

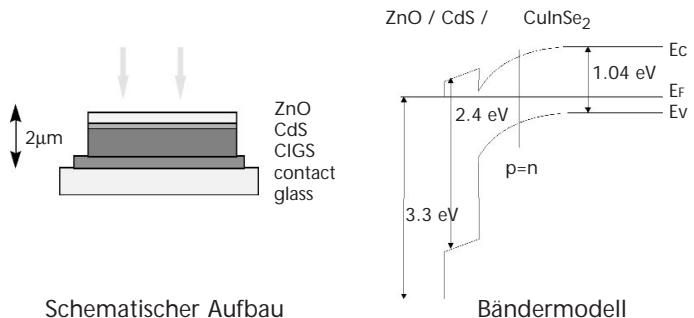
TCO-Filme in Bauelementen

TCO in CIS Solarzellen

H. W. Schock
 Universität Stuttgart,
 Institut für Physikalische
 Elektronik
 schock@ipe.uni-stuttgart.de

Solarzellen auf der Basis von Cu(In,Ga)(Se,S)_2 Dünnschichten (CIS-Solarzellen) sind eine mittel- bis langfristige Option zur Realisierung kostengünstiger Photovoltaikmodule. Sie vereinen kostengünstige Dünnschichttechniken mit Wirkungsgraden, die mit denen kristalliner Zellen vergleichbar sind. So wurden im Labor Wirkungsgrade nahe 19% erreicht, Module zeigen je nach Größe 12 bis nahe 15%. Üblicherweise werden diese Solarzellen als Heterostrukturen in Substratkonfiguration aufgebaut, d.h. die transparent leitfähigen Oxiden (TCO) werden als Frontelektrode am Ende des Herstellungsprozesses aufgebracht. Die TCO Schicht ist daher ein integraler Bestandteil der Halbleiterstruktur der Solarzelle und des gesamten Herstellungsprozesses. Daher muss die Schicht in vielerlei Hinsicht optimiert werden. Es ist erforderlich, die Beschichtungsprozesse an die besonderen Anforderungen bezüglich optimaler Halbleiterstruktur und kostengünstiger Herstellung anzupassen. In der konventionellen Struktur der Zellen wird zwischen der p-leitenden Absorberschicht und dem n-leitenden TCO als Frontkontakt eine Pufferschicht aufgebracht. Bild 1 zeigt den schematischen Aufbau und das Energie-Bändermodell der CIS Solarzelle.

Bild 1
 Schematische Darstellung
 des Aufbaus einer CIS
 Solarzelle und das zugehörige Energie-Bändermodell.



Die besten Wirkungsgrade und das größte Prozessfenster wird mit einer chemisch abgeschiedenen Kadmiumsulfid-schicht in Verbindung mit einer, durch Hochfrequenz-Sputtern von einem keramischen ZnO:Al Target erzeugten ZnO-Schicht erreicht. Zwischen der Pufferschicht und der leitfähigen Frontelektrode dient eine undotierte ZnO Schicht zur weiteren elektronischen Anpassung. Prozesstemperaturen über 200°C für die Abscheidung der TCO Schicht sollten vermieden werden. Dies schränkt zum Beispiel die Anwendung reaktiver Prozesse ein, bei denen hohe Substrattemperaturen erforderlich sind. Zur Vereinfachung des gesamten Herstellprozesses wäre es wünschenswert, die leitfähige Frontelektrode direkt auf die Absorberoberfläche abzuscheiden. Entsprechend den Eigenschaften der verwendeten Halbleiter sollte dies prinzipiell möglich sein, erfordert aber die Anpassung der TCO Abscheidung an die Erfordernisse der Realisierung effizienter Heterostrukturen. Die Position der Energiebänder an der Heterogrenzfläche zwischen Absorber und Fensterschicht hängt sehr empfindlich von der Dichte der Grenzflächenzustände bzw. Defekte ab, die während der Abscheidung der Fensterschicht entstehen. CIS hat die vorteilhafte Eigenschaft, intrinsisch durch Rekonstruktion der Oberfläche eine n-leitende Oberfläche zu bilden. Chemische Reaktionen beeinflussen jedoch die Eigenschaften der Grenzfläche des Heteroübergangs und damit die photovoltaischen Eigenschaften nachhaltig. Die Wechselwirkung der Abscheidungsprozesse für den Heteroübergang mit der Absorberschicht sind in *Bild 2* zusammengefasst.

