

Session III

ZnO-Schichten für Dünnschichtsolarzellen

ZnO-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen: Stand, Potenzial und Herausforderungen

B. Rech
B.Rech@fz-juelich.de

J. Hüpkens
S. Calnan
M. Berginski
H. Siekmann
FZ Jülich

Silizium-Dünnschichtsolarzellen in der so genannten p-i-n "Superstrate"-Konfiguration (TCO-beschichtetes Glassubstrat) erfordern TCO-Schichten, die niedrige Schichtwiderstände mit hoher Transparenz im sichtbaren Spektralbereich (400-800 nm) für Solarzellen aus amorphem Silizium (a-Si:H) und bis 1.100 nm für Solarzellen aus mikrokristallinem Silizium ($\mu\text{c-Si:H}$) kombinieren. Eine geeignete Oberflächenrauigkeit ist zusätzlich notwendig um das Licht effektiv zu streuen und dadurch eine stärkere Absorption in den Siliziumschichten zu erzielen. Industrielle Anwendungen erfordern außerdem kostengünstige Produktionsverfahren wie beispielsweise das reaktive Magnetronspütern von metallischen Targets.

ZnO-Schichten, die mit Sputterverfahren hergestellt werden, sind in der Regel glatt, das heißt, ihre Rauigkeit beträgt nur wenige Nanometer. Durch einen nasschemischen Ätzschritt können die Schichten aufgeraut werden und es entstehen meist Krater-ähnliche Strukturen mit einer breiten Palette an Strukturgrößen. Die mittlere Rauigkeit (root mean square roughness) kann prinzipiell bis auf 200 nm gesteigert werden. Solche oberflächentexturierte Schichten mit hervorragend geeigneten Lichtstreuungseigenschaften werden am IPV mit rf-Sputterprozessen von keramischen ZnO-Targets hergestellt [1,2]. Den Herausforderungen, diese Technik auf Quadratmetergröße mit kostengünstigen Sputterverfahren zu skalieren, stellt sich ein Verbundprojekt mit den Partnern Fraunhofer-Institut IST, RWTH Aachen,

Applied Films, Saint Gobain Glas, RWE SCHOTT Solar, Sentech Instruments und dem IPV [3].

Das IPV konzentriert sich auf die Entwicklung von hochleitfähigen und transparenten ZnO-Schichten mit reaktiven und nicht-reaktiven Sputtertechniken auf Substratgrößen bis $30 \times 30 \text{ cm}^2$. Mit dem Ziel der Anwendung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen liegt der Fokus auf dem Zusammenhang zwischen Sputterprozessbedingungen, den resultierenden Materialeigenschaften der ZnO-Schichten und den Oberflächenstrukturen, die durch das nasschemische Ätzen erzeugt werden. Dabei zeigt sich, dass die Prozessparameter Temperatur und Depositionsdruck [2], die Wahl des Arbeitspunkts beim reaktiven Sputterprozess [4] als auch das gewählte Substratmaterial die Ätzeigenschaften maßgeblich beeinflussen.

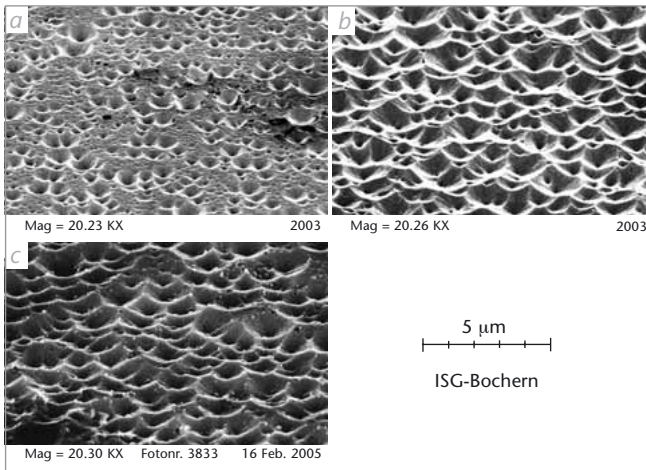


Abbildung 1

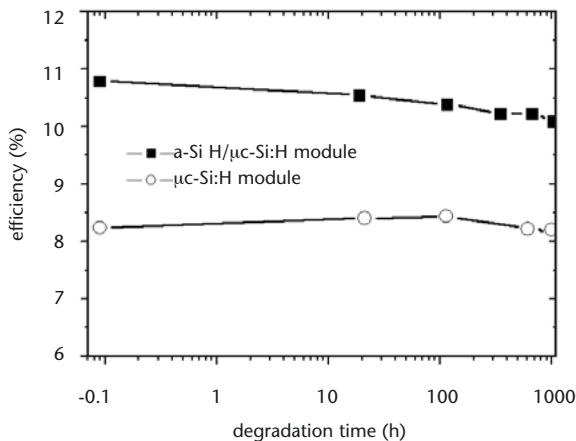
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von ZnO-Schichten nach dem Ätzen: (a) RF-gesputterte ZnO:Al-Schicht nach einem kurzen Eintauchen in verdünnte Salzsäure, (b) eine identische Schicht nach optimierter Ätzeit und (c) eine MF reaktiv gesputterte ZnO-Schicht, ebenfalls nach optimierter Ätzeit.

Abb. 1 zeigt, wie sich die Oberflächenstruktur einer vom keramischen Target rf-gesputterten ZnO-Schicht durch das nasschemische Ätzen variieren lässt. Dabei wurde diese

ZnO-Schicht unter optimierten Abscheidebedingungen (in diesem Fall kleiner Sputterdruck und relativ hohe Substrattemperatur) hergestellt. Nach einem kurzen Eintauchen in die Säure (*Abb. 1a*) entstehen zufällig verteilte Krater mit Durchmessern von bis zu einem Mikrometer, wobei - auf einer mikroskopischen Skala - Teile der ZnO-Oberfläche nicht angegriffen werden. Wird der Ätzprozess weitergeführt, bildet sich eine homogen texturierte Oberfläche aus (*Abb. 1b*). Aktuell gelang es praktisch identische Oberflächenstrukturen mit reaktiven mf-Sputterprozessen von metallischen Zn/Al Targets zu realisieren (*Abb. 1c*).

Im Folgenden wird kurz der Stand der Entwicklung von Silizium-Dünnschichtsolarzellen und Solarmodulen auf Oberflächen-texturierten ZnO-Schichten am IPV vorgestellt. Weitere Details und Informationen finden sich in einer aktuellen Publikation [5]. Die Ergebnisse zeigen das große Potenzial von Wirkungsgradverbesserungen in der Produktion, wenn es gelingt, die Verfahren vom Labormaßstab auf große Flächen zu skalieren. Die hohe Flexibilität der Prozesstechnologie am IPV erlaubt den direkten Vergleich verschiedener Typen von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen mit Substratgrößen von $10 \times 10 \text{ cm}^2$ und $30 \times 30 \text{ cm}^2$. Alle Verschaltungsschritte werden dabei mit schnellen Laserverfahren durchgeführt. Eine Schlüsselrolle spielt die Übertragung der ZnO-Sputterprozesse und des nachfolgenden nasschemischen Ätzens von statischen auf dynamische Verfahren, um gleichmäßig raue Oberflächenstrukturen auf der gesamten Substratfläche zu realisieren.

Voraussetzung ist außerdem die Realisierung von homogenen Wachstumsbedingungen der $\mu\text{c Si:H}$ -Absorberschichten. Als erfolgreiches Beispiel zeigt *Abb. 2* den Wirkungsgrad eines $\mu\text{c Si:H}/\mu\text{c-Si:H}$ -Solarmoduls als Funktion der Beleuchtungszeit. Dieses kleinflächige Modul zeigt einen



stabilen Wirkungsgrad von 10.1 % nach 1.000 h Beleuchtungszeit. Ebenfalls in *Abb. 2* ist der Wirkungsgrad eines (mikro-) kristallinen Silizium-Solarmoduls dargestellt, das praktisch keine Lichtalterung zeigt und einen stabilen Wirkungsgrad von 8.1 % besitzt.

Abbildung 2
 Aperturwirkungsgrad von Silizium-Dünnschichtsolarmodulen als Funktion der Beleuchtungszeit (degradation time). Die Apertur- und Substratflächen sind 64 beziehungsweise 100 cm². Der stabile Wirkungsgrad dieser a-Si:H/μc-Si:H- und μc-Si:H-Solarmodule wurde unabhängig vom NREL (USA) mit 10.1 % und 8.1 % bestätigt (siehe auch [5]).

