

ILGAR (Ion Layer Gas Reaction), ein low-cost-Verfahren zur Deposition von Oxidschichten – Rekord-Ergebnisse für CIGSSe-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-Reflektionsspektren (*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

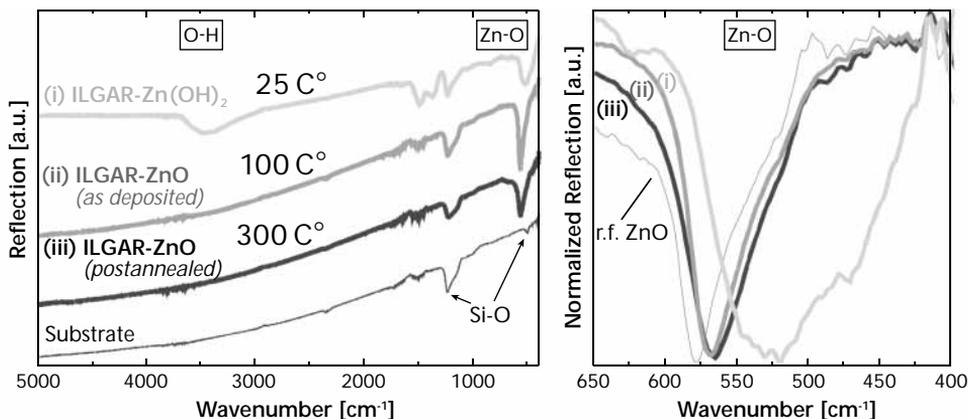


Abbildung 1
Reflektions-FTIR-Spektren von ILGAR-Zn(OH)₂ und ZnO-Schichten auf Stahlsubstraten mit den jeweiligen Prozesstemperaturen (Messungen: F. Leupold, Fraunhofer IWS, Dresden)

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 Schreibleitlinien der Sputterkammer entnommen werden müssen.

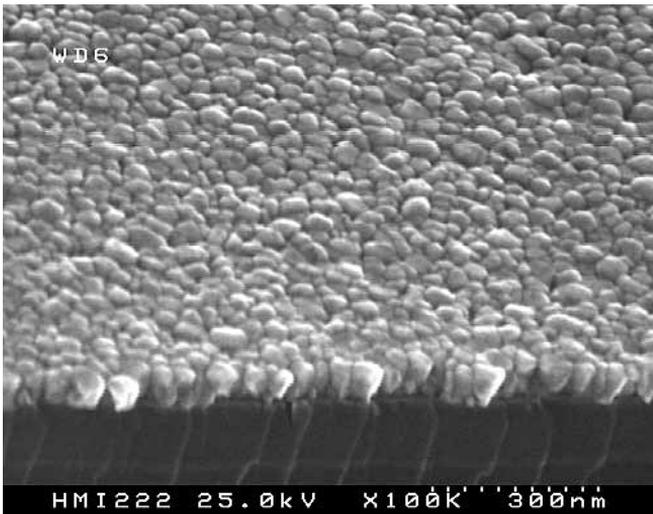


Abbildung 2
REM-Aufnahme von
ILGAR-ZnO (25 dips) auf
Silizium (REM: I. Sieber,
HMI)

	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
CIGSSe-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.

Einzigste Bedingung für die Materialauswahl von ILGAR-Oxiden ist die Schwerlöslichkeit in der Precursurlösung. 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 Precursor-Lösung 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)