

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

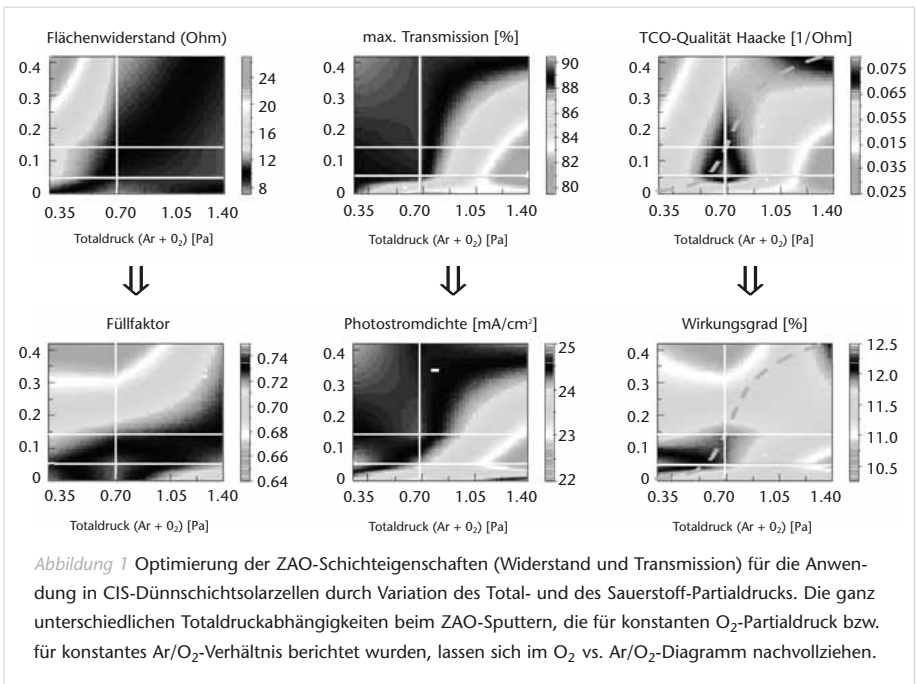


Abb. 1 belegt die engen Korrelationen der Schichteigenschaften Flächenwiderstand, (maximale) Transmission und TCO-Qualität mit den entsprechenden Moduleigenschaften Füllfaktor, der hauptsächlich durch den Serienwiderstand durch das ZAO beeinflusst wird, Kurzschlussstrom und Wirkungsgrad. Der optimale 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

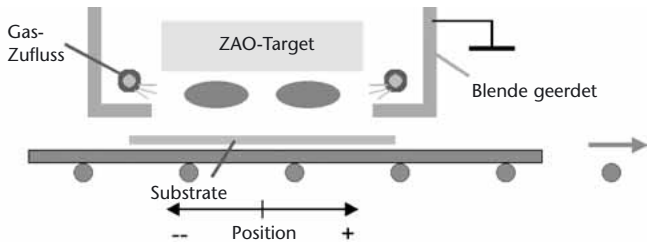
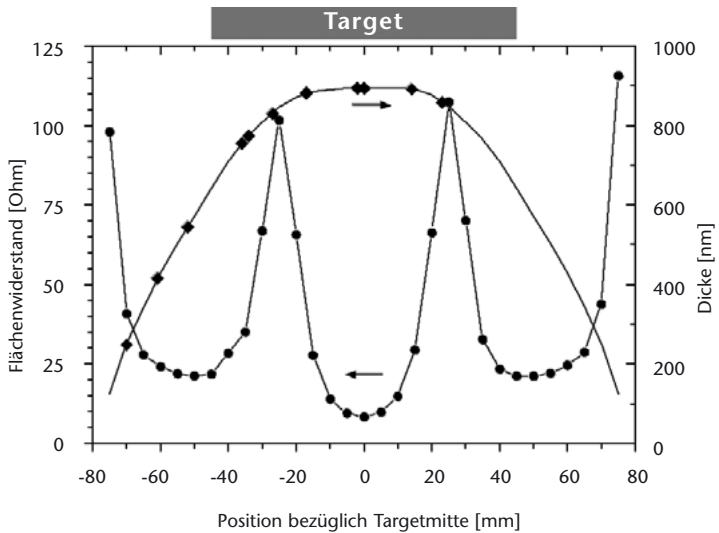


Abbildung 3
Widerstands- und Dickenprofile einer statischen DC-Magnetron-Abscheidung auf Glas bei einem neuen ZAO-Target. Der graue Balken deutet die Position und Ausdehnung des Targets an.