Wechselwirkungen mit O-Radikalen aus dem Abscheidungsprozess des TCO führen zu unerwünschten Reaktionsprodukten, wie z.B. der Bildung von elementarem Se. Nur ein detailliertes Verständnis der elektronischen und chemischen Eigenschaften der Heterostruktur ermöglicht gezielte

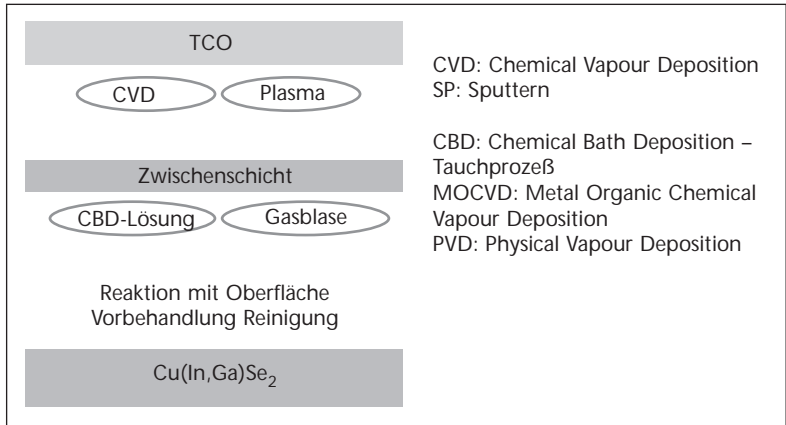


Bild 2

Wechselwirkung des TCO Abscheideprozesses mit den Schichten der CIGS Solarzelle.

Prozessmodifikationen. Sanfte Abscheideprozesse wie z.B. Atomic Layer CVD und eine gezielte Einstellung der Prozessatmosphäre, sowie die Vorbehandlung der Oberfläche der Absorberschicht sind Möglichkeiten zur Kontrolle der Grenzflächeneigenschaften. Allerdings sollte die Kompatibilität der Prozesse bezüglich des Herstellungsablaufs gewährleistet sein, insbesondere für die Realisierung einer inline Modulherstellung mit hohem Durchsatz.

Lichteinfang in Silizium-Dünnschichtsolarzellen

Die Anwendung von texturierten TCO's für amorphe und mikrokristalline ($\mu\text{-Si:H}$) Solarzellen ist eine effektive Methode um die Absorption zu verbessern. Im Vergleich zu kristallinen Silizium Wafer-Solarzellen zeigen die derzeit besten $\mu\text{-Si:H}$ Solarzellen bei noch elektronisch akzeptabler Dicke einen Verlust von über 20% im Kurzschlussstrom aufgrund unzureichender Lichtausbeute. Um die Lichtausbeute zu steigern, muss die Möglichkeit für Vielfachreflexion innerhalb der Struktur verbessert werden. Der quantitative Zusammenhang zwischen Struktureigenschaften, z.B. Strukturgröße und dem Streuprozess ist nicht hinreichend bekannt. In diesem Workshop-Beitrag sollen die Anwendbarkeit von bekannten Streutheorien verifiziert werden und ein funktionaler Zusammenhang basierend auf verschiedenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen hergestellt werden.

Wir untersuchten die optischen Eigenschaften von kommerziell erhältlichen rauen TCO's (AsahiU, BTU, AFG, LOF, TEC8) und rf-Magnetron gesputterten, chemisch texturierten ZnO:Al-Schichten mit unterschiedlichen Oberflächentopographien. Die Rauigkeit der ZnO:Al Schichten wurde durch unterschiedliche Ätzeiten eingestellt. Wellenlängenabhängige, winkelaufgelöste Streumessungen (ARS), Reflexions-/ Transmissionsmessungen und Atomkraftmikroskopie (AFM) waren die experimentellen Methoden, um den Effekt von strukturierten Schichten auf die Solarzellen zu untersuchen.

Strukturparameter, die oft herangezogen werden um Lichtstreuung in Solarzellen zu beschreiben, sind der Haze (Verhältnis von diffuser zu totaler Lichtintensität), die

H. Stiebig, T. Brammer,
O. Kluth, T. Repmann,
N. Senoussaoui,
H. Wagner
Institut für Photovoltaik
(IPV), Forschungszentrum
Jülich GmbH
h.stiebig@fz-juelich.de

Korrelationslänge a_{corr} (laterale charakteristische Größe), und die rms-Rauigkeit δ_{rms} des Substrats. Für die untersuchten Substrate lag δ_{rms} zwischen 35 und 150nm und a_{corr} zwischen 300 und 1000nm. Die Kombination der verschiedenen Charakterisierungsmethoden inklusive der numerischen Simulation erlaubte die Untersuchung dieser und anderer charakteristischer Streuparameter. Messungen der diffusen Reflexion verschiedener Materialien bei unterschiedlichen Schichtdicken und Wellenlängen (λ) zeigten verschiedene funktionelle Zusammenhänge.

