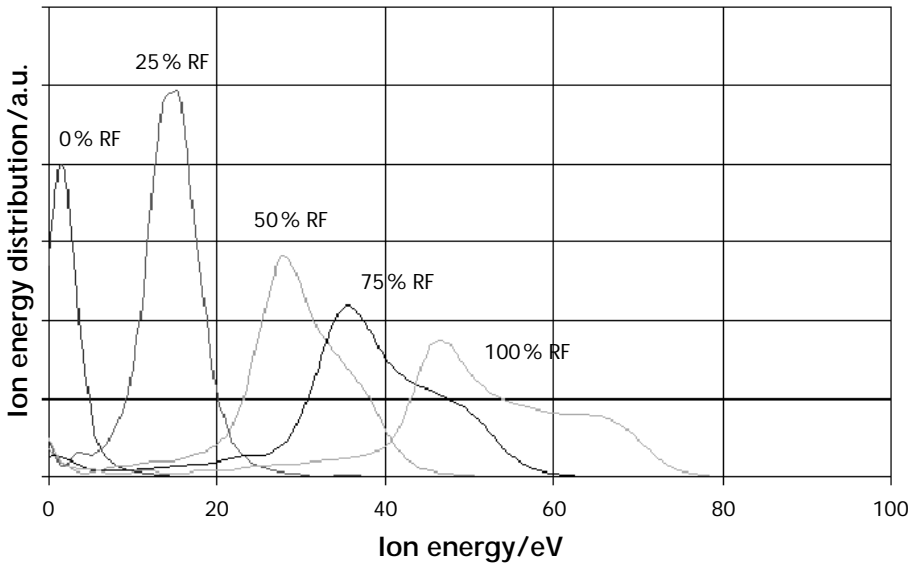


Abbildung 3
Energieverteilung
von auf dem
Substrat auftreff-
enden Ionen beim
HF/DC-Sputtern.

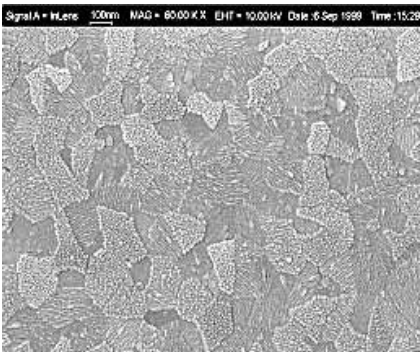
Durch diesen Ionenstrom wird die Kristallinität des aufwachsenden Films und damit auch die elektrische Leitfähigkeit maßgeblich beeinflusst, wie *Abb. 4* zeigt. Dadurch ist es möglich, auch bei niedrigen Substrattemperaturen hochwertige ITO-Schichten abzuscheiden. Ein Nachteil des Verfahrens ist die Verringerung der Sputterrate, die linear mit zunehmender HF-Beimischung abnimmt, sowie ein erhöhtes Risiko von unkontrollierten Arcentladungen. Bei reinem HF-Sputtern wird etwa die halbe Sputterrate des reinen DC-Sputterprozesses erreicht, falls die Gesamtleistung an der Katode gleich bleibt. In der Realität werden gute Schichtqualitäten jedoch bereits bei geringen HF-Beimischungen von 25 % – 33 % erreicht, so dass der Ratenverlust nur theoretisch von Nachteil ist.

2.3 ITO-Metall-ITO (IMI) Dreischichtsysteme

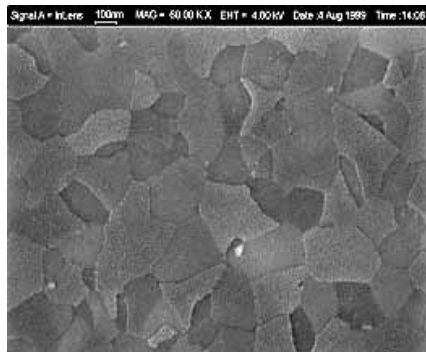
Eine interessante Alternative zu reinen ITO-Schichten ist das Ausweichen auf die in der Architekturglasbeschichtung üblichen Oxid-Metall-Oxid-Schichtsysteme. Wird als Oxid ITO gewählt, so weist das gesamte Schichtpaket auch senkrecht zum Substrat eine hohe Leitfähigkeit auf. Solche Schichtsysteme lassen sich mit guten Eigenschaften bereits bei Raumtemperatur, d. h. ohne zusätzliche Substratheizung, herstellen.

*Abbildung 4
Kornstruktur HF/DC-
gesputterter ITO-Schichten
in Abhängigkeit von
der HF-Beimischung
(Substrattemperatur:
200 °C).*

DC

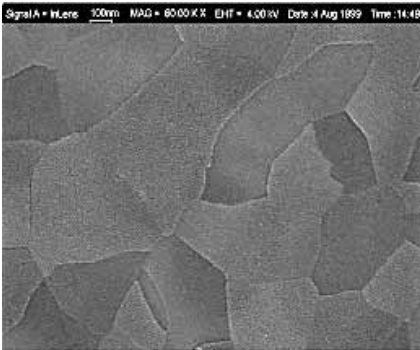


33 % RF

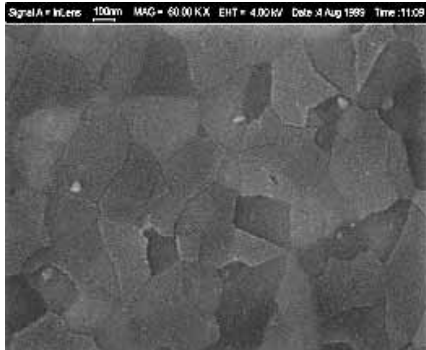


500 nm

66 % RF



RF



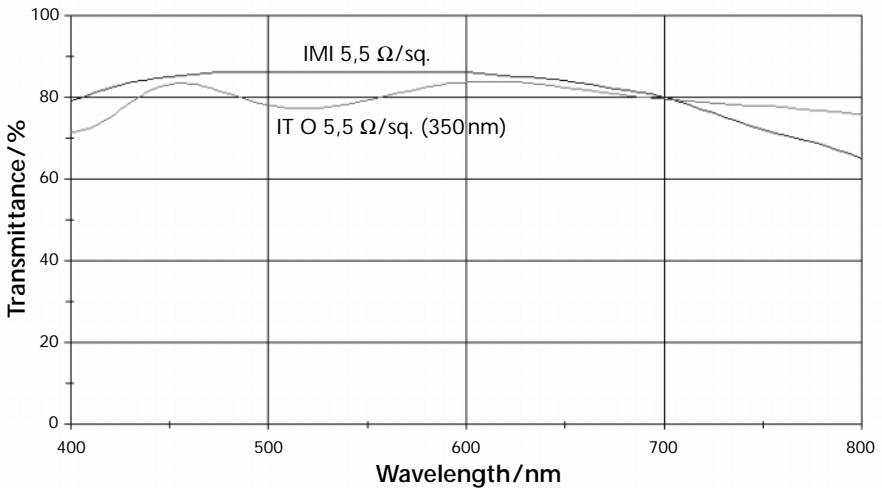


Abbildung 5
Transmission im visuellen Spektralbereich von ITO sowie ITO-Metall-ITO mit 3,5 Ω/sq.

Die Leitfähigkeit lässt sich durch Variation der Metallschichtdicke in weiten Bereichen variieren, für die optische Transmission werden dann die Oxid-Schichtdicken optimiert. Einen Vergleich zwischen einer reinen ITO-Schicht und einem ITO-Metall-ITO-Schichtsystem mit einem Flächenwiderstand von jeweils 5,5 Ω/sq. zeigt Abb. 5.

Diese Abbildung illustriert auch einen weiteren Vorteil des Dreischichtsystems gegenüber der ITO-Einzelschicht: Die Gesamtschichtdicke und damit der Materialverbrauch – insbesondere von ITO – ist signifikant niedriger. Nachteil der Verwendung von 3-Schichtsystemen ist die schlechte Strukturierbarkeit durch photolithographische Methoden aufgrund von Schwierigkeiten beim Ätzen (unterschiedliche Ätzraten von Metallen und Oxiden).

3. Zusammenfassung

Zur Beschichtung von organischen Materialien wurden verschiedene Prozessführungen vorgestellt. Vor- und Nachteile der Verfahren wurden herausgearbeitet. Transparente, leitfähige Schichten mit niedrigen Widerständen und hoher Transmission lassen sich damit bei Temperaturen bis maximal 200°C auf organischen Substraten oder Materialien abscheiden.

Session III

TCO für Dünnschichtsolarzellen: Status und neue Entwicklungen

TCO für Silizium-Dünnschichtsolarmodule: Status und Perspektiven

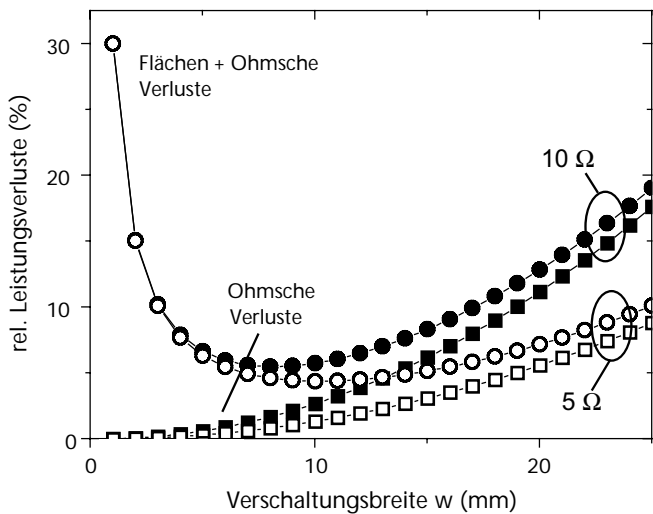
Joachim Müller,
Bernd Rech
Forschungszentrum Jülich
Institut für Photovoltaik (IPV)
Joa.Mueller@fz-juelich.de
b.rech@fz-juelich.de

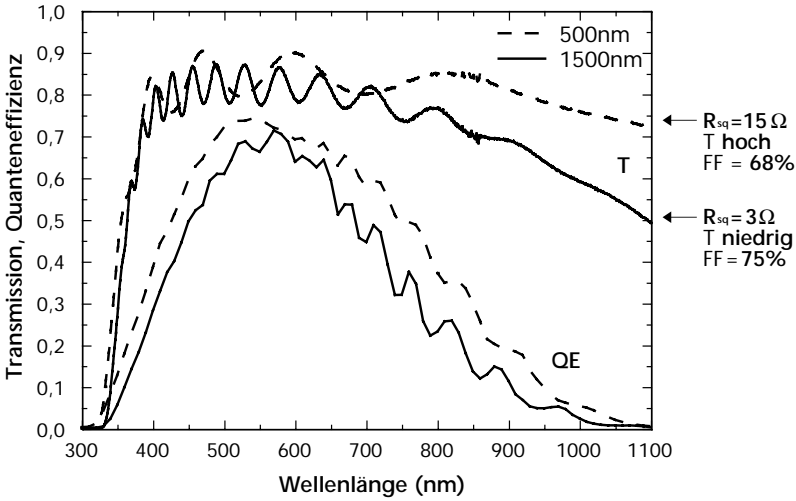
Peter Lechner,
Horst Schade
RWE Solar GmbH,
Geschäftsbereich
Phototronics,
Hermann-Oberth-Straße 11,
85640 Putzbrunn

Transparente und leitfähige Oxide (TCOs) bilden als Frontkontakte einen integralen Bestandteil von Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von amorphem (a-Si) oder mikrokristallinem ($\mu\text{-Si}$) Silizium. In der sogenannten „Superstrate“-Technologie werden TCO-beschichtete Glassubstrate verwendet. Die Kombination der elektrischen und optischen Eigenschaften der TCO-Schicht ist entscheidend für den Wirkungsgrad der Dünnschichtmodule.

Elektrisch gesehen verursacht der TCO-Schichtwiderstand Ohmsche Verluste bei der integrierten Serienverschaltung der Zellen zu Modulen. Exemplarisch sind in *Abb. 1* die relativen Leistungsverluste für ein a-Si/ $\mu\text{-Si}$ -Solarmodul in

Abbildung 1
Relative Leistungsverluste für ein a-Si/ $\mu\text{-Si}$ -Solarmodul in Abhängigkeit von der Verschaltungsbreite w für TCO-Flächenwiderstände R_{sq} von 5 bzw. 10 Ohm.





Abhängigkeit von der Verschaltungsbreite für TCO-Flächenwiderstände von 5 bzw. 10 Ohm dargestellt. Die zunehmenden Ohmschen Verluste und die abnehmenden Flächenverluste bei größer werdender Verschaltungsbreite w (Breite der Zellstreifen) führen in der Summe zu einem Minimum der Gesamtverlustkurve bei einer bestimmten Verschaltungsbreite. Je geringer der TCO-Schichtwiderstand desto niedriger liegt dieses Verlustminimum.

Abbildung 2
Transmission T , Quanteneffizienz QE und Füllfaktor FF zweier identischer $\mu\text{-Si:H}$ Solarzellen auf dickem (1500 nm, $R_{sq} = 3 \text{ Ohm}$) und dünnem (500 nm; $R_{sq} = 15 \text{ Ohm}$) TCO.

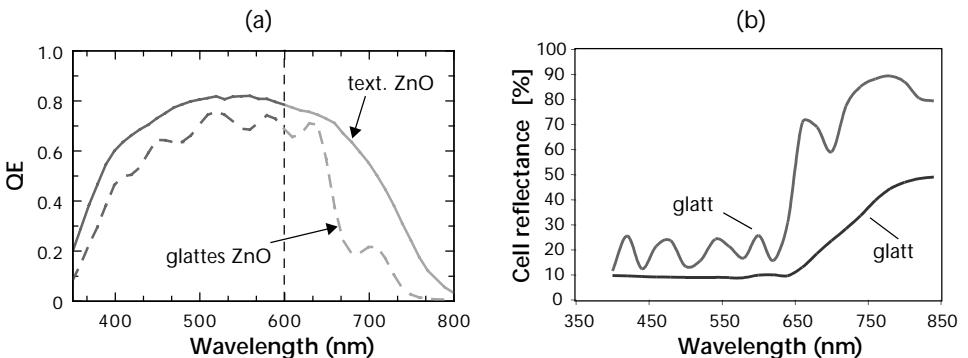
Ein geringer Schichtwiderstand und damit geringe elektrische Verluste ließen sich beispielsweise durch eine große TCO-Schichtdicke erreichen. Allerdings erhöht sich damit die Absorbanz der Schicht, wodurch die optischen Verluste anwachsen. Das in Abb. 2 dargestellte Experiment demonstriert das Optimierungsproblem zwischen diesen gegenläufigen Anforderungen von möglichst hoher elektrischer Leitfähigkeit und möglichst geringer Absorbanz.

Gezeigt sind die Transmissions(T)- und die Quanteneffizienz(QE)-Kurven zweier identischer mikrokristalliner Solarzellen auf dickem (1500 nm, $R_{sq} = 3 \text{ Ohm}$) und dünnem (500 nm, $R_{sq} = 15 \text{ Ohm}$) TCO. Die dünnere TCO-Schicht zeigt im gesamten relevanten Spektralbereich eine höhere Transmission und Quanteneffizienz. Allerdings erreicht die Solarzelle hier lediglich einen Füllfaktor von 68 %, während für die Vergleichszelle auf dem dicken (und damit stärker absorbierenden) TCO ein Füllfaktor von 75 % erreicht wird.

Abbildung 3

Quanteneffizienz und Reflexion zweier identischer a-Si:H-Solarzellen auf glattem und rauem TCO. Im kurzwelligen Spektralbereich verbessert die Rauigkeit die Lichteinkopplung in die Zelle, für langwelliges Licht kommt der "Light Trapping"-Effekt zum Tragen.

Als letzte wesentliche Anforderung für den Einsatz in Si-Dünnschichtsolarmodulen müssen TCO-Schichten eine raue Oberflächenmorphologie besitzen, welche zu einer verbesserten Lichteinkopplung und überdies durch Streuung zur Lichtwegverlängerung in der photoaktiven Schicht führt ("light trapping"). Abb. 3 zeigt Quanteneffizienz und Reflexion zweier identischer a-Si:H Solarzellen, die auf glattem bzw. rauem TCO abgeschieden wurden. Im kurzwelligen Spektralbereich verbessert die Rauigkeit aufgrund eines "Index Grading"-Effekts die Lichteinkopplung in die Zelle. Für das schwächer absorbierte langwellige Licht sorgt die raue TCO/Si-Grenzfläche für Lichtstreuung und, in



Verfahren	Hersteller	Vor- und Nachteile
APCVD (atmospheric pressure chemical vapor deposition) on-line	Pilkington North America AFG Industries (USA)	+ gute Transparenz/Leitfähigkeit + relativ kostengünstig - Grünglas (Abs. im NIR, $\mu\text{-Si}$) - nicht angepasstes Lichtstreuvermögen - Qualitätsschwankungen
	Nippon Sheet Glass (Japan)	+ gute Transparenz/Leitfähigkeit + sehr gutes Lichtstreuvermögen + Weißglas ($\mu\text{-Si}$) - (wahrscheinlich) teuer - bislang nur japanischer Markt (v.a. Kaneka)
APCVD off-line	Asahi Glass (Japan)	+ gute Transparenz + sehr gutes Lichtstreuvermögen - mäßig gute Leitfähigkeit - (wahrscheinlich) teuer - nur japanischer Markt (v.a. Kaneka)

Verbindung mit dem Rückreflektor, für ein effektives "Light Trapping". Beide Mechanismen erhöhen die Quantenausbeute deutlich; die gemessene Reflexion der Zelle auf dem rauen Substrat verringert sich.

Fluor-dotierte Zinnoxidfilme ($\text{SnO}_2\text{:F}$) erfüllen diese Kriterien bereits recht gut und werden von einigen Firmen in den USA (Pilkington North America und AFG Industries) sowie Japan (Asahi Glass und Nippon Sheet Glass) hergestellt. TCO-beschichtete Glassubstrate sind ein entscheidender Kostenfaktor in der Modulproduktion.

An Floatglaslinien on-line hergestelltes TCO ist im allgemeinen kostengünstig erhältlich, aber häufig nicht optimal angepasst an die Anforderungen in Solarmodulen. Die Frage stellt sich jeweils, ob höhere Kosten anderer Herstellverfahren mit besserer Anpassung durch die damit erzielte

*Tabelle 1
Überblick über Herstellung, Eigenschaften und Verfügbarkeit von $\text{SnO}_2\text{:F}$ -beschichteten Glassubstraten für den Einsatz in Si-Dünnschichtsolarmodulen (Stand Mitte 2002).*

Material	Herstellungsverfahren	Firma / Institut
ZnO:B	LPCVD	IMT (Neuchâtel, CH)
ZnO(:Al)	Expanding Thermal Plasma	TU Eindhoven/ECN/ Uni Utrecht/ TNO-TPD (NL)
ZnO:Ga	Magnetronspütern	Asahi Glass (Japan)
ZnO:Al	Magnetronspütern & Texturätzen	FZJ – IPV (Jülich) (Sharp, AIST; Japan)

*Tabelle 2
Überblick über Entwicklung
von ZnO-Schichten für den
Einsatz in Si-Dünnschicht-
solarzellen.*

Leistungserhöhung kompensiert werden können. *Tab. 1* gibt einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften und Hersteller von SnO₂-beschichteten Glassubstraten sowie deren Verfügbarkeit.

Eine vielversprechende Alternative zu den oben beschriebenen Zinnoxidfilmen bieten texturierte Zinkoxidfilme (ZnO) unterschiedlicher Dotierung. Solche Filme können durch mehrere Verfahren mit äußerst geringer Absorbanz und hinreichend kleinem Schichtwiderstand hergestellt werden. Verfahren zur ZnO-Abscheidung für Solarzellenanwendungen sind beispielsweise LPCVD (low pressure chemical vapor deposition), was auf mittlerer bis großer Fläche intensiv am Institut de Microtechnique (IMT) der Universität Neuchâtel untersucht wird, oder Expanding Thermal Plasma CVD (TU Eindhoven/ECN/Uni Utrecht/TNO-TPD). *Tab. 2* gibt einen Überblick über eingesetzte Dotierstoffe und Herstellungsverfahren.

Am IPV wird die Sputtertechnologie zur ZnO-Abscheidung verwendet, bei der durch anschließende nasschemische Ätzung die Oberflächenmorphologie der Schichten variiert werden kann. Bei entsprechender Wahl der Sputterbedingungen bildet sich nach dem Ätzschritt eine kraterartige Struktur aus wie sie in *Abb. 4* in einer SEM-Aufnahme gezeigt ist.

Texturiertes ZnO erweist sich durch seine exzellenten Lichtstreuungseigenschaften gerade im langwelligen Spektralbereich als besonders geeignet für den Einsatz in Solarzellen mit Absorberschichten aus mikrokristallinem Silizium. So wurde im Labormaßstab für a-Si/a-Si-Tandemzellen ein hoher stabiler Wirkungsgrad von 9.2 % ($FF = 66\%$, $V_{oc} = 1.7\text{ mV}$, $J_{sc} = 8.2\text{ mA/cm}^2$), für a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ -Tandemzellen von 11.3 % ($FF = 70.0\%$, $V_{oc} = 1.42\text{ V}$, $J_{sc} = 11.4\text{ mA/cm}^2$) erreicht. Der beste Wirkungsgrad für eine $\mu\text{c-Si}$ Einzelzelle betrug 9.0 % ($FF = 71.6\%$, $V_{oc} = 530\text{ mV}$, $J_{sc} = 23.7\text{ mA/cm}^2$).

