Schlussbericht

Zum Teilvorhaben:

Indium-freie transparente leitfähige Oxide mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung für Silizium-heterostruktur-Solarzellen und Silizium/Perowskit-Tandemsolarzellen

des Verbundprojektes:

Hochleitfähige transparente Oxide für die Photovoltaik

Akronym: TOP

Laufzeit des Vorhabens: 01.02.2021 – 31.01.2024

Mit kostenneutraler Verlängerung bis zum 30.11.2024

Förderkennzeichen: 03EE1080B

Verfasser: Dr. Andreas Lambertz

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor

Gefördert durch:

Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht 1
I. Kurzdarstellung der Projektinhalt 3
1. Aufgabenstellung 3
2. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde 4
3. Planung und Ablauf des Vorhabens 5
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde 6
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen 8
II. Eingehende Darstellung der durchgeführten Arbeiten/Ergebnisse 9
1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse 9
AP 1 - Übergreifende Arbeiten 9
AP 2 - Indium-freie TCO-Schichten, hergestellt mittels PECVD 9
AP 3 - Indium-freie TCO-Schichten, hergestellt mittels Sputtern 22
AP 4 - Anwendung der Indium-freien TCO-Schichten auf Solarzellen 26
AP 5 - FZJ Arbeiten im Rahmen des Projektes für AP5 32
2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises 37
3. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit 37
4. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses 38
Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen 38
Wirtschaftliche Erfolgsaussichten 38
Wissenschaftliche/technische Erfolgsaussichten nach Projektende 38
Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit 38
5. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt 39
6. Veröffentlichungen 39

I. Kurzdarstellung der Projektinhalt

Um die Systemkosten bei Photovoltaikanlagen und somit den Strom aus erneuerbaren Energien weiter zu senken, ist es nötig, den Wirkungsgrad der PV-Module deutlich zu steigern. Siliziumsolarzellen mit Heterostruktur-Technologie (heterojunction technology, HJT) zeichnen sich durch sehr hohe Wirkungsgrade von über 25 % [1], höhere Erträge im Feld [2] und geringe spezifische Herstellungskosten wegen der im Vergleich zu anderen Hocheffizienzzellen stark reduzierten Anzahl an Prozessschritten aus [3,4]. Zudem sind sie die Basis für die bisher höchsten Wirkungsgrade (29,2 %) von Silizium/Perowskit-Tandemsolarzellen [5]. Zu den kostenintensivsten und technisch besonders anspruchsvollen Prozessen für beide Zelltechnologien – HJT-Solarzellen und Silizium/Perowskit-Tandemsolarzellen – zählt die Herstellung ihrer elektrischen Kontakte aus Zinn-dotiertem Indiumoxid (indium tin oxide, ITO) mittels Sputtern. Dies liegt insbesondere an den Kosten und der geringen Verfügbarkeit des Indiums, aber auch an den Sputter-Schäden in den Solarzellen.

In diesem Projekt werden Indium-freie transparente leitfähige Oxide (transparent conductive oxides, TCOs) mit der schädigungsärmeren plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (plasma-enhanced chemical vapour deposition, PECVD) entwickelt. Zudem bietet der PECVD-Prozess wegen der Verwendung von Gasen die Möglichkeit, die Materialzusammensetzung einfacher zu variieren, da diese nicht durch die Zusammensetzung des Sputter-Targets weitestgehend vorgegeben wird. Dies hat Vorteile bei der Entwicklung der Schichten, bietet aber auch die Möglichkeit die Materialeigenschaften während des Schichtwachstums an die Anforderungen in der Solarzelle anzupassen.

1. Aufgabenstellung

Die wissenschaftlichen und technischen Arbeitsziele des Teilprojektes sind stufenweise in der Reihenfolge der technischen Arbeitspakete aufgebaut. Für JÜLICH besteht das primäre Ziel in AP2 „Indium-freie TCO-Schichten, hergestellt mittels PECVD“ darin, einen PECVD-Prozess für Indium-freie TCOs für HJT-Solarzellen zu entwickeln und die Prozesse auf industrielle Anlagenplattformen bei MB zu übertragen. Anfangs wird in Zusammenarbeit mit MB ein Kriterienkatalog und ein Lastenheft erstellt (MS 2.1), welche die Schichteigenschaften, die Solarzelleneigenschaften und auch die Belange einer industriellen Produktion berücksichtigen. Die Ergebnisse einer Recherche zu den in Frage kommenden Materialien (z. B. Präkursoren) und den damit verbundenen Prozessen werden anhand des Kriterienkataloges und des Lastenheftes evaluiert (MS 2.2). Auf Basis der Ergebnisse wird zur Entwicklung der Indium-freien TCOs eine vorhandene PECVD-Kammer in JÜLICH umgebaut (MS 2.3). Ziel (MS 2.4) der Schichtentwicklung ist es, einen PECVD-Abscheideprozess zu demonstrieren, mit dem Schichten hergestellt werden können, die optoelektronische Eigenschaften wie eine Transparenz > 80 % bei einer Dicke von 80 nm und eine Beweglichkeit von 10 cm^2/Vs bei einer Dotierung > 8 x 1019 cm-3 besitzen. In einem anderen Arbeitspaket (AP3) bearbeiten JÜLICH und das ISFH die Prozessentwicklung und die Charakterisierung

[1] Mark Hutchins, “Hanergy hits 25.11% efficiency with HJT cell,” (2019). https://www.pv-magazine.com/2019/11/20/hanergy-sets-new-heterojunction-module-efficiency-record/

[2] J. Haschke et al., “The impact of silicon solar cell architecture and cell interconnection on energy yield in hot & sunny climates,” Energy Environ. Sci., vol. 10, no. 5, pp. 1196–1206, 2017.

[3] J. Haschke, O. Dupré, M. Boccard, and C. Ballif, “Silicon heterojunction solar cells: Recent technological development and practical aspects - from lab to industry,” Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 187, no. February, pp. 140–153, 2018.

[4] S. K. Chunduri, M. Schmela, “Heterojunction Solar Technology”, Taiyangnews (2019). http://taiyangnews.info/reports/heterojunction-solar-technology-2019-report/

[5] M. Jošt, L. Kegelmann, L. Korte, and S. Albrecht, “Monolithic Perovskite Tandem Solar Cells: A Review of the Present Status and Advanced Characterization Methods Toward 30% Efficiency,” Adv. Energy Mater., vol. 3, no. 2, p. 1904102, May 2020.

von Indium-freien TCOs, hergestellt mittels Sputtern. Ziel (MS 3.3) der Entwicklung ist es, einen Sputter-Prozess zu demonstrieren, mit dem Schichten hergestellt werden können, die die gleichen Eigenschaften haben wie die mittels PECVD hergestellten Schichten (MS 2.4) mit Ausnahme der Beweglichkeit. Für diese wird ein höherer Wert von mindestens 15 cm²/Vs erwartet, da der Sputter-Prozess für die Herstellung von TCOs etablierter ist. Zusammen mit dem ISFH und MB sollen HJT-Solarzellen mit den Indium-freien TCOs mit einem Wirkungsgrad von mehr als 24,0 % (MS 4.1) in AP4 entwickelt.

2. Voraussetzungen unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

In JÜLICH werden innovative Materialien und Bauelementarchitekturen für nachhaltige Photovoltaik auf der Basis dünner Schichten erforscht. JÜLICH zählt zu den Pionieren in der Entwicklung von Siliziumschichten, die mittels PECVD hergestellt werden, sowie von TCOs, die durch Sputtern erzeugt werden, wie beispielsweise Aluminium-dotiertes Zinkoxid (AZO) für die Si-Photovoltaik. Dadurch verfügt JÜLICH über langjährige Erfahrung und umfassende theoretische Kenntnisse im Bereich der PECVD-Prozesse und der Entwicklung von TCOs.

JÜLICH verfügt über alle notwendigen Einrichtungen zur Herstellung und Charakterisierung von TCOs und hocheffizienten HJT-Solarzellen. Die Herstellung von hocheffizienten HJT-Solarzellen auf industriellen Wafergrößen mit maximalen Wirkungsgraden wurde in einer Baseline zusammengefasst, die die gesamte Prozesskette von der nasschemischen Vorbehandlung über die Dünnschichtabscheidung bis zur Metallisierung sowie deren Analytik zur schnellen Ergebnisbeurteilung nach dem aktuellen Stand der Technik abbildet. Diese Aktivität zielt nicht nur auf die Bereitstellung einer Plattform für die Entwicklung innovativer Hocheffizienzkonzepte ab, sondern unterstützt auch industrielle Anlagenbauer, die im Photovoltaik-Bereich und insbesondere im HJT-Thema auf Zellebene tätig sind. Darüber hinaus hat JÜLICH langjährige Erfahrung in der Untersuchung von mittels Sputter-Verfahren hergestelltem AZO und hat wichtige Erkenntnisse über dessen Anwendung in HJT-Solarzellen gewonnen. Das in dieser Aktivität erworbene Wissen kann auf Indium-freie, mittels PECVD-Prozess hergestellte TCOs übertragen werden.

Die Baseline für hocheffiziente HJT-Solarzellen fungiert in diesem Projekt als Referenzprozess und ist daher von zentraler Bedeutung. Die HJT-Baseline in JÜLICH ist zudem ausreichend flexibel, um auch halbfertige, an spezielle Anforderungen angepasste HJT-Solarzellen bereitzustellen. Dies ist insbesondere für die Entwicklung von Silizium/Perowskit-Tandemsolarzellen auf einseitig texturierten Solarzellen von Bedeutung.

JÜLICH verfügt über eine umfassende Infrastruktur und Expertise in der Charakterisierung von dünnen Schichten, einschließlich der Nutzung von T&R-Spektrometern, Ellipsometern und Halleffektmessgeräten. Darüber hinaus stehen Sonnensimulatoren und Quanteneffizienz-Messplätze zur Verfügung, um die Eigenschaften von Solarzellen, wie Füllfaktor, V_{OC}, J_{SC} und externe Quanteneffizienz, zu bestimmen. Zur Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer können sowohl die Quasi-Steady-State-Photo-Current-Methode (QSSPC) als auch die ortsaufgelöste Photolumineszenz-Methode eingesetzt werden. Zusätzlich zu den konventionellen Analyseverfahren können die TCO-Schichten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zur Bestimmung der Austrittsarbeit, Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) zur Analyse der Zusammensetzung und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zur Untersuchung der Mikrostruktur analysiert werden. Die Kombination dieser vielfältigen Messmethoden ist einzigartig und liefert ein umfassenderes Bild der Beschaffenheit der TCOs.

Die Entwicklung von HJT-Solarzellen wurde bereits in den vergangenen Jahren durch Verbundprojekte des BMBF („Sinova“, 03SF0352, bis 2012) und des BMU/BMWi („Quick µc-Si“, 0325260C, bis 2014) gefördert und erfolgreich abgeschlossen. Derzeit arbeitet JÜLICH in den Verbundprojekten „PATOS“ (BMWi, 0324074E, bis November 2020) und „Street“ (BMWi, 0324275E, bis Juli 2021) an HJT-relevanten Themen. In den letzten Jahren hat JÜLICH sehr viel in den Aufbau der Infrastruktur und in die Materialforschung speziell für die HJT-Entwicklung investiert. Im Projekt TuKaN (BMWi, 0324198D, bis September 2020) wird unter anderem der Siebdruckprozess etabliert, im Projekt STREET wird der elektrische Kontakt zwischen den Siliziumschichten (µc-SiOx:H) der HJT-Solarzelle und dem TCO (Indium Wolfram Oxid, IWO) untersucht und im Projekt PATOS wird der elektrische Kontakt zwischen den Siliziumschichten (µc-Si:H) der HJT-Solarzelle und dem TCO (AZO) untersucht. Im Projekt TOUCH (BMWi, 0324351, bis April 2021) wird derzeit eine PVD-Anlage beschafft, die es ermöglichen wird, einen ITO-Referenzprozess mit entsprechender Anzahl von HJT-Solarzellen bereitzustellen. Zudem wurden im Projekt TOUCH Anlagen zur Charakterisierung von TCOs wie zum Beispiel ein Ellipsometer beschafft.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

AP1: Übergreifende Arbeiten (JÜLICH, ISFH, MB)

Zu den in AP1 zusammengefassten übergreifenden Arbeiten zählen auch die administrativen Aufgaben. In diesem Arbeitspaket wird JÜLICH neben dem internen Projektmanagement und dem Austausch mit den Projektpartnern insbesondere an der Dokumentation, einschließlich der Erstellung von Berichten, Publikationen und Konferenzbeiträgen, arbeiten.