Literatur

- [1] 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, 439 (2002).
- [2] O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agashe, J. Müller, B. Rech, Thin Solid Films Thin Solid Films 442 (2003) 80-85.

- [3] J. Müller, G. Schöpe, O. Kluth, B. Rech, V. Sittinger, B. Szyszka, R. Geyer, P. Lechner, H. Schade, M. Ruske, G. Dittmar, H.-P. Boehm, *Thin Solid Films* 442 (2003) 158.
- [4] J. Hüpkes, B. Rech, S. Calnan, O. Kluth, U. Zastrow, H. Siekmann and M. Wuttig, *Proc. 5th Int. Conf. on Coatings on Glass, Saarbrücken, Germany* (2004) 895-903.
- [5] T. Repmann, T. Kilper, C. Zahren, H. Stiebig, B. Rech, *Proc. of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference and Exhibition, Orlando, USA* (2005), im Druck.

Abscheidung von ZnO-Schichten mittels der LPCVD-Technik für die Anwendung in der Dünnschichtphotovoltaik

Transparente, leitfähige Oxidschichten (TCO, transparent conductive oxide) erfüllen zentrale Funktionen in Dünnschichtsolarzellen. In Siliziumdünnschichtsolarmodulen ist neben einer guten elektrischen Leitfähigkeit und einer geringen optischen Absorption des TCO's auch wesentlich, welches Lichteinfangpotenzial ("light trapping") in der photoaktiven Siliziumschicht dieses TCO aufgrund seiner Oberflächenmorphologie besitzt. Die durch einen hohen Lichteinfang mögliche Schichtdickenreduktion des Absorbers reduziert die Depositionszeiten und die Lichtalterung der Siliziumdünnschichtsolarzellen und senkt damit direkt die Kosten pro Wp.

Von Floatglasproduzenten hergestelltes TCO basierend auf fluor-dotiertem Zinnoxid ($\text{SnO}_2:\text{F}$) ist kommerziell erhältlich aus den USA (Pilkington North America und AFG Industries) sowie Japan (Asahi Glass und Nippon Sheet Glass), aber entweder nicht optimal angepasst an die Anforderungen von Dünnschichtsolarmodulen oder wie im Falle von Asahi U teuer und großflächig nicht erhältlich. Im Vergleich zum weit verbreiteten fluor-dotierten Zinnoxid ist Zinkoxid (ZnO) auch ein vielversprechender Kandidat als kostengünstiges und umweltfreundliches TCO für Dünnschichtsolarzellen. Niedrigere Depositionstemperaturen von um 200°C eröffnen zudem die Möglichkeit einer breiteren Substratauswahl

U. Kroll
Ulrich.Kroll@unaxis.com

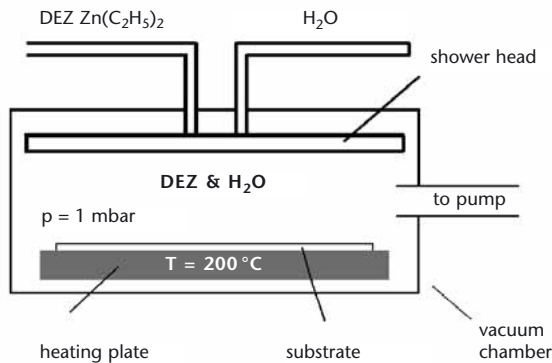
A. Hügli
G. Androutsopoulos
S. Benagli
J. Meier
Unaxis SPTec SA

O. Kluth
H. J. Kuhn
D. Plesa
M. Poppeller
A. Büchel
Unaxis Balzers AG

S. Fay
Institut de
Microtechnique (IMT)

und ferner dieses TCO auch direkt als Rückkontakt in Dünnschichtsolarzellen einzusetzen.

Abbildung 1
Schematische Darstellung des LPCVD-Reaktionsprinzips für die Abscheidung von Zinkoxidschichten



Die Firma Unaxis AG greift die vom Institut de Microtechnique in Neuchâtel erarbeitete LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition) Abscheidetechnik für hochtexturierte Zinkoxidschichten auf und hat sich zum Ziel gesetzt, diesen Prozess auf Flächen von über einem Quadratmeter aufzukalieren. Siemens setzte bereits in den 90er Jahren diese Art Zinkoxid in p-i-n a-Si:H-Module mit hohem Wirkungsgrad in einer Pilotproduktion erfolgreich ein [1]. In diesem LPCVD-Prozess reagieren Diethylzink und Wasserdampf an der Substratoberfläche bei Temperaturen um $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter reduziertem Druck zu Zinkoxid (Abb. 1). Bei geeigneten Prozessbedingungen können Schichten mit exzellenter Oberflächentextur direkt ohne irgendeine Nachbehandlung bei Raten von über $25\text{ \AA}/\text{s}$ unter $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgeschieden werden. Eine ausgeprägte pyramidale Oberflächentextur (Abb. 2) konnte mittels Elektronenmikroskopaufnahmen festgestellt werden und ist im Einklang mit Röntgenbeugungsmessungen, die ein stark preferentielles Wachstum in (110) Richtung ergeben.

	SnO ₂ :F (Asahi U)	LPCVD ZnO
Film thickness	0.8 - 0.9 μm	2 μm
Sheet resistance	11 - 13 - Ωsq	6 - 8 Ωsq
Resistivity	1 mΩ cm	1.4 mΩ cm
Carrier concentration	~ 10 ²⁰ cm ⁻³	~ 10 ²⁰ cm ⁻³
Hall-Mobility	36 cm ² /Vs	32 cm ² /Vs

Tabelle 1

Vergleich von fluor-dotiertem SnO₂ von Asahi und dem LPCVD-ZnO

Eine Hinzugabe von geringen Mengen Diboran zu den Prozessgasen ermöglicht eine Dotierung des abgeschiedenen ZnO-Materials und führt zu hochleitfähigen und hochtransparenten TCO-Schichten. Für ca. 2 μm dicke Schichten wurden spezifische Schichtwiderstände im Bereich von 1.4 mΩ cm erreicht. Die Konzentration und Beweglichkeit der Ladungsträger wurde mittels Hallmessungen bestimmt, und die Dotiereffizienz analysiert. In *Tab. 1* werden die wesentlichen Eigenschaften von dem besten, kommerziell erhältlichen fluor-dotierten SnO₂ (Asahi type U) mit dem LPCVD-Zinkoxid verglichen.

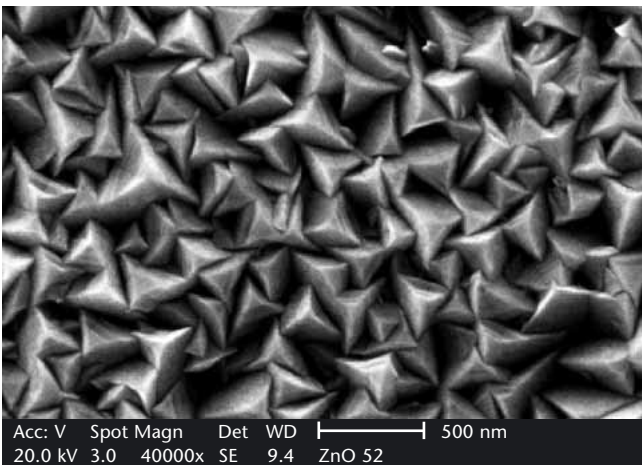
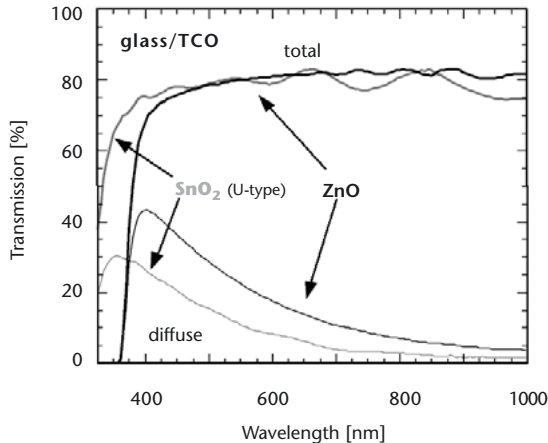