Text. ZnO
Vergr. 100.000-fach

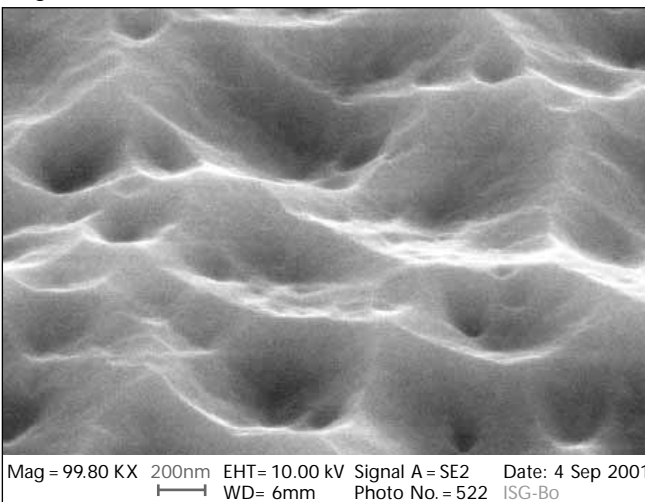


Abbildung 4
SEM-Aufnahme einer durch Magnetron Sputtern hergestellten und anschließend nasschemisch in 0.5 % Salzsäure texturierten ZnO-Schicht (Vergrößerung 100.000-fach).

Die Herausforderung besteht in der Aufskalierung und Entwicklung von kostengünstigen ZnO-Filmen für Solarmodule. Diese Aufskalierung findet derzeit für eine Substratgröße von $30 \times 30 \text{ cm}^2$ im Rahmen des Prozesstechnologieprojekts am IPV, für eine Substratgröße bis 0.6 m^2 im Rahmen eines BMWi-Verbundprojekts in einem Konsortium aus Wissenschaft und Industrie statt. Partner in diesem Projekt sind das Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik (FhG-IST, Braunschweig), Applied Films GmbH&Co.KG (Alzenau), Sentech Instruments GmbH (Berlin), RWE Solar GmbH (Putzbrunn) und das Institut für Photovoltaik (FZJ-IPV, Jülich). In diesem Konsortium ist bereits die Herstellung großflächig homogener sowie hochtransparenter, hochleitfähiger und texturierbarer ZnO-Schichten mittels Hochraten-Mittelfrequenzsputtern von metallischen Zn:Al-Targets gelungen.

Übergeordnetes Ziel all dieser Anstrengungen ist die Entwicklung von kostengünstig und großflächig hergestellten TCO-Materialien für die nächste Generation von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen. Dies ist möglicherweise die sehr vielversprechende amorph-mikrokristalline Tandemzelltechnologie. Notwendig zur Erreichung dieses Ziels ist neben einer Kooperation der Forschungseinrichtungen und Universitäten vor allen Dingen auch eine intensive Beteiligung von Glasindustrie und Anlagenbauern, um das dort vorhandene Know-How zur Glasherstellung und Beschichtungstechnik in den Entwicklungsprozess einzubringen.

Prozesstechnologien für die großflächige Abscheidung von ZnO:Al-Schichten

Transparente und leitfähige ZnO-Schichten kommen als Elektrode in CIS-Dünnschicht-Solarzellen zum Einsatz und werden mittels Kathodenzerstäubung oder LPCVD hergestellt. Neuere Arbeiten zeigen, dass auch bei a-Si-Zellen die bis jetzt verwendeten SnO₂-Schichten durch ZnO:Al als transparente Elektrode vorteilhaft ersetzt werden können [1]. Nachteilig für die gesputterten ZnO:Al-Schichten ist jedoch der hohe Preis für die verwendeten keramischen ZnO:Al₂O₃-Targets.

Eine neue Sputtertechnologie für die großflächige Abscheidung von transparenten und elektrisch leitfähigen ZnO:Al-Schichten unter Verwendung metallischer Targets wurde entwickelt. Zum Einsatz kommt hierbei das TWINMAG™, ein mittelfrequenz-betriebenes Zwillingsmagnetron.

M. Ruske,
Applied Films GmbH & Co.
KG, Alzenau
mruske@
eu.appliedfilms.com

B. Szyszka, V. Sittinger
und X. Jiang,
Fraunhofer IST,
Braunschweig

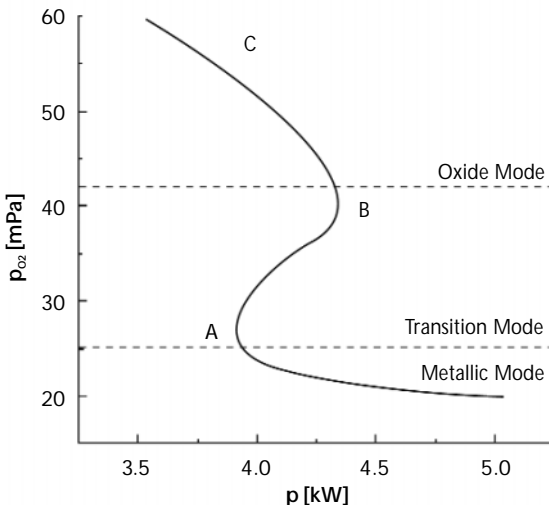
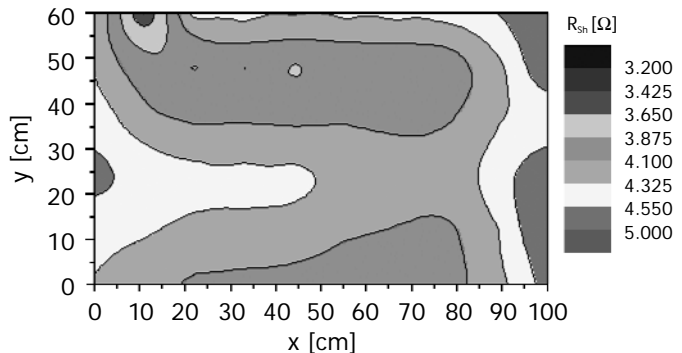


Abbildung 1
Prozessstabilisierung durch Regelung der Entladungsleistung zur Stabilisierung des Reaktivgas-Partialdrucks p_{O_2} : Abhängigkeit des Reaktivgas-Partialdrucks p_{O_2} von der Entladungsleistung P für reaktives MF Magnetron-Sputtern von ZnO:Al-Schichten

Der Prozess wird reaktiv unter Zugabe von Sauerstoff bei Substrattemperaturen unter 200 °C gefahren. Eingesetzt werden sowohl statische Magnetsätze als auch bewegte Magnete; letztere, um einen ganzflächigen Targetabtrag zu gewährleisten. Der Sauerstoff-Partialdruck, der den Arbeitspunkt des Prozesses definiert, wird mit einer speziellen Lambdasonden-Vorrichtung gemessen und mittels einer Regelung über die Kathodenleistung stabilisiert. So ist es möglich, beliebige Arbeitspunkte im Oxid-Mode, Metall-Mode und im dazwischen liegenden Transition-Mode zu stabilisieren.

Abbildung 2
Mapping des Schichtwiderstandes R_{Sh} für eine ZnO:Al-Schicht auf einem 100x60 cm²-Floatglassubstrat



Die Arbeiten wurden im Rahmen eines vom BMWi geförderten Projekts an einer Inline-Anlage (Leybold A700 V) am Fraunhofer-IST in Braunschweig durchgeführt. Zum Einsatz kam ein Kathodenpaar vom Typ Leybold PK750 (Fläche jeweils 750x88 mm²). Eine unter Verwendung der Prozessregelung gefahrene Kennlinie des Prozesses wird in *Abb. 1* gezeigt. Man erreicht im Transition-Mode dynamische Beschichtungsraten von über 80 nm·m/min bei spezifischen Widerständen von $\rho < 270 \mu\Omega\text{cm}$ und geringer Absorption im Sichtbaren. Auf Substratgrößen von 1000 x 600 mm² erreicht man für den Widerstand eine Homogenität von < 10 %. Eine typische Verteilung wird in *Abb. 2* gezeigt.

Bei kreisförmig bewegten Magnetsätzen ist zwar die Stabilisierung des Arbeitspunktes schwieriger, man vermeidet jedoch Rückbeschichtungsbereiche auf der Targetoberfläche. Interessanterweise ist die Empfindlichkeit der Schichteigenschaften gegenüber Druck- und Temperaturänderungen deutlich schwächer ausgeprägt als bei statischen Magneten. Für a-Si-Zellen ist es von Vorteil, wenn das Licht durch eine definiert texturierte Elektrode in den Absorber hineingestreut wird. Diese Textur kann z. B. durch Eintauchen in stark verdünnte Säure erzeugt werden [1]. Das Ätzverhalten und der entstehende Haze der Schichten kann mit den Prozessparametern beeinflusst und für die Anwendung als transparente Elektrode in a-Si-Solarzellen optimiert werden.

Literatur

- [1] J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, B. Rech, M. Ruske, J. Trube, B. Szyszka, X. Jiang, G. Bräuer; *Thin Solid Films* 392 (2001) 327-333



TCO-deposition of ZnO by the LP-CVD Technique for Applications in Thin Film Amorphous Silicon Solar Cells

U. Kroll, S. Fay,
C. Bucher, J. Meier,
A. Shah
Institut de Microtechnique
(IMT), Rue A-L. Breguet 2,
CH-2000 Neuchâtel,
Switzerland
Ulrich.Kroll@unine.ch

This presentation introduces and presents the LP-CVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) technique as used here for deposition of Zinc oxide (ZnO) layers. In this process Diethylzinc and water vapour react chemically on the substrate surface at temperatures of around 200 °C under reduced pressure. Addition of small amounts of diborane to the process vapour phases allows doping of the deposited ZnO material; this leads to highly conductive transparent conductive oxide (TCO) layers.

Layers with excellent surface texture can thereby be obtained under selected growth conditions without any post-treatment at growth rates of around 20 Å/s. Specular and diffuse optical transmission measurements confirm the light scattering capability and the high optical transmission of this material. These layers have been further analysed by secondary electron microscopy, X-ray diffraction spectroscopy and conductivity measurements. Results of these measurements will be presented.

Finally, the fabricated ZnO layers are compared with the best commercially available SnO₂ layers (Asahi type U) as a front TCO in p-i-n single-junction amorphous silicon solar cells. An enhanced spectral response compared to Asahi U proves the enhanced light trapping potential for this as-grown, natural textured ZnO material deposited

by the LP-CVD technique. In the light-soaked state p-i-n single-junction amorphous silicon solar cell efficiencies of 9 % have been obtained.

Literatur

- S. Fay et al., Proc. of 16th EU PVSEC (2000), p. 361.
J. Meier et al. , Proc. of 28th IEEE PVSC, (2000) p. 746.
J. Meier et al., Proc. of 29th IEEE PVSC (2002)



Zinkoxid-Deposition mittels expandierendem thermischen Plasma und Anwendung als TCO für Dünnschichtsolarzellen

J. Löffler^a, R. Groenen^b,
P.M. Sommeling^c,
J.L. Linden^d,
M.C.M. van de Sanden^b,
R.E.I. Schropp^a

^aDebye Institute; SID
Physics of Devices, Utrecht
University, P. O. Box 80000,
NL-3508 TA Utrecht,
The Netherlands;
phone: +31-30-2533159,
fax: +31-30-2543165

J.Loeffler@phys.uu.nl

^bEindhoven University of
Technology, Department of
Applied Physics, P.O. Box
513, NL-5600 MB
Eindhoven, The Netherlands

^cECN, Solar Energy, P.O.
Box 1, NL-1755 ZG Petten,
The Netherlands

^dTNO TPD, Models and
Processes, P.O. Box 595,
NL-5600 AN Eindhoven,
The Netherlands

Zinkoxid ist ein vielversprechender Kandidat als kostengünstigeres und umweltfreundlicheres TCO für Dünnschichtsolarzellen im Vergleich zum weit verbreiteten Fluor-dotierten Zinnoxid. Niedrigere Depositionstemperaturen eröffnen zudem die Möglichkeit, Solarzellen auf kostengünstigen, transparenten flexiblen Substraten herzustellen. In diesem Beitrag präsentieren wir die Deposition von rauen Zinkoxidschichten auf Corning 1737F Glas mittels CVD in einem expandierenden thermischen Plasma (*Abb. 1*) [1] sowie die Anwendung dieser Schichten in amorphen Silizium- und organischen („Grätzel“) Solarzellen.

Der Depositionsprozess von undotiertem und Aluminium-dotiertem ZnO-Material ausgehend von Diethylzink, Sauerstoff und Trimethylaluminium wurde mittels Massenspektrometrie analysiert. Die Schichten wurden bezüglich ihrer optischen, elektrischen, morphologischen und strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Die besten ZnO-Schichten zeigen optoelektronische Eigenschaften vergleichbar zum Asahi U-Typ TCO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) [2], eine Orientierung mit der c-Achse senkrecht zum Substrat und eine texturierte Oberfläche (*Abb. 2*) [3]. Dotierung mit Aluminium beeinflusst außer der elektrischen Leitfähigkeit und den mit erhöhter Ladungsträgerdichte verbundenen optischen Eigenschaften auch die strukturellen und morphologischen Eigenschaften der Schichten [4].

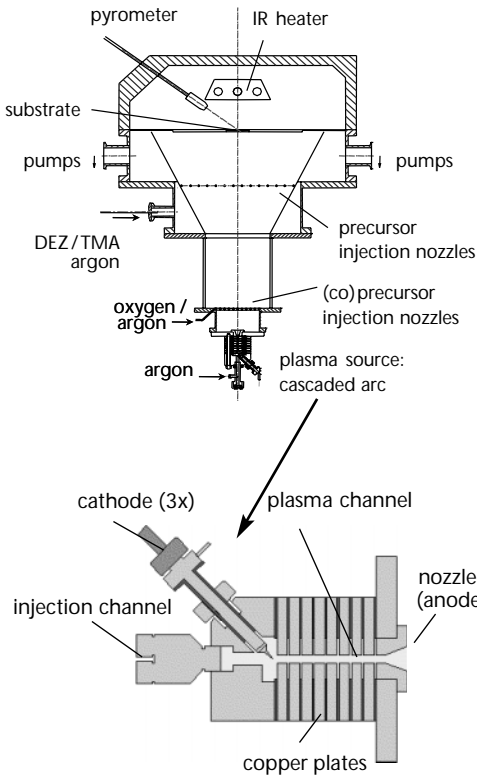


Abbildung 1
ETPCVD-
Depositionskammer

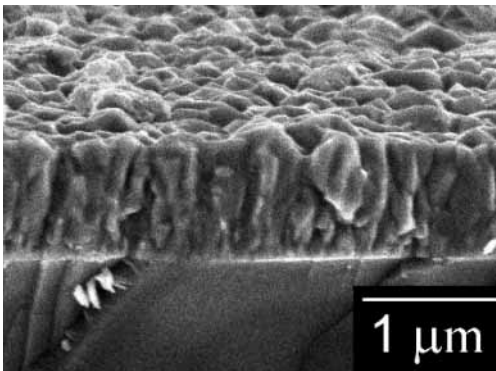


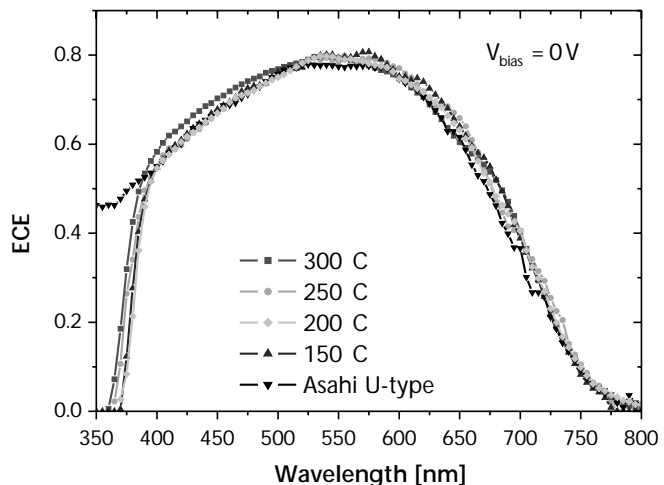
Abbildung 2
REM Aufnahme der
Bruchkante einer rauen
ETPCVD-ZnO-Schicht

Amorphe Silizium pin Solarzellen wurden mittels RF PECVD auf die ZnO-Substrate aufgebracht. Auf undotiertem Zinkoxid wurden Wirkungsgrade vergleichbar mit Zellen auf Asahi U-Typ TCO erzielt [5]. Hohe spektrale Empfindlichkeit für lange Wellenlängen (*Abb. 3*) zeigt den effektiven Lichtfang in den Solarzellen aufgrund von Lichtstreuung an der rauen TCO/ p-Grenzfläche.

Leicht verringerte spektrale Empfindlichkeit für kurze Wellenlängen und ein um ca. 3 % niedrigerer Füllfaktor als auf Asahi U-Typ TCO deuten auf eine elektrische Barriere am TCO/p-Übergang. Auf Al dotierten ZnO-Schichten wurden anfangs deutlich verringerte Füllfaktoren erzielt, und viele Zellen waren kurzgeschlossen. Dies kann mit dem Einfluss der Dotierung auf die morphologischen Eigenschaften des TCOs erklärt werden. Durch Variation der Plasmaparameter während der ZnO:Al-Deposition, die zu Schichten mit granularer Struktur führte [6], konnten Füllfaktoren von 68 % wie auf undotiertem ZnO erreicht werden [7].

Abbildung 3

Spektrale Response von a-Si:H pin-Solarzellen auf undotiertem ZnO und Asahi U-Typ TCO



Die Verwendung von Zinkoxid als TCO für Grätzel Solarzellen erfordert einen Prozess, der die thermische und chemische Stabilität der ZnO-Schichten nicht gefährdet. Entscheidende Schritte sind hier das Tempern der TiO₂ Schicht und das Einbringen des Elektrolyten. Erste Solarzellen mit auf ZnO angepassten Herstellungsschritten werden präsentiert.

Literatur

- [1] R. Groenen et al., *Appl. Surf. Sci.*, 173 (2001) 40.
- [2] J. Löffler et al., *Thin Solid Films*, 392 (2001) 315.
- [3] J. Löffler et al., POLYSE 2001, in *Polycrystalline Semiconductors VI – Bulk Materials, Thin Films, and Devices* (2001).
- [4] R. Groenen et al., *MRS Spring Meeting 2002*, Volume 730.
- [5] J. Löffler et al., *Proc. 28th IEEE PVSC* (2000) 892.
- [6] R. Groenen et al., *Thin Solid Films*, 392 (2001) 226.
- [7] J. Löffler et al., *Proc. PVSEC-12* (2001).



Charakterisierung und Stabilitätsverhalten von DC gesputterten ZnO:Al₂O₃-Schichten für Dünnschichtsolarzellen

Richard Menner,
Mike Oertel,
Dimitrios Hariskos und
Michael Powalla
ZSW
menner@zsw-bw.de

Aluminium-dotiertes Zinkoxid (ZAO) wird seit Jahren erfolgreich als transparent leitfähiger Kontakt (TCO) für Solarmodule auf Basis von Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) eingesetzt. Vorteile gegenüber Indium-Zinnoxid (ITO) sind insbesondere hinsichtlich der Anpassung an das CIGS und durch die deutlich niedrigeren Materialkosten zu sehen. Aufgrund seiner guten Texturierbarkeit wird ZAO auch bei a-Si-Modulen eingesetzt.

Für die industrielle Fertigung kommen nur großflächige Sputterverfahren mit DC- oder MF-Anregung zum Einsatz. Am ZSW werden die ZAO-Schichten hauptsächlich mittels DC-Zerstäubung im teil- und vollreaktiven Modus von keramischen ZnO:Al₂O₃- bzw. metallischen Zn:Al-Targets abgeschieden. Die Entwicklung und Optimierung erfolgt in einer Durchlaufsputteranlage mit PK500-Katoden mit 30 cm-Beschichtungsbreite. Zur Regelung des metallischen Reaktivprozesses wird ein Plasmaemissionsmonitor (PEM®) eingesetzt.