AP2: Indium-freie TCO-Schichten, hergestellt mittels PECVD

In diesem Arbeitspaket werden indiumfreie transparente elektrisch leitfähige Oxide entwickelt, die mittels plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD) für Siliziumheterostruktur-Solarzellen und Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen hergestellt werden. Die Entwicklung erfolgt in Jülich an einer im Rahmen des Projekts umgebauten PECVD-Anlage. Für die Abscheidung der TCOs werden kostengünstige Präkursoren und industrierelevante Prozesse eingesetzt. Die Materialauswahl und der Prozess werden anhand eines Katalogs bzw. eines Lastenhefts in Zusammenarbeit mit MB evaluiert. Nach dem Umbau der PECVD-Anlage werden die Prozessparameter und die Prozessführung systematisch variiert, um für HJT-Solarzellen geeignete Schichteigenschaften zu erreichen. Ein wesentlicher Aspekt bei der Entwicklung der Schichten ist die Etablierung eines industrierelevanten Prozesses, der beispielsweise entsprechende Taktzeiten ermöglicht und Reinigungsverfahren für die Prozesskammer umfasst. Ein weiterer wichtiger Bestandteil dieses Arbeitspakets ist die Charakterisierung der entwickelten Schichten. JÜLICH bietet hierfür ein breites Spektrum an Dünnschicht-Messmethoden, die in großen Teilen komplementär zu den bei den Projektpartnern vorhandenen Möglichkeiten sind. Die Schichten werden hinsichtlich ihrer strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Zudem wird die Stabilität der Schichten gegenüber Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit untersucht. Daraus ergibt sich die folgende Aufteilung des Arbeitspakets. Im Arbeitsstrukturplan werden die Aufgaben detailliert beschrieben. Prozessevaluierung und Anlagenumbau Entwicklung indiumfreier TCO-Schichten, hergestellt mittels PECVD Charakterisierung indiumfreier TCO-Schichten, hergestellt mittels PECVD

AP3: Indium-freie TCO-Schichten, hergestellt mittels Sputtern

In diesem Arbeitspaket werden indiumfreie transparente elektrisch leitfähige Oxide entwickelt, die mittels Sputtern für Siliziumheterostruktur-Solarzellen und Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen hergestellt werden. Diese Entwicklung erfolgt in JÜLICH an einer bestehenden PVD-Anlage und dient als Referenzprozess zu den indiumfreien TCOs, die mittels PECVD in AP2 hergestellt werden. So können beispielsweise ZnO:Al-Schichten, die mittels Sputtern und PECVD hergestellt wurden, hinsichtlich ihrer Schichteigenschaften und ihrer Eignung in HJT-Solarzellen verglichen und Prozesse hinsichtlich ihrer industriellen Relevanz bewertet werden. Zur Optimierung der Schichteigenschaften in Bezug auf ihre Eignung für HJT-Solarzellen werden die Prozessparameter und die Prozessführung systematisch variiert. Ein wesentlicher Bestandteil dieses Arbeitspakets ist die Charakterisierung der in JÜLICH und am ISFH entwickelten Schichten. JÜLICH bietet hierfür ein breites Spektrum an Dünnschicht-Messmethoden, die in großen Teilen komplementär zu den bei den Projektpartnern vorhandenen Möglichkeiten sind. Die Schichten werden hinsichtlich ihrer strukturellen, optischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert. Zudem wird die Stabilität der Schichten gegenüber Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit untersucht. Daraus ergibt sich die folgende Aufteilung des Arbeitspakets. Im Arbeitsstrukturplan werden die Aufgaben detailliert beschrieben. Entwicklung indiumfreier TCO-Schichten, hergestellt mittels Sputtern Charakterisierung indiumfreier TCO-Schichten, hergestellt mittels Sputtern

AP4: Anwendung der Indium-freien TCO-Schichten auf Solarzellen

In diesem Arbeitspaket werden die in AP2 und AP3 entwickelten Indium-freien TCOs in HJT-Solarzellen und Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen integriert. Um die Herstellung hocheffizienter Solarzellen zu gewährleisten, müssen die Herstellungsprozesse und Eigenschaften der TCOs spezifisch an die jeweiligen Solarzellentypen angepasst und optimiert werden. JÜLICH stellt hierfür halbfertige HJT-Solarzellen mit einseitig texturierter Oberfläche bereit und bietet als Rückfalloption MB HJT-Solarzellen mit beidseitig texturierter Oberfläche an. Die TCOs auf der n-typ-Fensterschicht und dem p-typ-Rückseitenkontakt müssen separat untersucht werden, da die Anforderungen an die TCOs erheblich variieren. Erstens erfordert das TCO auf der n-typ-Fensterschicht eine höhere Transparenz, zweitens unterscheiden sich die elektrischen Kontakte zu den a-Si:H-Schichten auf der n-Typ- und p-Typ-Seite, und drittens variiert der Einfluss des Sputterprozesses auf die Ladungsträger-Lebensdauer je nach Seite der Solarzelle. Zudem werden Aspekte der Taktzeit in der industriellen Fertigung, wie die Depositionsrate oder die Möglichkeit zur Reinigung der Prozesskammer, untersucht. Nach erfolgreicher Entwicklung der Indium-freien TCOs und einem HJT-Solarzellen-Wirkungsgrad von über 24,0 % wird angestrebt, die Prozesse auf eine Anlage zur Herstellung der Schichten im industriellen Maßstab bei MB in Hohenstein-Ernstthal zu übertragen. Daraus ergibt sich die folgende Aufteilung des Arbeitspaketes. Im Arbeitsstrukturplan werden die Aufgaben detailliert beschrieben. Anwendung der Indium-freien TCO-Schichten auf HJT-Solarzellen Anwendung der Indium-freien TCO-Schichten als Grenzschicht in Silizium/Perowskit-Tandemsolarzellen Anwendung der Indium-freien TCO-Schichten als Fensterschicht auf Silizium/Perowskit-Tandemsolarzellen

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand an den angeknüpft wurde

Bei HJT-Solarzellen handelt es sich aufgrund des hohen Wirkungsgrads und des schlanken Fertigungsprozesses mit lediglich vier Schritten um eine aussichtsreiche Technologie für die Massenproduktion

[3,4]. Einfachzellen auf der Grundlage von kristallinem Silizium (c-Si) haben im Labor Rekordwirkungsgrade von 25,1 % bei beidseitiger Kontaktierung erreicht.[1] und bei Rückseitenkontaktierung 26,7 % [6] erzielt. Diese Wirkungsgrade kommen der theoretischen Grenze des Wirkungsgrads von 29,4 % [7] sehr nahe und machen dieses Zellkonzept damit äußerst attraktiv. Dank ihrer sehr hohen Leerlaufspannung, der ausgezeichneten Quanteneffizienz bei Wellenlängen im Nahinfrarotbereich und der vergleichsweise einfachen Integration in Tandemzellen eignen sich HJT-Zellen darüber hinaus hervorragend als Bottom-Solarzellen in Perowskit/Silizium-Tandemzellen [5]. Mit einer Perowskit/Silizium-Tandemzelle, bei der die HJT-Zelle als Bottom-Solarzelle fungierte, wurde kürzlich mit einem Wirkungsgrad von 29,2 % ein neuer Weltrekord aufgestellt [5].

Der Fertigungsprozess von HJT-Solarzellen besteht im Wesentlichen aus vier Schritten: 1) der Texturierung und Reinigung der Wafer; 2) der Abscheidung von intrinsischen und dotierten Schichten aus amorphem Silizium (a-Si:H) mittels PECVD; 3) der Abscheidung transparenter leitfähiger Schichten (TCOs); 4) der Metallisierung und dem Ausheilen. Im Gegensatz zu herkömmlichen Zellstrukturen, bei denen sich der Emitter auf der Vorderseite befindet, ist der Emitter bei HJT-Zellen auf der Rückseite positioniert. Dies bietet den Vorteil, dass durch die laterale Leitfähigkeit des Wafers ein höherer Füllfaktor erreicht werden kann und optische Verluste, die durch die relativ dicke Emitterschicht auf der Vorderseite entstehen würden, reduziert werden [8,9]. Eine Standard-HJT-Zelle mit rückseitigem Emitter ist von oben nach unten folgendermaßen strukturiert: Metall/TCO/a-Si:H (n)/a-Si:H (i)/c-Si (n)/a-Si:H (i)/a-Si:H (p)/TCO/Metall. Die TCO-Schicht einer HJT-Solarzelle hat die Funktion, die vom pn-Übergang getrennten Ladungsträger zu sammeln und zu den Metallkontakten zu transportieren. Gleichzeitig dient sie auf der lichtzugewandten Seite der Solarzelle als Antireflexionsschicht, wodurch mehr Licht zur Stromerzeugung den Siliziumabsorber erreicht. Die Anwendung erfordert eine hohe Transparenz im gesamten sichtbaren Spektrum bis ins nahe Infrarot (NIR) und gleichzeitig eine gute elektrische Leitfähigkeit, da der in der Solarzelle erzeugte Strom möglichst verlustfrei zu den Kontakten geleitet werden soll. Spezielle TCOs, meist dotiertes Zinn-, Indium- oder Zinkoxid, erfüllen diese Anforderungen, da sie einerseits eine große Bandlücke EG (> 3 eV) und andererseits durch Dotierung eine hohe Ladungsträgerdichte N (typischerweise > 10^{19}cm^{-3}) und damit große elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Sehr große Ladungsträgerdichten führen auch zu einer Zunahme der Absorption durch freie Ladungsträger (free carrier absorption, FCA) im NIR-Bereich. Daher wird bei der Suche nach dem idealen leitfähigen TCO stets eine möglichst hohe Ladungsträgerbeweglichkeit μ angestrebt.[10]. Dies hat einen großen Einfluss auf den Füllfaktor (FF) und die Kurzschlussstromdichte (J_{sc}). Zudem hat der Fertigungsprozess des TCOs starke Auswirkungen auf die darunterliegenden a-Si:H-Schichten, die wiederum die Leerlaufspannung (V_{oc}) maßgeblich beeinflussen. Die TCO-Schichten müssen wie zuvor erwähnt viele Eigenschaften erfüllen. Dies kann zum Beispiel auch durch eine Variation der Schichteneigenschaften in der TCO-Schicht vom Bulk zur Grenzfläche zum a-Si:H erfolgen [11].

TCOs werden heutzutage in industriellem Maßstab z. B. in Flachbildschirmen (LED, OLED, LCD), Touchscreens, als Wärmeschutzverglasungen und in Solarzellen verwendet [12,13]. ITO ist zurzeit das am häufigsten in HJT-Solarzellen verwendete TCO-Material. Aufgrund der hohen Kosten und der Knappheit von Indium zielen jedoch viele Forschungs- und Entwicklungsprojekte darauf ab, ITO durch Indium-freies

[6] K. Yoshikawa et al., "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%," Nat. Energy, vol. 2, no. 5, 2017.

[7] A. Richter, M. Hermle, and S. W. Glunz, "Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells," IEEE J. Photovoltaics, vol. 3, no. 4, pp. 1184–1191, 2013

[8] M. Bivour, H. Steinkemper, J. Jeurink, S. Schroer, and M. Hermle, "Rear emitter silicon heterojunction solar cells: Fewer restrictions on the optoelectrical properties of front side TCOs," Energy Procedia, vol. 55, pp. 229–234, 2014.

[9] J. Haschke, G. Christmann, C. Messmer, M. Bivour, M. Boccard, and C. Ballif, "Lateral transport in silicon solar cells," J. Appl. Phys., vol. 127, no. 11, 2020.

[10] Die elektrische Leitfähigkeit σ ist proportional zum Produkt aus Ladungsträgerkonzentration N und -beweglichkeit μ: σ= qμN. q ist die Elementarladung.

[11] Xu, C. X., Micro-crystalline Silicon Oxide Front Contact Layers for Silicon Heterojunction Solar Cells, 2 nd International Workshop on SHJ Solar Cells-Section IV. Material and Device, Hanergy Chengdu R&D Center, Chengdu, Sichuan, China, Nov. 12, (2019).

[12] K. Ellmer, "Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes", Nature Photonics 6, 809-812, 2012.

[13] M. Morales-Masis et al., "Transparent Electrodes for Efficient Optoelectronics", Advanced Electronic Materials 3 1600529, 1-17, 2017.

Material zu ersetzen. Fluor dotiertes Zinn-Oxid (fluorine-doped tin oxide, FTO) ist wegen seiner guten Leitfähigkeit ein geeigneter Ersatz [14]. Zur Anwendung von FTO auf HJT-Solarzellen gibt es derzeit keine Veröffentlichungen. Zink-Oxid (ZnO), das z.B. mit Aluminium oder Bor dotiert werden kann (AZO bzw. BZO), wird aufgrund der Häufigkeit von Zink, der geringen Kosten als interessante Alternative erachtet. Dotiertes ZnO ist für sichtbares Licht äußerst transparent und zudem elektrisch leitend. Seine optischen und elektrischen Eigenschaften ähneln denen von ITO [13].

HJT-Solarzellen mit durch Sputtern hergestelltem AZO als Rückseitenkontakt erreichten einen Wirkungsgrad von 23,96 % [15]; wenn AZO auf der lichtzugewandten Seite eingesetzt wurde, konnte allerdings nur ein Wirkungsgrad von 23 % [16] erzielt werden. HJT-Solarzellen mit durch Sputtern hergestelltem ITO auf beiden Seiten erreichen Wirkungsgrade von 25,1 % [1]. Trotz ähnlicher Schichteigenschaften von ITO und AZO konnte dieser Unterschied bei durch Sputtern hergestellten Schichten nicht überwunden werden. Während des Sputter-Prozesses werden die darunterliegenden a-Si:H-Schichten mit energiereichen Teilchen und Photonen beschossen. Dies kann leicht zu Defekten an den Grenzflächen und schlechten Passiviereigenschaften und damit zu einer Reduzierung der Leerlaufspannung führen. Je nach Sputter-Parameter können teilweise die durch das Beschießen verursachten Schäden selbst durch nachfolgende Ausheilprozesse nicht vollständig beseitigt werden [17,18,19]. Das ISFH hat erfolgreich einen PECVD-Prozess für AZO entwickelt, der die Passivierung der darunterliegenden POLO-Übergange nicht beeinträchtigt [20] und im Vergleich zu einem mittels Sputtern hergestellten ITO eine starke Verbesserung des Pseudo-Füllfaktors zeigt. Andere [21] zeigten für den Einsatz in Solarzellen vielversprechende Schichteigenschaften wie eine hohe Transparenz von > 85 % und einen Flächenwiderstand von 89 Ω/□.

Zusammenfassend sollte sich die Entwicklung von TCOs für HJT-Solarzellen nicht nur auf einen Ersatz für das teure und hohen Preisschwankungen unterworfene Indium konzentrieren, sondern auch auf schonendere und variablere Beschichtungsverfahren.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

JÜLICH arbeitete eng mit den anderen Partnern im Konsortium dieses nationalen Verbundvorhabens zusammen, namentlich dem Institut für Solarenergieforschung GmbH (ISFH) und Meyer Burger Germany (MBG). Die rechtlichen Grundlagen der Kooperation wurden zu Beginn des Vorhabens durch einen Kooperationsvertrag festgelegt.

[14] J. M. H. Chandra, M.A. George, S. Higgins, P. Morse, "Low Temperature Tin Oxide Plasma Enhanced CVD of Transparent Conducting Oxide for Photovoltaic Applications," in AVS 55th Conference, 2008, p. 6.

[15] L. Lou Senaud et al., "Aluminium-Doped Zinc Oxide Rear Reflectors for High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells," IEEE J. Photovoltaics, vol. 9, no. 5, pp. 1217–1224, 2019.

[16] A. B. Morales-Vilches et al., "ITO-Free Silicon Heterojunction Solar Cells with ZnO:Al/SiO2 Front Electrodes Reaching a Conversion Efficiency of 23%," IEEE J. Photovoltaics, vol. 9, no. 1, pp. 34–39, 2019.