Abbildung 2

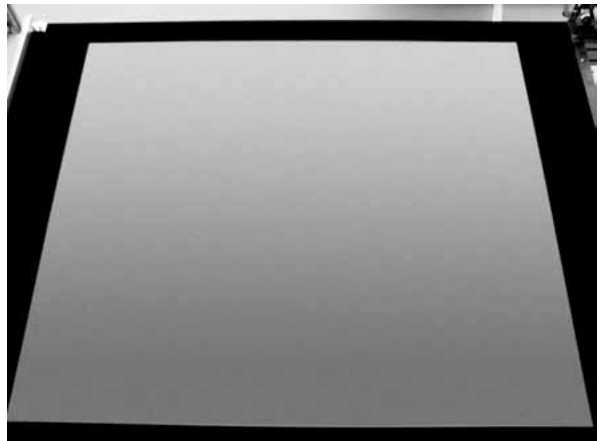
Elektronenmikroskopaufnahme der Oberfläche der Zinkoxidschichten

Abbildung 3
 Totale und diffuse
 optische Transmission
 von SnO₂ (Asahi U
 Typ) und dem LPCVD-
 Zinkoxid



Die hohe optische Lichtstreuung und Transmission der ZnO-Schichten wurden durch optische Transmissionsmessungen bestätigt (Abb. 3). Die herausragenden Eigenschaften dieses TCO's wurden durch Zell- und Modulresultate am Institut für Mikrotechnik (IMT) in Neuchâtel bereits mehrfach nachgewiesen [2-4]. Resultate von amorphen Einfachzellen abgeschlossen auf diesem LPCVD ZnO weisen im Vergleich zum besten kommerziell erhältlichen SnO₂ (Asahi type U) eine höhere Quanteneffizienz aus und bestätigen das enorme Lichtstreuungspotenzial dieser ZnO-Schichten [2-4]. Das IMT präsentierte amorphe p-i-n-Einfachzellen mit einem stabilisierten Wirkungsgrad von 9.47% (NREL bestätigt) unter Verwendung dieser ZnO-Schichten für Vorder- und Rückkontakt [2-4].

Die Firma Unaxis AG skalierte unter Beibehaltung der ZnO-Eigenschaften den am IMT entwickelten „modifizierten“ LPCVD-Prozess auf. Gegenwärtig können Gläser mit einer Größe von 1.100 mm auf 1.250 mm homogen mit diesem qualitativ hochwertigen TCO beschichtet werden (Abb. 4,5).



*Abbildung 4 (links)
Foto einer 1.4 m²
großen ZnO beschich-
teten Glasscheibe*

*Abbildung 5 (rechts)
Uniforme Textur des
ZnO's über eine
Fläche von 1.050 mm
x 1.200 mm*

Literatur

- [1] R. van den Berg, H. Calwer, P. Marklstorfer, R. Meckes, F. W. Schulze, K. -D. Ufert and H. Vogt, „7% Stable Efficiency large area a-Si:H Solar Modules by Module Design Improvement“, Solar Energy Materials and Solar Cells 31 (1993) pp. 253-261
- [2] J. Meier, U. Kroll, S. Dubail, S. Golay, J. Dubail, A. Shah, „Efficiency Enhancement of Amorphous Silicon p-i-n Solar Cells by LP-CVD ZnO“, Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anchorage, USA, September 2000, 2000, pp. 746-749

- [3] J. Meier, J. Spitznagel, S. Faÿ, C. Bucher, U. Graf, U. Kroll, S. Dubail, A. Shah,
„Enhanced Light-Trapping for Micromorph Tandem Solar Cells“
Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialist Conference, New Orleans, May 2002, pp. 1118-1121
- [4.] J. Meier, J. Spitznagel, U. Kroll, C. Bucher, S. Faÿ, T. Moriarty, A. Shah,
„High-Efficiency Amorphous and „Micromorph“ Silicon Solar Cells“,
Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, May 2003, CD-ROM, ISBN 4-9901816-3-8, 2004, S2O-B9-06, pp.2801-2805.

TCO-Schichten für die CIGS-Solarmodulproduktion

Die Firma Würth Solar GmbH & Co. KG hat im Jahre 2000 eine Pilotfertigung für CIGS-Dünnschichtsolarzellen in Betrieb genommen. Diese Linie mit einer maximalen Jahreskapazität von derzeit 1.5 MWp (ca. 12.000 m²) ist die Vorstufe für eine Serienfertigung mit mindestens zehnfachem Produktionsvolumen. Bei dieser angestrebten Größenordnung sind Herstellkosten zu erwarten, die unter den Kosten für konventionelle kristalline Siliziummodule liegen. Der bisher eingesetzte TCO-Prozess hat jedoch noch einen vergleichsweise hohen Anteil an den Herstellkosten. Der Entwicklungsschwerpunkt liegt - neben weiterer Qualitätsverbesserungen - auf der Reduzierung der Materialkosten.

M. Oertel
mike.oertel@we-online.de

B. Dimmler
Würth-Solar GmbH
& Co. KG

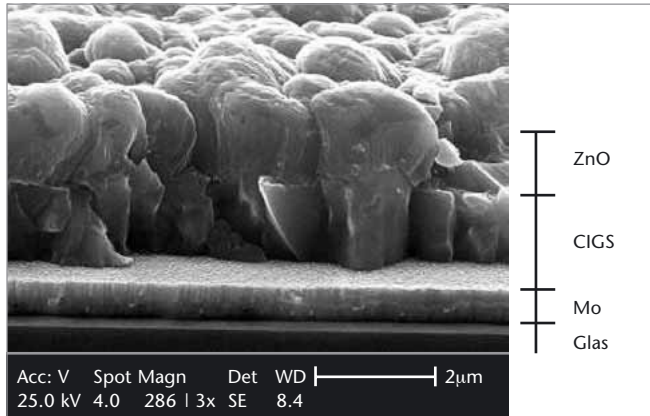


Abbildung 1
Schematischer Aufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarelle mit monolithischer Verschaltung von zwei Einzelzellen

Der schematische Aufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarelle ist in *Abb. 1* dargestellt. Eine dazugehörige REM-Aufnahme (*Abb. 2*) zeigt einen Halbschnitt des gesamten Schichtpaketes.

Die Herstellung einer solchen Dünnschichtsolarelle erfolgt außer für die Pufferschicht mittels Vakuum-Verfahren (PVD). Als Substrat wird Fensterglas verwendet (Dicke 2-4 mm),

Abbildung 2
Rasterelektronen-
mikroskop-Aufnahme
einer CIGS-Dünn-
schichtsolarzelle



das ganzflächig mit Molybdän (300-500 nm) als Rückkontakt beschichtet wird. Anschließend wird das Absorbermaterial (CIGS) und eine Pufferschicht aus CdS aufgebracht. Abschließend folgt die Herstellung des Frontkontaktes, welcher aus einer Zinkoxidschicht besteht. Zwischen den einzelnen Beschichtungen wird die monolithische Serienschaltung in insgesamt drei Schritten realisiert (Abb. 1). Um das Solarmodul im Ganzen gegen Feuchtigkeit und Wärme zu schützen, bedarf es einer Glas-Glas Lamination.

Mit diesen Technologien wurde in den letzten Jahren eine beachtliche Wirkungsgradentwicklung erreicht (Abb. 3a). Im Jahr 2003 wurde erstmals die 10%-Marke übertroffen. Gegenwärtig können Großmodule mit einen durchschnittlichen Wirkungsgrad von über 11 % gefertigt werden. In der Spitze haben einzelne Module um 13 % Wirkungsgrad. Neben dem Standardmodul mit einer Fläche von 120 cm x 60 cm werden auch kundenspezifische Module hergestellt, die elektrisch, optisch sowie auch in ihrer Form an die Anwendung angepasst werden. Eine typische U-I-Kennlinie ist der Abb. 3b zu entnehmen.