Die Untersuchungen erstreckten sich für den teilreaktiven Prozess vom keramischen Target über einen weiten Sputterdruckbereich, bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen und Substrattemperaturen. Schichten von 0,3 und 1 µm Dicke wurden mittels elektrischer (Widerstand, Hall), optischer (Transmission, Reflexion) und struktureller

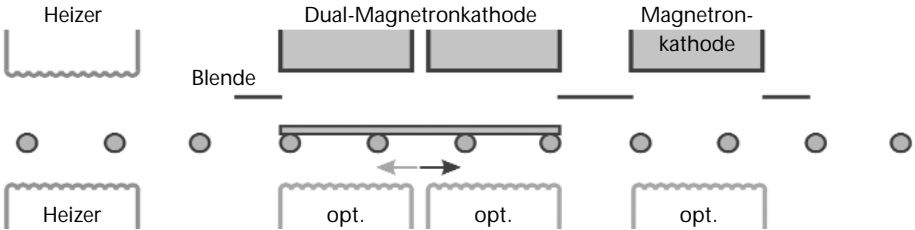
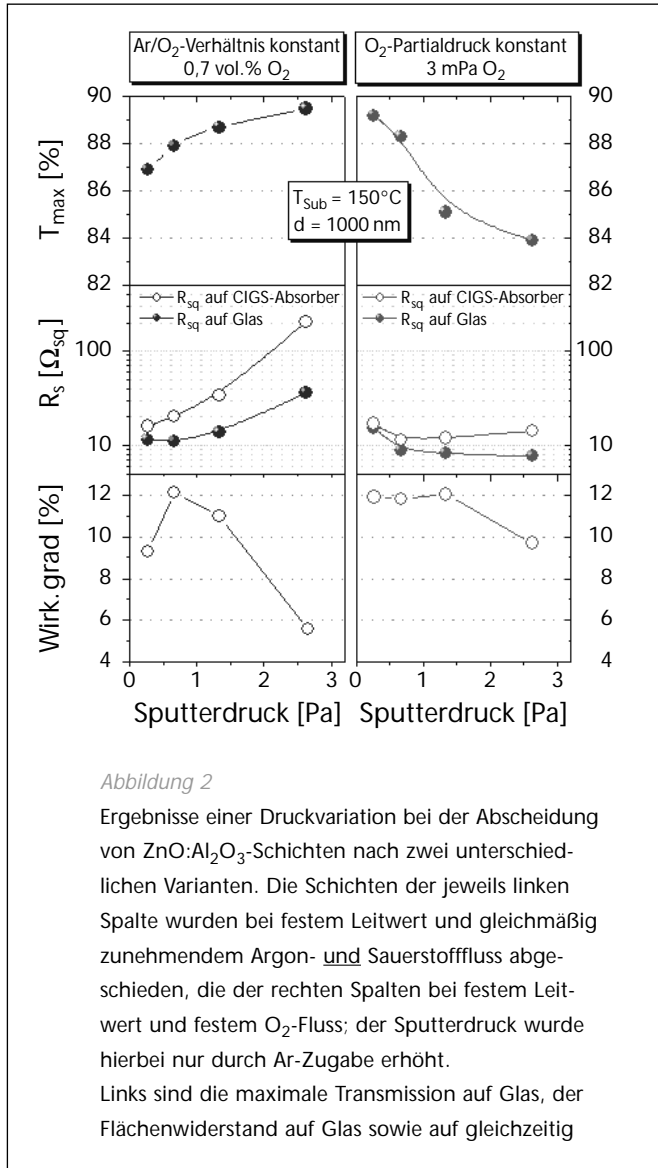


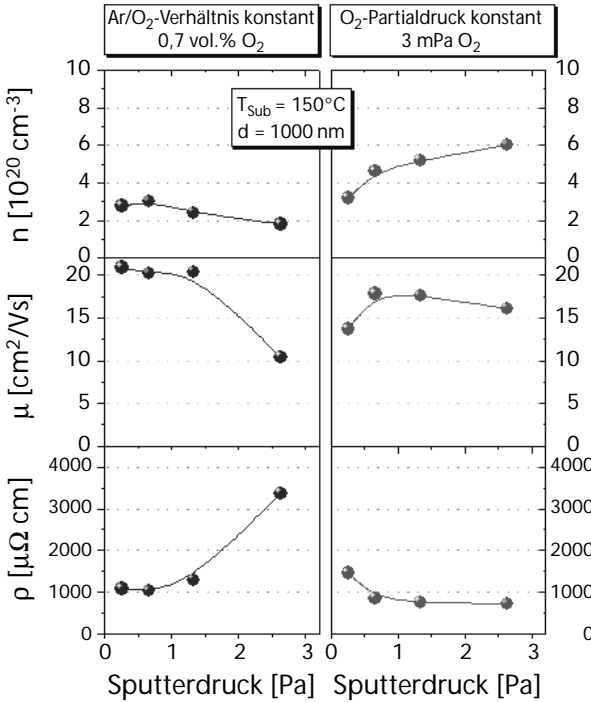
Abbildung 1
 Schematische Darstellung der Beschichtungsmöglichkeiten in der ZSW-Durchlaufspalteranlage. Heizung der Paletten erfolgt von oben und unten in der Schleusenkammer (links) und optional in der Beschichtungssektion. Die PK500-Katoden können paarweise im Dualmagnetron-Modus betrieben werden.

Methoden (HREM, XRD) charakterisiert. Beste Schichteigenschaften ergeben sich für einen mittleren Sputterdruck von einigen Zehntel Pascal.

Bei der reaktiven Zerstäubung metallischer Targets werden vergleichbare Schichtqualitäten erreicht. Unterschiede zwischen Schichtabscheidung vom keramischen und metallischem Target wurden insbesondere auch mittels statischer Abdrücke auf feststehendes Substrat untersucht, die ortsaufgelöst charakterisiert wurden.

Für den langjährigen Einsatz im Außenbereich ist für die TCOs für Solarzellen eine gute Stabilität gegenüber Feuchte und Hitzeeinflüssen erforderlich. Die ZAO-Schichten werden daher in trockener und feuchter Luft Hitzeprüfungen unterworfen, die über einige Tage zu deutlichen Widerstandserhöhungen führen können. Ergebnisse von ZAO-Stabilitätstests werden präsentiert und hinsichtlich des Einflusses des Substrates, Glas oder CIGS-Modulstruktur, diskutiert.



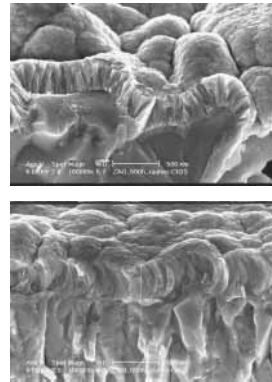
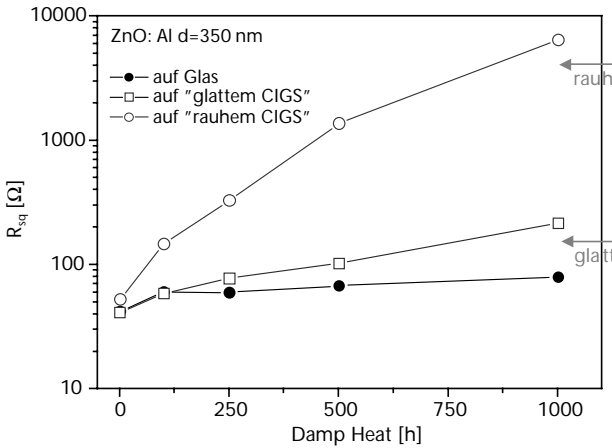


beschichteten CIGS-Testmodulen und der Wirkungsgrad dieser Testmodule dargestellt. Die rechte Bildhälfte zeigt (von unten nach oben) die Abhängigkeit der elektrischen Kenngrößen wie spezifischer Widerstand, Beweglichkeit und Ladungsträgerdichte vom Sputterdruck. Diese Daten wurden mittels Hallmessungen an den ZAO-Schichten auf Glassubstrat bestimmt. Es zeigt sich ein gänzlich unterschiedliches Verhalten mit dem Sputterdruck, verursacht durch die unterschiedlich hohen O₂-Partialdrücke.

Tabelle 1

Zusammenstellung der wichtigsten Parameter der ZSW-Durchlauf-sputteranlage

Leybold PK500	488 mm x 88 mm (430 cm ²)
ZnO:Al ₂ O ₃	~2wt. %, >3N Reinheit, hohe Dichte
Zn:Al	~2wt. %, >3N5 Reinheit
Target-Substrat	45 mm (40 .. 55 mm)
Anregung	DC: < 5 kW, d.h. < 12 W/cm ² sehr gute Arc-Unterdrückung
Arbeitsdruck	0,25 .. 2,7 Pa
T _{sub}	RT bis 150 °C (.. 400 °C)
dynamischer Modus	< 0,2 m/min



ZAO
CIGS

Abbildung 3

Untersuchung des Stabilitätsverhaltens von ZAO auf unterschiedlich rauen CIGS-Testsubstraten im Damp-Heat-Test (1000 h bei 85 °C und 85 % rel. Feuchte). Die ZAO-Flächenwiderstände wurden auf den Testmodulen gemessenen. Rauere Absorberoberflächen (oberes REM-Bild) führen aufgrund von Spalten innerhalb der ZAO-Schicht zu deutlich stärkerer Leitfähigkeitsdegradation.

Großflächige TCO-Abscheidung für Dünnschicht-solarzellen von keramischen und metallischen Targets

Als Materialien für transparente leitfähige Oxidschichten (TCO) für Dünnschicht-solarzellen kommen hauptsächlich zinndotiertes Indiumoxid (ITO) und aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZAO) zum Einsatz. Diese Schichten werden geeigneterweise durch Magnetronspütern mit hohen und stabilen Abscheidungs-raten, sowie reproduzierbaren optischen und elektronischen Eigenschaften aufgebracht.

Üblicherweise erfolgt die Abscheidung bisher von keramischen Oxidtargets [1,2]. Zunehmend werden ZAO-Schichten von metallischen Targets abgeschieden [3]. Grund dafür ist die hohe Kosteneinsparung bei der Verwendung von metallischen Legierungstargets. Voraussetzung für das Sputtern vom Metalltarget ist eine spezielle Prozessregelung zur Beibehaltung der für die TCO-Eigenschaften nötigen Stöchiometrie. Neuartige Gaseinlasssysteme in Kombination mit mehrkanaliger Regelung mittels Plasma-Emissions-Monitor erlauben es aufgrund kurzer Reaktionszeiten exzellente Schichtdickenverteilungen bei hoher Produktivität einzustellen und langzeitstabil zu betreiben.

ZAO-Schichten, die vom metallischen Target abgeschieden wurden, weisen mindestens gleiche oder bessere Eigenschaften gegenüber vom keramischen Target gesputterten Schichten auf. Als ein erstes Resultat zur Anwendung des reaktiven Sputterns von ZnAl-Legierungstargets kann gezeigt werden, dass Modulwirkungsgrade größer 10 %

Christian May,
Johannes Strümpfel
Von Ardenne
Anlagentechnik GmbH,
Dresden
May.Christian@
ardenne-at.de

auf 30x30 cm² großen CIGS-Dünnschichtsolarmodulen erreicht werden. Zur Abscheidung von ZAO für Si-Dünnschichtsolarmodulen wurde eine vertikale Pilotanlage gefertigt, deren Aufbau und Wirkungsweise vorgestellt wird.

Literatur

- [1] C. May, J. Strümpfel: Thin Solid Films 351 (1999) 48
- [2] C. May, J. Strümpfel: Proc. 43rd Ann. Techn. Conf. SVC, Denver (2000), 137
- [3] R. Menner, C. May, J. Strümpfel, M. Oertel, M. Powalla, B. Sprecher: Proc. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, München (2001), 1047

Industrielle AP-CVD von TCO-Schichten für a-Si Module

Saint Gobain Glass untersucht die industrielle Realisierbarkeit der Abscheidung von fluordotiertem Zinnoxid ($\text{SnO}_2:\text{F}$) auf Glas und die Eignung der Schichten als transparente Elektrodenschichten für Solarmodule aus amorphen Silizium. Dabei wurden Schichten im Labor, in einer Pilotanlage (auf $0,6 \text{ m}^2$) und auf einer industriellen Linie (auf 19 m^2) hergestellt. Der Einfluss verschiedener Abscheideparameter wie Substrattemperatur, Precursorkonzentration, Dotierstoffkonzentration und Gaseinlassgeschwindigkeit auf folgende Eigenschaften wurde untersucht:

- 1) Lichttransmission
- 2) Leitfähigkeit, Beweglichkeit und Dotierung
- 3) Lichtstreuung (Haze)

Abb. 1 zeigt eine Elektronenrasteraufnahme vom Querschnitt der Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Die Schicht in *Abb. 1a* wurde bei $570 \text{ }^\circ\text{C}$ und die Schicht in der *Abb. 1b* bei $608 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden. Bei höherer Temperatur entstehen größere Kristalle, eine größere Oberflächenrauigkeit und erwartungsgemäß eine größere Lichtstreuung.

Als Glassubstrat für die $\text{SnO}_2:\text{F}$ dienten unterschiedliche Substrate:

- 1) Normales Weißglas mit und ohne SiOC-Barriere
- 2) Extra-weißes Glas
- 3) Satiniertes (geätztes) Glas, siehe *Abb. 2a und 2b*.

U. Blieske¹⁾, M. Neander¹⁾,
A. Durandea²⁾,
J. Bartonicek³⁾, J. Müller⁴⁾

¹⁾ Saint Gobain Glass
Deutschland, Glasstr.1,
52134 Herzogenrath
Ulf.blieske@
saint-gobain.com

²⁾ Saint Gobain Recherche,
39, Quai Lucien Lefranc,
F-93303 Aubervilliers Cedex
³⁾ Centre de Développement
Industrielle, Saint Gobain
Vitrage, B.P. 31,

F- 60150 Thourotte

⁴⁾ Forschungszentrum Jülich,
(IPV)

Abbildung 1a
SnO₂:F-Schicht auf Glas, die bei 570 °C gewachsen wurde.

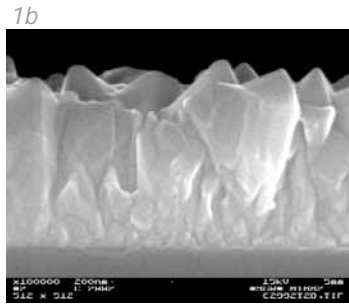
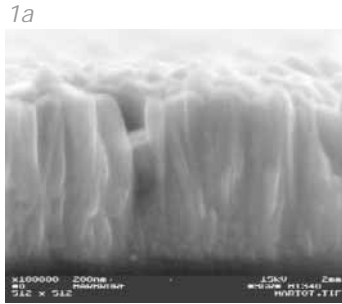


Abbildung 1b
SnO₂:F-Schicht auf Glas, die bei 608 °C gewachsen wurde

Am Forschungszentrum Jülich, Institut für Photovoltaik, wurde auf diesen Substraten der Schichtaufbau einer einfachen n/i/p-amorphen Siliziumzelle abgeschieden. Die Zellen, die auf Schichten auf extra-weißen Gläsern in der Pilotanlage abgeschieden wurden, erreichten Wirkungsgrade bis 9,1 %. Dieser Wert liegt über den Werten, die auf kommerziell erhältlichen TCO-Schichten erzielt wurden (8,9 %). Die Wirkungsgrade auf SnO₂-Schichten von der industriellen Linie auf normalem Weißglas mit SiOC-Barrierschicht liegen bislang bei nur 7,8 %. Die elektrischen Eigenschaften dieser Schicht sind mehr als ausreichend. Der spezifische Widerstand dieser Schichten liegt bei $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ und die Beweglichkeit bei $30 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Abbildung 2a
Geätztes Glas Satinovo, das eine hohe Lichtstreuung erlaubt, allerdings ist die Struktur zu grob.

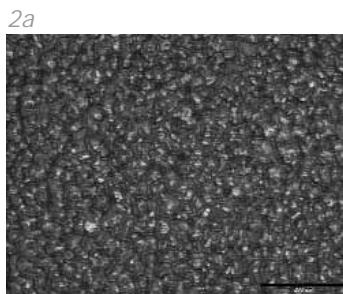
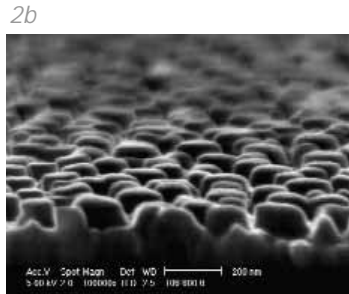


Abbildung 2b
Geätztes Glas, das eine ausreichend kleine Struktur für Lichtfallen in TCO-Schichten besitzt.



Dagegen müssen die optischen Eigenschaften (Lichttransmission und Lichtstreuung) noch verbessert werden. Dies soll durch eine gezielte Untersuchung der strukturellen Eigenschaften der Schichten von Labor- und Pilotanlage erreicht werden.

Session IV

Industrielle TCO-Beschichtungen für Dünnschichtsolarmodule



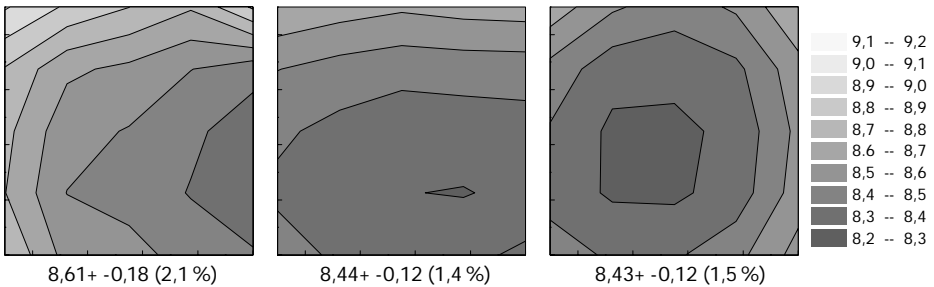
Einsatz von Sputter-Zinkoxid als Fensterschicht in CIGS_{Se}-Dünnschichtsolarmodulen

S. Visbeck,
O. Hernández,
W. Stetter, V. Probst
und F. Karg
Shell Solar GmbH,
Otto-Hahn-Ring 6,
81739 München
sven.visbeck@web.de

Die Ansprüche an die optisch transparente, elektrisch leitfähige Fensterschicht in Heterokontakt-Dünnschicht-solarmodulen auf Cu(In,Ga)SSe-Basis sind: i) Die Schichten sollen gute, stabile elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Transparenz im spektral relevanten Bereich aufweisen; ii) Der Abscheidprozess der Fensterschicht darf nicht zur Schädigung (z. B. durch hohe Temperaturen oder Plasmaeinflüsse) der darunterliegenden Absorberschicht führen. Gesputterte, mit Aluminium dotierte Zinkoxidschichten zeichnen sich hier als hoffnungsvoller Kandidat für eine zukünftige Modulserienproduktion bei Shell Solar ab. Zur Zeit werden in der Pilotierung in München RF-gesputterte i-ZnO und DC-gesputterte n-ZnO:Al-Schichten auf einer Substratgröße bis 30x90 cm² von keramischen Targets abgeschieden.

1. Eigenschaften und Herstellung der Zinkoxidschichten bei Shell Solar München

Die Abscheidung der intrinsischen und aluminiumdotierten Zinkoxidschichten erfolgt in einer vertikalen Inline-Sputteranlage. Diese Maschine ist zur Aufnahme von maximal sechs Substraten von 30 x 30 cm² bzw. zwei Substraten von 30 x 90 cm² geeignet. Die Beschichtung erfolgt nicht-reaktiv von keramischen Targets in reiner Argonatmosphäre, im Falle des intrinsischen Zinkoxids (i-ZnO) mittels RF- und im Falle des Al-dotierten Zinkoxids (n-ZnO:Al) mittels DC-Plasma. Die Substrattemperatur kann über Strahlungsheizer



zwischen Raumtemperatur und 300 °C eingestellt werden. Die dynamischen Raten liegen beim i-ZnO bis 5 nm*m/min, beim DC-Prozess aktuell bei ca. 70 nm*m/min.

1.a Homogenität der ZnO-Schichten über 30 x 90 cm²

Die bei Shell Solar abgeschiedenen Zinkoxidschichten weisen eine ausgezeichnete Homogenität über die gesamte Substratfläche auf. So beträgt die mittlere Schichtdicke beim i-ZnO-Prozess $76,1 \pm 3,6$ nm, bei einer Messgenauigkeit des a-Step Messgeräts von ± 5 nm.

Die Widerstandshomogenität der n-ZnO:Al-Schichten ist exzellent (s. Abb. 1.1). Der mittlere Widerstand über den gesamten nutzbaren Bereich von 30x90 cm² beträgt $8,50 \pm 0,16$ Ω/sq. Dies entspricht einer mittleren Abweichung von 1.9 %. Die mittlere Dicke dieser Schichten beträgt $763 \pm 4,5$ nm, d.h. 0,6 %.

1.b Optische Eigenschaften der n-ZnO:Al-Schichten

Abb. 1.2 zeigt das Reflexions- und Transmissionsspektrum einer 760 nm dicken n-ZnO:Al-Schicht, abgeschieden auf einem Standard-Glassubstrat. Deutlich zu sehen sind die Interferenzschwankungen in den Spektren.

Abbildung 1.1

Widerstandsverteilung einer gesputterten n-ZnO:Al-Schicht über dreimal 30x30 cm². Der mittlere Widerstand beträgt $8,50 \pm 0,16$ Ω/sq. Dies entspricht einer mittleren Abweichung von 1.9 %. Unter den drei Einzelsubstraten ist ergänzend der mittlere Widerstand der Scheiben angegeben.

Abbildung 1.2
Reflexions- und
Transmissionsspektrum
einer 760nm-dicken
n-ZnO:Al-Schicht,
abgeschieden auf einem
Standard-Glassubstrat.