[17] H. Li et al., "Influence of Room Temperature Sputtered Al-Doped Zinc Oxide on Passivation Quality in Silicon Heterojunction Solar Cells," IEEE J. Photovoltaics, vol. 9, no. 6, pp. 1485–1491, 2019.

[18] A. H. T. Le et al., "Damage to passivation contact in silicon heterojunction solar cells by ITO sputtering under various plasma excitation modes," Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 192, pp. 36–43, Apr. 2019.

[19] B. Demaurex, "Passivating contacts for homojunction solar cells using a-Si:H/c-Si hetero-interfaces THÈSE NO 6392," École Polytechnique Technique Federale de Lausanne, 2014.

[20] R. Peibst et al., "Building Blocks for Industrial, Screen-Printed Double-Side Contacted POLO Cells with Highly Transparent ZnO:Al Layers," IEEE J. Photovoltaics, vol. 8, no. 3, pp. 719–725, 2018.

[21] Z. Chen, M. Liu, Y. Liu, P. Hu, L. Tang, and X. Hu, "Research on transparent conductive AZO film fabricated by PECVD method," Photonics Optoelectron. Meet. 2009 Sol. Cells, Solid State Light. Inf. Disp. Technol., vol. 7518, p. 75180X, 2009.

II. Eingehende Darstellung der durchgeführten Arbeiten/Ergebnisse

1. Verwendung der Zuwendung und erzielte Ergebnisse

AP 1 - Übergreifende Arbeiten

Zu den in AP1 zusammengefassten übergreifenden Aufgaben zählen auch die administrativen Tätigkeiten. In diesem Arbeitspaket (AP) hat Jülich neben dem internen Projektmanagement und dem Austausch mit den Projektpartnern insbesondere an der Dokumentation gearbeitet, einschließlich der Erstellung von Berichten, Publikationen und Konferenzbeiträgen.

AP 2 - Indium-freie TCO-Schichten, hergestellt mittels PECVD

AP2.1: Prozessevaluierung und Anlagenumbau

Kurzusammenfassung

Materialien und Prozesse zur Herstellung von Indium-freien TCO-Schichten mittels PECVD wurden umfassend evaluiert. Dabei wurden Sicherheitsaspekte, Anlagentechnik, Schichteigenschaften, industrielle Umsetzbarkeit und Kosten eingehend berücksichtigt. Auf Grundlage der Ergebnisse wurde ein Lastenheft erstellt und ein Kriterienkatalog entwickelt, der als Basis für die Erarbeitung eines Konzepts zum Anlagenumbau diente. Anschließend erfolgte der Umbau einer PECVD-Anlage zur Herstellung von Indium-freien TCO-Schichten.

Um den ersten Meilenstein (MS2.1) „Erstellung eines Katalogs für die Materialauswahl und das Lastenheft zu den notwendigen Schichteigenschaften des mittels PECVD hergestellten TCOs“ zu erreichen, wurden folgende Arbeiten durchgeführt: Eine umfassende Literaturrecherche zu verschiedenen TCOs, die mittels PECVD abgeschieden werden sollen, wurde durchgeführt. Diese Recherche konzentrierte sich auf eine Auswahl potenzieller Indium-freier TCO-Materialien, die für das Projekt bzw. für die Solarzelle (siehe Abbildung 1) in Betracht gezogen werden könnten.

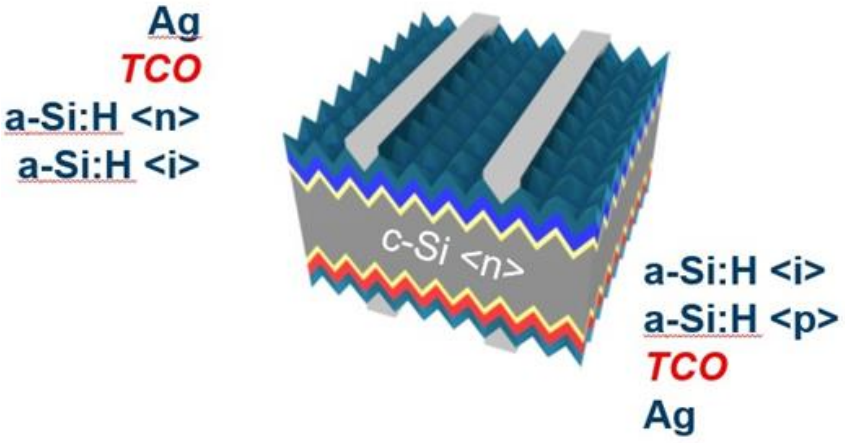

Abbildung 1: Indiumfreie TCO-Schichten, hergestellt mittels PECVD

Ein Kriterienkatalog sowie ein Lastenheft wurden zur Auswahl geeigneter Materialien und Prozesse entwickelt (siehe Tabelle 1). Das Lastenheft enthält die aus den Literaturrecherchen gewonnenen Informationen sowie die für das Projekt erforderlichen Schichteigenschaften. Der Kriterienkatalog fasst wesentliche und notwendige Aspekte zusammen, darunter Erfahrungsberichte anderer Forschungsinstitute, Prozesskompatibilität, Kosten und Sicherheitsaspekte.

Tabelle 1: Kriterienkatalog und Lastenheft für die Herstellung und die Schichteigenschaften von TCO hergestellt mittels PECVD

Prozesszeit	
Reinigungszeit	< 15% der Abscheidezeit
insgesamt Abscheidezeit	< 60 sec

Kosten	
Präkursor	< 0.5 €/g
Eine Schicht	2 ct.€/M6 Wafer
Andere Gase	Wenn möglich kein NF3, Helium

Schichteigenschaften	**(MS 2.3/3.3)**
Beweglichkeit	>10/15 cm^2/ Vs 5-10mal so hoch für Zellen ohne Ag-Finger
Transparenz	> 80% (300 – 1000 nm)
Ladungsträgerdichte	> 8 x 10^{19} cm^{-3}
Stabilität	Keine Änderung der Leitfähigkeit nach der Lagerung an Luft für 24h
Homogenität	> +/- 5%, kann

Erfahrung	
Solarzellen	z.B. Eta=X %
Aus anderen Anw.	??

Sicherheit
Sicherheit, Toxizität, Entflammbarkeit
→ Keine Einschränkungen
Verfügbarkeit
→ Siehe Indium
Klimaschädlichkeit
→ Wenn möglich kein NF3

Prozesskompatibilität	
SHJ Vorderseite	< 220°C
SHJ Rückseite	< 220°C
Perowskit Vorderseite	< 150°C; Sauerstoff ist kritisch, wahrscheinlich ist eine Zwischenschicht notwendig
Perowskit/Si Zwischenschicht	siehe SHJ Vorderseite, jedoch geringere Leitfähigkeit notwendig bzw. ausreichend; guter el. Kontakt zur Perowskitzelle

Der Meilenstein MS 2.2, „Evaluation der in Frage kommenden Materialien und Auswahl der Materialien nach dem Katalog für mittels PECVD hergestellten TCOs“, wurde auf Grundlage der durchgeführten Literaturrecherche und des erstellten Kriterienkatalogs erfolgreich abgeschlossen.

Im Wesentlichen scheiden sich viele TCOs wie SnO_2:F, WO_x, GZO und FZO aufgrund der gefährlichen oder teuren Dotanden oder Präkursoren für die Abscheidung mittels PECVD aus der Auswahl aus. In der Literatur gibt es vielversprechende Hinweise auf die guten Schichteigenschaften von ZnO, dessen Herstellungsprozess auch die Kriterien des Projekts erfüllt []. Als Präkursor wurde DEZ ausgewählt, während TEB oder B_2H_6 als Dotanden dienen. CO_2 wurde als Oxidationsmittel gewählt, welches alternativ durch O_2, N_2O oder H2O ersetzt werden kann.

Ein Konzept zur Integration eines Bubblers zur Zuführung von Präkursoren in eine bestehende PECVD-Anlage am FZJ wurde entwickelt (siehe Abb. 2). Der allgemeine Prozess- und Ausrüstungsänderungsplan wurde festgelegt. Gemäß MS2.2 wurde bordotiertes Zinkoxid (BZO) als transparentes leitfähiges Oxid (TCO) ausgewählt, das mittels des plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidungsverfahrens (PECVD) untersucht werden soll. In Verbindung mit der Literaturrecherche und der aktuellen Situation

der Anlage wurde ein schematisches Diagramm für die Aufrüstung der Anlage entworfen, welches in Abbildung 2 dargestellt ist. Die beiden wichtigsten Ausgangsstoffe für BZO sind Diethylzink (DEZ) und Triethylboran (TEB). Diese Ausgangsstoffe sind bei Raumtemperatur flüssig, weshalb ein Bubbler-System erforderlich ist, um sie in die Gasphase zu überführen, bevor sie in die Prozesskammer gelangen. Das Oxidationsgas kann O_2 oder CO_2 sein, Ar dient als Trägergas, und CH_4 kann zur Reinigung der Prozesskammer verwendet werden. So kann auch B_2H_6 (in He verdünnt) als Dotiergas getestet werden. Diese Konstruktion bietet die Möglichkeit für zukünftige diversifizierte Entwicklungsmethoden.

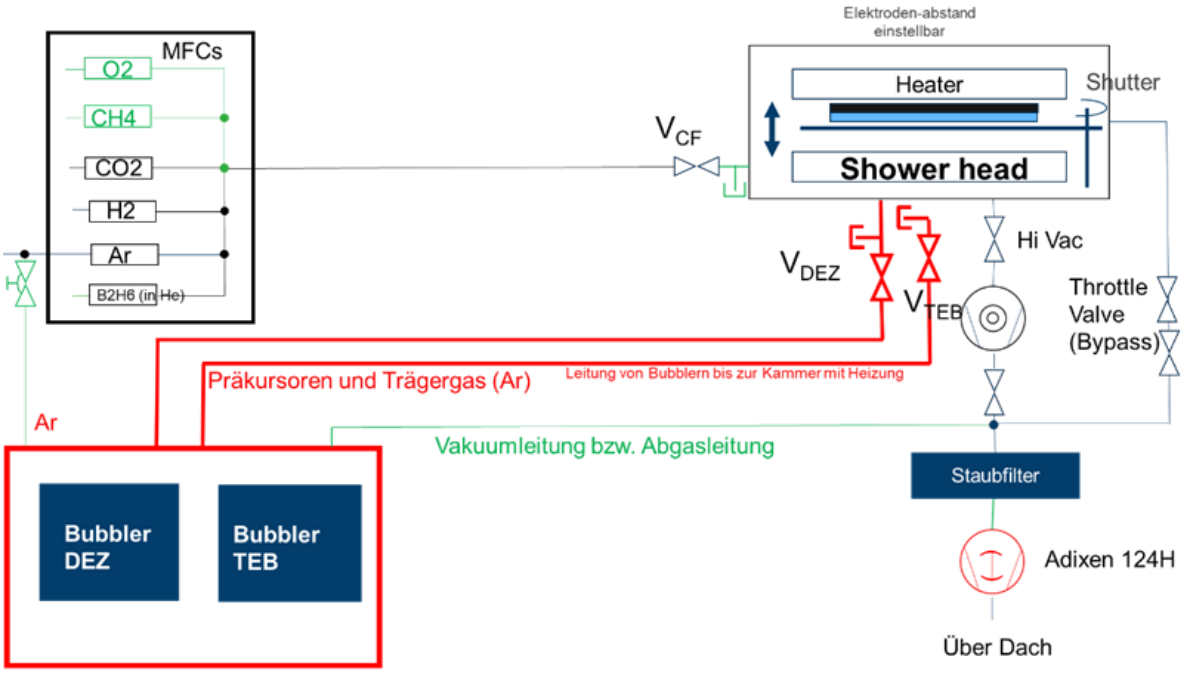

Abbildung 2: ZnO PECVD KONZEPT am Cluster Toll II

Bei der Modifikation der Anlage müssen die Größe, Kapazität und Abmessungen berücksichtigt werden. Daher wurde eine Berechnung durchgeführt, die auf der Menge der für die Abscheidung benötigten Ausgangsstoffe basiert (siehe Tabelle 1), um beispielsweise die Massflussregler zu dimensionieren. Um die Wartungsintervalle zu verlängern, können in den Bubblerzylindern 400 g DEZ und 200 g TEB gelagert werden, was für mindestens 1000 Beschichtungen ausreicht (siehe Abb. 3). Alle für die Umrüstung der Anlage erforderlichen Teile wurden mit den Lieferanten besprochen und bestellt, darunter zwei Bubbler-Systeme, neue Vakuumpumpen, ein Software-Upgrade und Gasversorgungsleitungen. Die Bubbler-Systeme (für DEZ und TEB), wie in Abbildung 3 dargestellt, alle neuen Gasleitungen, eine neue Pumpe für chemische Gase, wie in Abbildung 4 dargestellt, und das Heizsystem für die Kammer, wie in Abbildung 3 dargestellt.

Abbildung 3: Bubbler für DEZ und TEB, Der linke Zylinder enthält DEZ als Zn-Quelle, der rechte Zylinder enthält TEB, das für die Bor-Dotierung während des Prozesses sorgt. Das Blasensystem kann die DEZ- und TEB-Flüssigkeiten in Gase überführen, bevor sie in die PECVD-Kammer gelangen.

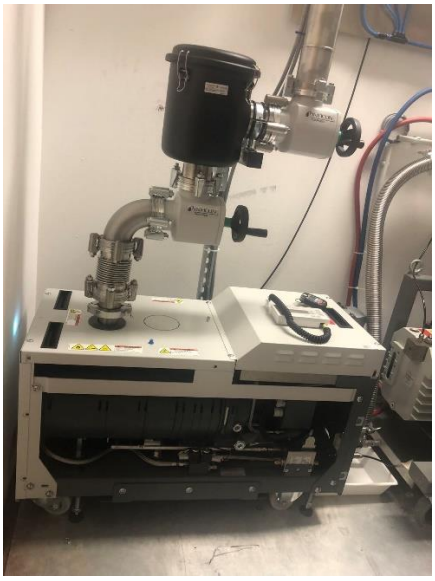

Abbildung 4: neue Vakuumpumpe für die PECVD Kammer

Die Kammer für die plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) wurde umfassend umgebaut, um transparentes leitfähiges Oxid (TCO) zu produzieren. Die Software zur Steuerung des Abscheidungsprozesses wurde aktualisiert. Aufgrund der begrenzten Anzahl an Referenzen zum Abscheidungsprozess wurde der Ablauf der Abscheidung sorgfältig konzipiert und mit unseren Partnern erörtert. Wie in Abbildung 5 dargestellt, sind fünf wesentliche Schritte in die Abscheidungssequenz integriert, um die Durchführung eines sicheren und zuverlässigen Prozesses zu gewährleisten.