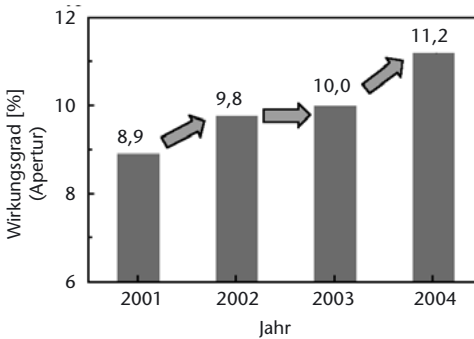


Abbildung 3a
Durchschnittliche Wirkungsgradentwicklung bei Würth-Solar von 2001 bis 2004 auf $120 \times 60 \text{ cm}^2$ großen CIGS-Solarmodulen

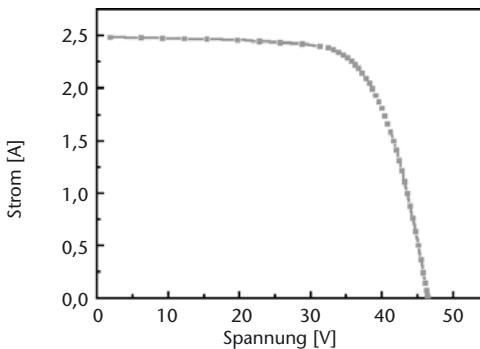
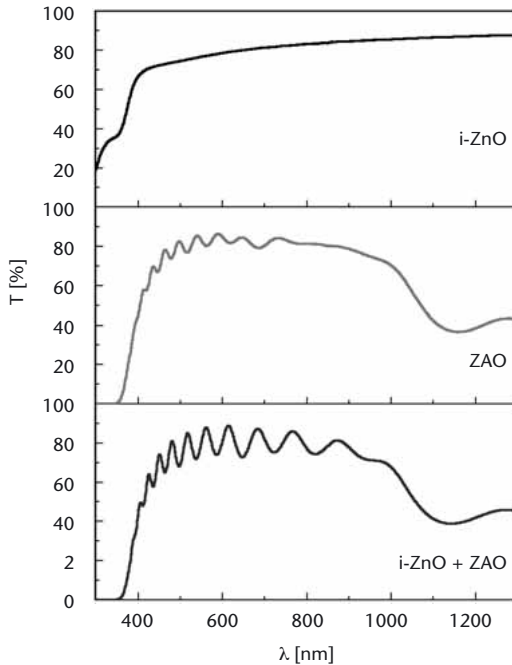


Abbildung 3b
Typische Kennlinie eines $120 \times 60 \text{ cm}^2$ großen CIGS-Moduls;
Elektrische Kenndaten:
 $\eta = 12.14 \%$;
 $P_{MAX} = 80.38 \text{ W}$;
 $FF = 69.9 \%$;
 $V_{OC} = 46.34 \text{ V}$;
 $I_{SC} = 2.48 \text{ A}$

Wie schon erwähnt wird als TCO-Material Zinkoxid in einer Doppelschicht eingesetzt. Auf die Pufferschicht aus CdS wird zunächst eine dünne undotierte ZnO-Schicht (i-ZnO) aufgebracht. Darauf wird eine mit Aluminium dotierte ZnO-Schicht (ZAO) abgeschieden. Die Herstellungsverfahren beider Schichten sind unterschiedlich. So wird das i-ZnO mittels RF-Sputtern und das ZAO mittels DC-Sputterverfahren vom keramischen Target bei hohen Leistungsdichten hergestellt. Die Abscheidungen erfolgen in einer Durchlauf-Sputteranlage mit einer Beschichtungsbreite von 60 cm und ohne aktives Heizen.

Abbildung 4
Transmissionskurven
von ZnO-Schichten



Mit optimierten Herstellbedingungen werden für die CIGS-Zelle gute TCO-Eigenschaften erreicht (R_{sq} auf Glas = 5-8 Ohm, $T_{max} = 86-89\%$, $T_{400-800\text{ nm}} = 74-79\%$, Beweglichkeit = 18-22 cm^2/Vs , Ladungsträgerkonzentration = $3-5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). In *Abb. 4* sind die Transmissionsverläufe über die Wellenlänge für die Einzelschichten und die Doppelschicht (i-ZnO, ZAO, i-ZnO+ZAO) dargestellt.

Neben den opto-elektronischen Eigenschaften ist die Feuchte-Wärme-Stabilität (Damp-Heat-Test, 85 °C @ 85 % rel.F.) der ZAO-Schichten eine sehr wichtige Eigenschaft. Untersuchungen an ZAO-Schichten, die auf das Schichtpaket abgeschieden wurden, zeigen je nach Herstellungsverfahren (Reaktivprozess vs. keramischer Prozess) ein unterschiedliches Stabilitätsverhalten (*Abb. 5*).

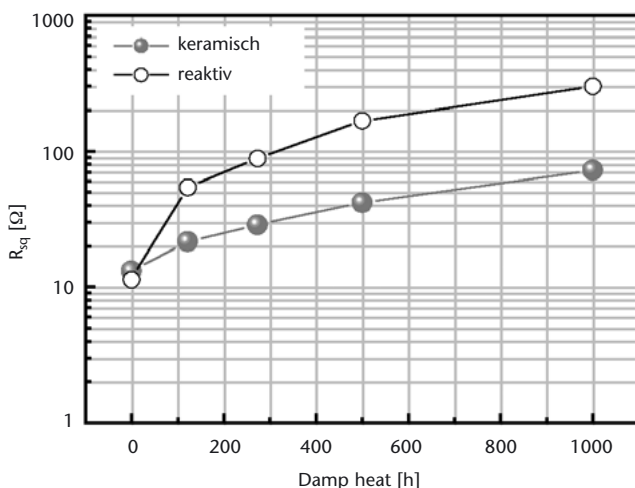


Abbildung 5
Abhängigkeit des ZAO-Flächenwiderstandes auf CIGS-Absorber (im unverkapselten Zustand) von der Damp-Heat Zeit bei unterschiedlichen Herstellungsverfahren (reaktiv vs. keramischer Sputterprozess)

Aufgrund des Widerstandsanstieges bei Feuchte-Wärme-Einfluss ist eine zusätzliche aufwändige Verkapselung notwendig, um die Module gegen Umwelteinflüsse zu schützen.

In Hinblick auf die Kostenreduktion spielt neben der besseren Damp-Heat-Stabilität (geringere Schichtdicke möglich) auch der Einsatz neuartiger „Sintertargets“, welche wesentlich billiger in ihrer Herstellung sind als die bisher verwendeten „HIP-Targets“, eine wichtige Rolle. Hier wurden schon erste Versuche durchgeführt, in denen sich allerdings zeigte, dass besondere Anforderungen an die Prozessführung notwendig sind, um auch bei hohen Leistungsdichten noch stabil arbeiten zu können.

Der Sputterprozess mit keramischen Zinkoxid-Targets ist aus produktionstechnischer Sicht ein sehr robuster und reproduzierbarer Prozess, was sich z. B. in der Prozessausbeute von über 98 % widerspiegelt. Aus diesem Grund wird auch in Zukunft auf den Einsatz von keramischen ZAO-Targets gesetzt.

Einsatz von n-ZnO:Al als Fensterschicht in der Pilotfertigung von CIGSSe-Solarmodulen: Status & Entwicklung

Status der CIGSSe-Pilotfertigung in München

S. Visbeck
Shell Solar GmbH
sven.visbeck@shell.com

Seit einigen Jahren wird in unserer Abteilung eine Variante des sogenannten „Stacked-Elemental-Layer“-Prozesses für die CIGSSe-Absorberherstellung entwickelt: Die Metallschichten bzw. das Selen 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. Der Produktionsablauf mit allen Beschichtungs- und Strukturierungsprozessen für monolithisch-serienverschaltete CIGSSe-Solarmodule ist detailliert in der Literatur dargestellt [1].

Aktuell liegt der mittlere Wirkungsgrad der Pilotfertigung bei $12.6 \pm 0.2\%$ für unverkapselte, $30 \times 30 \text{ cm}^2$ große Module mit einem aktuellen Spitzenwirkungsgrad von 13.0% . Zusätzlich zu der $30 \times 30 \text{ cm}^2$ -Pilotlinie wurde im Dezember 2004 eine Kleinserie von Modulen im Linien-Vollformat $60 \times 90 \text{ cm}^2$ gefertigt. Der mittlere Wirkungsgrad dieser vierzig Scheiben von $12.5 \pm 0.3\%$ beweist eindrucksvoll die gute Großflächenhomogenität unseres Prozesses. Auch hier betrug der Spitzenwert 13.0% , die mittlere Leistung der Module lag bei $> 60 \text{ W}$.