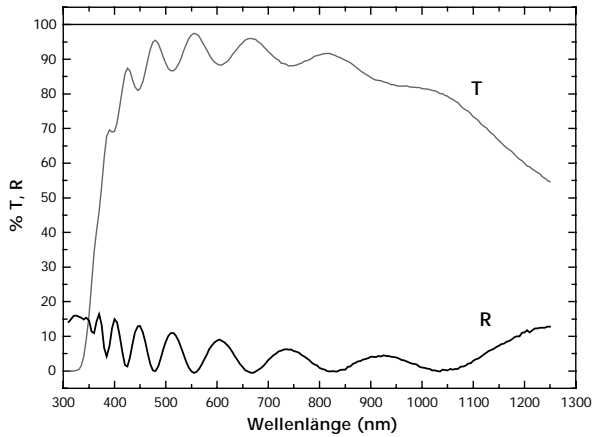
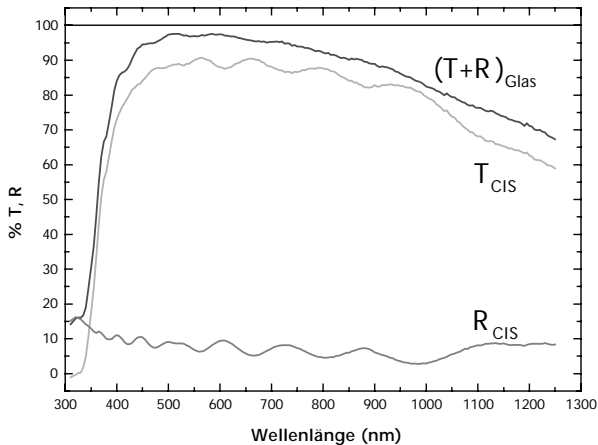


Abbildung 1.3
Inverses Absorptions-
spektrum $1-\alpha$ einer
760nm-dicken n-ZnO:Al-
Schicht, abgeschieden
auf Glas (mit „(T+R)
Glas“ bezeichnet), ge-
messenes Reflexions-
spektrum einer 760nm-
dicken n-ZnO:Al-Schicht
auf einem CIGS-
Solarzellenabsorber
(R_{CIS}), sowie das aus die-
sen Spektren errechnete
effektive Transmissions-
spektrum (T_{CIS})
der n-ZnO:Al-Schicht
auf dem Absorber.

Aus den in *Abb. 1.2* gezeigten Spektren wurde nun die inverse Absorption $1-\alpha = T+R$ der Schicht errechnet und sodann über die Subtraktion eines gemessenen Reflexionspektrums einer identischen n-ZnO-Schicht auf einem CIGS-Solarzellenabsorber das effektive Transmissionspektrum der Fensterschicht bestimmt. *Abb. 1.3* zeigt die entsprechenden Graphen.



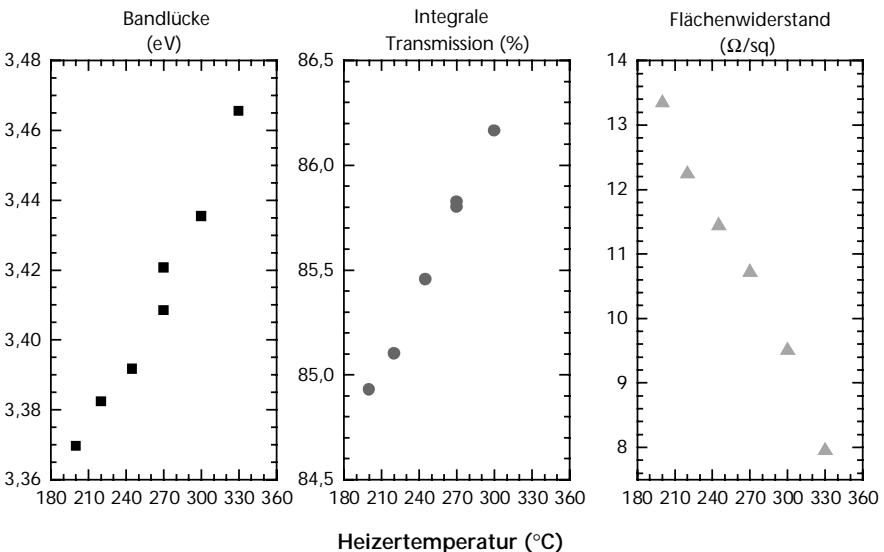
Faltet man die Transmissionspektren in *Abb. 1.2* und *1.3* mit dem Sonnenspektrum AM 1.5 und integriert über den für die Solarzelle relevanten Bereich von 310 bis 1250 nm Wellenlänge, so erhält man einen Wert von 84 % für die Schicht auf Glas und 81,5 % für die Schicht auf dem CIGS-Absorber. Diese Werte sind sicher noch durch Optimieren der Substrattemperatur und der Schichtdicke verbesserbar.

1.c Änderung der Schichteigenschaften mit der Substrattemperatur

Die Substrattemperatur hat einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften der gesputterten n-ZnO:Al-Schichten, wie in *Abb. 1.4* zu sehen ist.

Sowohl die optische Transmission als auch der elektrische Widerstand verbessert sich mit zunehmender Substrattemperatur. Gleichzeitig ist ein Aufweiten der Bandlücke durch

Abbildung 1.4 Einfluss der Substrat- bzw. Heizertemperatur auf die optischen und elektrischen Eigenschaften gesputterter n-ZnO:Al-Schichten.

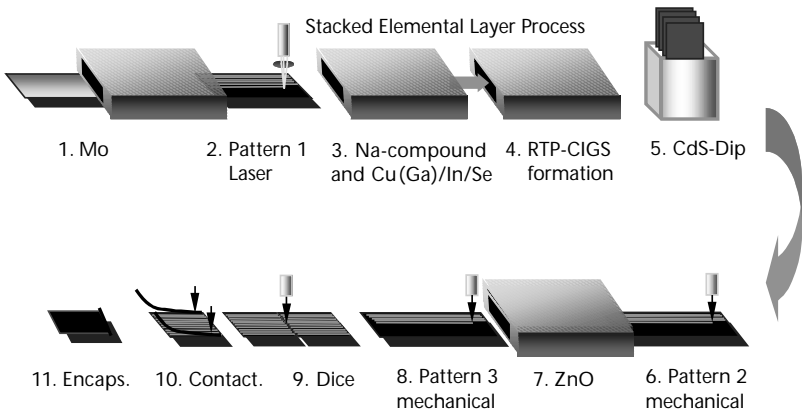


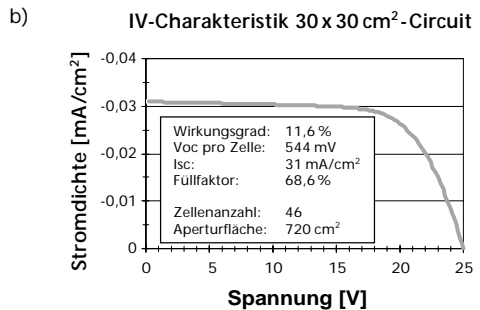
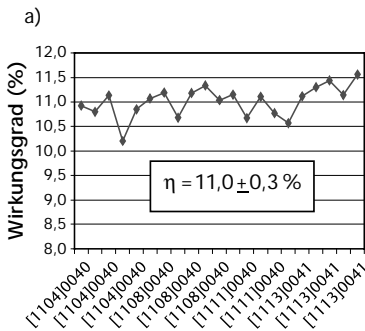
den Burstein-Moss-Effekt zu beobachten. Dies deutet zusammen mit dem verringertem Flächenwiderstand auf eine verstärkte Aktivierung der Dotierzentren mit steigender Temperatur hin. Die verbesserte optische Transmission kann auf eine bessere Kristallqualität bei höheren Temperaturen zurückgeführt werden. Diese sollte auch zu einer höheren Ladungsträgerbeweglichkeit und damit zum niedrigeren Flächenwiderstand beitragen.

2. CIGS_{Se}-Solarmodulherstellung bei Shell Solar in München

In den vergangenen Jahren wurde in unserer Abteilung eine Variante des sog. „Stacked-Elemental-Layer“-Prozesses für die CIGS-Absorberherstellung entwickelt: Die Precursoren werden bei Raumtemperatur mittels DC-Sputtern (CIG) bzw. Verdampfen (Se) auf die Molybdän-Rückelektrode abgeschieden und anschließend in einem Schnelltemperprozess (RTP, rapid thermal annealing) in Schwefelatmosphäre zum Halbleiter prozessiert. *Abb. 2.1* zeigt den schematischen Produktionsablauf mit allen Beschichtungs- und Strukturierungsprozessen für monolithisch-serienverschaltete CIGS-Solarmodule.

Abbildung 2.1
Schematischer Produktionsablauf für monolithisch-serienverschaltete CIGS-Solarmodule bei Shell Solar in München.





Eine detailliertere Beschreibung des Prozesses ist in der Literatur dargestellt [1-3].

Der aktuelle Stand der Pilotfertigung zeigt einen mittleren Wirkungsgrad von $11 \pm 0,3$ % für unverkapselte, 30×30 cm² große Module, wie in *Abb. 2.2 a)* gezeigt. *Abb. 2.2 b)* zeigt die Kennlinie unseres aktuellen Rekordmoduls von 11,6 % Wirkungsgrad, 544 mV Leerlaufspannung, einem Kurzschlussstrom von 31 mA/cm² und einem Füllfaktor von 68,6 %.

Abbildung 2.2 a)
Wirkungsgrade der jüngsten unverkapselten Module aus der Pilotier-
ungsfertigung bei Shell
Solar in München.
Der Mittelwert beträgt
 $11 \pm 0,3$ %.

Abbildung 2.2 b)
Kennlinie des aktuellen
Rekordmoduls.

Literatur:

- [1] V. Probst, W. Stetter, W. Riedl, H. Vogt, M. Wendl, H. Calwer, S. Zweigart, K.-D. Ufert, B. Freienstein, H. Cerva, F. Karg, Thin Sol. Films 387 (2001) 262-267
- [2] V. Probst, W. Stetter, J. Palm, S. Zweigart, M. Wendl, H. Vogt, K.-D. Ufert, H. Calwer, B. Freienstein and F. H. Karg; 17th EC-PVSEC Munich 2002
- [3] J. Palm, V. Probst, W. Stetter, R. Tölle, T.P. Niesen, S. Visbeck, O. Hernandez, M. Wendl, H. Vogt, H. Calwer, B. Freienstein and F. Karg, Proc. E-MRS, Straßburg, 2002



Roll-to-Roll APCVD SnO₂:F deposition

Ton Senhorst¹,
Mark Meijer¹,
Maurice Besselink¹,
Frank Grob², Karel Spee²,
Ton van Mol²,
Rutger Schlatmann¹

¹Akzo Nobel Chemicals
Research Arnhem, Postfach
9300, NL-6800 SB Arnhem,
The Netherlands,
Rutger.Schlatmann@
akzonobel.com
(corresponding author)

²Netherlands Organisation
for Applied Scientific
Research, Eindhoven,
The Netherlands

The Helianthos solar cell project intends to develop a roll-to-roll manufacturing process for photo-voltaic modules on foil substrates. The aim of the project is to lower the kWh cost of solar cells, by reducing both module and system integration costs. The device structure contains a transparent fluorine doped tin oxide (SnO₂:F) window layer a thin film silicon absorber and a reflective back contact.

Currently a roll-to-roll pilot line in which continuous 30 cm foil substrates are employed is nearing completion. In this presentation we discuss initial results from the new pilot APCVD process for the deposition of the transparent window

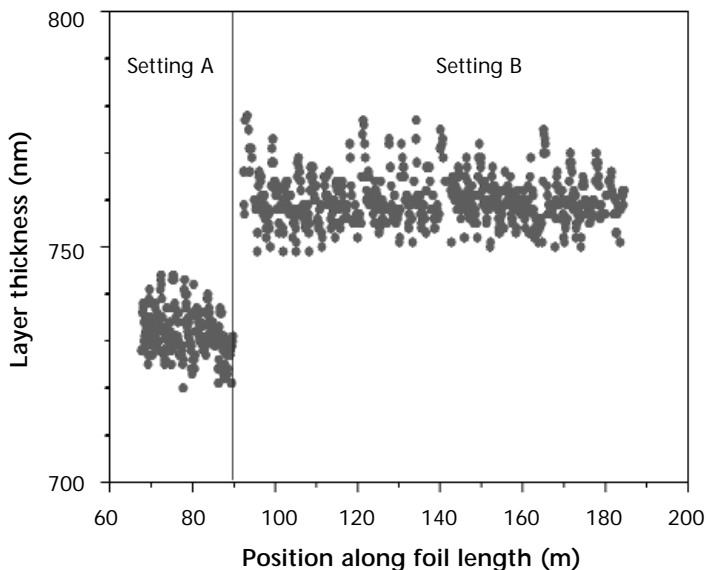


Figure 1
Layer thickness along the
foil length

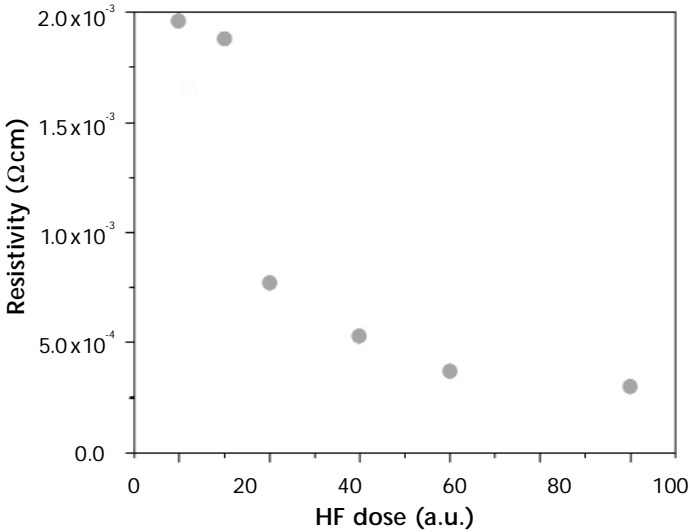


Figure 2
Resistivity as a function
of HF dose

layer, in terms of both process characteristics (throughput, homogeneity and stability) and material properties of the deposited transparent conductive films (electrical, optical, surface texture, and of course solar cell performance)

Process stability and control of the APCVD pilot have been the primary points of attention over the past period. We monitor layer thickness on-line and established layer thickness variations of 2 % during depositions longer than 100 meters. Samples were taken out of such rolls and showed no significant variation in sheet resistance and SEM image. The dynamic deposition rate during these depositions was over 300 nm m/min.

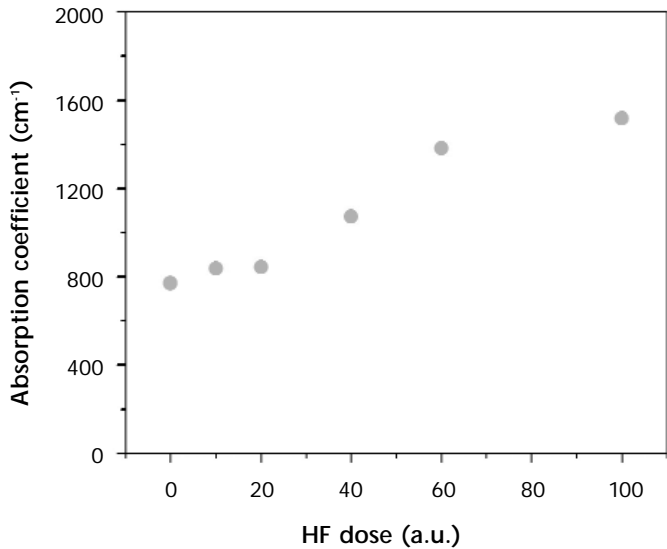


Figure 3
Absorption coefficient
as a function of HF dose

Electrical and optical properties were determined for SnO₂:F layers as a function of the dopant (HF) flow. In the figures the thickness-independent values of resistivity and absorption coefficient are given (all layers had a layer thickness around 750 nm). The corresponding sheet resistance values are between 25 and 4 Ω/sq and the effective transmission values between 95 and 89 % (i.e. the part of the light not absorbed in the layer, reflection losses were already corrected for in the dual beam measurement)

The surface texture of the TCO layers is not considered optimal yet (*see fig. 4*), but good progress in this field is made in the lab machine of TNO within the Helianthos consortium. On pieces of TCO layer cut out of rolls from the pilot, single pin a-Si cells were deposited (in a batch lab PECVD process) with 8.1 % initial active area efficiency. Monolithically series integrated solar cell modules of

8x2 cm² were also produced on these TCO samples, yielding initial active area efficiency values between 4.5 and 6.5 %.

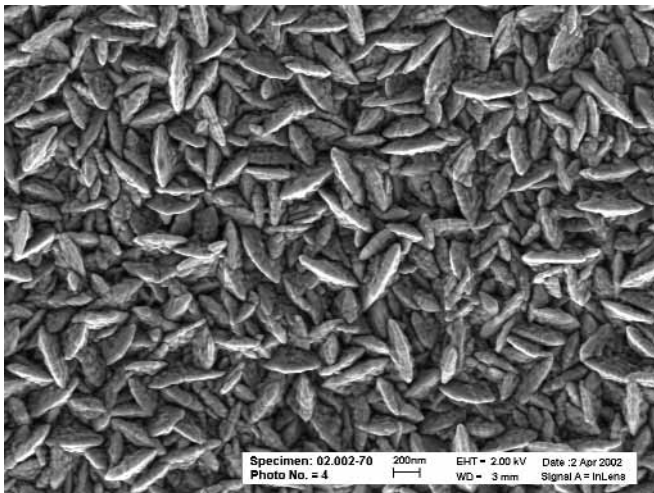


Figure 4
TEM micrograph of TCO
surface from pilot line



Pilotproduktion von CIS-Dünnschichtsolarmodulen: Status und TCO-Aspekte

1. Einleitung

Rolf Wächter,
Michael Powalla
ZSW
rolf.waechter@zsw-bw.de

Bernhard Dimmler
Würth Solar GmbH &
Co. KG
Reinhold-Würth-Straße 4,
71672 Marbach am Neckar
bernhard.dimmler@
we-online.de

Nach langjährigen und erfolgreichen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten am Institut für Physikalische Elektronik (IPE) der Universität Stuttgart und am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW), bei denen die industrielle Fertigung von Dünnschichtsolarmodulen auf der Basis des Absorbermaterials $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIS) durch Aufklärung der physikalischen und technologischen Grundlagen schrittweise vorbereitet wurde, ist nun die Schwelle zur Serienfertigung von CIS-Modulen erreicht.

Die Firma Würth Solar GmbH & Co. KG hat im Jahre 2000 eine Pilotfertigung für CIS-Solarstrommodule in Marbach a. N. in Betrieb genommen. Diese Linie mit einer Jahreskapazität von ca. 1 MW_p (10.000 m^2) ist die Vorstufe für eine Serienfertigung mit mindestens zehnfachem Produktionsvolumen.

Wegen der verschiedenen vorteilhaften Merkmale der CIS-Dünnschichttechnik sind bei großen Produktionskapazitäten Herstellkosten zu erwarten, die wesentlich unter den heutigen Kosten für konventionelle kristalline Siliziummodule liegen werden.

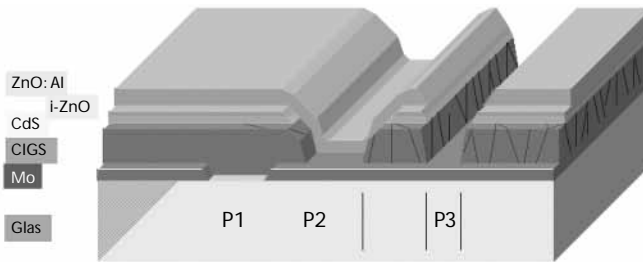


Abbildung 1
Schichtaufbau eines CIS-Solarmoduls mit monolithischer Verschaltung

2. CIS-Solarmodulfertigung bei Würth Solar

Der Aufbau eines CIS-Solarmoduls ist schematisch in *Abb. 1* dargestellt. Auf einem Glassubstrat der Größe 60 cm x 120 cm befindet sich ein Schichtsystem aus Mo-Rückkontakt, CIS-Absorberschicht, einer dünnen Pufferschicht aus CdS und einer Fensterschicht aus undotiertem und Al-dotiertem ZnO.

Diese Fensterschicht dient nicht nur als Frontkontakt (TCO), sondern bildet gleichzeitig einen Teil des Heteroübergangs. Durch drei in den Schichtaufbau integrierte Strukturierungsschritte (P1-P3) wird das Modul in einzelne Zellen unterteilt und gleichzeitig die einzelnen Zellen verschaltet, indem jeweils der ZnO-Frontkontakt einer Zelle monolithisch mit dem Mo-Rückkontakt der nächsten Zelle verbunden wird.