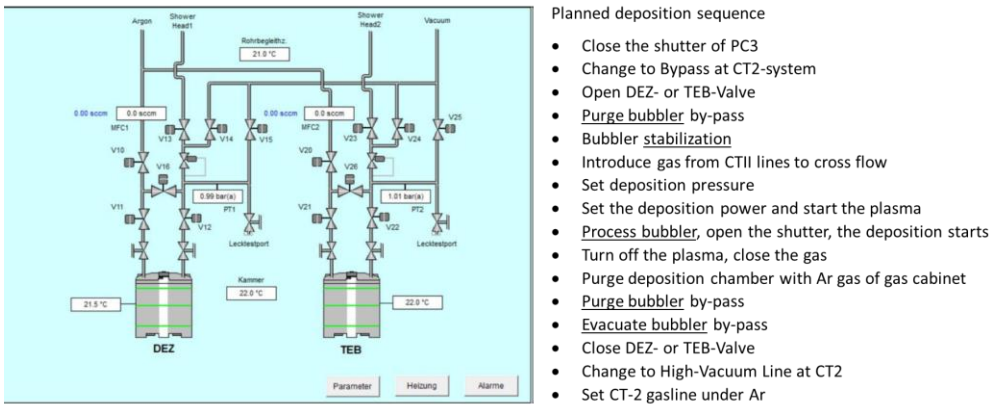

Abbildung 5: Geplante Abscheidungssequenz für dotiertes Zinkoxid (ZnO)

Um den Anforderungen des Brandschutzes der Feuerwehr gerecht zu werden, war es erforderlich, die Brandmeldeanlage in der Bubbleranlage zu installieren und mit der Sicherheitszentrale zu verbinden. Vor der Inbetriebnahme musste zudem ein Brandschutzgutachten erstellt werden. Darüber hinaus bestanden weitere brandschutztechnische Anforderungen, wie beispielsweise die Einrichtung einer Zuführung für das Löschmittel Vermiculit im Falle eines Brandes im Bubblersystem. Abbildung 6 illustriert die Löschmittelzuführung.

Abbildung 6.: Vorrichtung zur Zuführung des Löschmittels in das Bubblersystem.

AP2.2: Entwicklung Indium-freier TCO-Schichten, hergestellt mittels PECVD

Kurzzusammenfassung

AP2.2: Es wurden indiumfreie, mittels PECVD hergestellte TCO-Schichten entwickelt.

Bei der Entwicklung von TCO-Schichten für den Einsatz in HJT-Solarzellen wurde der Prozess insbesondere dahingehend optimiert, dass dünne Schichten mit einer Stärke von 80 nm und geeigneten Eigenschaften für HJT-Solarzellen abgeschieden werden können. Zu diesem Zweck werden beispielsweise Vor- und Nachbehandlungsschritte untersucht.

Kurzzusammenfassung

AP2.3: Charakterisierung Indium-freier TCO-Schichten, hergestellt mittels PECVD

Die mittels PECVD abgeschiedenen TCO-Schichten werden strukturell, optisch und elektrisch charakterisiert. Zudem werden die Schichten bezüglich ihrer Stabilität gegen Feuchtigkeit untersucht.

(beide Arbeitspakete werden zusammen beschrieben)

Um PECVD-Prozesse für die Entwicklung von Indium-freien TCO-Schichten für den Einsatz in HJT-Solarzellen zu optimieren, ist es erforderlich, TCO-Schichten bei PECVD-Prozesstemperaturen unter 200°C abzuscheiden. Wir haben uns für bordotiertes Zinkoxid (ZnO) entschieden, da es hinsichtlich der Kriterien Verfügbarkeit, Kosten, Toxizität und Materialeigenschaften als am geeignetsten bewertet wurde. Für die Anwendung in SHJ-Solarzellen sind geeignete Schichteigenschaften bei einer Schichtdicke von 80 nm eine Transparenz von über 80 % im Bereich von 300–1100 nm, eine Beweglichkeit von 10 cm^2/Vs und eine Dotierung von mehr als $8 \times 10^{19} cm^{-3}$.

Um diese Materialeigenschaften zu erreichen, wurde basierend auf unseren Erfahrungen mit der Abscheidung von Siliziumschichten mittels PECVD, der Abscheidung von TCO-Schichten durch Sputtern und der einschlägigen Literatur eine Prozessführung entwickelt, die im Folgenden als Sequenz beschrieben wird:

2. Probe laden
3. Gewünschte Substrattemperatur einstellen
4. Schließen des Shutters in der Prozesskammer
5. Umschalten auf Bypass
6. Bubbler spülen
7. Stabilisierung des Bubblerflusses
8. Gase in die Kammer einleiten
9. Einstellen des gewünschten Druckes und Abstandes
10. Leistung einstellen und das Plasma starten
11. Bubbler Prozessleitung öffnen, Shutter öffnen, Abscheidung beginnt
12. Plasma abschalten, Gase schließen
13. Prozesskammer mit Ar spülen
14. Bypass für Bubbler spülen
15. Umschalten auf Hochvakuum
16. Gasleitung unter Ar setzen
17. Probe entladen

Anschließend wurden die Prozessparameter wie Druck, Temperatur, Plasmaleistung und Gaszusammensetzung, Substrattemperatur, Druck und Elektroden-Substrat-Abstand auf Basis unserer Erfahrungen im Bereich der PECVD-Abscheidung von Siliziumschichten, der Literatur und Berechnungen der notwendigen Massenströme für die Abscheidung von ZnO ermittelt.

Prozessparameter:
Plasmaleistung: 100 W
Substrattemperatur: 200°C
Druck: 2 mbar
Präkursor 1: DEZ (Ar Fluss = 50 sccm; Temp. = 35°C; $Bubblerdruck_{abs}$ =1.4 bar)
Präkursor 2: 2.25 % B_2H_6 (He) Fluss = 5 sccm
Oxidant: CO_2 Fluss = 20 sccm
Ar Fluss = 100 sccm
Elektroden-Substrat-Abstand: 40 mm

Nach einer Reihe von Optimierungen hinsichtlich Temperatur, Flussraten und Druck konnten transparente Schichten erfolgreich abgeschieden werden. Abbildung 6 illustriert die Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge für Glas, undotiertes ZnO und bordotiertes ZnO.

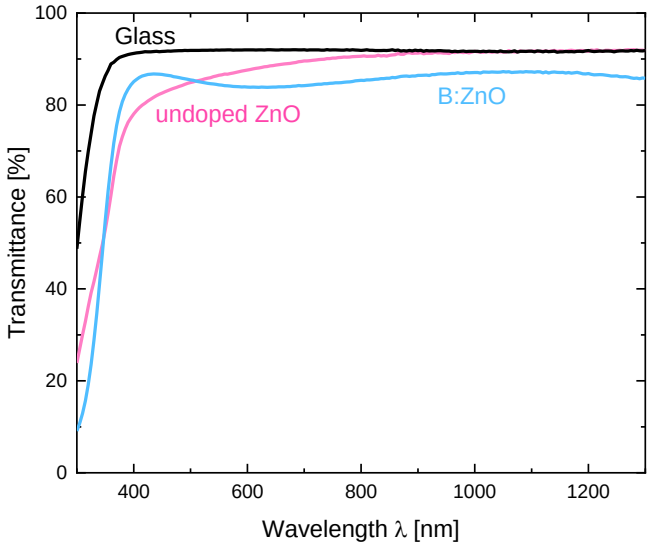

Abbildung 6: Transmission über die Wellenlänge für undodiertes ZnO, Bor dotiertes ZnO jeweils auf Glas mittels PECVD abgeschieden und Glas.

Die ZnO-Schichten wurden mittels PECVD hergestellt, optisch charakterisiert (siehe Abbildung 6) und elektrisch mittels Hall-Messungen charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabell 2: Zusammenfassung der optischen und elektrischen Eigenschaften der mittels PECVD hergestellten ZnO Schichten.

	Schichtdicke [nm]	Flächen-widerstand [Ohm sq]	Transparenz Durchschnitt von 300 nm – 110 nmm [%]
Undoped ZnO	56 – 72	-	> 80
B:ZnO	100 - 104	540 - 2700	> 80

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ziele von MS 2.4 für indiumfreie TCOs, die mittels PECVD hergestellt wurden, hinsichtlich des Oberflächenwiderstands (780 Ohm/sq, berechnet aus der geforderten Mobilität von > 10 cm^2/Vs und einer Ladungsträgerdichte von mehr als 8 x 10^{19} cm^{-3}) und der Transparenz (> 80 %) für PECVD-Schichten erreicht werden. Anschließend wurden diese Schichten in SHJ-Solarzellen als TCO eingesetzt. Um die Depositionsraten, die Mobilität und die Homogenität der Eigenschaften und Prozessparameter zu optimieren, wurden nun ZnO-Schichten insbesondere zur Verbesserung der Mobilität ohne Dotierung abgeschieden.

Dazu wurden Schichten unter folgenden Depositionsbedingungen abgeschieden:

Prozessparameter:

Substrattemperatur: 200°C

Präkursor: DEZ (Ar Fluss = 50 sccm; Temp. = 35°C; $Bubblerdruck_{abs}$ =1.4 bar)

Oxidant: CO_2 Fluss = 20 sccm

Ar Fluss = 100 sccm

Elektroden-Substrat-Abstand: 40 mm

RF-Leistung: 100 W

RF Frequenz: 13,56MHz

Variation des Drucks:

Druck: 0.5 mbar / 0.25 mbar / 0.1 mbar

Variation der Leistung:

Druck: 0.1 mbar

Plasmaleistung: 50 W / 75 W / 100 W / 125 W / 150 W

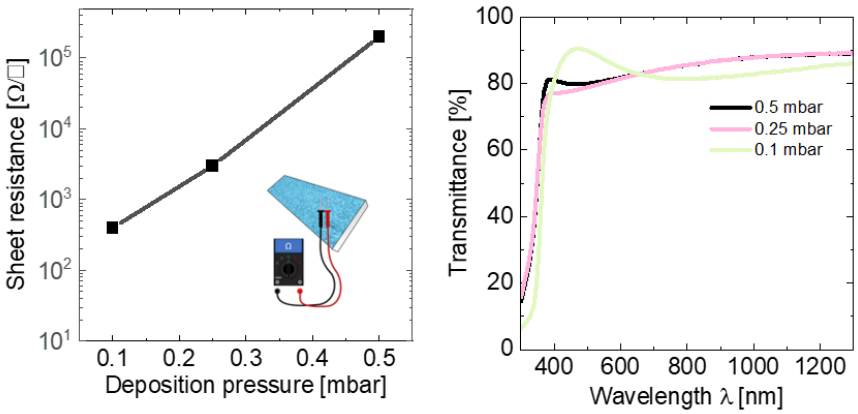

Bild 7: Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit vom Depositionsdruck und die Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge für undotierte ZnO-Schichten auf Glas Substrat welche bei dem entsprechenden Drücken abgeschieden wurden.

Bild 7 zeigt den Schichtwiderstand in Abhängigkeit vom verwendeten Druck während der Abscheidung und die Transmission als Funktion der Wellenlänge bei dem verwendeten Drücken (siehe Legende) bei der Abscheidung für undotiertes ZnO auf Glas. Es ist zu beobachten, dass der Schichtwiderstand mit steigendem Druck bei der Abscheidung der ZnO-Schichten steigt. Zudem weisen die ZnO-Schichten auf dem Glassubstrat bei den verwendeten Depositionsdrücken eine Transparenz von über 80 % in weiten Bereichen des Spektrums auf.

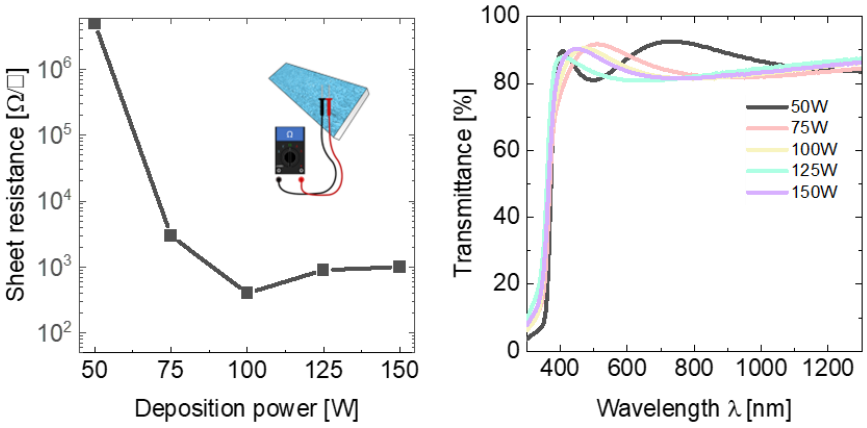

Bild 8: Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit von der Leistung bei der Abscheidung und die Transmission in Abhängigkeit von der Wellenlänge für undotierte ZnO-Schichten auf Glas Substrat, welche bei den entsprechenden Leistungen abgeschieden wurden.

Bild 8 zeigt den Oberflächenwiderstand in Abhängigkeit der verwendeten Leistung bei der Abscheidung und die Transmission als Funktion der Wellenlänge bei den verwendeten Leistungen bei der Abscheidung für undotiertes ZnO auf Glas. Es ist zu beobachten, dass der Schichtwiderstand mit steigender Abscheideleistung der ZnO-Schichten abnimmt. Zudem weisen die ZnO-Schichten auf dem Glassubstrat bei den verwendeten Depositionsleistungen eine Transparenz von über 80 % in weiten Bereichen des Spektrums auf.