Aufskalierung der ZnO-Sputterprozesse

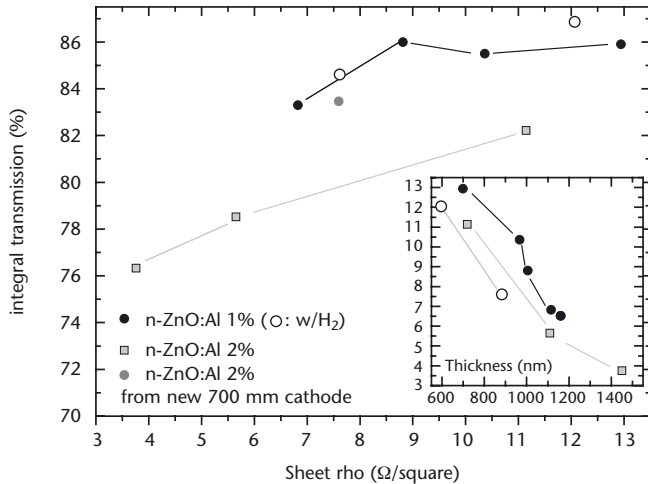
Um auch Vollformat-Module von $60 \times 90 \text{ cm}^2$ prozessieren zu können, musste die vorhandene Vertikal-Sputteranlage des Typs Leybold ZV350 aufgerüstet werden, da sie ursprünglich nur für max. 35 cm Substratbreite ausgelegt war. Der RF-i-ZnO-Prozess konnte durch angepasste Blenden tauglich gemacht werden, für den DC-n-ZnO:Al-Prozess musste eine neue Kathode von 700 mm Länge eingebaut werden. Mit dieser Kathode wurde ohne Blenden eine Schichtdickenvariation von $\pm 12.5\%$ über die Breite von 60 cm realisiert, jedoch mit bis zu 25 % weniger Schichtdicke in den aktiven Randbereichen. Durch drei Iterationen im Blendendesign gelang es, diese Werte auf $< 1.5\%$ Streuung über die Breite und einer maximalen Überhöhung am Rand von 3 % zu drücken. Die mit diesen TCO-Schichten erreichten Wirkungsgrade von bis zu 13 % und Füllfaktoren bis $> 68\%$ sprechen für die Qualität der Schichten.

Untersuchung von keramisch gesputterten n-ZnO:Al-Schichten mit reduziertem Al-Gehalt von 1 %

Der Schichtwiderstand einer TCO-Schicht hängt bekanntermaßen sowohl von der freien Ladungsträgerkonzentration N_e als auch von deren Beweglichkeit μ_e ab. Da eine Zunahme von N_e jedoch zu einer Verminderung der Transmission im NIR und damit im solar-aktiven Bereich einer CIGS- Solarzelle führt, liegt es nahe, zur Verbesserung des Schichtwiderstandes vor allem μ_e zu erhöhen und N_e möglichst gering zu halten. Aus diesem Grund wurden Schichten mit reduzierter Al-Dotierung abgeschieden. Die geringere Dotierung erlaubt es, dickere Schichten mit gleicher Trans-

mission zu prozessieren und so über die verbesserte Kristallinität der dicken Schichten und die verminderte Streuung an geladenen Störstellen (Dotierzentren) eine bessere Beweglichkeit zu erhalten. *Abb. 1* zeigt die Auftragung der integralen Transmission gegen den Schichtwiderstand von n-ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlichem Al-Gehalt. Die Einsatz-Graphik zeigt die Relation des Schichtwiderstandes zur Schichtdicke.

Abbildung 1
 Integrale Transmission vs. Schichtwiderstand von n-ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlichem Al-Gehalt. Die Einsatz-Grafik zeigt die Relation des Schichtwiderstandes zur Schichtdicke.



Wie man deutlich sieht, liegen die gering dotierten Schichten bei gleichem Widerstand deutlich oberhalb der Referenzschichten. Die Zugabe von Wasserstoff zum Sputtergas bewirkt zwar eine Verringerung der Abscheiderate um ca. 12 %, jedoch sinkt der Schichtwiderstand merklich, ohne jedoch zu deutlichen Transmissionseinbußen zu führen. Als weiterer Vorteil der dickeren, gering dotierten Schichten ist ihre höhere Stabilität im Feuchte-Hitze-Test zu nennen. Der Schichtwiderstand gering dotierter Schichten veränder-

te sich über 1.000 Stunden bei 85 °C und 85 % rel. Feuchte um ca. 15% weniger als der mit 2 % Al dotierter Referenzschichten gleichen Ausgangswiderstands.

Reaktiv gesputterte n-ZnO:Al-Schichten vom Doppel-Rollenmagnetron

In Zusammenarbeit mit der Fa. v. Ardenne Anlagentechnik wurden n-ZnO:Al-Schichten untersucht, die reaktiv von einem Doppel-Rollenmagnetron gesputtert wurden. Die Prozesskontrolle dieses innovativen Verfahrens ist jedoch deutlich komplizierter als beim keramischen Prozess und die Schichteigenschaften sind qualitativ noch schlechter, wie man in *Abb. 2* sieht.

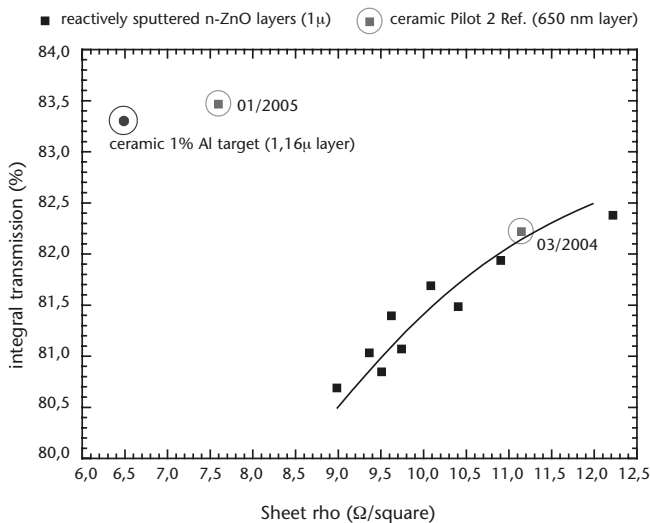


Abbildung 2
 Integrale Transmission vs. Schichtwiderstand von reaktiv gesputterten n-ZnO:Al-Schichten im Vergleich mit Schichten von keramischen Targets. Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Widerstand und integraler Transmission erkennbar.

Analog zu *Abb. 1* ist hier wieder die integrale Transmission gegen den Schichtwiderstand aufgetragen und man er-

kennt einen deutlichen Zusammenhang zwischen beiden Eigenschaften. Bei den reaktiv abgeschiedenen n-ZnO:Al-Schichten scheint die Verbesserung des Widerstandes aus der Erhöhung der freien Ladungsträgerkonzentration N_e zu kommen. Hall-Effektmessungen bestätigen diese Vermutung. Man sieht jedoch, dass noch viel Verbesserungspotenzial im Vergleich zu den Schichten von keramischen Targets besteht. Als TCO-Fensterschicht auf CIGSSe bestätigt sich diese Tendenz: CIGSSe-Module mit reaktiv gesputterter Frontelektrode zeigen einen im Mittel ca. 4% geringeren Wirkungsgrad, wobei sie ca. 1.5% weniger Kurzschlussstrom (aus der geringeren Transmission) und ca. 3% weniger Füllfaktor (aus dem höheren Schichtwiderstand) erreichen. Diese Unterschiede sind jedoch so gering, dass man optimistisch sein kann, die reaktiv gesputterten n-ZnO:Al-Schichten durch weitere Prozessentwicklung noch deutlich zu verbessern, da diese Entwicklung erst am Anfang steht.

Danksagung

Shell Solar dankt Herrn M. Ruske (Applied Films GmbH) für die Berechnungen der 60 x 90 cm²-Sputterblenden und Herrn Dr. M. Dimer (v. Ardenne Anlagentechnik GmbH) für die sehr kooperative und fruchtbare Zusammenarbeit.

Literatur

- [1] 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.