Bis auf die CdS-Pufferschicht werden alle Schichten des Moduls in Vakuum-Durchlaufanlagen (inline-Prozessierung) mit einer Beschichtungsbreite von 60 cm aufgebracht. Dieses Verfahren ermöglicht durch kontinuierliche Beschichtung einen hohen Durchsatz und gleichzeitig einen hohen Automatisierungsgrad. Die erzielbare Schichthomogenität

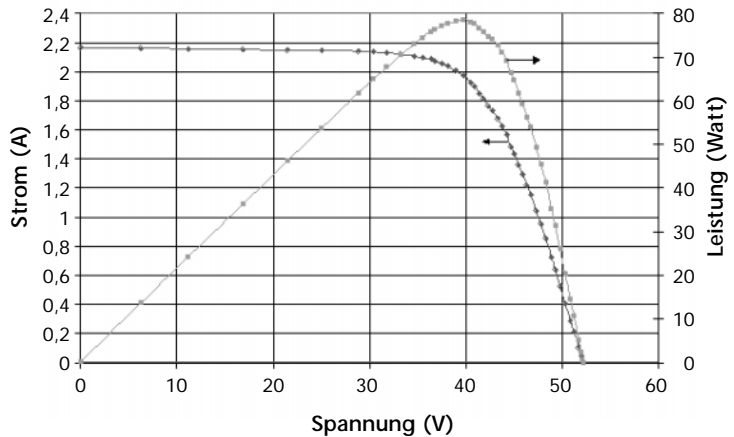
ist ebenfalls gut; in Durchlaufrichtung ist sie schon prinzipbedingt gegeben. Die CIS-Absorberschicht wird dabei durch simultanes thermisches Verdampfen der Einzelelemente in Linienquellen aufgebracht; Mo und ZnO werden durch Kathodenerstäubung (Sputtern) abgeschieden. Neben der Standard-Solarmodulgröße von 60 cm x 120 cm werden durch entsprechende Strukturierung und späteres Schneiden auch Module in anderen, z. T. kundenspezifischen Größen produziert. Durch Laminieren mehrerer Module auf ein gemeinsames Frontglas können auch größere Module hergestellt werden.

3. Aktueller Stand der Pilotproduktion

Die Markteinführung der bei Würth Solar gefertigten CIS-Module startete in kleinen Stückzahlen mit Beginn des Jahres 2001. Gleichzeitig wurden die einzelnen Prozesse weiter optimiert. Im Jahr 2002 konnten die Ausbeute, die produzierte Stückzahl und die Qualität der Solarmodule simultan gesteigert werden. Nachdem der durchschnittliche Aperturwirkungsgrad bei einer Standard-Solarmodul-

Abbildung 2
I/U-Kennlinie des bislang besten Würth-Solar-CIS-Moduls (60 cm x 120 cm)

$V_{OC} = 52,2V$
 $I_{sc} = 2,16A$
 $FF = 69,7\%$
 $\eta_{Apert.} = 11,8\%$
 $A_{Apert.} = 6623\text{ cm}^2$
 $P_{max} = 78,3W$



grösse von 60 cm x 120 cm im Jahr 2001 noch bei 8,5–9 % lag, hat er inzwischen fast 10 % erreicht, wobei einzelne Module schon Werte von nahezu 12 % aufweisen (*Abb. 2*).

Seit 2001 wurden schon CIS-Module mit einer Gesamtleistung von mehreren 100 kW_p in PV-Systemen unterschiedlicher Art (Schrägdach, Flachdach, Fassade, freistehend, ...) installiert. Einige Beispiele sind in den *Abb. 3 bis 5* zu sehen.



Abbildung 3
CIS-Fassadenmodule am
Solarturm Heilbronn
(160 Module, ca. 8 kW_p)



Abbildung 4
CIS-PV-Anlage
„Schule Rotbäumlesfeld
Ludwigsburg“
(290 Module,
ca. 17 kW_p)

Abbildung 5
Installation „Würth
Elektronik Waldenburg“
mit nachgeführten
Modulen zur Energiege-
winnung und Verschät-
tung (80 Module 115 cm
x 120 cm, ca. 8 kW_p)



4. TCO-Abscheidung bei Würth Solar

Als transparenter Frontkontakt wird bei den CIS-Modulen ein Zweischichtsystem aus ca. 50nm intrinsischem ZnO (i-ZnO) und ca. 1 μm Al-dotiertem ZnO (ZAO) eingesetzt. Diese Schichten werden in einer Durchlaufsputteranlage mit 60 cm Beschichtungsbreite mittels RF- bzw. DC-Sputtern vom keramischen Target abgeschieden. Zur Erhöhung der Abscheiderate wird dafür beim ZAO ein Doppeltarget eingesetzt. Da das ZnO als letzte Schicht des Solarmoduls aufgebracht wird, muss die Substrattemperatur in diesen Sputtervorgängen unter 250 °C gehalten werden, um den CIS-Heteroübergang nicht zu schädigen.

Als mögliche Alternative zum Sputtern vom keramischen ZAO-Target wird gemeinsam mit dem ZSW und einem Anlagenhersteller die ZAO-Abscheidung im reaktiven Modus vom metallischen Zn:Al-Target weiterentwickelt. Trotz des erhöhten technischen Aufwands, der zur Kontrolle des Reaktivprozesses notwendig ist, kann hierbei durch die Verwendung billigerer metallischer Sputtertargets eine Kosteneinsparung erreicht werden.

5. Zusammenfassung

Die am ZSW auf der Grundlage der Forschungsarbeiten des IPE entwickelten Prozesse zur industriellen Fertigung von CIS-Solarmodulen wurden von Würth Solar erfolgreich in eine Pilotproduktion umgesetzt. Die einzelnen Prozesse laufen reproduzierbar; sowohl Ausbeute als auch Stückzahl konnten im laufenden Jahr deutlich gesteigert werden. Die gefertigten Module erreichen durchschnittliche Wirkungsgrade um 10 % bei einer Größe von 60 cm x 120 cm.

Als TCO wird eine Doppelschicht aus i-ZnO und ZAO eingesetzt, die mittels RF- bzw. DC-Sputtern vom keramischen Target aufgebracht wird. Als kostengünstigere Alternative ist für das ZAO ein Reaktivsputterprozess vom metallischen Target in Entwicklung.

Abschlussdiskussion



Wo besteht Forschungsbedarf? Kurzes Ergebnisprotokoll zur TCO-Workshop- Abschlussdiskussion

Moderation
Norbert Stump
(PT-Jülich)
52425 Jülich
n.stump@fz-juelich.de

Zusammenstellung
Joachim Müller
Forschungszentrum Jülich
Joa.Mueller@fz-juelich.de

Nach mehrheitlicher Meinung sind seit dem letzten TCO-Workshop beachtliche Fortschritte erzielt worden. Insbesondere gab es noch bis vor wenigen Jahren in Deutschland kaum eine gezielte TCO-Entwicklung für photovoltaische Anwendungen. Dies hat sich seither geändert.

TCO-Materialforschung

Nach wie vor ist es notwendig, durch gezielte Grundlagenforschung im TCO-Bereich zu einem tieferen Verständnis zu gelangen sowie neue Ideen und Konzepte zu entwickeln. Hierzu sollen auch andere wissenschaftliche Fachbereiche (außerhalb der PV-Community) verstärkt einbezogen werden. So lassen sich zusätzlich TCO-Anwendungen außerhalb der Photovoltaik erschließen und entwickeln.

TCO-Technologieentwicklung

Für eine technologische Weiterentwicklung ist eine intensivere Kooperation von Forschungseinrichtungen, Anwendern und Anlagenbauern, etwa über gemeinsame Projekte, notwendig. Dadurch sollen die Anlagenhersteller in die Lage versetzt werden, Produktionsanlagen und -prozesse zu entwickeln, welche die spezifischen Anforderungen an industrielle TCO-Anwendungen für die PV-Technologie erfüllen.

Dünnschicht-Photovoltaik

Derzeit profitiert vor allem die multi- und monokristalline Silizium-Wafertechnologie vom starken Wachstum des Photovoltaikmarkts in Deutschland. Um die prognostizierten Kostenvorteile der Silizium-Dünnschichtphotovoltaik zu realisieren und die entsprechenden "Learning Curves" zu durchlaufen, muss die Produktion deutlich ausgeweitet werden. Kostengünstig hergestellte und qualitativ hochwertige TCO-Substrate spielen hier eine wesentliche Rolle, sind aber bisher noch nicht am (europäischen) Markt erhältlich.

Auf dem Gebiet der CI(G)S-Solarmodule muss die Ausbeute der Prozesse weiter erhöht werden, und es fehlt in manchen Bereichen noch am detaillierten physikalischen Verständnis. Zusätzlich sollten Arbeiten an neuen Konzepten (z. B. flexible Substrate, Tandemzellen) verstärkt vorangetrieben werden.

Insgesamt besteht trotz erfolgter Markteinführung nach wie vor großer Forschungs- und Entwicklungsbedarf, der weiterhin – auch aus öffentlichen Mitteln – gefördert werden muss.

Poster



Bestimmung der Dichte und des Verunreinigungsgehaltes von ZnO:Al-Schichten mittels elastischer Vorwärtsstreuung (ERD)

W. Bohne, K. Ellmer, O. Kluth¹, S. Lindner, R. Menner², K. Orgassa³, J. Röhrich, E. Strub
HMI, Abt. Solare Energetik,
Abt. Struktur u. Dynamik,
ellmer@hmi.de

¹ Forschungszentrum Jülich, (IPV)

² ZSW

³ Universität Stuttgart, Institut für Physikalische Elektronik

Die Dichte dünner Schichten weicht in der Regel von der Dichte des entsprechenden Volumenmaterials ab [1]. Der Zusammenhang zwischen der Dichte und der Morphologie von Metallschichten und den Abscheidebedingungen beim Magnetronspütern wurde bereits vor 25 Jahren von Thornton beschrieben [2]. Für Verbindungen wie ZnO oder andere TCO-Schichten wurde die Abhängigkeit der Dichte von den Sputterbedingungen bisher nur wenig untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der elastischen Vorwärtsstreuung (ERD – Elastic Recoil Detection) [3] mit einer Dickenmessung kombiniert, um die Dichte von verschiedenen hergestellten ZnO:Al-Schichten zu bestimmen. Die ionometrische Methode der elastischen Vorwärtsstreuung erlaubt, ebenso wie die Rutherford-Rückstreuung (RBS), die standardfreie Bestimmung der Atomzahlflächendichte dünner Schichten. Zusätzlich erhält man mittels ERD mit hoher Nachweisempfindlichkeit ($> 10^{-6}$) auch die Konzentrationen von Verunreinigungen, wie z. B. H, C, N und Ar. Durch Kombination mit einer absoluten Dickenmessung (Profilometer) lässt sich aus beiden Messungen eine dicken-gemittelte Dichte der ZnO:Al-Schichten berechnen.

Die ZnO:Al-Schichten wurden auf Si-Scheiben (p-leitend, $10 \Omega\text{cm}$) von keramischen Targets mittels RF- oder DC-Plasmaanregung abgeschieden. Variiert wurden neben der Anregungsart die Schichtdicke und insbesondere der

Abscheidedruck (0.2–6.5 Pa). Die ERD-Messungen erfolgten mit 230 MeV Xe-Ionen, die unter einem Winkel von 30° auf die Schichtoberfläche treffen. Die vorwärtsgestreuten Schichtatome werden unter einem Streuwinkel von 60° hinsichtlich Geschwindigkeit und Energie analysiert.

Die gemessenen mittleren Dichten der ZnO:Al-Schichten zeigen die Tendenz mit höherem Sputterdruck abzunehmen. Das ist auf die reduzierte Teilchenenergie durch Thermalisierung im Sputtergas Argon zurückzuführen, die eine geringere Oberflächenbeweglichkeit der Adatome zur Folge hat. Die Abnahme der Dichte liegt im Bereich von 10–20%, verglichen mit der Dichte von einkristallinem ZnO. Der Fehler der Dichtebestimmung ist relativ hoch (5 %).

Der Argongehalt der Schichten nimmt ebenfalls mit zunehmendem Sputterdruck ab, was erklärt werden kann durch die abnehmenden Teilchenenergien, insbesondere von reflektierten Ar-Atomen vom ZnO:Al-Target. Der absolute Ar-Gehalt der Schichten liegt im Bereich von 0,1 bis 1,5 At %. Hierbei fällt auf, dass in einer der Beschichtungsanlagen die RF-Anregung zu deutlich höherem Ar-Einbau (Faktor 3) bei niedrigem Sputterdruck führt. Möglicherweise spielt die Sputterquellenkonstruktion eine Rolle für die maximal auftretenden Teilchenenergien.

Auffällig ist ein relativ hoher Anteil von Wasserstoff bis zu 2,5 At % in Schichten, die bei gedrosselter Sauggeschwindigkeit des Pumpsystems hergestellt wurden. Mit zunehmendem Sputterdruck steigt der H-Gehalt drastisch an, was sich auch in den stark erhöhten spezifischen Widerständen dieser Schichten bemerkbar macht, wobei hierzu sicher auch die Morphologie der Schichten, d.h. die geringere Dichte, beiträgt. Der Kohlenstoffgehalt dieser Schichten

(<0,15 At %) zeigt den gleichen Trend wie der H-Gehalt. Der deutlich erhöhte H-Einbau in die Schichten ist offensichtlich bedingt durch den hohen Restgasdruck (hier insbesondere von H₂O und von Kohlenwasserstoffen) in der Beschichtungskammer, wenn die Sauggeschwindigkeit reduziert wird. Die mittels ERD gemessenen Schichtkontaminationen und die Dichten werden mit dem spezifischen Widerstand und der Ätzrate der ZnO:Al-Schichten korreliert.

- [1] J.E. Mahan, Physical Vapor Deposition of Thin Films, Wiley, New York, 2000.
- [2] J.A. Thornton, in R. A. Huggins, R. H. Bube, R.W. Roberts (Ed.), Annual Review of Material Science, Annual Rev. Inc., Palo Alto, 1977, p. 239.
- [3] W. Bohne, J. Röhrich, G. Röscher, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 136-138 (1998) 633.

Epitaktisches Wachstum von ZnO:Al-Schichten auf Saphir-Substraten unterschiedlicher Orientierung

Aluminiumdotiertes Zinkoxid ZnO:Al eignet sich, neben einer Vielzahl anderer Anwendungen, für den Einsatz als kontaktierende Fensterschicht in Dünnschichtsolarzellen. Ein wesentliches Ziel besteht darin, bei hoher Transparenz im Sichtbaren, möglichst niedrige spezifische Widerstände zu erreichen. Als eine „magische“ Grenze stellte sich jedoch ein spezifischer Widerstand von ca. $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ heraus [1], ein Wert, der etwa 2 Größenordnungen über dem der besten Metalle (Ag, Cu) liegt. Die elektrischen und optischen Eigenschaften hängen stark von den Abscheidebedingungen und den Schichteigenschaften (Stöchiometrie, kristalline Struktur) ab. Unklar ist, welche Rolle die intrinsischen Materialeigenschaften des ZnO:Al spielen [2]. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein besseres Verständnis des Ladungsträgertransports in entartet dotierten ZnO:Al-Schichten durch Untersuchung des Zusammenhangs zwischen kristalliner Struktur und elektrischen Transportparametern zu erreichen.

Auf Saphirsubstraten unterschiedlicher Orientierung wurden heteroepitaktische ZnO:Al-Schichten durch RF-Magnetron-Sputtern vom oxidischen Target abgeschieden. Dabei wurden die Parameter Sputtergaszusammensetzung und die Substrattemperatur variiert. Die Schichten wurden strukturell mittels Röntgenbeugung, Rasterelektronenmikroskopie und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die elektrischen Parameter wurden durch Vierpunkt- und Hallmessungen bestimmt.

G. Vollweiler,
vollweiler@hmi.de
P. Kuppusami¹,
K. Ellmer
HMI, Abt. Solare Energetik
¹ Indira-Gandhi Center for
Atomic Research,
603102 Kalpakkam,
Indien

Die Leitfähigkeiten der Schichten lagen im Bereich von $10^{-3} \Omega\text{cm}$ bei Dicken um 150 nm. Röntgendiffraktometrische Texturuntersuchungen (Polfigurmessungen) zeigen, dass epitaktisches Wachstum schon bei niedrigen Substrattemperaturen (50 °C) auftritt. Abhängig vom Substrat wurde mitunter eine Verdrehung der Kristallite relativ zueinander von 30° beobachtet. Trotz einer starken Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Substrattemperatur und von der Gaszusammensetzung, konnte eine entsprechende Korrelation mit kristallographischen Eigenschaften (Breite der Rocking-Kurven) nicht gefunden werden.

Die Orientierung der ZnO:Al-Schichten war auf Al_2O_3 (001) (c-Saphir) und Al_2O_3 (110) (a-Saphir) jeweils (001), während sie im Falle von Al_2O_3 (1-12) (r-Saphir) bei (110) lag. TEM-Querschnittsuntersuchungen zeigen bei Schichten auf verschiedenen orientierten Substraten deutlich unterschiedliche Mikrostrukturen. So weisen die Schichten auf c-Saphir ausgeprägtes Säulenwachstum auf, während bei a-Saphir eine homogenere Struktur zu beobachten ist. Dieser Unterschied korreliert auch mit den Halbwertsbreiten der Rockingkurven, die bei Schichten auf a-Saphir am niedrigsten sind. Dies steht in Einklang mit den höheren Leitfähigkeiten der auf a-Saphir gewachsenen ZnO:Al-Schichten.

[1] T. Minami, MRS Bull. 25 (2000) 38.

[2] K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys. 34 (2001) 3097.

Optimization Of The Electrical Properties Of Magnetron Sputtered Aluminium Doped Zinc Oxide Films For Opto-Electronic Applications

Transparent conducting oxides (TCOs) based on SnO_2 , In_2O_3 , ZnO possess a wide range of applications in a variety of opto-electronic devices [1,2,3,4,5]. Recently magnetron sputtered $\text{ZnO}:\text{Al}$ films have acquired high potential as front electrode in CIS [3] and silicon thin film solar cells [2,6,7]. Here we report on efforts to obtain highly conductive and transparent $\text{ZnO}:\text{Al}$ films using different deposition conditions for RF, DC and MF (mid frequency) sputtering.

Chitra Agashe,
Oliver Kluth,
Gunnar Schöpe,
Hilde Siekmann,
Jürgen Hüpkens and
Bernd Rech
Forschungszentrum
Jülich (IPV)
C.Agashe@fz-juelich.de

Since the electrical and optical properties are controlled through the material parameters like carrier mobility and concentration [4,5,8], we concentrated our efforts to optimize the deposition conditions for them. Investigations were made to see the effect of target doping concentration (TDC), film thickness, sputter pressure and deposition temperature. RF sputtering from ceramic targets yields low resistivities between $3\text{-}5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ by lowering the target doping concentrations from 2 % to 0.5 % (Fig. 1).

With decreasing TDC to 0.5 % carrier mobilities up to $44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ were obtained, accompanied by the extension of the region of high transmission to the near infrared, due to a reduction in free carrier absorption and corresponding shift in plasma wavelength (Fig. 2).

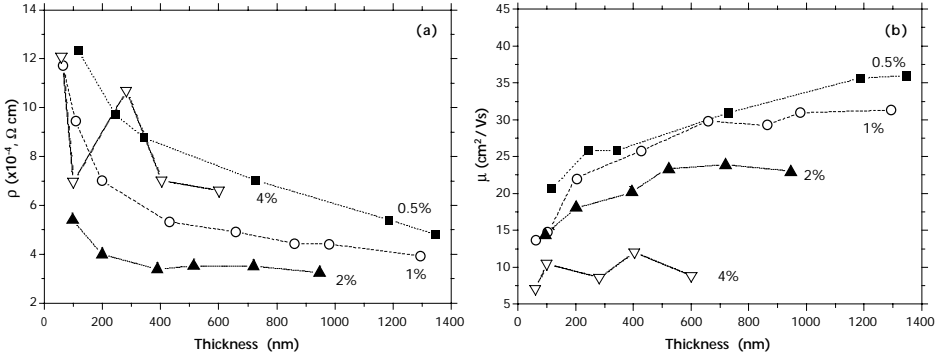
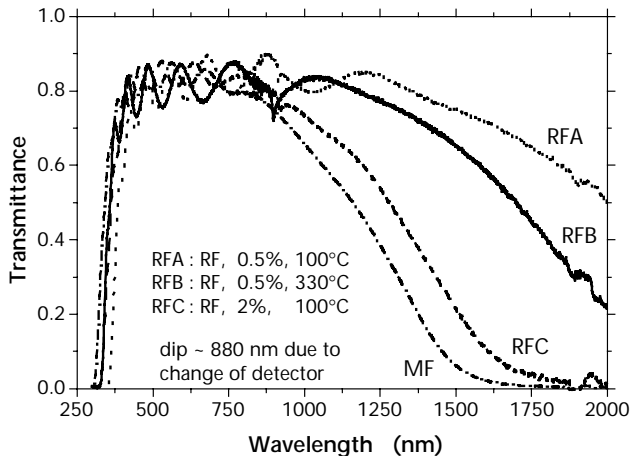


Figure 1
Resistivity ρ (a) and mobility μ (b) of differently doped ZnO:Al films as a function of film thickness.

DC and MF sputtering from metallic targets yielded similar low resistivities. An analysis of mobility (μ) data of all films as function of the corresponding carrier densities (N) showed that the μ - N values obtained in this study are in vicinity to the limits suggested in the literature [9,10] (Fig. 3).

Figure 2
Spectral transmittance of RF and MF films with low electrical resistivity.