Bei einer Abscheideleistung von 100 W und einem Druck von 0,1 mbar konnten undotierte ZnO-Schichten mit einem Schichtwiderstand von 450 Ohm sq. und einer Transmission von > 80 % bei einer Dicke

von ca. 130 nm und einer Abscheiderate von ± 4 nm/min abgeschieden werden.

In diesem Projekt haben wir die Stabilität der ZnO-Schichten untersucht, indem wir den Einfluss von Temperierung und Wasserstoff-Plasmabehandlung auf dotierte und undotierte ZnO-Schichten analysiert haben. Ziel dieser Experimente war es, zu verstehen, wie poröse ZnO-Schichten durch Wasser oder atmosphärische Einflüsse ihre Eigenschaften verändern und ob diese Veränderungen möglicherweise durch eine Wasserstoffplasmabehandlung rückgängig gemacht werden können.

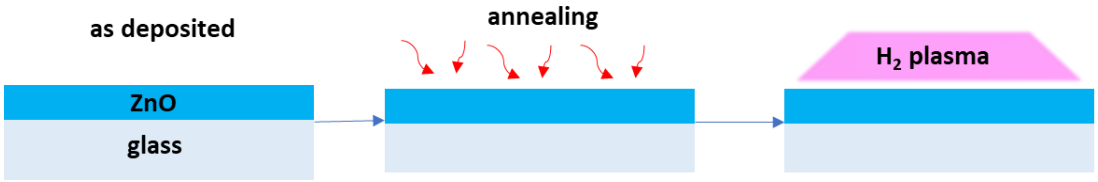

Abbildung 9: Prozessablauf der Stabilitätsuntersuchungen von ZnO-Schichten auf Glas. Wie abgeschieden (ad), annealed (an) und annealed + H2 plasmabehandelt (an+H2).

Abbildung 9 zeigt die verschiedenen Prozessschritte, die zur Untersuchung der Stabilität angewendet wurden. ZnO-Schichten, die direkt auf Glas abgeschieden wurden, wurden zwischen den einzelnen Prozessschritten hinsichtlich ihrer optischen und elektrischen Eigenschaften charakterisiert, sowohl für dotierte als auch für undotierte Varianten. Nach diesen Charakterisierungen wurden die Schichten bei 170°C für 40 Minuten in Laboratmosphäre geheizt. Im darauffolgenden Prozessschritt wurden die Schichten einer Behandlung mit Wasserstoffplasma unterzogen. Diese Vorgehensweise ermöglicht eine umfassende Analyse der Stabilität und der Eigenschaften der ZnO-Schichten unter verschiedenen Bedingungen.

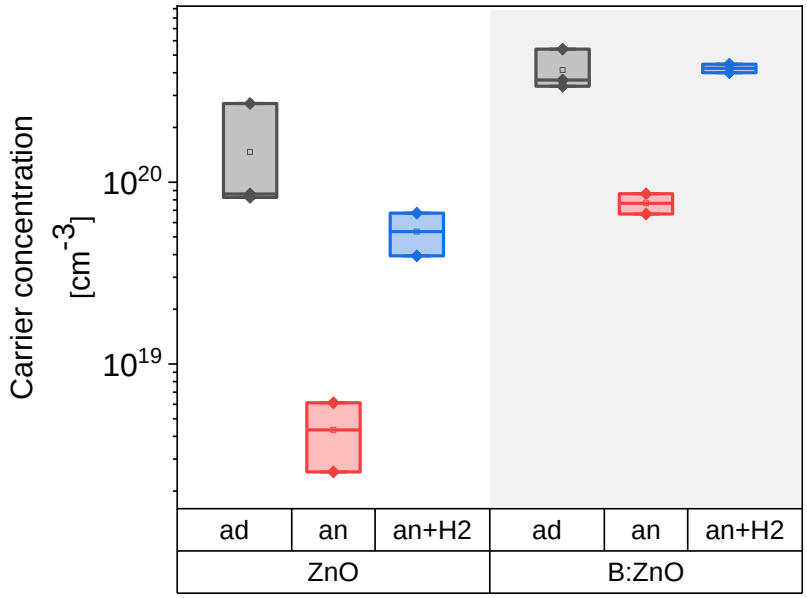

Abbildung 10: Ladungsträgerkonzentration (Carrier concentration) aufgetragen über die verschiedenen Prozesse zur Stabiliätsuntersuchung wie in Abbildung 3 beschrieben für undo-

diertes ZnO, bor dotiertes ZnO jeweils auf Glas mittels PECVD abgeschieden. Die Prozessschritte sind ad (after deposition) nach Abscheidung, nach annealing (an) und nach annealing und H2 Plasmabehandlung.

Abbildung 10 zeigt die Ladungsträgerkonzentration (Carrier concentration) aufgetragen über verschiedene Prozesse zur Stabilitätsuntersuchung wie in Abbildung 9 beschrieben für undotiertes ZnO, bordotiertes ZnO jeweils auf Glas mittels PECVD abgeschieden. Die Ladungsträgerkonzentration sinkt nach dem Annealing von > 10^{20} cm^{-3} fast um den Faktor 100 und wird durch die H_2-Plasmabehandlung für undotiertes ZnO fast und für dotiertes ZnO wieder auf den Ausgangswert angehoben.

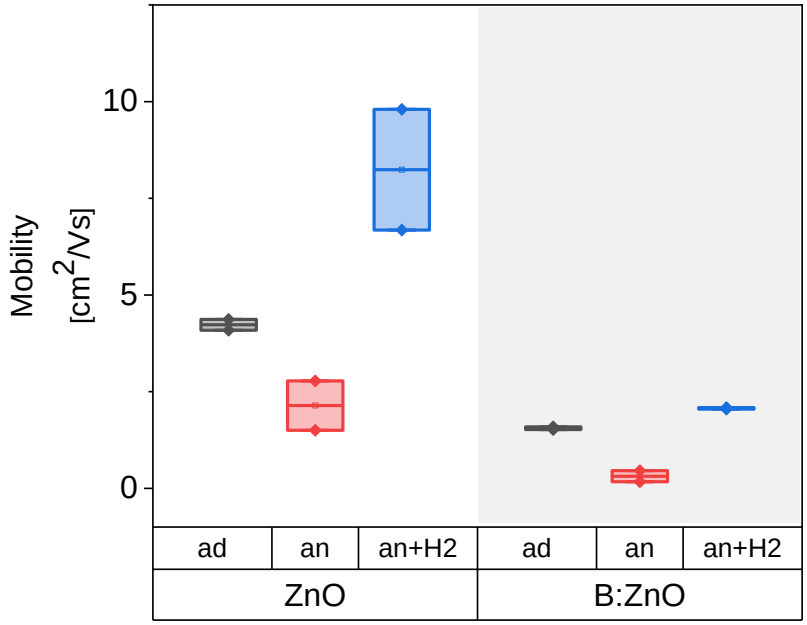

Abbildung 11: Ladungsträgerbeweglichkeit (Mobility) aufgetragen über verschiedenen Prozessen zur Stabiliätsuntersuchung wie in Abbildung 3 beschrieben für undodiertes ZnO, bor dotiertes ZnO jeweils auf Glas mittels PECVD abgeschieden. Die Prozessschritte sind ad (after deposition) nach Abscheidung, nach annealing (an) und nach annealing und H2 Plasmabehandlung.

Abbildung 11 zeigt die Ladungsträgerbeweglichkeit (Mobility) aufgetragen über verschiedene Prozesse zur Stabilitätsuntersuchung wie in Abbildung 9 beschrieben für undodiertes ZnO, bordotiertes ZnO jeweils auf Glas abgeschieden mittels PECVD. Die Ladungsträgerbeweglichkeit sinkt nach dem Annealing und steigt nach der H_2-Wasserstoffbehandlung auf höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten als direkt nach der Abscheidung.

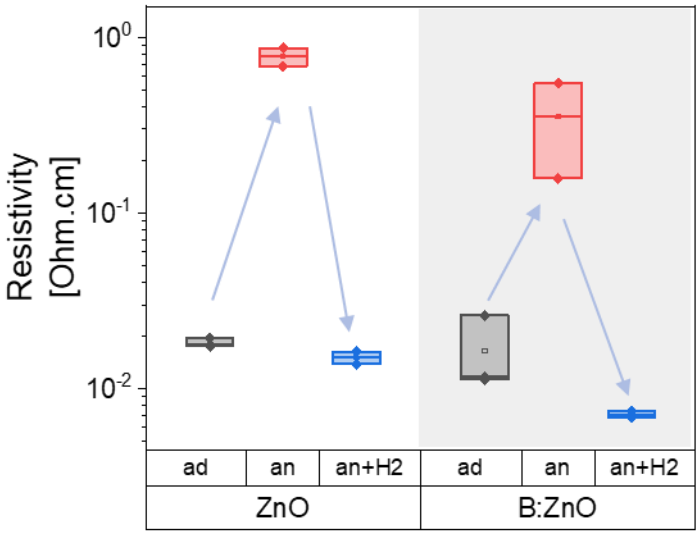

Abbildung 12: spezifischer Widerstand (Resistivity) aufgetragen über verschiedenen Prozessen zur Stabiliätsuntersuchung wie in Abbildung 9 beschrieben für undodiertes ZnO, bor dotiertes ZnO jeweils auf Glas mittels PECVD abgeschieden. Die Prozessschritte sind ad (after deposition) nach Abscheidung, nach Annealing (an) und nach Annealing + H2 Plasmabehandlung.

Abbildung 12 zeigt den spezifischen Widerstand (Resistivity) in Abhängigkeit von verschiedenen Prozessen zur Stabilitätsuntersuchung, wie in Abbildung 9 beschrieben, für undotiertes ZnO und bor-dotiertes ZnO, die jeweils auf Glas mittels PECVD abgeschieden wurden.
Es ist zu beobachten, dass der aus den in Abbildung 10 und 11 gezeigten elektrischen Eigenschaften resultierende Widerstand in Abbildung 12 für dotierte als auch für undotierte ZnO-Schichten um mehr als eine Größenordnung ansteigt.
Durch die H_2-Plasmabehandlung kann der Schichtwiderstand bei undotiertem ZnO auf die ursprünglichen Werte und bei dotiertem ZnO sogar auf einen Wert von $< 10^{-2}$ Ohm cm reduziert werden.
Die optischen Eigenschaften der untersuchten Filme ändern sich mit den Prozessschritten nur geringfügig (nicht gezeigt). Der genaue Grund für diese Änderung wird derzeit weiter untersucht. Zusätzlich werden derzeit "Capping"-Filme als mögliche Lösung zur Verhinderung der Widerstandsänderungen erforscht.

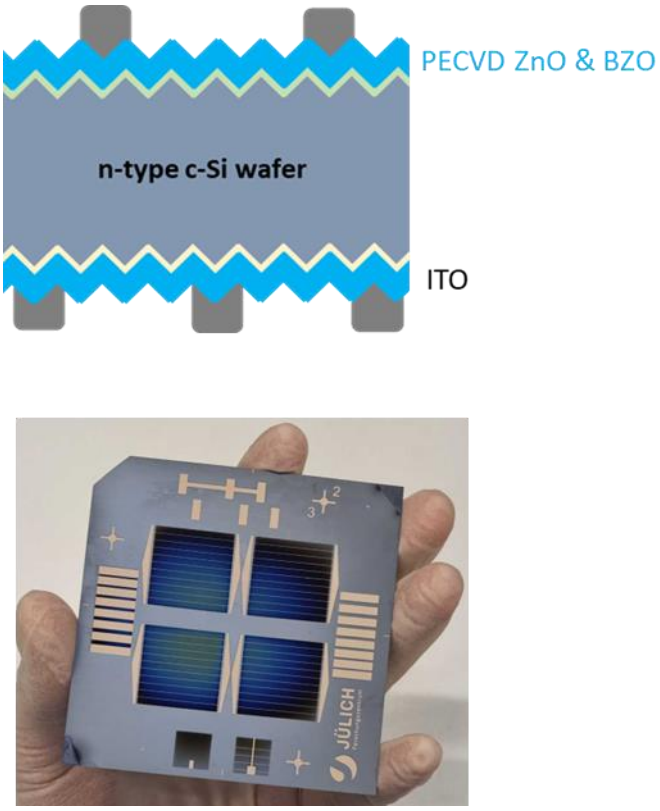

Abbildung 13: Solarzellen mit indiumfreien TCO welches mittels PECVD abgeschieden worden ist.

Tabelle 3: IV-Parameter der Solarzelle mittel Indium freien TCO hergestellt mittels PECVD gemessen unter Standard Bedingungen.

Best SHJ cells with PECVD B:ZnO
Voc: 692 mV
Jsc: 37 mA/cm^2
FF: 64.3
Eff: **16.4%**

Somit wurde MS 2.1 „Katalog für Materialauswahl und Lastenheft zu den notwendigen Schichteigenschaften liegen vor“ erreicht.

Es wurde eine Literaturrecherche zu Indium-freien TCO-Schichten, hergestellt mittels der PECVD-Technik, ausgeführt. Auf dieser Grundlage wurde ein Kriterienkatalog für die Materialauswahl und ein Lastenheft für die notwendigen Anforderungen an die Depositionsanlagen erstellt. Hierbei wurd der Fokus auf Aspekte der Sicherheit, der Anlagentechnik, der Schichteigenschaften, der industriellen Umsetzbarkeit und der Kosten gesetzt.

Somit wurde der MS 2.2 „Evaluation der in Frage kommenden Materialien und Auswahl der Materialien

nach dem Katalog“ erreicht.
Auf Basis der Literaturrecherche werden die Materialen und die zu deren Herstellung notwendigen Anlagenumbauten und Sicherheitskonzepte nach dem Katalog und nach dem Lastenheft festgelegt.

Somit wurde der MS 2.3 „Inbetriebnahme der umgebauten Anlagen und Herstellung der ersten Schichten“ erreicht.
Es wurde die PECVD-Anlage in JÜLICH zur Herstellung von Indium-freien TCO-Schichten mit Wafergrößen von bis zu 100 x 100 mm² umgebaut und anschließend in Betrieb genommen.