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

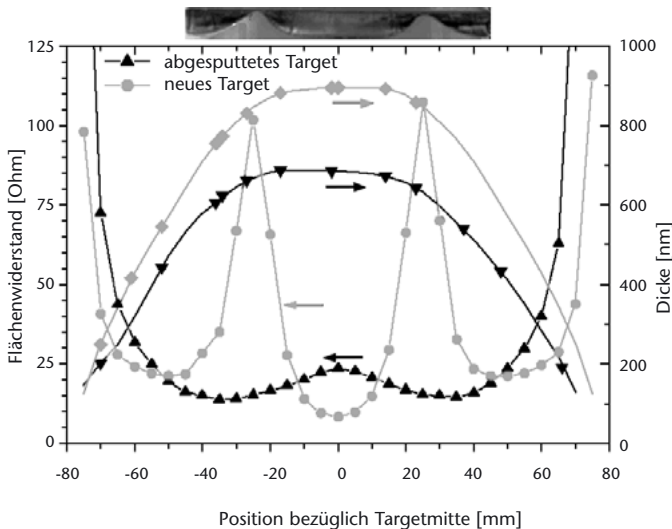


Abbildung 4
Widerstands- und Dickenprofile wie in Abb. 3 für ein abgenutztes ZAO-Target (zum besseren Vergleich sind die Werte des unbenutzten Targets schwach grau markiert). Das oben gezeigte Querschnittsfoto des abgenutzten Targets zeigt das Erosionsprofil.

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

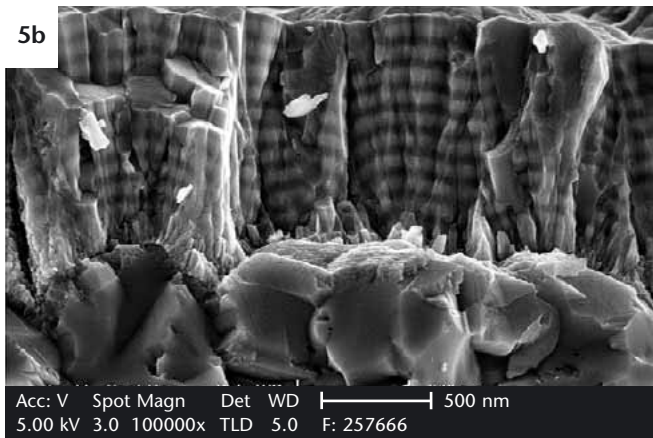
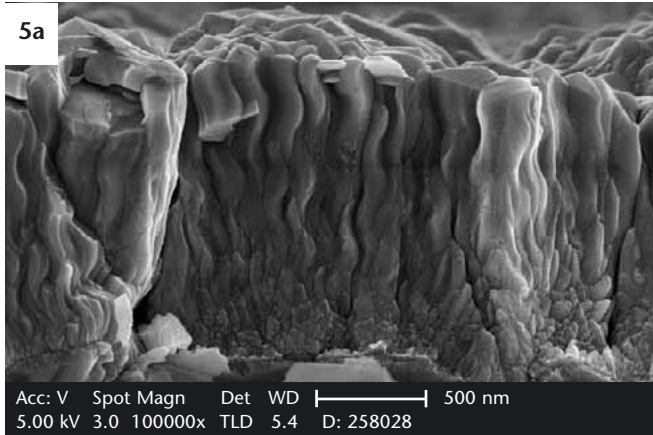
ZAO-Schichten von ca. $1 \mu\text{m}$ Schichtdicke wurden jeweils in unterschiedlichen Labors (HMI, Berlin, IPV, Jülich, ZSW, Stuttgart) auf CIS-Absorber (Würth Solar) abgeschieden und am ZSW zu $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ -Testmodulen vervollständigt.

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.



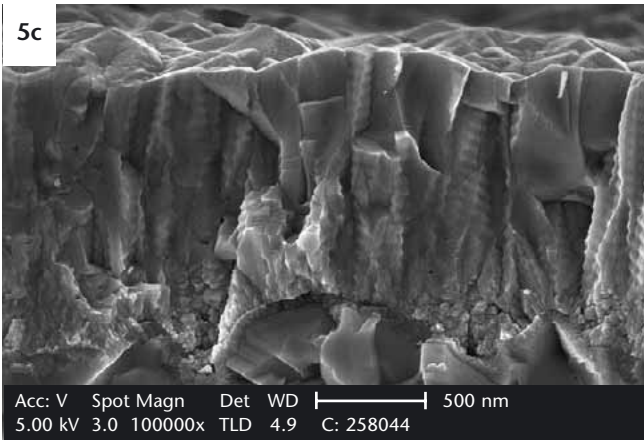
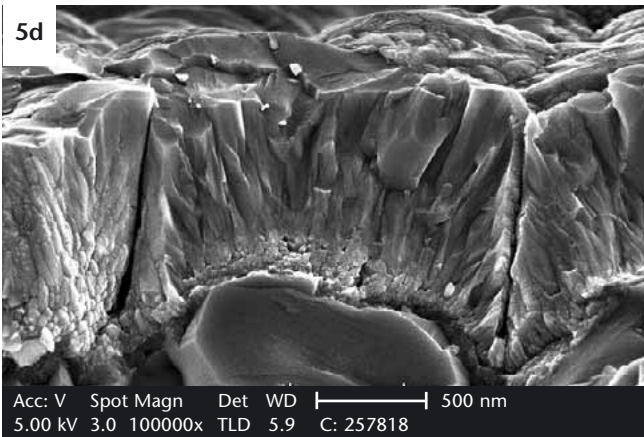


Abbildung 5

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