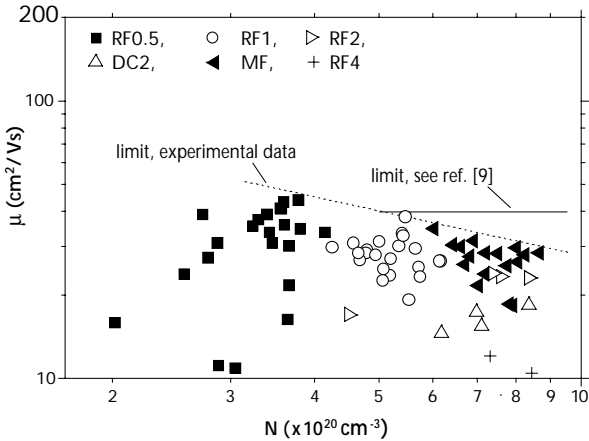


Figure 3

Carrier mobility μ versus carrier concentration N (μ - N) dependence for films deposited using different sputter techniques and conditions. The numerical against the sputter technique indicates the target doping concentration.

Acknowledgements

Financial support by the BMWi under contract 0329885 and the BMBF under contract DB00051 is gratefully acknowledged.

References

- [1] Y. Li, G.S. Tompa, S. Liang, C. Gorla, Y. Lu and J. Doyle, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 15 (1997) 1063.
- [2] B. Rech and H. Wagner, *Appl. Phys. A* 69 (1999) 155.
- [3] U. Rau, D. Braunger and H.W. Schock, *Solid State Phenomena*, 67-8 (1999) 409.
- [4] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan and X. Wu, *J. Vac. Sci. Tech. A* 18 (2000) 2646.

- [5] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, *Thin Solid Films* 102 (1983) 1.
- [6] B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, T. Roschek, J. Springer, J. Müller, F. Finger, H. Stiebig and H. Wagner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 74 (2002) 439.
- [7] O. Kluth B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H.W. Schock, *Thin Solid Films* (1999) 247.
- [8] R. Gordon, *MRS Bull.* 25 (2000) 52.
- [9] K. Ellmer, *J. Phys. D* 34 (2001) 3097.
- [10] T. Minami, *MRS Bull.* 25 (2000) 38.

Sputtered Zinc Oxide Films for Silicon Thin Film Solar Cells: Material Properties and Surface Texture

Texture etching of sputtered ZnO:Al films has opened up a variety of possibilities to design optimised light trapping schemes for silicon thin film solar cells. A comprehensive material study on sputtered ZnO:Al was performed focusing on the relationship between film growth, structural properties and the surface morphology obtained after wet chemical etching. These results served as basis for the development of a modified Thornton growth model for sputtered ZnO:Al films on glass substrates.

Moreover, these studies are also necessary to provide additional experimental background for theoretical work on light scattering and light trapping as well as to support the up-scaling of texture-etched ZnO to large areas and its implementation in solar modules. To evaluate the suitability of the light scattering properties, the light trapping of differently textured glass/ZnO substrates was studied directly in silicon thin film solar cells. ZnO:Al substrates with adapted surface texture for different applications and reduced absorption losses contributed to the development of $\mu\text{c-Si:H}$ p-i-n and a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ stacked p-i-n cells with cell efficiencies of 9 % and 11.3 % (stabilized), respectively.

ZnO:Al films were prepared with different sputter techniques (rf, dc) from ceramic ZnO:Al₂O₃- and metallic Zn:Al-targets using a wide range of deposition parameters on bare glass substrates. The sputter parameters deposition

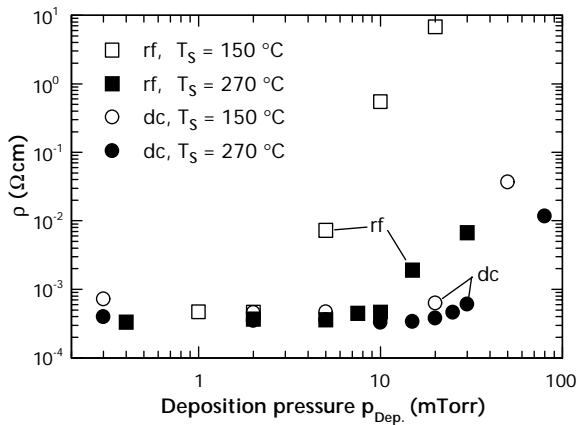
Oliver Kluth,
Bernd Rech,
Heribert Wagner
Forschungszentrum Jülich
(IPV)

O.Kluth@fz-juelich.de

pressure and substrate temperature were found to have the major influence on the ZnO:Al material properties. With both rf and dc sputter deposition technique highly conductive and transparent ZnO:Al films were prepared applying low sputter pressures. In case of the reactive dc sputter mode using metallic targets, substrate temperatures above 200 °C were required to achieve high transparencies.

A characteristic increase in the specific resistance was observed, if the deposition pressure exceeded a certain value, typical for each deposition technique and parameter regime (see Fig. 1).

Figure 1
Pressure dependence of the specific resistance ρ for rf- and dc-sputtered ZnO:Al films. The films were sputtered from ceramic ZnO:Al₂O₃-targets at $T_S = 150\text{ °C}$ and 270 °C .



To obtain textured surfaces the ZnO:Al films were etched in diluted hydrochloric acid (HCl). The corresponding surface morphologies were characterised by Atomic Force Microscopy (AFM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) measurements. Even for similar optical and electrical film properties, the ZnO films show distinctly different surface structures after the etching step. Again the deposition pressure has the main influence as it controls the structural

properties of the initial films and hence the resulting surface structure after etching. In low pressure regimes craters of characteristic distribution, lateral size and depth arise at the surface due to anisotropic etching. Increasing the deposition pressure results in reduced opening angles and greater depth of the craters (see Table I).

$P_{\text{Dep.}}$ (mTorr)	appearance	δ_{rms} (nm)	α ($^{\circ}\text{C}$)	etch rate (nm/s)
0.4	craters	33	131	5.1
2	craters	64	125	5.1
5	craters	40	136	5.8
10	craters/hills	42	132	4.6
15	hills	76	73	18.3
30	hills	79	47	21

Table 1
Root mean square roughness δ_{rms} and opening angle α of rf-sputtered ZnO:Al films on glass found after 15 s of etching in 0.5 % HCl (see text).

The correlation of sputter parameters, film growth and structural properties can be understood in terms of a modified Thornton model (see Fig. 2). The Thornton model was developed to describe the growth of sputtered metals as a function of two parameters, substrate temperature and sputter pressure.

Since there are some fundamental differences between TCO material and metals we suggest some modifications of the original Thornton model to make it applicable to rf-sputtered ZnO:Al films on glass substrates. First, we have to take into account that ZnO exhibits a distinctly higher melting point $T_{\text{M}}=1975$ $^{\circ}\text{C}$ than typical metals. Therefore, in the modified Thornton model the substrate temperature T_{S} is taken into account instead of the normalised value $T_{\text{S}}/T_{\text{M}}$. Furthermore, our experimental results underline that in contradiction to sputtered metal films, for sputtered ZnO:Al the substrate temperature plays a less important

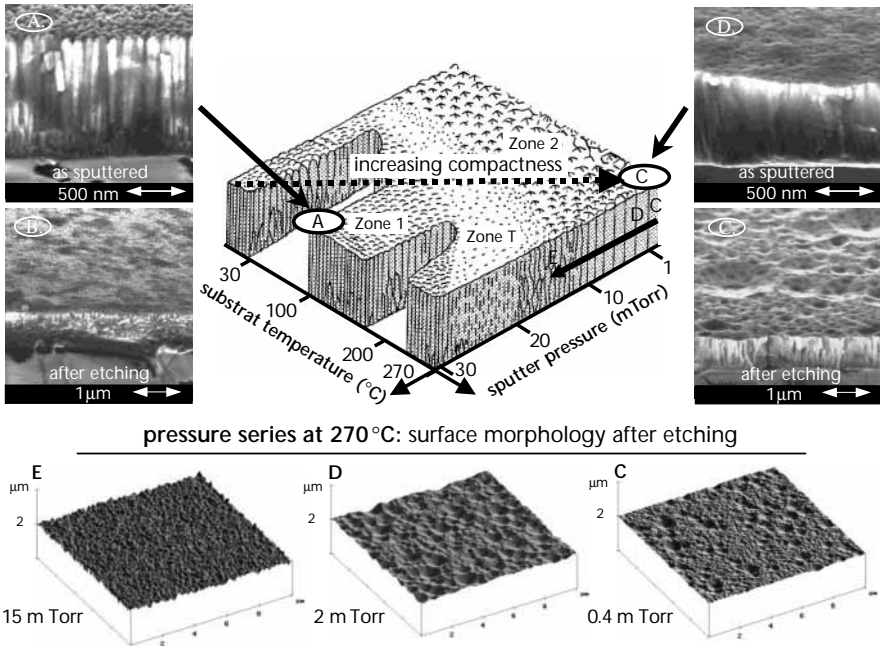


Figure 2

The modified Thornton model describes the correlation between sputter parameters (sputter pressure and substrate temperature), structural film properties and etching behaviour of rf-sputtered ZnO:Al films on glass substrates. The pressure series at $T_s = 270^\circ\text{C}$ shows the systematic influence of the sputter pressure on the surface morphology after etching (see text).

role than the sputter pressure. Therefore, the pressure axis has been exchanged with the substrate temperature axis.

Fig. 2 shows the modified Thornton model, which is in good agreement with our experimental results. Note that due to the high melting point of ZnO Zone 3, typical for re-crystallisation, appears at much higher substrate temperatures. Zone 3 is therefore not present in the applied tem-

perature range. The general statement of the original Thornton model is maintained: increasing the substrate temperature and reducing the sputter pressure leads to a more compact and dense film structure.

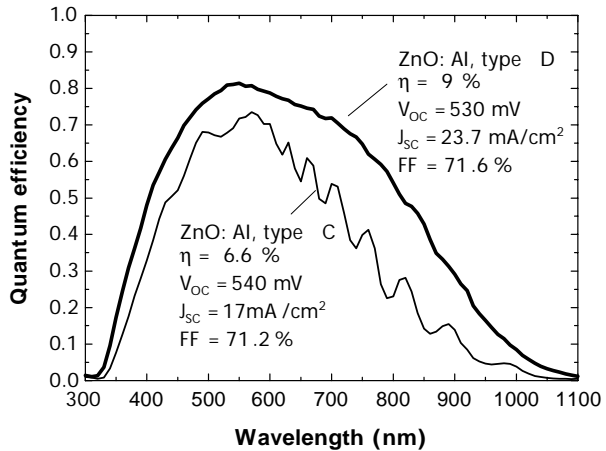
The bandwidth of structural variations is demonstrated by the example of two ZnO:Al samples, which have been deposited in two extremely different regimes. Sample A was deposited with a high sputter pressure of 30 mTorr and without intentional heating, while sample C was sputtered with the lowest possible pressure 0.3 mTorr and $T_S=270$ °C. The High-Resolution Scanning Electron Microscopy (HRSEM) images show the cross-section and the surface morphology of the films before and after etching. Sample A can be identified as a Zone 1 film with typical low compactness. The highly dense film structure of sample C can be found at the edge of Zone 2. In addition, the HRSEM-pictures of the etched samples show the distinctly different surface morphology. While sample A is only reduced in thickness with a fast etching rate maintaining a relatively smooth surface sample C is etched in an anisotropic process with small rate.

The AFM plots in *Fig. 3* show the systematic influence of the sputter pressure on the surface morphology of rf-sputtered ZnO:Al films after 15 s of etching in 0.5 % HCl. For extremely low pressure, craters of irregular lateral size and depth arise at the surface due to anisotropic etching at low etching rates. Increasing the deposition pressure results in more regularly distributed craters of greater depth. Exceeding a certain transition pressure leads to considerably increased etching rates and a regular hill-like surface structure with significantly smaller feature sizes and opening angles.

The remarkable improvement in quantum efficiency obtained by the introduction of an ZnO:Al film with suitable sur-

face texture and reduced absorption losses is nicely illustrated by the following example.

Figure 3
Quantum efficiency of two $\mu\text{-Si:H}$ pin solar cells co-deposited on ZnO:Al films of type C and D as shown in Fig. 2.



Textured ZnO films with type C and type D surface morphology (see Fig. 2) were applied in a $\mu\text{-Si}$ p-i-n solar cell with an i-layer thickness of 1.5 μm . In addition, the red/infrared transparency of the type D ZnO:Al was improved to reduce absorption losses.

Fig. 3 shows the QE curves of these two co-deposited cells. Smaller overall QE is obtained on the type C ZnO film with a less regular surface texture and a smaller rms-roughness compared to type D. A J_{sc} gain of more than 6 mA/cm² and 9 % efficiency are achieved due to the excellent light trapping and transparency of the type D ZnO:Al film. A-Si/ $\mu\text{-Si}$ tandem cells deposited on optimised ZnO substrates yield an stabilized efficiency of 11.3 % with FF = 70 %, V_{oc} = 1.42 V and J_{sc} = 11.4 mA/cm² for a cell area of 1cm².

Detailed Accounting for Quantum Efficiency and Optical Losses in a-Si:H based Solar Cells

Light scattering in amorphous silicon (a-Si:H) based thin-film solar cells on glass/ZnO substrates is applied to enhance the quantum efficiency by both improved light input and light trapping. The surface texture of the chemically etched ZnO films was varied over a wide range in haze levels, while the film thickness was kept constant. Thus the enhancement of quantum efficiency and cell current can be attributed solely to light scattering due to haze and adequate surface texture, independently of the film absorbance. The current enhancements reach 25 % at haze values of about 20 %, and then tend to saturate. The difference between the effective transmission of the TCO and the quantum efficiency represents the optical losses which are individually accounted for (Fig. 1).

Peter Lechner,
Robert Geyer,
Horst Schade
RWE Solar GmbH,
Hermann-Oberth-Strasse 11
85640 Putzbrunn
peter.lechner@
solar.rwesolutions.com

Joachim Müller,
Bernd Rech
Forschungszentrum Jülich
(IPV)

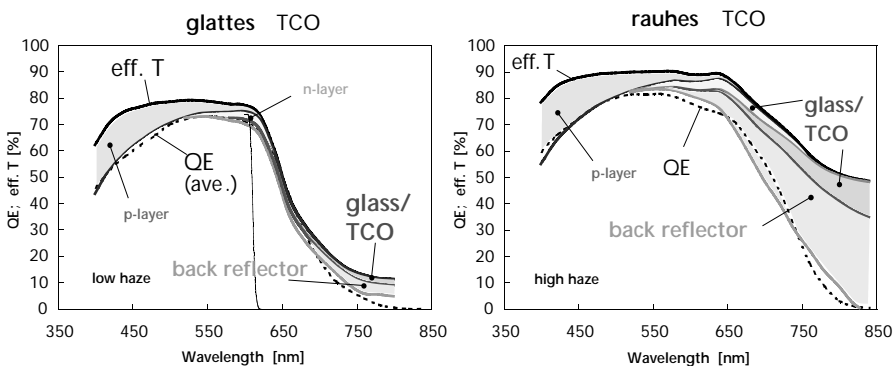


Figure 1

Effective transmission, quantum efficiency and optical loss contributions for a-Si:H solar cells deposited on TCO of low and high haze.



For wavelengths up to 600nm, the current enhancement is fully explainable by the reduction of the cell reflectivity due to index-grading of the textured TCO/p interface. For the long-wavelength range of 600 to 750nm, the current enhancements are additionally determined by light trapping, but fall short of the increase to be expected from the reduced reflectivity. This can be explained by additional optical losses due to increased absorbance in the non-photoactive layers and multiple reflections at the back reflector.

(Zn,Mg)O als Teil der Fensterschicht für Chalkopyrit Solarzellen

Zusammenfassung:

In einer typischen Chalkopyrit-Dünnschichtsolarzelle wird zwischen dem p-leitenden Absorber und der n-Fensterschicht eine sehr dünne (50nm) Schicht aus CdS, die sogenannte Pufferschicht, verwendet. Die Pufferschicht wird üblicherweise im chemischen Bad abgeschieden. Diese Unterbrechung des ansonsten „trockenen“ Herstellungsprozesses der Solarzelle durch die nasschemische Abscheidung sowie die Verwendung des Schwermetalls Cd sind Nachteile des geschilderten Verfahrens. Forschungsarbeiten zu Cd-freien Materialien und trockenen Prozessen haben bereits gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, diese Nachteile zu vermeiden. Darüber hinaus könnte jedoch ein kompletter Prozessschritt eingespart werden, wenn es gelänge, durch eine entsprechende Auslegung der Fensterschicht, auf die Pufferschicht ganz zu verzichten.

In dieser Arbeit nutzen wir aus, dass das ZnO Fenster ohnehin aus zwei Schichten besteht, einer undotierten (i-ZnO) und einer hochdotierten (ZnO:Ga, ZnO:Al) Schicht. Indem wir in unseren Experimenten die i-ZnO-Schicht durch eine (Zn,Mg)O-Legierung ersetzen, verbessern wir die direkte Leitungsbandanpassung, so dass eine Funktion der Pufferschicht von der ersten Fensterschicht übernommen werden kann. Dabei war unser Ziel den Präparationsprozess (RF-Kathodenzerstäubung) beizubehalten und lediglich die i-ZnO-Targetkathode durch eine legierte (Zn,Mg)O-Kathode zu ersetzen.

Heike Steigert,
Thilo Glatzel,
Michael Kirsch,
Reiner Klenc, und
Marta Ch. Lux-Steiner
HMI

steigert@hmi.de



Bisher untersucht wurden Kathoden mit einem Mg-Anteil von 15 % bzw. 30 %. Auf Glas abgeschiedene Fenster-schichten wurden hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihrer Struktur und optischen Eigenschaften untersucht. Detaillierte Untersuchungen wurden mit Hilfe eines Kelvin-sondenkraftmikroskops durchgeführt. Erste Optimierungen führten bereits zu einem Wirkungsgrad von 10.6 % der modifizierten Zelle ohne Pufferschicht.

Large area Sputtered ZnO Films as Substrates for Highly Efficient Silicon Thin-Film Solar Modules

Solar cells based on hydrogenated amorphous (a-Si:H) or microcrystalline ($\mu\text{c-Si:H}$) silicon offer a number of advantages as compared to the widely used mono- or multi-crystalline silicon technology. Low material consumption due to the small film thickness, low process temperatures, only moderate energy demand and the use of low-cost substrate materials (floatglass, metal- or plastic-foils) make them an ideal candidate to achieve a substantial cost-reduction in large area solar modules. Transparent conductive oxide (TCO) used as front contact material plays a crucial role in obtaining high efficiencies with a-Si-H and $\mu\text{c-Si:H}$ based solar cells. Besides combining a low series resistance with high transparency, it also has to provide an adequate surface texture for optimized light scattering. Moreover, the TCO is an important cost factor for module production.

In recent years, aluminum-doped zinc oxide (ZnO:Al) films prepared by rf- or dc-magnetron sputtering have emerged as a material with the potential to fulfill all of the above requirements. Initial efficiencies up to 9 % for $\mu\text{c-Si:H}$ single junction and 12.5 % for a-Si/ $\mu\text{c-Si}$ tandem junction cells on rf-sputtered ZnO-substrates have already been achieved on laboratory-scale. To further push this development towards an industrial mass production, the up-scaling of ZnO-sputtering and ZnO-adapted solar cell processes from laboratory size to large areas (0.6 m^2) is currently being performed

Joachim Müller^{a*},
Gunnar Schöpe^a,
Oliver Kluth^a,
T. Repmann^a,
Bernd Rech^a,
Heribert Wagner^a,
Bernd Szyszka^b,
Thomas Höing^b,
Volker Sittinger^b,
Xin Jiang^b,
Günter Bräuer^b,
Robert Geyer^c,
Peter Lechner^c,
Horst Schade^c,
Manfred Ruske^d

^aForschungszentrum Jülich (IPV)

Joa.Mueller@fz-juelich.de

^bFraunhofer Institute for Surface Engineering and Thin Films,

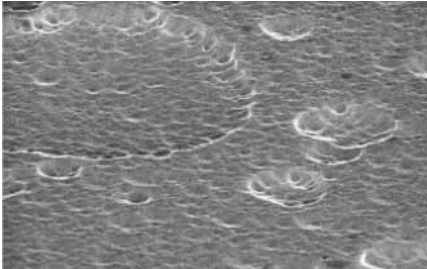
Bienroder Weg 54 E,
38108 Braunschweig

^cRWE Solar GmbH, Division Phototronics, Hermann Oberth Str. 11,
85640 Putzbrunn

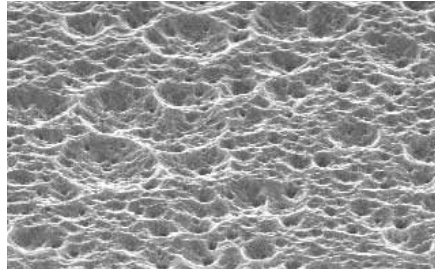
^dApplied Films GmbH &

Co.KG, R&D, Siemensstr.
100, 63755 Alzenau

etch resistant flat films for low p

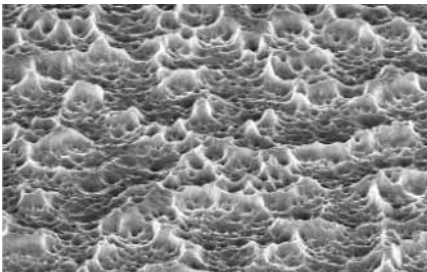


MF-A low p $r_{\text{etch}} = 3 \text{ nm/s } 10 \Omega_2$

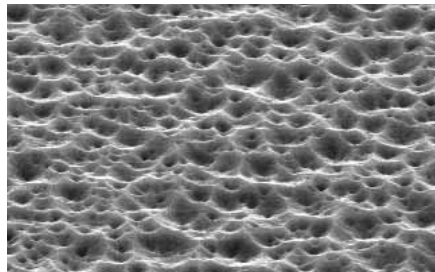


MF-B high p $r_{\text{etch}} = 4-5 \text{ nm/s } 5 \Omega_2$

rough surfaces for higher p



MF-C high p $r_{\text{etch}} = 4-7 \text{ nm/s } 9 \Omega_2$



RF $r_{\text{etch}} = 5 \text{ nm/s } 11 \Omega_2$

Figure 1
SEM images of wet-chemically etched ZnO films prepared by reactive mf-sputtering at different sputter pressures. For comparison, a state-of-the-art rf-sputtered film is included.

within a joint R&D project between industry and research institutions. One of the main innovations of the project is the use of the mid-frequency (mf) reactive sputter technique based on dual cathodes in a TwinMag™ arrangement. This process yields highly conductive and transparent films. Furthermore, it can significantly reduce TCO costs by using cheaper metallic Zn:Al targets and by allowing very high sputter rates. The required surface texture of the ZnO is achieved by a simple wet-chemical etching process.