Somit wurde auch MS 2.4 „Indium-freie TCO-Schichten für höchst effiziente Solarzellen“ erreicht.
Die mittels PECVD hergestellten TCO-Schichten zeigen für 80 nm eine Transparenz >80 % im Bereich von 300 – 1100 nm und erzielen eine Beweglichkeit als > 10 cm^2/Vs und einer Dotierung größer 8 x 10^{19} cm-3. Daraus ergeben sich → 780 Ohm sq.
450 Ohm sq. wurden gezeigt

AP 3 - Indium-freie TCO-Schichten, hergestellt mittels Sputtern

AP3.2: Entwicklung Indium-freier TCO-Schichten, hergestellt mittels Sputtern

Kurzzusammenfassung
Es werden indiumfreie, mittels Sputtern hergestellte TCO-Schichten entwickelt. Bei der Entwicklung von TCO-Schichten für den Einsatz in HJT-Solarzellen wird insbesondere die Prozessführung so optimiert, dass dünne Schichten mit einer Stärke von 80 nm und geeigneten Eigenschaften für HJT-Solarzellen abgeschieden werden. Hierzu werden beispielsweise Vor- und Nachbehandlungsschritte untersucht. Diese Entwicklung dient als Referenzprozess zum PECVD-Prozess.

AP3.3: Charakterisierung indiumfreier TCO-Schichten, hergestellt mittels Sputtern

Kurzzusammenfassung
Die mittels Sputtern abgeschiedenen Schichten werden strukturell, optisch und elektrisch charakterisiert. Zudem wird ihre Stabilität bezüglich ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften gegen Feuchtigkeit untersucht.

(beide Arbeitspakete werden zusammen beschrieben)

AP3.2 und 3.3: Entwicklung und Charakterisierung von durch Sputtern hergestellten indiumfreien TCO-Schichten

Frühere Studien haben gezeigt, dass die SHJ-Solarzellen mit AZO im Vergleich zu Zellen mit ITO aufgrund der geringen Mobilität von AZO leicht einen hohen Serienwiderstand aufweisen können. Einigen Literaturrecherchen zufolge könnte die Einführung von Wasserstoff während der TCO-Abscheidung dazu beitragen, die Mobilität der Dünnschicht zu verbessern. Daher haben wir versucht, Wasserstoff während der AZO-Abscheidung zuzuführen, um die Mobilität von AZO zu erhöhen und das Problem des hohen Serienwiderstands zu lösen.
Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, erhöht die Zufuhr von 0,3 sccm Wasserstoff die Mobilität von AZO von

15 auf 21 cm^2/Vs. Dadurch sinkt auch der Widerstand von AZO erheblich. Eine kontinuierliche Erhöhung des Wasserstoffflusses auf 0,5 sccm führt jedoch zu einer Verringerung der Mobilität und einem Anstieg des spezifischen Widerstandes. Daher muss die Menge des Wasserstoffs während der AZO-Abscheidung ernst genommen werden

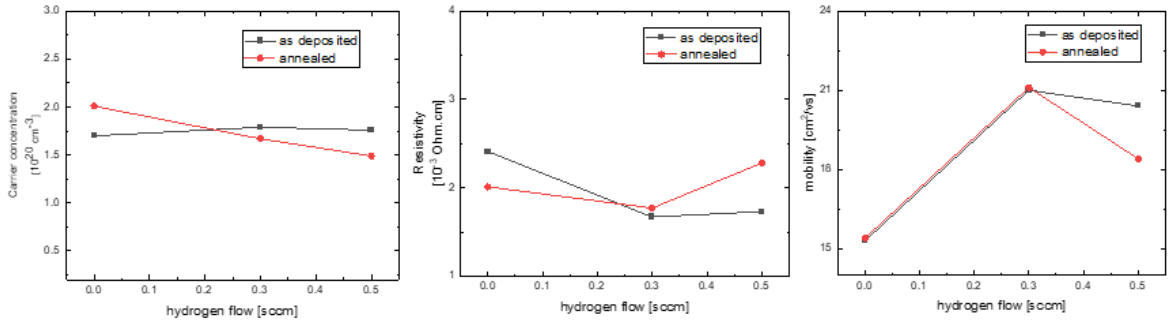

Abbildung 14: Elektrische Eigenschaften von AZO bei Zufuhr unterschiedlicher Mengen von Wasserstoff.

Abbildung 15 zeigt die optischen Eigenschaften von AZO-Schichten mit und ohne Hydrierung dargestellt. Der Transmissionsgrad und der Reflexionsgrad wurden mit einem Spektralphotometer (Lambda 950) von Perkin Elmer gemessen. Das Absorptionsvermögen wurde mit 100 %-T-R bestimmt. Durch den Wasserstoff während der AZO-Abscheidung konnte die Absorption erheblich reduzieren.

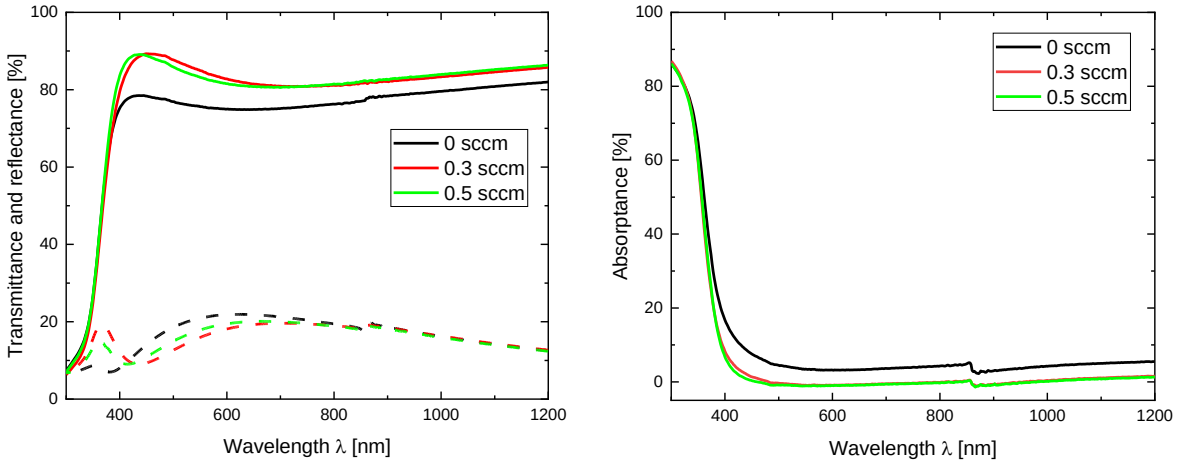

Abbildung 15: Optische Eigenschaften von AZO-Filmen die mit unterschiedlichen Mengen an Wasserstoff während der Abscheidung hergestellt worden sind.

Um die Stabilität der Schichten gegenüber Umwelteinflüssen wie Feuchtigkeit zu untersuchen, wurden die Schichten regelmäßig nach Lagerung in verschiedenen Umgebungen hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht (siehe Aufgabe in AP 3.3). Dazu wurden die Schichten auf Glas abgeschieden und in einer Klimakammer bei 85 % relativer Feuchte und 85°C für 1000 Stunden gelagert und zwischenzeitlich elektrisch und optisch charakterisiert. Abbildung 16 zeigt die Messergebnisse wie Ladungsträgerkonzentration (Carrier concentration), Ladungsträgerbeweglichkeit (Mobility) und Widerstand (Resistivity) von 0 h bis 1000 h im Abstand von 200 h gemessen der ITO-Schicht sowie der AZO-Schicht.

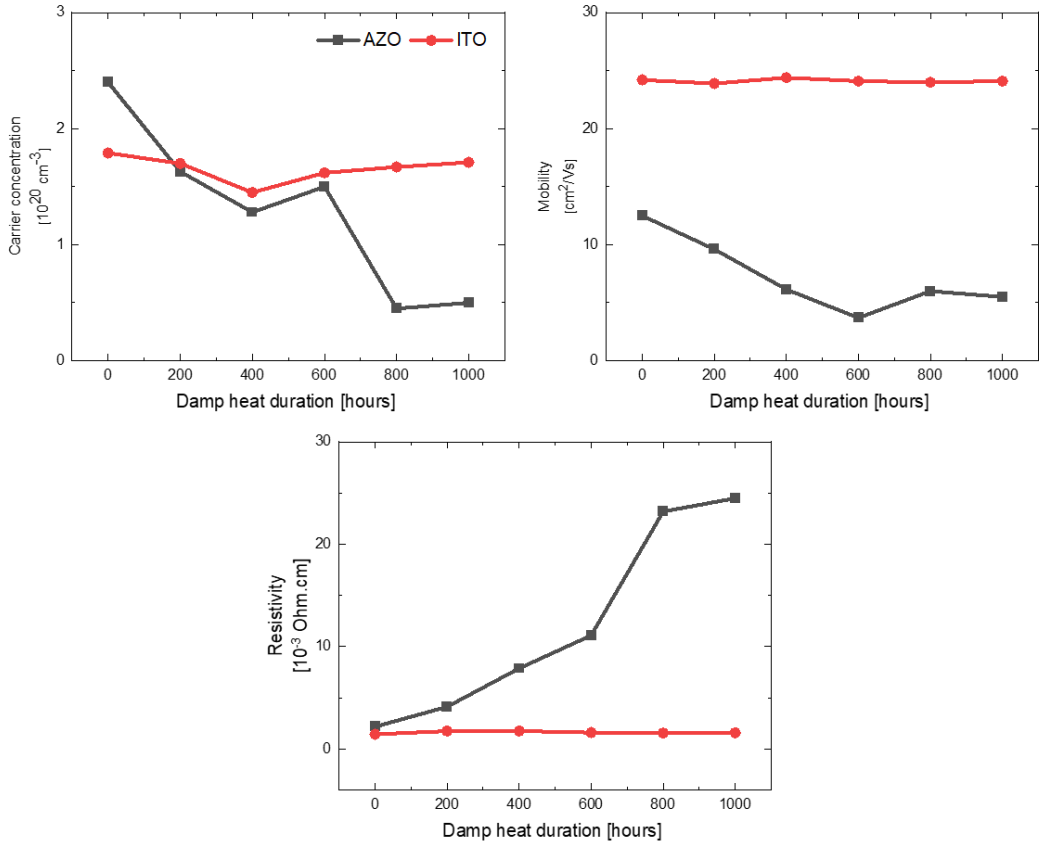

Abbildung 16: Ladungsträgerkonzentration (Carrier concentration), Ladungsträgerbeweglichkeit (Mobility) und Widerstand (Resistivity) über die Zeit in der die Schichten in einer Klimakammer bei 85% Feuchte und 85°C gelagert wurden. Die ITO-Schicht und die AZO-Schicht wurden in Abständen von 200 h aus der Klimakammer entnommen und gemessen.

Abbildung 17 zeigt Transmission und Absorption als Funktion der Wellenlänge in Rot für die ITO-Schicht und in Schwarz für die AZO-Schicht von 0 h bis 1000 h in einem Abstand von 200 h in der Klimakammer bei 85 % relativer Luftfeuchtigkeit und 85°C.

Die ITO-Schichten zeigen keine Veränderungen in ihren elektrischen und optischen Eigenschaften über die Zeit in der Klimakammer bei 85 % relativer Feuchte und 85°C. Dies verdeutlicht die Stabilität der Eigenschaften der ITO-Schichten unter Damp Heat Bedingungen (85 % relative Feuchte und 85°C). Im Gegensatz dazu zeigen die AZO-Schichten ein abweichendes Verhalten; je länger die Schichten in der Klimakammer verbleiben, desto mehr verringern sich die Ladungsträgermobilität und die Ladungsträgerkonzentration. Folglich sinkt der Widerstand mit zunehmender Verweildauer der Schichten in der Klimakammer bei 85 % relativer Feuchte und 85°C. Zudem nimmt die Transparenz der AZO-Schicht im Bereich von 400 nm bis 1000 nm mit der Verweildauer in der Klimakammer zu. Diese Zunahme der Transparenz der AZO-Schicht bei längerer Lagerung in der Klimakammer unter den genannten Bedingungen kann auf mikrostrukturelle Veränderungen der Schicht zurückgeführt werden. Obwohl die AZO-Schicht nach dem Feuchtwärmetest "transparenter" wird, konnten wir bei der Modulmessung keinen Anstieg des Kurzschlussstromes feststellen. Im Solarmodul beobachten wir, dass die Vergilbung des Moduls nach der Lagerung bei 85 % relativer Feuchte und 85°C auf chemische Veränderungen oder chemische Wechselwirkungen hinweist. Weitere Untersuchungen in diesem Bereich sind im Gange.

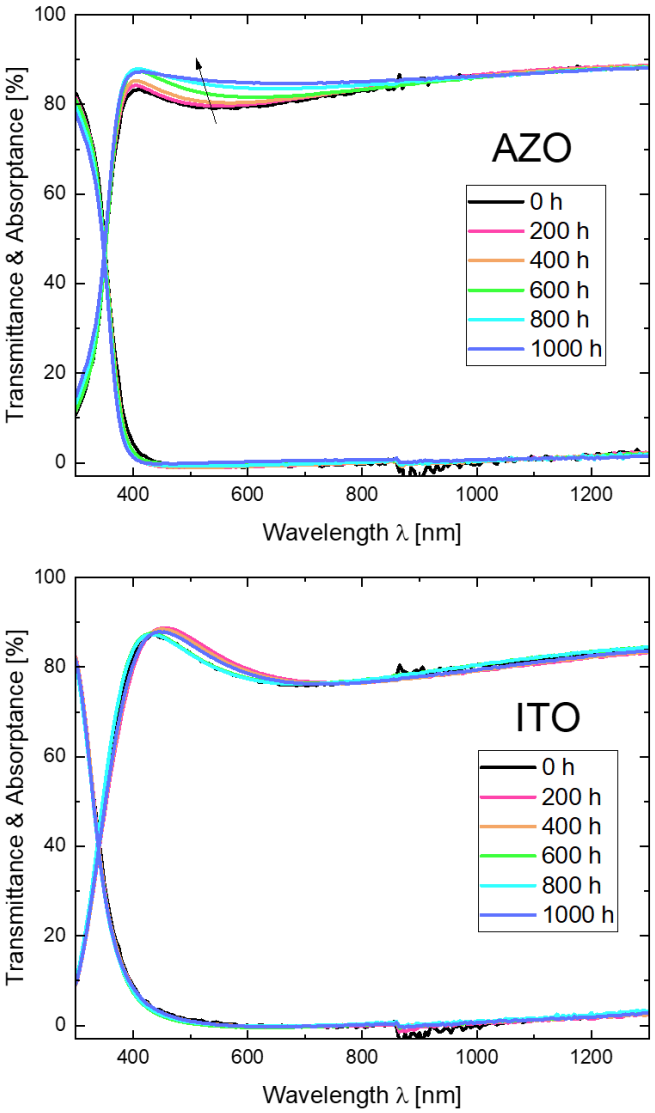

Abbildung 17: Transmission und Absorption als Funktion der Wellenlänge für eine AZO-Schicht und eine ITO-Schicht von 0 h bis 1000 h im Abstand von 200 h. Die Schichten wurden auf Glas abgeschieden und zwischenzeitlich in einer Klimakammer bei 85% relativer Feuchte und 85°C gelagert.