Während für $0.035 < \delta_{\text{rms}}/\lambda < 0.2$ die gemessene diffuse Reflexion auf rauem Silber, TCO's und auf dickem intrinsischen amorphem Silizium durch die Theorie für ideale Leiter beschrieben werden kann ($\text{Haze}_R = 1 - \exp\{-4\pi\delta_{\text{rms}}/\lambda\}^2$), wurde ein kleinerer Exponent für größere Werte von $\delta_{\text{rms}}/\lambda$ gefunden. Für andere Vielschichtsysteme, z.B. dünne p-dotierte Schichten auf rauem TCO, wurden Exponenten in der Haze Funktion von bis zu drei bestimmt. Dies bedeutet, dass verschiedene Streumechanismen in Abhängigkeit von $\delta_{\text{rms}}/\lambda$ die Haze Funktion bestimmen.

Quanteneffizienzen (QE) von $\mu\text{c-Si:H}$ nip und pin Solarzellen, die auf unterschiedlich lange geätzten ZnO:Al Schichten abgeschieden wurden, reflektieren nicht ihre jeweiligen Haze Funktionen. Numerisch optische Simulationen zeigten ein ähnliches Resultat: Der Gewinn im roten Spektralbereich konvergiert relativ schnell gegen einen oberen Grenzwert. ARS Messungen zeigten, dass der zunehmende Haze mit ansteigender Rauigkeit δ_{rms} in erster Linie durch eine Zunahme der Streuung in kleine Winkelbereiche zustande kommt. Dies ist ein weiteres Indiz für das Vorhandensein verschiedener Streumechanismen. Als Konsequenz daraus ergibt sich, dass die Verlängerung des effektiven Lichtwegs und die Wahrscheinlichkeit für

Totalreflexion geringfügig ansteigt. Die verschiedenen Haze ($\delta_{\text{rms}}/\lambda$) – Messungen zeigten die Ungültigkeit von einfachen Transmissions – und Reflexionskoeffizienten in dem für Solarzellen relevanten Bereich.



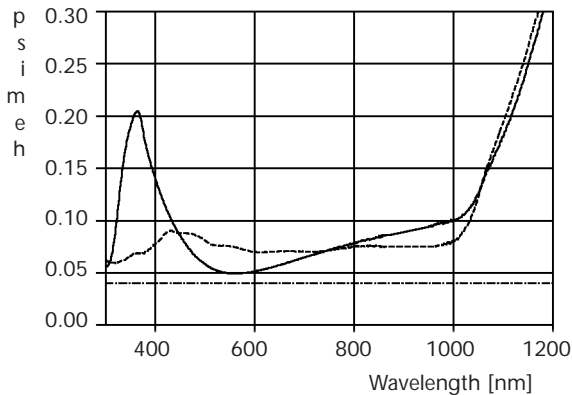
Anwendung texturierter ZnO-Filme zur Erzielung "schwarzer" Solarzellen auf der Basis von multikristallinem Silizium

C. Beneking,
W.A. Nositschka
Institut für
Halbleitertechnologie II
RWTH Aachen,
beneking@amica.
rwth-aachen.de

G. Schöpe,
H. Siekmann, B. Rech,
O. Kluth
ISI-PV, Forschungszentrum
Jülich GmbH
b.rech@fz-juelich.de

"Schwarze" Solarzellen und Module werden für höheren Wirkungsgrad und ästhetisches Aussehen in vielen Anwendungen verlangt. Um schwarzes oder graues Aussehen zu erreichen, werden zwei Wege in der Literatur beschrieben, die beide texturierte Oberflächen beinhalten. Der erste besteht aus einer Texturierung des Siliziums, der andere aus einer texturierten dielektrischen Schicht (*TDC*, *Textured Dielectric Coating*), die auf die fertige untexturierte Zelle aufgebracht wird [1,2]. Während monokristalline Wafer mit einem alkalischen Ätzen von Pyramiden texturiert werden können, ist die Texturierung multikristallinen Siliziums schwerer zu erreichen und Gegenstand laufender Forschung. Dies bietet die Motivation, den bis dato weniger verfolgten, zweiten Weg eingehender zu untersuchen. Um das TDC Konzept zu realisieren wurden in früheren Studien, CVD Beschichtungen wie Diamant, TiO_2 oder ZnO direkt auf Siliziumwafer oder auf Solarzellen mit TiO_2 ARC aufgebracht [1,2]. Um den optischen Vorteil zu nutzen, ist es notwendig, die Zellen zu verkapseln [2]. Inhalt dieser Arbeit ist die Anwendung gesputterter ZnO-Schichten auf multikristallinen Siliziumwafern und Solarzellen, die bereits mit einer PECVD SiN Antireflexionsschicht versehen sind. Abhängig von der Schichtmorphologie, die von den Depositionsbedingungen bestimmt wird, können gesputterte ZnO-Schichten durch einen nasschemischen Ätzschritt in verdünnter HCl nach der Deposition kontrolliert texturiert werden [3]. Diese Methode erlaubt es, die optischen Eigenschaften in einem weiten Bereich einzustellen. Durch