Transparente ZnO:Al₂O₃- Kontaktschichten für Cu(In,Ga)Se₂- Dünnschichtsolarzellen

Einleitung

Großflächige Cu(In,Ga)Se₂-Dünnschichtsolarzellen (CIS) haben über die letzten Jahre erfolgreich Fuß im Photovoltaik-Markt gefasst. Nach der erfolgreichen Pilotfertigung und dem Nachweis der Fertigungsreife wird derzeit der Übergang zur Großserienfertigung vorbereitet. Für eine erfolgreiche Großserienfertigung sind zuverlässige, effiziente und kostengünstige Verfahren zur Herstellung der einzelnen Schichten einer CIS-Dünnschichtsolarzelle, die auch eine hohe Produktstabilität gewährleisten, notwendig. In dieser Hinsicht wird in diesem Beitrag über die Herstellung und Charakterisierung von transparenten ZnO:Al₂O₃-Kontaktschichten (ZAO) und ihre Anforderungen für CIS-Solarzellen berichtet.

Die Widerstandsfähigkeit der abgeschiedenen ZAO-Schichten gegenüber Feuchteeinwirkung bei erhöhter Temperatur dient als relatives Maß für die Langzeitstabilität der TCO-Schichten in den CIS-Modulen. Wenngleich durch eine optimale Verkapselung die Feuchtedegradation sehr stark abgemildert werden kann, so ist doch im Hinblick auf eine Anwendung z. B. in flexiblen Solarmodulen eine hohe Feuchtestabilität der ZAO-Schichten anzustreben. Hierzu wurden mehrere Versuchsreihen an ZAO-Schichten verschiedener Herstellung auf CIS-Modulen im Feuchte-Wärme-Klimatest durchgeführt.

R. Menner
menner@zsw-bw.de

M. Powalla
ZSW

Experimentelles

Aufgrund der erforderlichen hohen Beschichtungsraten kommen für die Abscheidung der ZAO-Schichten im Wesentlichen Magnetronsputterprozesse mit DC- oder MF-Anregung in Betracht. Der Sputterprozess kann hierbei teilreaktiv von keramischen Targets oder vollreaktiv in Argon-Sauerstoff-Atmosphäre vom metallischen Zn:Al-Target erfolgen. Die Entwicklung und Optimierung erfolgt am ZSW in einer Durchlaufsputteranlage mit PK500-Kathoden mit 30 cm-Beschichtungsbreite. Neben der Optimierung von Sputterdruck und Sauerstoffpartialdruck bei keramischen Targets wurde zur Optimierung der dynamischen ZAO-Sputterabscheidung insbesondere der Einfluss der Targetabnutzung auf die Schichtabscheidung mit Hilfe statischer Abdrücke untersucht. Dabei handelt es sich um Abscheidungen auf stehende Glas-Substrate, die positionsabhängig stark unterschiedliche Schichteigenschaften liefern. Die Schichteigenschaften ändern sich in der Regel relativ stark symmetrisch zur Targetlängsachse in Abhängigkeit des Abstandes von dieser.

Die Charakterisierung der ZAO-Schichten erfolgt am ZSW mittels elektrischer (Widerstand, Hall), optischer (Transmission, Reflexion) und struktureller Methoden (REM). An Kleinmodulen, bei denen der Einfluss der Feuchte-Wärme-Behandlung (DampfHeat-Test) zu untersuchen ist, werden vor und nach jedem DampfHeat-Schritt nach ca. 50 h, 210 h bzw. 1.000 h die Änderungen des ZAO-Flächenwiderstandes auf der CIS-Schicht mittels 4-Punkt-Messung und die Änderung der Solarmodulparameter durch Messen der IU-Kennlinien bestimmt.

Ergebnisse

Optimierung der ZAO-Schichteigenschaften durch O₂-Zugabe

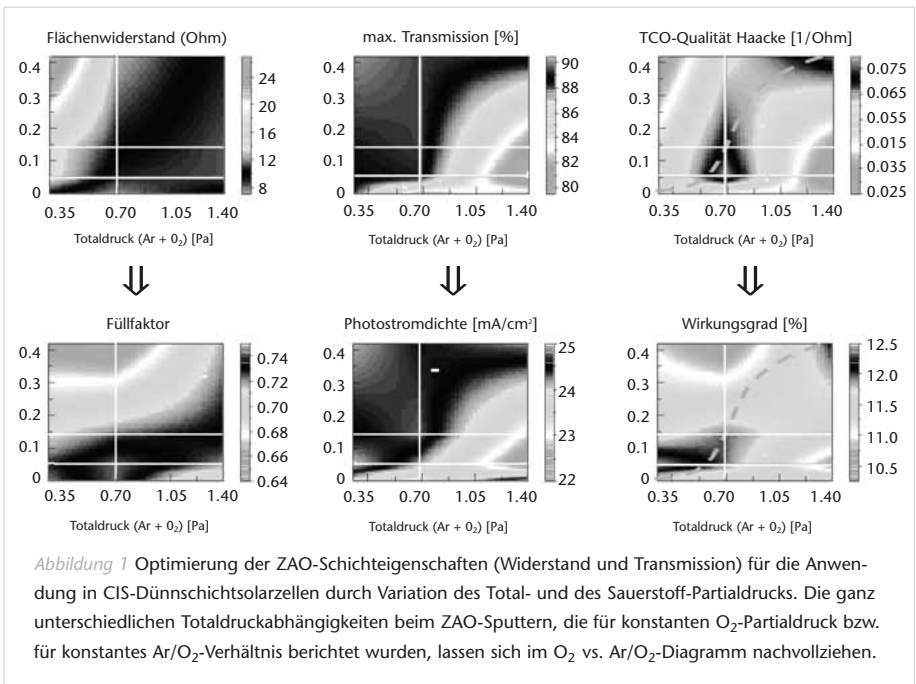


Abb. 1 belegt die engen Korrelationen der Schichteigenschaften Flächenwiderstand, (maximale) Transmission und TCO-Qualität mit den entsprechenden Moduleigenschaften Füllfaktor, der hauptsächlich durch den Serienwiderstand durch das ZAO beeinflusst wird, Kurzschlussstrom und Wirkungsgrad. Der optimale Bereich für die TCO-Qualität und den Modulwirkungsgrad kennzeichnet eine S-förmige Kurve mit annähernd konstantem Ar/O₂-Verhältnis (TCO-Qualität ist modifiziert nach Haacke: $\phi_{TC} = [T_{max}/T_{glas}]^{10}/R_{sh}$).

Statische Abdrücke vom keramischen ZAO-Target

Abbildung 2
Schematischer Querschnitt durch Target und Beschichtungsbereich bei statischen Beschichtungen

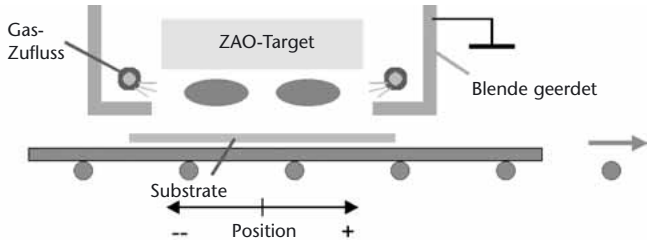
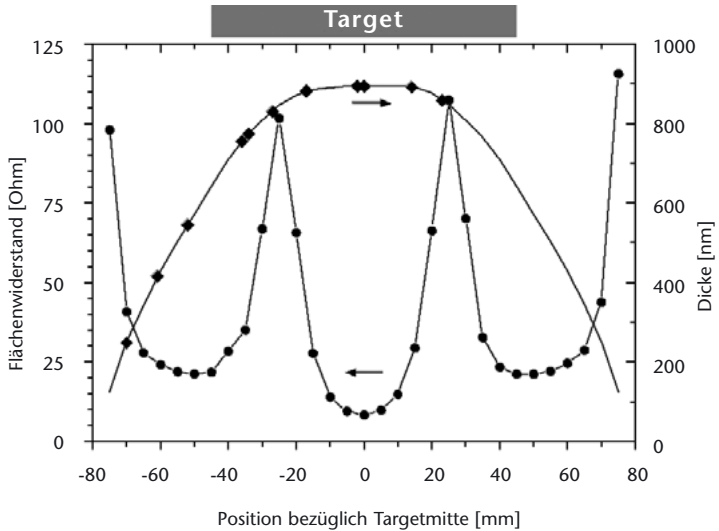


Abbildung 3
Widerstands- und Dickenprofile einer statischen DC-Magnetron-Abscheidung auf Glas bei einem neuen ZAO-Target. Der graue Balken deutet die Position und Ausdehnung des Targets an.