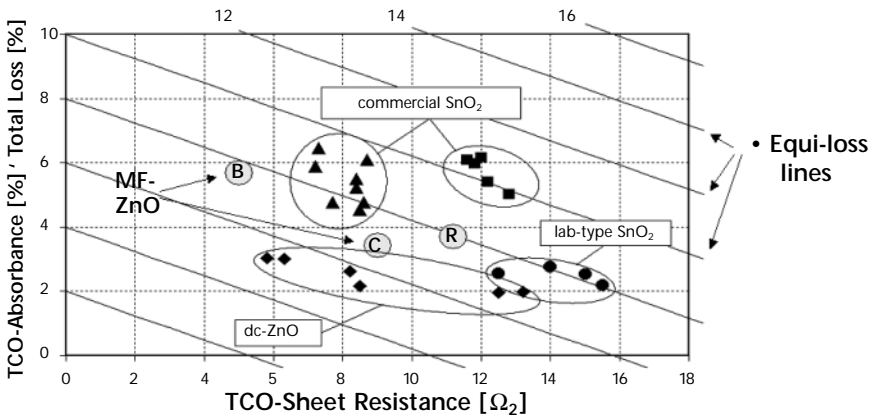
This paper reports the current status of the project. High dynamic sputter rates of 700 – 1000nm·mm/s were already achieved, corresponding to static rates of approximately

200 – 300nm/min. All films were highly transparent and had specific resistances of 3 - $9 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (best value: $2.6 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$). In general, preparation at low sputter pressures leads to etch-resistant films, which develop only a slight surface roughness with insufficient light scattering properties upon etching in 0.5 % HCl. Higher sputter pressures, on the other hand, yield rough, textured surfaces after the etching step making them suited for the application in solar cells (see Fig. 1).

Before applying them as front contacts in amorphous silicon (a-Si:H) p-i-n solar cells the etched films were subject to an evaluation procedure describing the total losses in large area modules due to TCO sheet resistance and absorbance. In such an analysis the mf-sputtered ZnO films are amongst the best candidates for the use in module production (Fig. 2).

Having proven the excellent suitability of texture-etched ZnO, a further optimization of the process is expected to lead to large area ZnO films produced by cost-effective reactive mid-frequency sputtering for the next generation of highly efficient thin-film silicon solar modules.

Figure 2
Total electrical and optical losses in a-Si/a-Si tandem solar modules due to TCO sheet resistance and absorbance for various types of TCO films. Note that light scattering is not included in the evaluation procedure.



Symposium zur Einweihung der 30x30 cm²-Solarmodultechnologie



Silizium- Dünnschichtsolarmodule: Ziele und Stand der 30x30 cm²- Technologie in Jülich

Einleitung und Zielsetzung

Bernd Rech und das
30x30 cm²-Team
Forschungszentrum Jülich
Institut für Photovoltaik
B.Rech@fz-juelich.de

Dünnschichtsolarzellen aus amorphem Silizium (a-Si:H) decken heute etwa ein Zehntel des Photovoltaikmarktes ab und haben einen Modulwirkungsgrad von 6–7 %. Vorteile der a-Si-Technologie sind die unbegrenzt verfügbaren, nicht toxischen Ausgangsmaterialien sowie die niedrigen Prozesstemperaturen (< 300 °C), die nur geringe Energiemengen zur Modulherstellung erfordern und die Verwendung einer Vielfalt kostengünstiger Substratmaterialien (Glas, Plastik, Stahl) ermöglichen. Ziel der Arbeiten am Institut für Photovoltaik (IPV) ist es, die Grundlagen und die Technologie für zukünftige Silizium-Dünnschichtsolarmodule auf der Basis von amorphem und mikrokristallinem Silizium (μ -Si:H) zu erarbeiten. Der Ansatz ist, angefangen von grundlagenorientierten Materialuntersuchungen über Prozess- und Solarzellenentwicklung bis hin zur Demonstration von industrierelevanten Herstellungsverfahren für komplette Module das ganze Spektrum der Forschungs- und Entwicklung abzudecken. Mittelfristig sollen Modulwirkungsgrade über 10 % unter Verwendung industrienahe Prozesse erreicht werden.

Zur Realisierung dieser technologischen Ziele ist eine Prozesstechnologie zur Herstellung von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen mit einer Substratgröße von 30x30 cm² am IPV aufgebaut und in Betrieb genommen worden. Im Folg-

enden werden das Konzept der Technologie und erste Ergebnisse kurz vorgestellt. Hintergrundinformationen finden sich in [1,2].

Das Konzept und die Laboranlagen

Die Solarmodule basieren auf Tandemsolarzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium (siehe Abb. 1). Besonderheiten sind der Einsatz von mikrokristallinem Silizium als Absorberschicht in der Bottomzelle der Tandemstruktur und die Verwendung von Zinkoxid als TCO-Material, das mit Magnetronspaltern hergestellt wird. Die ZnO-Schicht muss dabei gleichzeitig transparent und hochleitfähig sein sowie eine Oberflächentextur aufweisen, die das Licht geeignet in die Solarzelle einkoppelt und streut. Die erforderliche Rauigkeit des ZnO-Frontkontakts wird beim IPV-Ansatz durch einen nasschemischen Ätzprozess nach der Sputterdeposition erreicht. Zusammen mit dem ZnO/Metall-Rückreflektor bildet die gesamte Solarzellenstruktur eine Lichtfalle ("light-trap"), die eine hohe Stromdichte bei kleinen Schichtdicken der Silizium Absorberschichten ermöglicht.

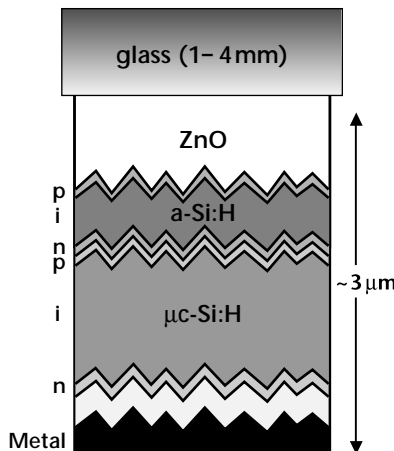


Abbildung 1
Schichtaufbau einer
a-Si:H/μc-Si:H-
Tandemsolarzelle

Abbildung 2
PECVD-Anlage für eine
Substratgröße von
30x30 cm²

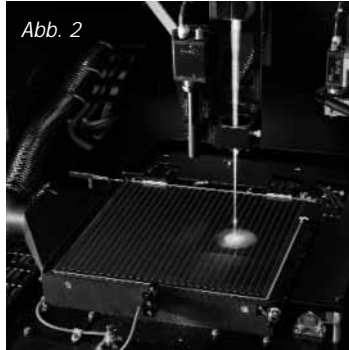
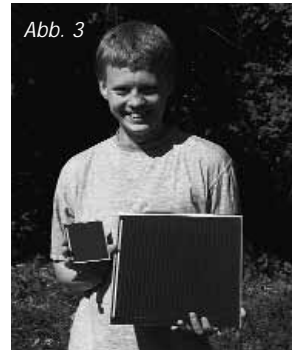


Abbildung 3
In-Line Sputteranlage für
eine Substratgröße von
30x30 cm²



Solarzellen aus $\mu\text{-Si:H}$ lassen sich wie a-Si:H mit dem PECVD-Verfahren (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) abscheiden, zeigen jedoch im Gegensatz zu a-Si:H -Solarzellen keine oder nur eine geringe lichtinduzierte Degradation und nutzen auch den langwelligen Spektralbereich des Sonnenlichts. Allerdings sind aufgrund der kleinen Absorptionskoeffizienten für langwelliges Licht ein effektives „light trapping“ und Schichtdicken von 1–3 μm notwendig (bei a-Si ca. 0,3 μm), um $\mu\text{-Si}$ -Solarzellen mit ausreichend hohen Kurzschlussströmen herzustellen. Hohe Depositionsraten bei gleichzeitig guter Materialqualität sind daher eine notwendige Voraussetzung für eine zukünftige industrielle Produktion von Solarzellen aus mikrokristallem Silizium.

Für das Aufskalieren der PECVD-Prozesse aus dem Labor in die Produktion, wird die Verwendung der Standard-Industriefrequenz von 13,56 MHz zur Plasmaanregung favorisiert. Es hat sich gezeigt, dass bei der Verwendung von 13,56 MHz Anregungsfrequenz ein hoher Depositionsdruck (>5 mbar) notwendig ist, um gleichzeitig hohe Raten und gute Solarzeleigenschaften für $\mu\text{-Si:H}$ -Solarzellen zu erreichen. Solche $\mu\text{-Si:H}$ Solarzellen wurden mit einer Depositionsrate 5 \AA/s bereits in der 30x30 cm² PECVD-Anlage

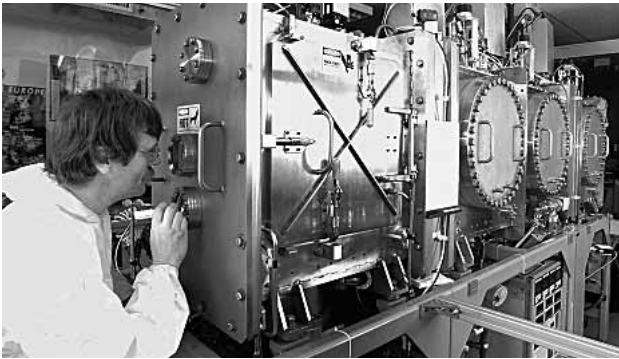


Abbildung 4
Anlage zur
Laserstrukturierung

(siehe Abb. 2) hergestellt und als Bottomzellen in a-Si:H/ μ c-Si:H Tandemsolarzellen eingesetzt. Die besten Tandemzellen mit einer Fläche von 1 cm² zeigten einen stabilisierten Wirkungsgrad von 11,2 % (nach 1000 h Alterung). Das Aufskalieren der ZnO-Schichten mit industrienahen Sputterverfahren erfolgt in einer In-Line Sputteranlage für 30 x 30 cm² (siehe Abb. 3).

Die Anlage ist mit Kathodenplätzen zum RF, DC- und MF-Sputtern ausgestattet. Zielsetzung ist die Entwicklung von TCO-Frontkontakt- und TCO/Metall-Rückkontakt-Schichten. Für die nasschemische Strukturierung des ZnO-Frontkontakts zur Verbesserung der Lichteinkopplung wurde eine In-line Ätzanlage konzipiert und in Betrieb genommen. Die Realisierung einer Laserstrukturierung mit möglichst geringer Verschaltungsbreite erfolgt in Zusammenarbeit mit der RWE Solar GmbH. Dabei sind die Strukturierung des ZnO, des μ c-Si und des metallischen Rückkontakts mit dem Laser teilweise technologisches Neuland und deshalb eine besondere Herausforderung. Abb. 4 zeigt die Laseranlage im Betrieb.



Abbildung 5
Ein Mitarbeiter der
Prozesstechnologie zeigt
zwei Kleinmodule mit den
Abmessungen 10x10 cm²
und 30x30 cm²

Stand der Modulentwicklung

Die Anlagen zur Herstellung und Strukturierung der Solarmodule sind erfolgreich in Betrieb genommen. Erste funktionstüchtige Module mit Abmessungen von 10x10 cm² und 30x30 cm² konnten bereits hergestellt werden (siehe Abb. 5). Der Schichtaufbau ist in Abb. 1 skizziert. Die monolithische Serienverschaltung erfolgte vollständig mit Laserprozessen. Die Aperturwirkungsgrade der in Abb. 5 gezeigten Kleinmodule betragen 10,6 % bei einer Aperturfläche von 64 cm² bzw. 9,2 % bei einer Aperturfläche von 676 cm². Die zugehörigen Hellkennlinien gemessen vor der Alterung sind in den Abbildungen 6 und 7 gezeigt.

Danksagung

Vielen Dank an das BMWi für die finanzielle Unterstützung, an die RWE-Solar GmbH für Know-How-Transfer sowie an die Kolleginnen und Kollegen im Forschungszentrum Jülich für die vielfältige Mitarbeit bei Konzeption und Realisierung der Anlagen und Laborräume. Besonderer Dank gilt den Kolleginnen und Kollegen vom Institut für Photovoltaik für ihre Unterstützung mit Rat und Tat.

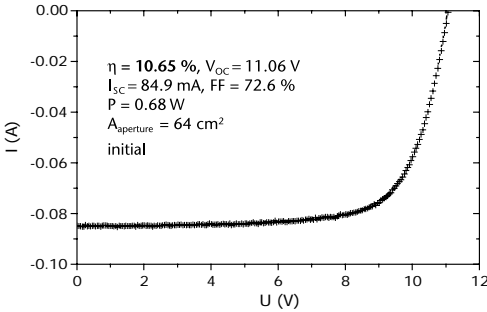


Abbildung 6
 Hellkennlinie eines
 10x10 cm²-Solarmoduls

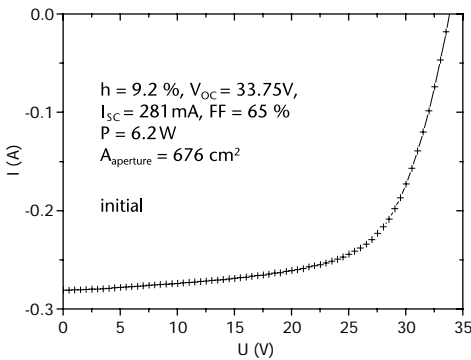


Abbildung 7
 Hellkennlinie eines
 30x30 cm²-Solarmoduls

Literatur

- [1] B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, T. Roschek, J. Springer, J. Müller, F. Finger, H. Stiebig and H. Wagner, Solar Energy Materials and Solar Cells 74 (2002) 439
- [2] T. Repmann, W. Appenzeller, T. Roschek, B. Rech, O. Kluth, J. Müller, W. Psyk, R. Geyer, P. Lechner, Proc. of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conf., edited by B. McNelis, W. Palz, H. A. Ossenbrink, P. Helm (WIP-Munich and ETA-Florence), Munich, 2001, p. 2836



Sputtertechnik für die Photovoltaik

Martin Dimer,
Christian Hecht,
Christian May,
Johannes Strümpfel
von Ardenne
Anlagentechnik GmbH,
Dresden
Dimer.Martin@
ardenne-at.de

Das Magnetronputtern ist ein breit eingesetztes Verfahren zur Abscheidung von funktionellen Schichten in der Photovoltaik. Im Bereich der Dünnschichtsolarzellen kann ein großer Teil der Funktionsschichten durch Magnetronputtern abgeschieden werden. Je nach Funktionalität können Kontakt-, Absorber-, Passivierungs- und Antireflexschichten unterschieden werden. Die Kontaktschichten bestehen aus metallischen Schichten wie z. B. Aluminium, Silber, Nickel-Vanadium, und Molybdän. Als transparenten leitfähigen Kontaktschichten werden z. B. mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) und Zinkoxid-Aluminium (ZAO) gesputtert.

Die Absorberschichten (Cu, In, Ga, Cd, Te, a-Si:H usw.) werden überwiegend aufgedampft bzw. mit PECVD abgeschieden. Als Passivierungs- und auch Antireflexschicht wird Si₃N₄ eingesetzt. Si₃N₄ wird gewöhnlich mit PECVD abgeschieden.

Die wesentlichen Aufgaben der Sputtertechnik in der Photovoltaik bestehen darin,

- die dünnen Funktionsschichten auf großflächigen Substraten abzuscheiden,
- hochproduktive Beschichtungsprozesse zu entwickeln und dabei
- Materialien, Ressourcen und damit Kosten einzusparen.

Im Rahmen des Vortrags wurde u. a. berichtet, dass durch eine spezielle Doppelmagnetron-Anordnung die Beschichtungsrate gesteigert, die Anlagenlänge verkürzt und ein ver-

mindertes Flaking erzielt werden kann. In der Doppelmagnetron-Anordnung können die beiden Kathoden entweder mit einer MF-Stromversorgung oder beide getrennt mit jeweils einer DC-Stromversorgung betrieben werden.

Es zeigte sich, dass zur Abscheidung von ITO der DC-DC-Betrieb, im Vergleich zum MF-Betrieb, zu geringeren spezifischen Widerständen und zu einer höheren Transmission führt. Der minimale spezifische Widerstand betrug 170 m Ω cm bei einer Substrattemperatur von 255 °C und einer dynamischen Depositionsrate von 75 nm m/min. Bei einem mittlerem Schichtwiderstand von 6,9 Ω wurde eine Schwankungsbreite des Schichtwiderstandes von +/- 0,25 Ω gemessen. In der industriellen Fertigung ist gewöhnlich über lange Sputterzeiten eine Verpickelung des ITO-Targets zu beobachten. Die Verpickelung führt zu Prozessinstabilitäten, die eine Reinigung der ITO-Kacheln alle 20 h erfordert. Durch eine spezielle Magnetronkonstruktion gelingt es, 150 h ununterbrochen zu sputtern, ohne dass das Target verpickelt. Dadurch konnte die Standzeit der Targets und damit, über eine Reduzierung der Reinigungszeit, die Produktivität erhöht werden.

Auch ZAO-Schichten werden mittlerweile in Produktion auf Glassubstraten der Größe 60x120 cm² abgeschieden. Dabei zeichnet sich die verwendete Sputtertechnik durch eine hohe Prozessstabilität und durch die Erzielung einer hohen Transmission (bis max. 90 %) bei guten spezifischen Widerständen und geringer Substrattemperatur aus.

Zur Abscheidung von Funktionsschichten für die Photovoltaik stehen verschiedene Anlagentypen zur Verfügung. Hier sind Batch-, Schleusen- und In-line Anlagen zu unterscheiden. Zu den Batch-Anlagen sind z. B. Rollcoater für Folie und Metallband zu zählen. Diese Anlagentechnik wird für

die Herstellung von flexiblen Solarzellen benötigt. Clustersysteme und Beschichtungsanlagen für Flachsysteme gehören zu den Schleusenanlagen. Bei den Clustersystemen handelt es sich um Anlagen, die abhängig von der Technologie, mit verschiedenen Prozesskammern ausgestattet werden. Diese Prozesskammern sind an einer Transferkammer montiert, die einen Roboter enthält, der die Substrate aus den Magazinkammern in die Prozesskammern transportiert. Diese Anlagentechnik ermöglicht es, sehr flexibel auf veränderte technologische Anforderungen zu reagieren.

Als dritter Anlagentyp sind die In-line Anlagen zu nennen. Hierunter fallen die Air-to-air-Bandanlagen und auch die vertikalen und horizontalen Beschichtungsanlagen für Flachsubstrate. Bei diesem Anlagentyp werden die Substrate über Schleusensysteme stufenweise von Atmosphärendruck in den Vakuumprozessbereich ein- und wieder ausgeschleust. Bezeichnend für diese Anlagentechnik ist ihre hohe Produktivität. Im weiteren Teil des Vortrages wurden Beispiele für die verschiedenen Anlagentypen vorgestellt.

In den letzten Jahren gelang es die Prozessstabilität durch ein verbessertes Arc-Management beim Sputtern zu erhöhen. Durch schnellere und stabilere Prozessregelungen wurden neue Arbeitspunkte ermittelt, die bei vergleichbaren Schichteigenschaften zu höheren Depositionsraten führen.

An der Entwicklung von kostengünstigeren Sputterverfahren (z. B. reaktives ZAO-Sputtern) wird intensiv mit vielversprechenden Ergebnissen gearbeitet. Und nicht zuletzt wurden erste Pilotanlagen für die Produktion von Dünnschichtsolarzellen auf großen Substratdimensionen gebaut, mit dem Ziel die Herstellungskosten zu senken und neue Technologien in die industrielle Fertigung zu überführen.