Optimierung der Eigenschaften beider Schichten, d.h. SiN (n, d) und ZnO, wurde eine niedrige, spektral flache Reflexion von ca. 7% im verkapselten Zustand erreicht



(siehe Abb.). Dies ergibt ein fast schwarzes Aussehen. Angewandt auf fertige Solarzellen mit einer PECVD SiN Antireflexionsbeschichtung (auf 100x100 mm² multikristallinen Baysix Wafern) wurde zum jetzigen Zeitpunkt ein homogenes graues Aussehen erreicht. Verglichen mit verkapselten Zellen ohne Beschichtung mit texturiertem ZnO (dunkelblaue Farbe), haben wir im besten Fall gleiche I-V-Parameter ($I_{sc} \sim 3,0$ A, $V_{oc} \sim 600$ mV, FF 75%) gefunden. Dies erklären wir mit einem Gleichgewicht der Gewinne und Verluste bei der spektralen Reflexion von dunkelgrauen zu dunkelblauen Zellen. Ein Nettogewinn konnte noch nicht gezeigt werden. Es ist aber möglich, ohne Stromverluste aus blauen Zellen fast schwarze zu machen.

Die Ergebnisse zeigen ferner die Kompatibilität des Verfahrens mit Siebdruck. Wir halten dieses Konzept für attraktiv, da es typische Probleme in der Prozessierung texturierter Wafer vermeidet, und weil der Prozess prinzipiell zu existierenden Solarzellenlinien hinzugefügt werden kann.

Abbildung

Gesamtreflexion eines multikristallinen Wafers mit einer PECVD SiN ARC und darauf einer texturierten ZnO-Schicht im verkapselten Zustand (gestrichelt), verglichen mit einem Referenzwafer (verkapseltes mc-Si/SiN ohne ZnO; durchgezogene Linie). Während der Referenzwafer dunkelblau erscheint, ist der verkapselte Wafer mit dem texturierten ZnO fast schwarz.

Die Reflexion der obersten Glasgrenzschicht beträgt rund 4%.

Literatur

- [1] H. Takato et al., Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992)
L 1665 - L 1667
- [2] J.M. Gee, R. Gordon and H. Liang, Proc. 25th IEEE-
PVSC (1996), 733 - 736 und Zitate darin
- [3] A. Löffl. et al., Proc. 14th EC-PVSEC (1997),
2089 – 2092.

ITO als Topcoating für Silizium

Das klassische Topcoating für Silizium ist eine Antireflexschicht z.B. aus Titandioxid, Siliziumdioxid oder Siliziumnitrid. Die letzten beiden Materialien sorgen dabei nicht nur für eine gute Lichteinkopplung, sie dienen gleichzeitig auch der Oberflächenpassivierung. Aufgrund seines Brechungsindex von ca. 2 ist ITO ebenfalls als Antireflexschicht einsetzbar, wobei über eine passivierende Wirkung nichts bekannt ist. Es wird beispielhaft der Einfluss einer 80 nm dicken ITO-Schicht auf die Solarzellenparameter I_{sc} , V_{oc} , FF und Wirkungsgrad kristalliner Solarzellen gezeigt.

Als Beispiel für einen Solarzellentyp, bei dem das Aufbringen einer transparenten, leitenden Schicht unbedingt notwendig ist, sei die Siliziumheterosolarzelle genannt.