Das Sputterverfahren zur Herstellung von mit Aluminium dotierten Zinkoxidschichten (AZO) wurde als Referenzprozess eingehend untersucht. Die AZO-Schichten wurden unter Verwendung eines planaren AZO-Targets (Al_2O_3:ZnO, 1:99 Gew.-%) im Hochfrequenzmodus (RF) abgeschieden. Während des Sputterprozesses wurden die Abscheidungstemperatur, die Leistungsdichte, der Druck und das O_2/Ar-Flussverhältnis so eingestellt, dass dünne Schichten mit ausgewogenen optoelektrischen Eigenschaften erzielt werden konnten. Derzeit können in AZO-Schichten mit einer Dicke von 115 nm eine Mobilität von 21 cm^2/Vs, eine Ladungsträgerdichte von 2,21 x 10^{20} cm^{-3} und ein spezifischer Widerstand von 1,35 x 10^{-3} Ohm.cm erreicht werden. Die optischen Eigenschaften sind in Abbildung 18 dargestellt.

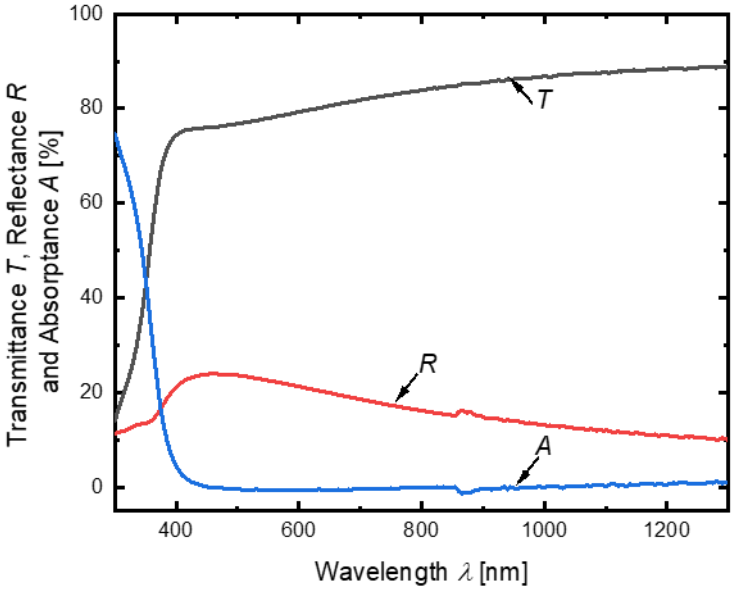

Abbildung 18: Optische Eigenschaften von gesputterten AZO

Somit wurde auch MS 3.3 „Indium-freie TCO-Schichten für höchst effiziente Solarzellen „Indium-freie TCO-Schichten für höchst effiziente Solarzellen“ erreicht.

Die mittels sputtern hergestellten TCO Schichten zeigen für 80 nm eine Transparenz >80 % im Bereich von 300 – 1100 nm und erzielen eine Beweglichkeit als > 15 cm^2/Vs und einer Dotierung größer 8 x 10^{19} cm^{-3}.

AP 4 - Anwendung der Indium-freien TCO-Schichten auf Solarzellen

AP4.1: Anwendung der Indium-freien TCO-Schichten auf HJT- Solarzellen
Die Indium-freien TCOs, die in AP2 und/oder AP3 entwickelt worden sind und mittels PECVD oder durch Sputtern hergestellt wurden, werden in HJT-Solarzellen eingesetzt. Ziel ist es, die Schichten und deren Herstellungsprozess so anzupassen, dass die HJT-Solarzellen einen Wirkungsgrad von mehr als 24,0 % erreichen.

AP4.2: Anwendung der Indium-freien TCO-Schichten als Grenzschicht in Silizium/Perowskit-Tandemsolarzellen

Die in AP2 und/oder AP3 entwickelten Indium-freien TCO-Schichten werden in Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen als Grenzschicht zwischen der HJT- und der Perowskit-Solarzelle eingesetzt. Hierzu werden HJT-Solarzellen mit unterschiedlichen Oberflächen (texturiert und glatt) entwickelt.

AP4.3: Anwendung der Indium-freien TCO-Schichten als Fensterschicht auf Silizium/Perowskit-Tandemsolarzellen

Die in AP3 entwickelten Indium-freien TCO-Schichten werden in Perowskit/Silizium-Tandemsolarzellen als Fensterschicht auf der Perowskit-Solarzelle eingesetzt. Hierzu werden HJT-Solarzellen mit unterschiedlichen Oberflächen (texturiert und glatt) entwickelt. Für die Anwendung von TCO aus AP2 muss der Transport von Perowskit-Solarzellen vom ISFH nach JÜLICH geprüft werden.

AP4.1: Anwendung von indiumfreien TCO-Beschichtungen auf Silizium-Heteroübergangssolarzellen

Die Eigenschaften von AZO-Schichten sind stark von ihrer Dicke abhängig. Wie in Abbildung 19 dargestellt, weisen die ersten 20 nm der AZO-Schicht im Gegensatz zu Zinndotiertem Indiumoxid (ITO), das über die Dicke hinweg sehr homogene elektrische Eigenschaften aufweist, stets einen sehr hohen spezifischen Widerstand auf. Dies führt zu einem erheblichen Kontaktwiderstand zwischen der AZO- und der hydrierten amorphen Siliziumschicht (a-Si:H) und verursacht einen hohen Serienwiderstand in Solarzellen. Zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften der AZO-Schicht kann eine 10 nm dicke ITO-Schicht als Keimschicht verwendet werden. Der ITO/AZO-Stapel zeigt ein sehr gleichmäßiges Wachstum in der Richtung senkrecht zum Substrat.

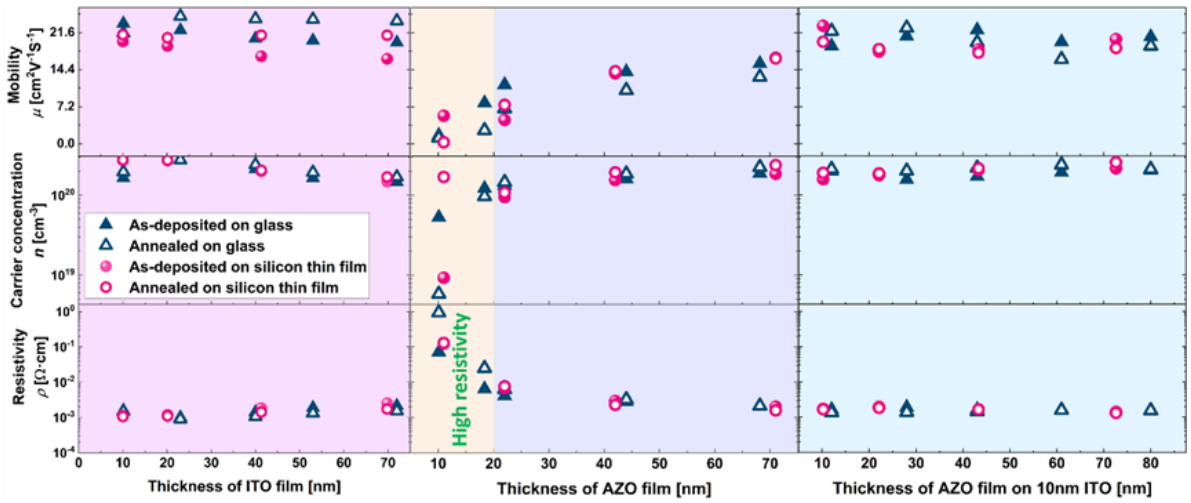

Abbildung 19: Dickenabhängige elektrische Eigenschaften von ITO-, AZO- und ITO/AZO-Schichten

Tabelle 4 zeigt die Parameter von Solarzellen unter Verwendung von AZO als TCO-Schichten im Vergleich zu Solarzellen mit ITO-Schichten. Eine reine AZO-Schicht wurde erfolgreich auf der Rückseite der SHJ-Solarzellen aufgebracht. Auf der Vorderseite ist jedoch eine ITO-Seed-Schicht erforderlich. Letztlich kann für beide Typen eine sehr vergleichbare Zelleffizienz erreicht werden, während Zellen mit AZO die

Menge an ITO um mehr als 85 % reduzieren können. Zellen mit AZO weisen eine relativ geringere Kurzschlussstromdichte (J_{sc}) auf, die durch eine leichte Zugabe von O_2 zum Sputtergas verbessert werden kann.

Tabelle 4: Aktuelle durchschnittliche Zellenergebnisse (basierend auf 10 Zellen für jeden Typ)

Cell type	Front TCO	Rear TCO	η [%]	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm2]	*FF* [%]
AZO cell	AZO/ITO	AZO	23.8	738.2	38.6	83.4
ITO cell	ITO	ITO	23.9	737.9	39.1	82.7

Entsprechend der in Tabelle 4 und Abbildung 18 dargestellten optoelektrischen Eigenschaften wählten wir dieses AZO als TCO und stellten die indiumfreien SHJ-Solarzellen her. Wir erzielten eine Zelleffizienz von 23,7 % mit einer Kurzschlussstromdichte (J_{SC}) von 38,59 mA/cm^2, einer Leerlaufspannung (V_{OC}) von 738,2 mV und einem Füllfaktor (*FF*) von 83,3 %. Durch die Abscheidung von 110 nm Magnesiumfluorid (MgF_2) als doppelte Antireflexionsschicht auf der Vorderseite des AZO erhöhte sich die Kurzschlussstromdichte auf 39,06 mA/cm^2, wie in Abbildung 20 dargestellt. Obwohl das MgF_2 nicht leitfähig ist, ist der Kontakt während der Messung immer noch gut da die Oberfläche der Silberfinger im Vergleich zur Dicke des MgF_2 eine höhere Rauheit aufweist. Die SHJ-Solarzelle erreichte schließlich einen Wirkungsgrad von 24 %, womit der MS 4.1 erfüllt worden ist.

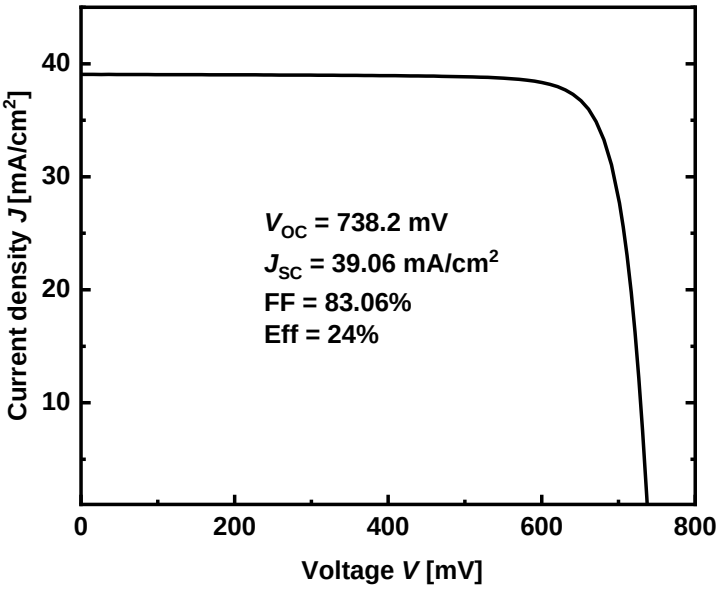

Abbildung 20: J-V-Parameter einer indiumfreien SHJ-Solarzelle

Die Zellleistung bei Verwendung verschiedener AZO-Schichten ist in Abbildung 3 dargestellt. Wie wir sehen können, könnte die Einführung von Wasserstoff während der AZO-Abscheidung die Kurzschluss-stromdichte (J_{SC}) der Solarzellen verbessern, was gut mit dem Trend der Absorptionsänderung überein-stimmt, wie in Abbildung 21 gezeigt. Die geringfügig niedrigere Leerlaufspannung (V_{OC}) von AZO-Zellen im Vergleich zu ITO-Zellen ist noch nicht klar, was weitere Experimente erfordert. Der Füllfaktor (*FF*) sinkt jedoch aufgrund des höheren Serienwiderstands kontinuierlich, wenn mehr Wasserstoff zugeführt wird, was im Widerspruch zu den vorherigen elektrischen Eigenschaften steht.