Statische Abdrücke verschiedener und unterschiedlich stark erodierter Targets zeigen eine eindeutige Abhängigkeit von der Targeterosion. Im Laufe der Targetabnutzung tritt sogar eine Inversion des Widerstandsprofils und auch anderer elektrischer und optischer Eigenschaften auf. Die lateralen

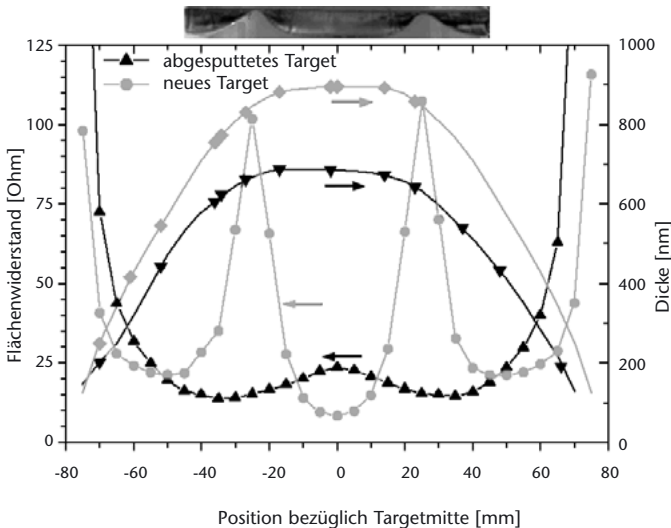


Abbildung 4
Widerstands- und Dickenprofile wie in Abb. 3 für ein abgenutztes ZAO-Target (zum besseren Vergleich sind die Werte des unbenutzten Targets schwach grau markiert). Das oben gezeigte Querschnittsfoto des abgenutzten Targets zeigt das Erosionsprofil.

Änderungen der spezifischen Leitfähigkeit sind sowohl durch Ladungsträgerdichte als auch -beweglichkeit gleichermaßen verursacht (Abb. 2,3,4). Die Profile sind eher wenig abhängig von Prozessparametern wie z. B. Druck, Leistung, geringer O_2 -Zugabe oder Target-Substrat-Abstand. Als Ursache wird eine geänderte Richtcharakteristik negativer O^- -Ionen von der profilierten Targetoberfläche vermutet.

Untersuchungen zur Feuchtestabilität von ZAO-Schichten unterschiedlicher Herstellung

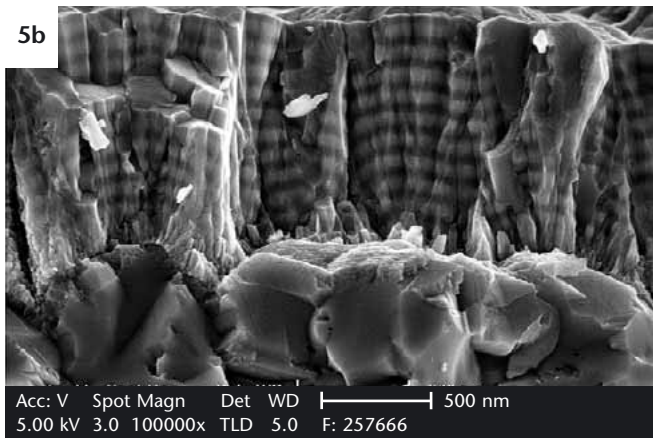
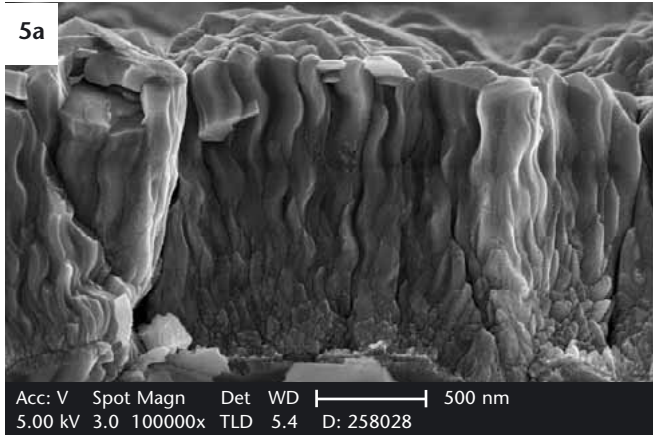
ZAO-Schichten von ca. $1 \mu\text{m}$ Schichtdicke wurden jeweils in unterschiedlichen Labors (HMI, Berlin, IPV, Jülich, ZSW, Stuttgart) auf CIS-Absorber (Würth Solar) abgeschieden und am ZSW zu $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ -Testmodulen vervollständigt.

Abbildung 5
 ZAO-Schichten unterschiedlicher Abscheidung auf CIS-Substraten bei jeweils gleicher Vergrößerung. Neben den wichtigsten Herstellparametern ist noch die relative Zunahme des ZAO-Flächenwiderstandes angegeben.

a) HMI: DC, ~160 °C,
 mit Pendeln
 R_{sq} -Zunahme: • 64

b) HMI: RF, ~160 °C,
 mit Pendeln
 R_{sq} -Zunahme: • 8.3

Abb. 5 zeigt REM-Querschnittsaufnahmen der ZAO-Schichten auf CIS sowie das Stabilitätsverhalten im verschärften DampHeat-Test über 1.000 h ohne jegliche Verkapselung.



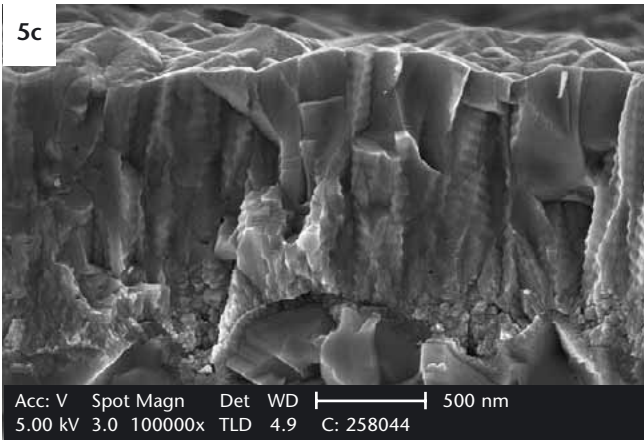
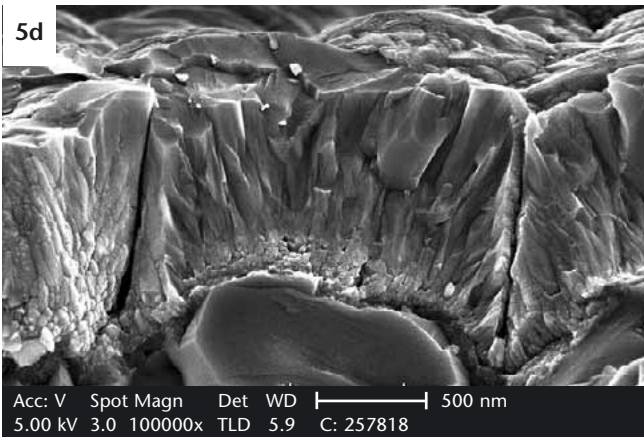


Abbildung 5

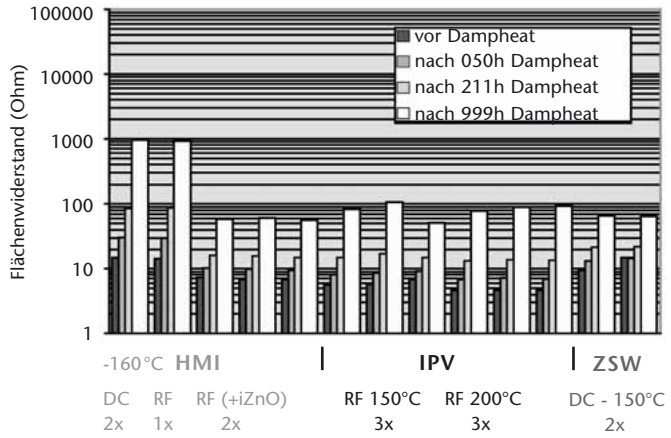
c) IPV: RF, ~ 200 °C,
mit Pendeln
 R_{sq} -Zunahme: • 19.9

d) ZSW: DC, < 150 °C
 R_{sq} -Zunahme: • 4.3



Die starke Erhöhung des ZAO-Flächenwiderstands (Abb. 6) führt zu starker Abnahme des Füllfaktors und der Modulwirkungsgrade. Die Feuchtestabilität ist aufgrund der höheren Schichtdichte mit weniger Rissen zwischen den Körnern bei RF-Anregung in der Regel besser als bei DC-Abscheidung.