Bei diesem Zelltyp wird der pn-Übergang dadurch erzeugt, dass eine n- oder p-dotierte amorphe oder mikrokristalline Siliziumschicht auf ein kristallines oder multikristallines Substrat entgegengesetzter Leitfähigkeit aufgebracht wird. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit und Dicke dieser Schichten ergibt sich an der Oberfläche so gut wie keine Querleitfähigkeit. Eine ITO-Schicht hat also primär die Aufgabe für eine möglichst gute Querleitfähigkeit zwischen den Gridfingern des Frontkontaktes zu sorgen. Gleichzeitig muss sie als Antireflexschicht dienen, was ihre Dicke auf 70 bis 80 nm einschränkt. Dabei bestimmt der spezifische Widerstand der Schicht alleine den größtmöglichen Abstand der Gridfinger. Für großflächige Zellen insbesondere siebgedruckte Zellen sollte hier ein Wert von $1-3 \cdot 10^4$ Ohmcm erreicht werden. Gleichzeitig darf aber die Transmission der Schicht nicht zu klein werden. Sie bestimmt nämlich letztendlich den maximalen Kurzschlussstrom. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die oftmals im blauen Spektralbereich unterhalb von 400 nm einsetzende Absorption nicht zwangsläufig zur Stromreduktion führt,

D. Borchert
Fraunhofer Institut für
Solare Energiesysteme ISE,
Freiburg
borchert@ise.fhg.de



hier ist der interne Quantenwirkungsgrad der Zellen mit in die Überlegungen einzubeziehen. Ein ganz entscheidender Punkt bei der Heterosolarzelle ist, dass bei ihrer Abscheidung die Temperatur nicht über der Herstellungstemperatur des amorphen oder mikrokristallinen Siliziums liegt. Dadurch sind Herstellungsverfahren, die bei Temperaturen unterhalb von 250°C (vorzugsweise Raumtemperatur) liegen, bevorzugt einzusetzen. Es werden einige Beispiele für Heterosolarzellen auf kristallinen bzw. multikristallinem Substrat gezeigt und diskutiert.

Eine weitere Anwendung von ITO-Schichten kann z. B. der Einsatz als Wärmereflektor in Konzentratorzellen sein.

Einsatz von TCO-Schichten in optischen Dünnschichtsensoren

Neuartige Bauelemente zur Farberkennung wurden realisiert, die aus drei gestapelten Dünnschichtdioden bestehen. Die entwickelten Sensoren nutzen die stark wellenlängenabhängige Absorption von amorphem Silizium und dessen Legierungen zur Erzeugung tiefenaufgelöster Generationsprofile. So wird vornehmlich blaues Licht in der ersten Diode, grünes Licht in der zweiten und rotes Licht in der dritten Diode absorbiert. Somit wird die vollständige Farbinformation (RGB-Signal) an einem Ort zur selben Zeit detektiert. Konventionelle Bildaufnehmer, welche mit optischen Filtern beschichtet sind, erlauben zwar die Detektion der Farbinformation zur selben Zeit, aber nicht am gleichen Ort. Eine solche Anordnung der Sensorelemente führt zum Farb-Aliasing-Effekt, der durch die vertikale Integration der neu entwickelten Strukturen vermieden werden kann [1]. Realisiert wird die Farbtrennung durch die Reduktion der optischen Bandlücke der einzelnen Absorberschichten in den Dioden von 2.2eV bis auf 1.6eV und die Anpassung der Absorberschichtdicken. Die Kontaktierung der drei Dioden erfolgt hierbei mittels transparenter Kontaktschichten. Diese Kontaktschichten besitzen im relevanten Spektralbereich zwar keine signifikante Absorption, jedoch haben sie einen großen Einfluss auf Mehrfachreflexionen und die Phasenlage der elektromagnetischen Welle, was wiederum das Generationsprofil in den einzelnen Dioden beeinflusst. Durch Variation der Oberflächenrauigkeit der integrierten TCO-Schichten kann die Absorption in den einzelnen Dioden gesteuert werden. Für die Sensoren soll der Einfluss einzelner TCO-Schichten auf die Blau- und die Rotempfindlichkeit diskutiert werden [2].

Neben dem Einsatz der Dünnschichtdioden als zweidimen-

D. Knipp*, M. Krause,
H. Stiebig, G. Schöpe,
H. Wagner

* ISI-PV, Forschungszentrum
Jülich

d.knipp@fz-juelich.de

sionales Array lassen sich vertikal integrierte Dioden auch als Einzelsensoren einsetzen. Dies ist beispielsweise dort von Interesse, wo der Lichtstrahl dem Sensor durch einen Lichtwellenleiter zugeführt wird. Somit entfällt die Aufspaltung des Strahls in drei Teilstrahlen für rot, grün und blau. Anwendungen für eine solche Sensoranordnung liegen in der Messtechnik. So lassen sich beispielsweise Lichtwellenleiter gekoppelte Positionssensoren mit einfachem Aufwand realisieren. Anhand von Beispielen wird deren Funktion diskutiert.

Literatur

- [1] D. Knipp, P.G. Herzog, H. Stiebig, F. König, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1999).
- [2] O. Kluth, Herstellung texturierter Zinkoxidfilme, selber Workshop