Lasieranwendungen in der Solarzellenproduktion

Die industrielle Produktion von Solarzellen benötigt Prozessketten, die je nach Solarzellentyp, etwa 20–30 Einzelschritte aufweist. In einigen dieser Teilschritte ist der Laser seit vielen Jahren schon Stand der Technik. An der Substitution weiterer konventioneller Prozessschritte wird derzeit intensiv gearbeitet. Die Anwendungsbeispiele kann man in drei Bereiche einteilen.

Dr. Roland Mayerhofer,
Martin Bullemer
Rofin/Baasel Lasertech,
Petersbrunnerstr. 1b,
82319 Starnberg
rma@baasel.de

- **Schneiden von mono- und polykristallinen Siliziumwafern**

Dies erfolgt durch konventionelles Laserstrahlschmelzschnitten mit externer Gasunterstützung, wobei hier zumeist gepulste Nd:YAG-Laser eingesetzt werden. Schnittgeschwindigkeiten für typische Materialdicken von 250–300 µm liegen je nach verwendetem Lasersystem bei 10–100 mm/s.

- **Strukturieren von mono- und polykristallinen Siliziumwafern**

und

- **Strukturieren von Dünnschichtsolarzellen**

Grundlage aller laserbasierenden Strukturierungsvorgänge auf Solarzellen ist der direkte laserinduzierte Abtrag. Die schon in vielen industriellen Pilot- oder Serienfertigungen laufenden Strukturierungsprozesse sind durch hohe Geschwindigkeit (typ. 500–1000 mm/s) bei möglichst kleinen Abtragsdurchmessern gekennzeichnet. Hohe Geschwindigkeit natürlich aufgrund der erforderlichen geringen Durchlaufzeiten. Kleine Abtragsdurchmesser durch die Tatsache, dass die Strukturierung zumeist auf der Vorderseite erfolgt

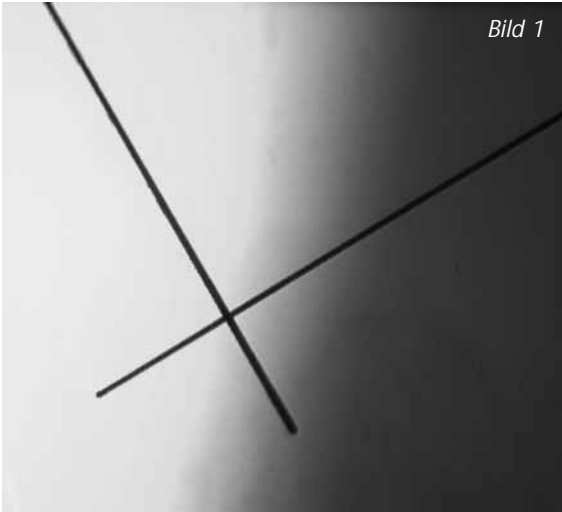


Bild 1

Bild 1
Strukturiermuster auf
Dünnschichtsolarzellen
erzeugt mit gütegeschal-
tetem Nd:YAG-Laser
hoher Strahlqualität



Bild 2

Bild 2
Laser-Strukturierungs-
system für Dünnschicht-
solarzellen

und der strukturierte Bereich demzufolge einen Verlust an aktiver Fläche der Solarzelle bedeutet. Aufgrund des genannten Anforderungsprofils scheiden CO₂- und Excimerlaser für industrielle Prozesse aus (Limitierung durch schwache Si-Absorption und Spotgröße bzw. Puls wiederholrate). In Produktionsprozessen haben sich gütegeschaltete Festkörperlaser hoher Strahlqualität dagegen etabliert. Die wichtigsten Vertreter sind transversal lampen- oder diodengepumpte Nd:YAG-Laser und endgepumpte Nd:Vanadat-Laser im Leistungsbereich 1 bis 100 W mit Puls wiederholraten bis zu 100 kHz. Spezielle Strukturierungsprozesse können hierbei eine Frequenzkonversion in den grünen bzw. UV-Wellenlängenbereich erforderlich machen.

Die Fertigung von Dünnschichtsolarzellen erfolgt durch eine Sequenz von Bedampfungs- und Gasphasenabscheidungsprozessen. Die integrierte Verschaltung ist zwischen den Beschichtungsvorgängen durch selektives Abtragen (Isolieren) der einzelnen Schichten möglich. Hier werden

unterschiedliche Laser eingesetzt, um die transparente Oxidschicht (TCO), die Halbleiterschicht und den metallischen Rückseitenkontakt selektiv und schädigungsfrei für die jeweils darunter liegende Schicht vom Glassubstrat abzutragen und somit eine Strukturierung der Solarzellenoberfläche vorzunehmen (*Bild 1*).

Eine komplettes Lasersystem zur Bearbeitung von Dünnschichtszellensubstraten auf der Basis von amorphem Silizium zeigt *Bild 2*. Die 4-Achsen-Forschungsanlage verfügt über die Möglichkeit, bis zu 4 Laser zu integrieren, wobei sowohl Laserstrahlung der Nd:YAG-Grundwellenlänge 1064 nm als auch frequenzverdoppeltes Licht über den selben Strahlengang geführt wird. Für die Bearbeitung stehen wahlweise ein wechselbares Festobjektiv und eine Scanneroptik zur Verfügung. Das Bewegungssystem für Glassubstrate der Größe 300x300 mm² ist als split-axis-Aufbau ausgeführt, d. h. x- und y-Achse sind getrennt montiert und weisen Verfahrlänge von 1200 mm bzw. 900 mm auf. Linearmotoren bieten Verfahrgeschwindigkeiten von über 1000 mm/s bei einer Wiederholgenauigkeit von +/- 1,0 µm und einer Absolutgenauigkeit von +/- 2,0 µm. Ein Bildverarbeitungssystem erfasst Positionsmarken auf dem Substrat und steuert die parallele Ausrichtung der Solarzellensubstrate über eine Präzisionsdrehachse.

Teilnehmer



Teilnehmer

Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Agashe, Chitra	Forschungszentrum Jülich, Institut für Photovoltaik, 52428 Jülich c.agashe@fz-juelich.de	Seite 141
Bender, Markus	Applied Films GmbH & Co. KG, 63755 Alzenau Mbender@eu.appliedfilms.com	Seite 77
Blieske, Ulf	Saint Gobain Glass Deutschland, 52134 Herzogenrath Ulf.blieske@saint-gobain.com	Seite 109
Bohne, Wolfgang	HMI, 14109 Berlin bohne@hmi.de	Seite 136
Dimer, Martin	Von Ardenne Anlagentechnik GmbH, 01324 Dresden Dimer.Martin@ardenne-at.de	Seite 166
Ellmer, Klaus	HMI, 14109 Berlin ellmer@hmi.de	Seite 32
Fenske, Frank	HMI, 12489 Berlin fenske@hmi.de	Seite 16
Fischer, Christian-Herbert	HMI, 14109 Berlin fischer@hmi.de	Seite 69
Fuhs, Walther	HMI, 12489 Berlin fuhs@hmi.de	Seite 30
Herrmann, Dirk	ZSW, 70565 Stuttgart dirk.herrmann@zsw-bw.de	Seite 38
Kersten, Holger	Universität Greifswald, Institut für Physik, 17489 Greifswald kersten@physik.uni-greifswald.de	Seite 43

Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Kirsch, Michael	HMI, 14109 Berlin kirsch@hmi.de	
Klein, Andreas	Technische Universität Darmstadt, Institut für Materialwissenschaft, Fachgebiet Oberflächenforschung, 64287 Darmstadt aklein@surface.tu-darmstadt.de	
Klenk, Reiner	HMI, 14109 Berlin Klenk@hmi.de	
Kluth, Oliver	Forschungszentrum Jülich, Institut für Photovoltaik, 52428 Jülich o.kluth@fz-juelich.de	Seite 10, 145
Köntges, Marc	ISFH, 31860 Emmerthal koentges@isfh.de	
Kroll, Ulrich	Institut de Microtechnique, CH-2000 Neuchâtel Ulrich.Kroll@unine.ch	Seite 96
Kuendig, Jamil	CH-2000 Neuchâtel Jamil.Kuendig@unine.ch	
Lechner, Peter	RWE Solar, 85640 Putzbrunn peter.lechner@solar.rwesolutions.com	Seite 151
Liehr, Michael	Applied Films, 63755 Alzenau mliehr@eu.appliedfilms.com	
Linden, Hans	TNO, NL-5612 AP Eindhoven linden@tpo.tno.nl	
Löffler, Jochen	Utrecht University, Debye Institute Surfaces, Interfaces, Devices, NL-3508 TA Utrecht J.Loeffler@phys.uu.nl	Seite 98



Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Lundszien, Dietmar	Schott Glas, 55122 Mainz dietmar.lundszien@schott.com	
Mataras, Dimitrios	University of Patras, GR-26 500 Patras dim@chemeng.upatras.gr	
Maurus, Hermann	RWE Solar, 85640 Putzbrunn Hermann.maurus@solar.rwesolutions.com	
May, Christian	Von Ardenne Anlagentechnik GmbH, 01324 Dresden May.Christian@ardenne-at.de	Seite 107
Mayerhofer, Roland	Rofin/Baasel Lasertech, 82319 Starnberg Roland.mayerhofer@baasel.de	Seite 169
Meier, Frank	HERAEUS Holding GmbH, 63450 Hanau Frank.meier@heraeus.com	
Meijer, Mark	Akzo Nobel, Niederlande Mark.meyer@akzonobel.com	
Menner, Richard	ZSW, 70565 Stuttgart Richard.menner@zsw-bw.de	Seite 102
Mergel, Dieter	Universität Essen, Fb-7 Physik, AG Dünnschicht-Technologie, 45117 Essen Dieter.mergel@uni-essen.de	Seite 42
Müller, Joachim	Forschungszentrum Jülich, Institut für Photovoltaik, 52428 Jülich Joa.Mueller@fz-juelich.de	Seite 86, 155
Neander, Markus	Saint Gobain Glass Deutschland, 52134 Herzogenrath Markus.neander@saint-gobain.com	

Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Nickel, Norbert H.	HMI, 12489 Berlin nickel@hmi.de	Seite 30
Oertel, Mike	ZSW, 70565 Stuttgart oertel@zsw-bw.de	
Orgassa, Kay	IPE, Universität Stuttgart, 70563 Stuttgart Kay.orgassa@ipe.uni-stuttgart.de	
Ostrom, Rolf	European Commission, DG Research, Directorate J, B-1049 Bruxelles, Belgium Rolf.ostrom@cec.eu.int	
Pertl, Peter	pertl.p@isovolta.com	
Pettenkofer, C.	HMI, 14109 Berlin pettenkofer@hmi.de	Seite 22
Poruba, Ales	CZ-16253, Prag 6, Tschechische Republik Poruba@fzu.cz	
Powalla, Michael	ZSW, 70565 Stuttgart Michael.powalla@zsw-bw.de	
Psyk, Walter	RWE Solar, 85640 Putzbrunn Walter.psyk@solar.rwesolutions.com	
Rech, Bernd	Forschungszentrum Jülich, Institut für Photovoltaik, 52428 Jülich B.Rech@fz-juelich.de	Seite 160
Retze, Alexander	Fraunhofer ISE, 79110 Freiburg aretze@ise.fhg.de	



Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Roca, Pere	PICM, Paris, France roca@poly.polytechnique.fr	
Ruske, Manfred	Applied Films GmbH & Co. KG, Research & Development, 63755 Alzenau mruske@eu.appliedfilms.com	Seite 93
Säuberlich, Frank	TU Darmstadt fsaeuberlich@surface.tu-darmstadt.de	Seite 14
Schade, Horst	RWE Solar, 85640 Putzbrunn Horst.schade@solar.rwesolutions.com	
Schade, Klaus	FAP Forschungs- und Applikationslabor Plasmatechnik GmbH, 01217 Dresden Fap.schade@online.de	
Schlatmann, Rutger	Solar Cells R&D group (CSO), Akzo Nobel Chemicals Research, Postbox 9300 NL-6800 SB Arnhem Rutger.schlatmann@akzonobel.com	Seite 120
Schmidt, Manfred	HMI, 12489 Berlin schmidt@hmi.de	
Schock, Hans-Werner	IPE, Universität Stuttgart, 70563 Stuttgart schock@ipe.uni-stuttgart.de	
Schultz, Niko	Schott Glas, 55122 Mainz niko.schultz@schott.com	
Senoussaoui, Nadia	Forschungszentrum Jülich, Institut für Photovoltaik, 52428 Jülich n.senoussaoui@fz-juelich.de	Seite 74

Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Shah, Arvind	Universität Neuchatel, CH-2000 Neuchatel Arvind.shah@unine.ch	
Sittinger, Volker	IST, Universität Braunschweig Sittinger@ist.fhg.de	
Springer, Jiri	CZ-16253, Prag 6, Tschechische Republik springer@fzu.cz	
Stadermann, Gerd	WGF, HMI, 14109 Berlin fvs@hmi.de	
Stannowski, Bernd	Universität Utrecht stannowski@phys.uu.nl	
Steigert, Heike	HMI, 14109 Berlin Steigert@hmi.de	Seite 153
Szyszka, Bernd	Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik IST, 38108 Braunschweig szyszka@ist.fhg.de	
Thyen, Rudolf	CIS Solartechnik, Hamburg r.thyen@cis-solartechnik.de	
Van Mol, Ton	TNO, Eindhoven tvmol@tpd.tno.nl	
Vanecek, Milan	CZ-16253 Prag 6, Tschechische Republik vanecek@fzu.cz	
Visbeck, Sven	Shell Solar GmbH, 81739 München sven.visbeck@web.de	Seite 114

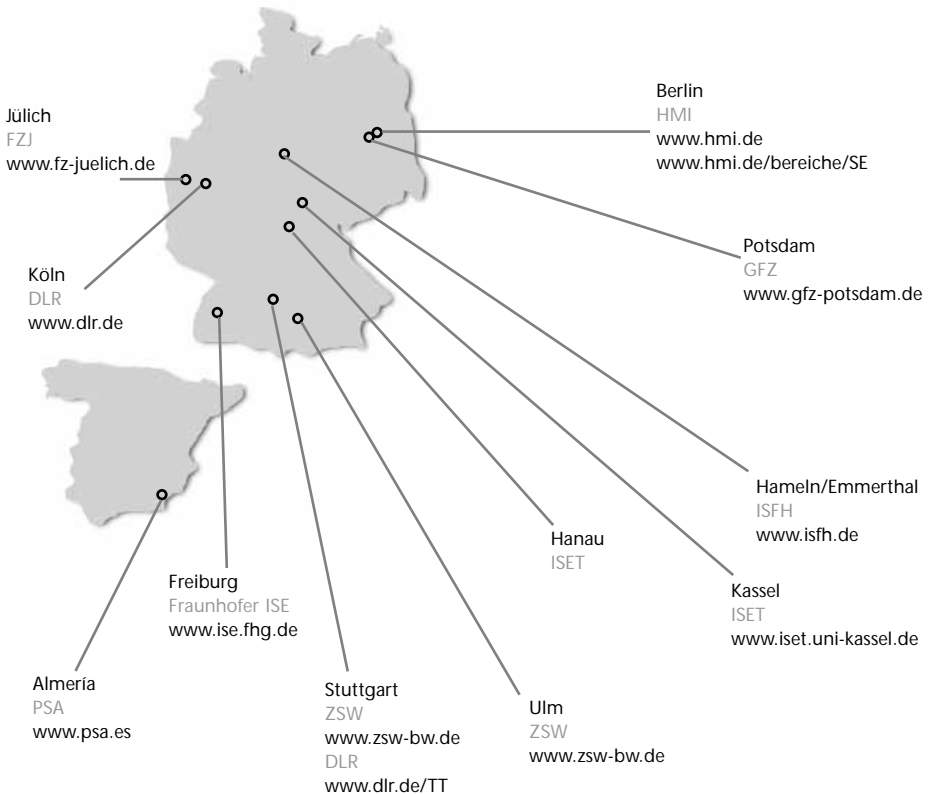


Name	Anschrift	Vortrag abgedruckt
Vollweiler, Götz	HMI, 14109 Berlin vollweiler@hmi.de	Seite 139
Wächter, Rolf	ZSW, 70565 Stuttgart rolf.waechter@zsw-bw.de	Seite 124
Weigert, Martin	Heraeus ThinFilm Materials GmbH, 63450 Hanau Martin.weigert@heraeus.com	Seite 66
Weinhardt, Lothar	Universität Würzburg, 97074 Würzburg lrweinha@dix.physik.uni-wuerzburg.de	
Wieder, Stephan	Applied Films, Alzenau swieder@eu.appliedfilms.com	
Wyrsh, Nicolas	CH-2000 Neuchâtel Nicolas.Wyrsh@unine.ch	

Standorte der Mitgliedsinstitute



FVS ForschungsVerbund
Sonnenenergie



ForschungsVerbund Sonnenenergie • Geschäftsstelle c/o Hahn-Meitner-Institut • Kekuléstraße 5 • 12489 Berlin Telefon: (030) 670 53-338
Telefax: (030) 670 53-333 • E-Mail: fvs@hmi.de • www.FV-Sonnenenergie.de

Anschriften der Mitgliedsinstitute



DLR Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt e.V.
Linder Höhe • 51147 Köln
Telefon (0 22 03) 601-0
Telefax (0 22 03) 637-10
E-Mail: Pressestelle@dlr.de • www.dlr.de
Standort Stuttgart
Pfaffenwaldring 38-40
70569 Stuttgart
Telefon (0711) 68 62-0
Telefax (0711) 68 62-349
E-Mail: friedrich.alber@dlr.de



PSA Plataforma Solar de Almeria
Apartado 39 • E-04200 Tabernas (Almeria)
Telefon (0034) 950-38 79 48
Telefax (0034) 950-36 53 13
E-Mail: christoph.richter@psa.de
www.psa.es



FZJ Forschungszentrum Jülich GmbH
52425 Jülich
Telefon (0 24 61) 61-46 61
Telefax (0 24 61) 61-46 66
E-Mail: p.schaefer@fz-juelich.de
www.fz-juelich.de



Fraunhofer ISE
Fraunhofer-Institut
für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstr. 2 • 79110 Freiburg
Telefon (07 61) 45 88-0
Telefax (07 61) 45 88-100
E-Mail: kschneid@ise.fhg.de
www.ise.fhg.de



GFZ GeoForschungsZentrum Potsdam
Stiftung des öffentlichen Rechts
Telegrafenberg • 14473 Potsdam
Telefon (0331) 288-10 40
Telefax (0331) 288-10 44
E-Mail: ossing@gfz-potsdam.de
www.gfz-potsdam.de



HMI Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH
Glienicker Straße 100 • 14109 Berlin
Telefon (030) 80 62-20 34
Telefax (030) 80 62-29 98
E-Mail: robertson@hmi.de • www.hmi.de

HMI
Institutsteil Adlershof • Abt. Photovoltaik
Kekuléstraße 5 • 12489 Berlin
Telefon (030) 670 53-353
Telefax (030) 670 53-333
E-Mail: lips@hmi.de



ISFH Institut für Solarenergieforschung
GmbH Hameln/Emmerthal
Am Ohrberg 1 • 31860 Emmerthal
Telefon (0 51 51) 9 99-0
Telefax (0 51 51) 9 99-400
E-Mail: info@isfh.de
www.isfh.de



ISET Institut für Solare Energiever-
sorgungstechnik Verein an der Universität
Gesamthochschule Kassel e.V.
Königstor 59 • 34119 Kassel
Telefon (05 61) 72 94-0
Telefax (05 61) 72 94-100
E-Mail: mbox@iset.uni-kassel.de
www.iset.uni-kassel.de
Standort Hanau
Rodenbacher Chaussee 6 • 63457 Hanau
Telefon (0 61 81) 58-27 01
Telefax (0 61 81) 58-27 02
E-Mail: hanau@iset.uni-kassel.de



ZSW Zentrum für Sonnenenergie- und
Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg
Gemeinnützige Stiftung
Heßbrühlstraße 21C • 70565 Stuttgart
Telefon (07 11) 78 70-0
Telefax (07 11) 78 70-100
E-Mail: frietsch@zsw-bw.de
www.zsw.de
Geschäftsbereich Ulm
Helmholtzstraße 8 • 89081 Ulm
Telefon (07 31) 95 30-0
Telefax (07 31) 95 30-666



FVS ForschungsVerbund Sonnenenergie
Geschäftsstelle
Kekuléstraße 5 • 12489 Berlin
Telefon (030) 670 53-338
Telefax (030) 670 53-333
E-Mail: fvs@hmi.de
www.FV-Sonnenenergie.de

Impressum

ForschungsVerbund Sonnenenergie
Workshop TCO für Dünnschichtsolarzellen II
16.-17.09.2002 im Forschungszentrum Jülich

Veranstalter:

FZJ Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Photovoltaik (IPV)

Herausgeber:

FVS ForschungsVerbund Sonnenenergie, Geschäftsstelle
c/o HMI Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH
Kekuléstr. 5 • D-12489 Berlin
Telefon: (030) 670 53-338
Telefax: (030) 670 53-333
E-Mail: fvs@hmi.de • www.FV-Sonnenenergie.de

Redaktion:

Dr. Klaus Heidler
Solar Consulting

Satz und Layout:

peperoni Werbeagentur GmbH

Druck:

Oktoberdruck AG
Rudolfstraße 1-8 • 10245 Berlin

ISSN: 0949-1082

Berlin Januar 2003