Abbildung 6
 Zunahme des auf den Kleinmodulen gemessenen ZAO-Widerstandes mit zunehmender Damp-Heat-Dauer mit ZAO-Beschichtungen von HMI, IPV und ZSW



Die Stabilität von ZnO bei beschleunigter Alterung

Solarmodule auf der Basis von Chalkopyrithalbleitern zeichnen sich aus durch hohen Wirkungsgrad und gute Stabilität. Lichtinduzierte Degradation wird nicht beobachtet. Die Stabilität zeigt sich sowohl bei Langzeitmessungen im Freien als auch in Laborversuchen bei erhöhter Temperatur (dry heat, 85 °C) [1]. Verkapselte Module bestehen auch den Test der künstlichen Alterung bei erhöhter Temperatur und Luftfeuchtigkeit (Damp Heat Test, 85 % Feuchte bei 85 °C) und können gemäß EN/IEC 61646 zertifiziert werden. Bei unverkapselten Modulen beobachtet man dagegen unter diesen Bedingungen eine signifikante Degradation. Ein besseres Verständnis der Degradationsmechanismen könnte dazu beitragen, die Anforderungen an die Verkapselung zu reduzieren. Das bedeutet einen Kostenvorteil bei Standard-Modulen und ist günstig für alternative Anwendungen (z. B. flexible Module ohne Deckglas).

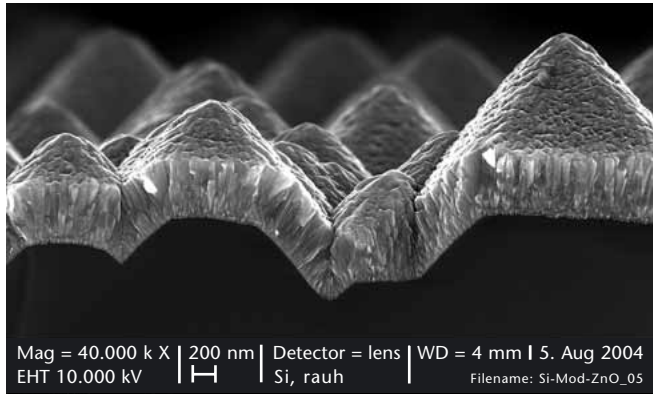
Die Degradation unverkapselter Module lässt sich im Wesentlichen auf die Zunahme des Flächenwiderstandes der ZnO-Schicht zurückführen [2]. Diese führt zu einem höheren Serienwiderstand und damit zu einer Abnahme des Füllfaktors. Die Degradation des ZnO/Molybdän-Kontakts, der für die serielle Verschaltung innerhalb des Moduls (monolithische Integration) benötigt wird, kann eine weitere Ursache für einen höheren Serienwiderstand sein, ist aber nach unseren Messungen ein weniger signifikantes Problem.

Der Mechanismus, der zu einer Abnahme der Leitfähigkeit des ZnO führt, wird im Einzelnen nicht verstanden.

R. Klenk
klenk@hmi.de

M. Linke
H. Angermann
C. Kelch
M. Kirsch
J. Klaer
Ch. Köble
HMI

Abbildung 1
 Polykristalline ZnO-
 Dünnschicht auf
 einer texturgeätzten
 Siliziumscheibe
 (Rasterelektronen-
 mikroskop-Aufnahme).
 Die Mikrostruktur des
 ZnO ist dem Bereich
 gestört, in dem eine
 Pyramide an die näch-
 ste grenzt.



Wir beobachten, dass ZnO-Schichten auf Glas auch im Dampf-Heat-Test annähernd stabil sind. Das unterschiedliche Verhalten auf Glas bzw. auf der Solarzelle könnte auf die Diffusion aus den unteren Schichten der Solarzelle in die ZnO-Schicht zurückzuführen sein. Andererseits unterscheidet sich die Mikrostruktur des ZnO auf der rauhen Solarzelle deutlich von der auf dem glatten Glassubstrat. Insbesondere scheinen Korngrenzen der Absorberschicht zu Bereichen zu führen, in denen das Wachstum der wesentlich feinkörnigeren ZnO-Schicht gestört ist. Beim Ätzen in verdünnter Salzsäure werden diese Bereiche bevorzugt angegriffen.

Zur besseren Unterscheidung chemischer und struktureller Effekte wurden ZnO-Schichten auf glatte und raue (texturgeätzte) Siliziumscheiben (*Abb. 1*) abgeschieden und die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dauer des Dampf-Heat-Tests gemessen. Das Ergebnis (*Abb. 2*) zeigt eindeutig den Einfluss der Substratraugigkeit. Nach Hall-Effekt-Messungen nimmt die Beweglichkeit stärker ab als die Dichte der freien Ladungsträger. Messungen der optischen Reflexion (Plasmakante) deuten ebenfalls darauf hin, dass sich die

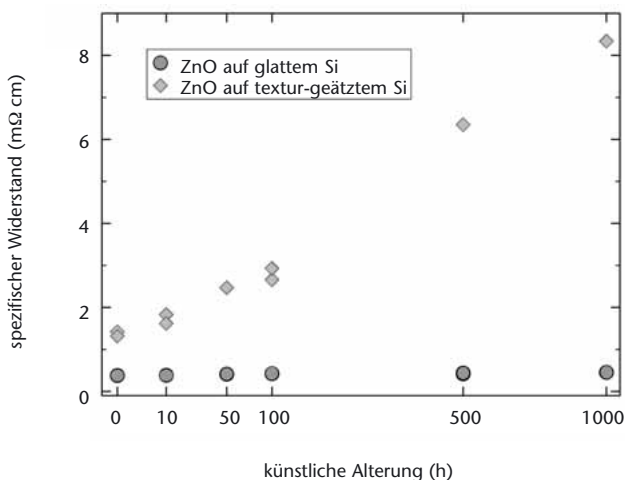


Abbildung 2
Leitfähigkeit von ZnO-
Dünnschichten auf
glattem und rauem
Siliziumsubstrat in
Abhängigkeit von der
Alterungszeit in feuch-
ter Hitze

Ladungsträgerdichte nur wenig verändert und dass außerdem diese geringe Änderung unabhängig vom Substrat ist. Wir schließen daraus, dass die Störung des ZnO-Wachstums nicht nur den Angriff der Feuchtigkeit begünstigt, sondern auch direkt an der Verschlechterung des Stromtransports beteiligt ist. Andererseits sollte die Ausbildung einer Barriere zu einer thermischen Aktivierung der Leitfähigkeit führen, die im Experiment nicht beobachtet wurde.

Zusammenfassend illustrieren die beschriebenen Messungen, dass die Mikrostruktur der ZnO-Schicht die Feuchtstabilität stark beeinflusst. Diese Mikrostruktur wird maßgeblich durch das Substrat bedingt. Zum anderen haben die innerhalb des TCO-Vernetzungsprojekts durchgeführten Experimente gezeigt, dass die Stabilität durch geeignete Depositionsparameter optimiert werden kann [3]. Zukünftige Arbeiten sollten sich deshalb grundlegend mit dem Wachstum des ZnO im Zusammenspiel von Substrat und Abscheidung befassen. Der Transportmechanismus in degradierten Schichten muss zum besseren Verständnis

weiter untersucht werden. Wir hoffen, dass insbesondere die Sondenmikroskopie [4] dazu beitragen kann, die elektronischen Eigenschaften der gestörten Bereiche besser zu charakterisieren.

Literatur

- [1] R. Scheer, R. Klenk, J. Klaer, I. Luck, Solar Energy 77 (2004) 777.
- [2] J. Klaer, R. Scheer, R. Klenk, A. Boden, Ch. Köble, Proc. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Paris, France, 7-11 June 2004, W. Hoffman, J.-L. Bal, H. Ossenbrink, W. Palz, P. Helm (Eds.), WIP-Munich and ETA-Florence (2004) 1847.
- [3] R. Menner, M. Powalla, in diesem Band.
- [4] S. Sadewasser, Th. Glatzel, S. Schuler, S. Nishiwaki, R. Kaigawa, M.Ch. Lux-Steiner, Thin Solid Films 431 - 432 (2003) 257.