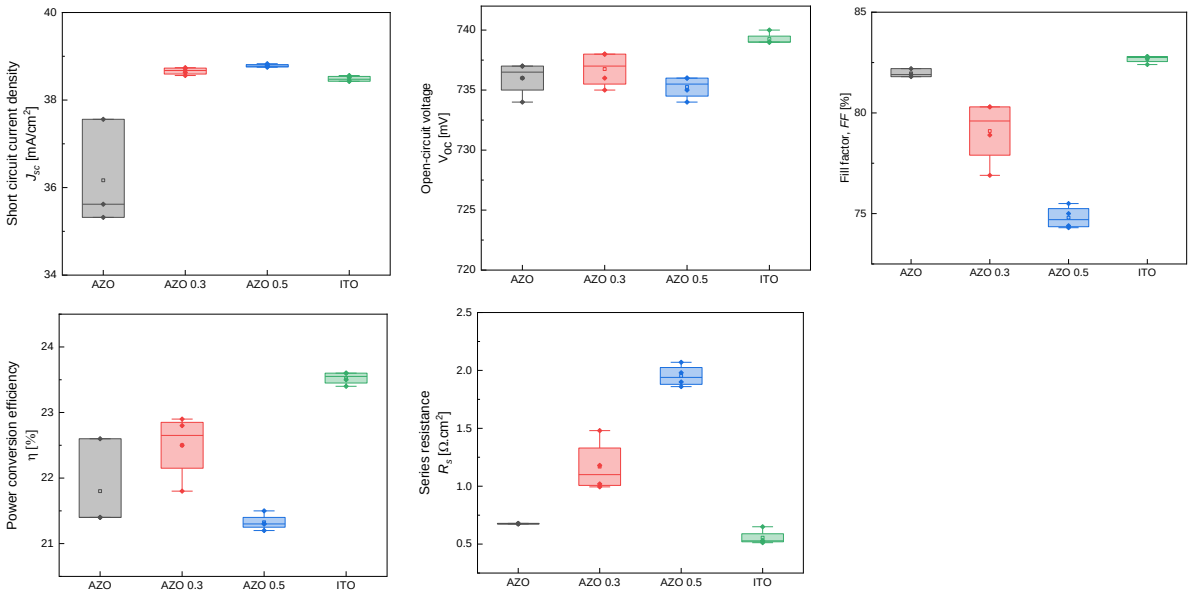

Abbildung 21: IV-Parameter von SHJ Solarzellen mit verschiedenen TCO auf der Vorderseite.

Wie in Abbildung 22 dargestellt, zeigt eine weitere Untersuchung, dass das anfängliche Wachstum

von AZO mit der Einführung von Wasserstoff einen großen Unterschied zu den dickeren Schichten aufweist. Durch das Annealen der ersten 20 nm dicken AZO-Schicht wird die Beweglichkeit deutlich verringert, wodurch der Widerstand ansteigt. Wenn die AZO-Schicht dicker wird, ist die gesamte Schicht nicht mehr empfindlich gegenüber dem Annealen. Der hohe Serienwiderstand in den hydrierten AZO-Zellen kann also auf den hohen Kontaktwiderstand zwischen dem AZO und den darunter liegenden n-Typ a-Si:H-Schichten zurückgeführt werden.

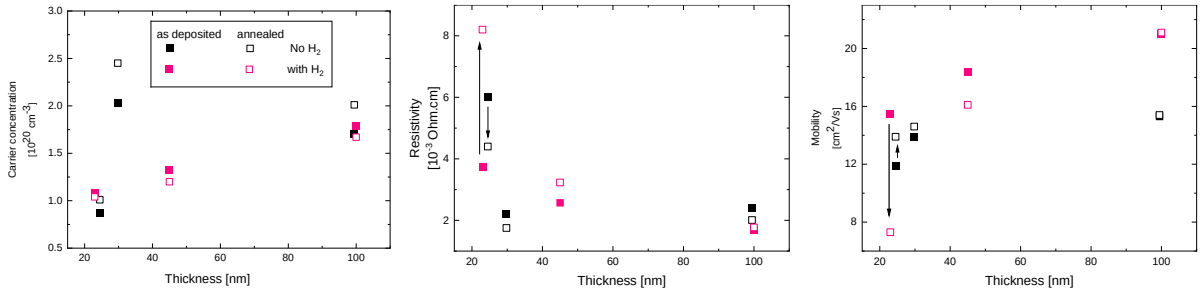

Abbildung 22: Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von AZO hergestellt mit H_2 von der Schichtdicke und Annealing

In AP 3.3 wurde der Einfluss der AZO-Schichten bei einer Lagerung mit 85 % relativer Feuchte und 85°C untersucht. Dabei wurde ein starker Einfluss auf die elektrischen und optischen Eigenschaften festgestellt. Um diesen Einfluss auf die Solarzellen durch die Lagerung in der Klimakammer bei 85 % relativer Feuchte und 85°C zu untersuchen, wurden die Solarzellen im Abstand von 200 Stunden unter Standardtestbedingungen charakterisiert. Abbildung 23 zeigt die IV-Solarzellenparameter, wie den normierten Wirkungsgrad (normalized efficiency) ɳ in a), den normierten Füllfaktor (normalized fill factor) FF, die normierte Leerlaufspannung (normalized open circuit voltage) V_{OC} in c) und die normierte Kurzschlussstromdichte (normalized short-circuit current density) J_{SC} in d), unter AM 1.Die Beleuchtung für Solarzellen mit ITO ist in Schwarz, für Solarzellen mit AZO in Rot und für Solarzellen mit AZO und zusätzlicher MgF_2-Beschichtung in Grün über die Zeit in Stunden bei 85 % relativer Feuchte und 85°C aufgetragen. Der Wirkungsgrad der Solarzellen mit AZO nimmt im Vergleich zu den Solarzellen mit ITO sowohl mit als auch ohne MgF_2-Beschichtung mit der Zeit in der Klimakammer deutlich ab. Diese Abnahme des Wirkungsgrads ist auf die Reduktion des Füllfaktors zurückzuführen. Die Ergebnisse zeigen den deutlichen Einfluss der Erhöhung des AZO-Widerstandes auf den Füllfaktor der Solarzellen während der Lagerung in der Klimakammer bei 85 % relativer Feuchte und 85°C.
Dies unterstreicht die Relevanz einer guten Verkapselung von Solarzellen mit AZO als TCO. Daher planen wir, die Verkapselung von Solarzellen mit AZO zu untersuchen und anschließend unter 85 % relativer Feuchte und 85°C zu lagern.

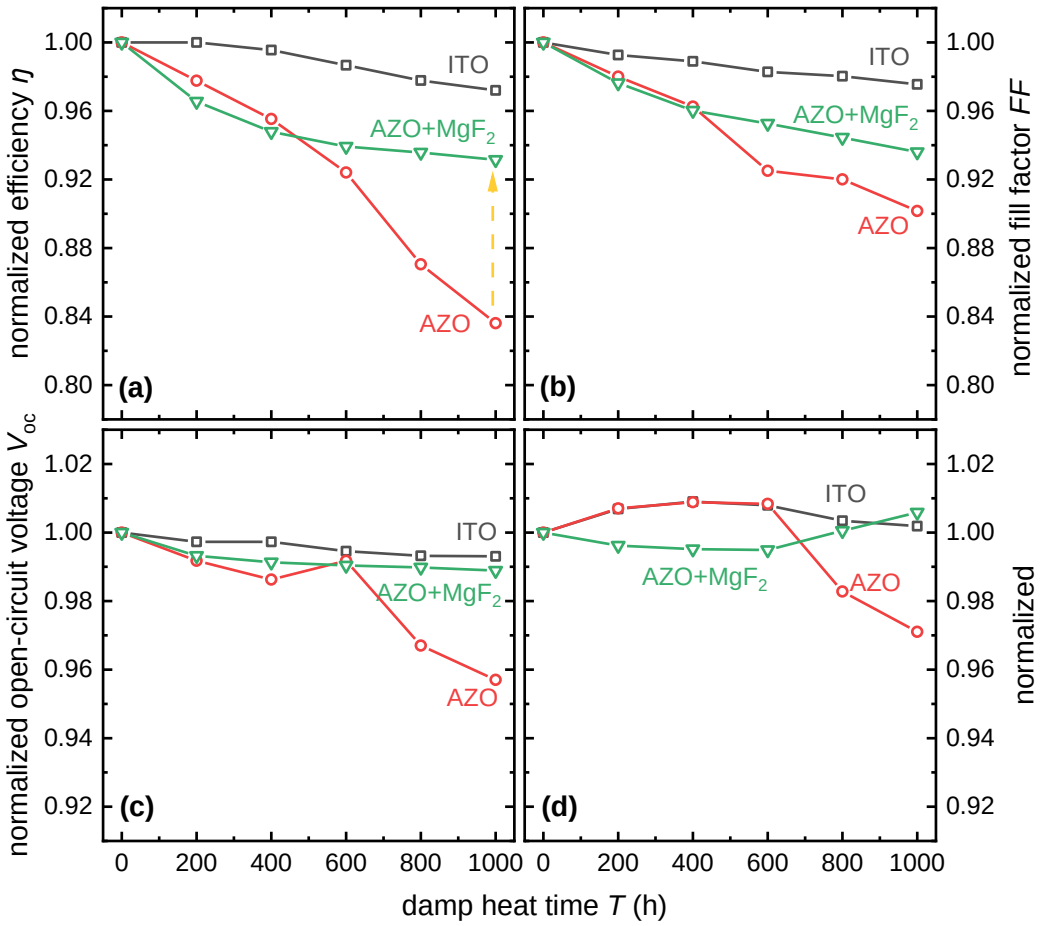

Abbildung 23: Der normalisierte Wirkungsgrad (efficiency) ɳ in a), den Füllfaktor (fill factor) *FF*, die Leerlaufspannung (open circuit voltage) V_{OC} in c) und die Kurzschlussstromdichte (short circuit current density) J_{SC} in d) unter AM1.5 Beleuchtung für Solarzellen mit ITO in schwarz, mit AZO in rot und mit AZO und zusätzlicher MgF2 Schutzschicht in grün aufgetragen über die Zeit der Lagerung unter 85% relativer Feuchte und 85°C.

Abbildung 24 illustriert den normalisierten Serienwiderstand R_s (e)) sowie den normalisierten pseudo-Füllfaktor pFF unter AM1,5-Beleuchtung für Solarzellen mit ITO in Schwarz, mit AZO in Rot und mit AZO sowie einer zusätzlichen MgF_2-Schutzschicht in Grün. Die Messungen wurden über die Lagerungsdauer bei 85 % relativer Feuchte und 85°C durchgeführt. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass sowohl der Serienwiderstand als auch die Reduktion des Pseudo-Füllfaktors zur Abnahme des Füllfaktors beitragen. Dies unterstreicht die signifikante Rolle, die sowohl der Serienwiderstand als auch der pseudo Füllfaktor bei der Reduzierung des Wirkungsgrads der Solarzellen spielen, insbesondere unter den gegebenen Lagerungsbedingungen. Die eingesetzten MgF_2-Capping-Layer können den Einfluss der Lagerung unter 85 % relativer Feuchte und 85°C mindern.

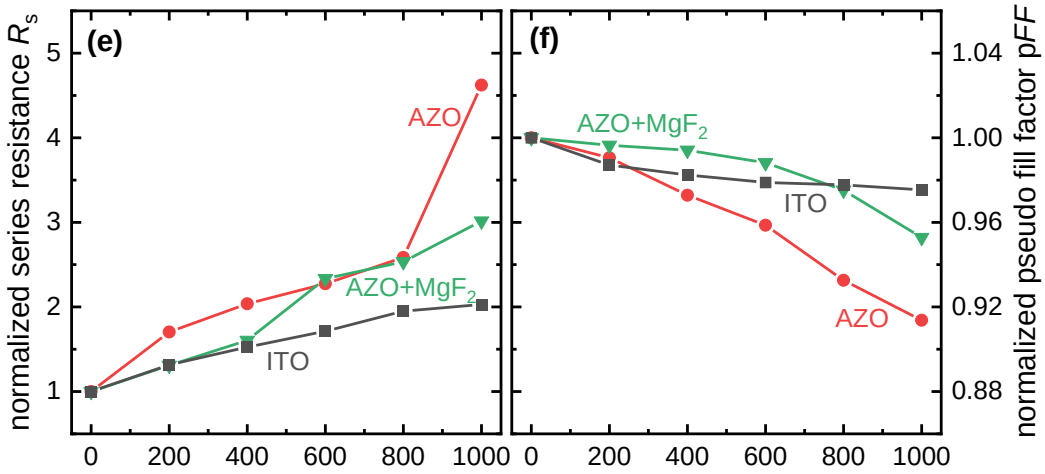

Abbildung 24: Der normalisierte Serienwiderstand (normalized series resistance) R_s in e) und den normalisierten pseudo Füllfaktor (normalized pseudo fill factor) p*FF*, unter AM1.5 Beleuchtung für Solarzellen mit ITO in schwarz, mit AZO in Rot und mit AZO und zusätzlicher MgF_2 Schutzschicht in grün aufgetragen über die Zeit der Lagerung unter 85% relativer Feuchte und 85°C.

AP 4: MgF_2-Beschichtung

Meyer Burger hat 5 Zellen (M10) an das FZJ zur die MgF_2-Beschichtung geschickt.
Der Wirkungsgrad konnte um ca. 0.45 % abs. gesteigert werden (auf ca. 25.32 %)

Somit wurde auch MS 4.1 „HJT-Solarzellen mit einer Indium-freien TCO-Schicht aus AP2/3 und einem Wirkungsgrad von > 24,0 % erreicht."

Die mittels sputtern hergestellten TCO Schichten zeigen für 80 nm eine Transparenz >80 % im Bereich von 300 – 1100 nm und erzielen eine Beweglichkeit als > 15 cm^2/Vs und einer Dotierung größer 8 x 10^{19} cm^{-3}

AP 5 - FZJ Arbeiten im Rahmen des Projektes für AP5

Aufgabe von JÜLICH ist es, als Rückfalloption zu MB für das ISFH teilprozessierte HJT-Solarzellen zur Verfügung zu stellen. Diese dienen zur Entwicklung von Solarzellen ohne Metallisierung, d. h. direkt mit Drähten auf dem TCO in HJT-Solarmodulen in AP5.

Das FZJ hat für Das ISFH einige SHJ-Solarzellen ohne Vorderseitenmetallisierung mit verschiedenen ITO-Vorderseitenwiderständen hergestellte. Das Ergebnis wurde als Konferenzbeitrag zur WCPEC-8 mit dem Titel "Accurate IV-measments of silicon heterojunction solar cells without front metallization using FEM simulations" eingereicht.

Ergebnisse der Solarzellenserie für das ISFH

- Die ITO Schicht „ITO 100/0 " hat eine höhere Leitfähigkeit jedoch eine geringere Transparenz wie „ITO 90/5". Die entsprechenden Schickdicken sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf

die Schichtdicke auf einem texturierten Wafer. Die Schichtreihenfolge ITO Schicht 1 bzw. 2 ist nach der Depositionsreihenfolge angegeben. Gemeinsam mit den Solarzellen wurden Solarzellen mit Vorderseiten Metallisierung hergestellt. Abbildung 25/ Tabelle 5/ Abbildung 26.

Abbildung 25: Absorption in Abhängigkeit von der ITO-Schicht

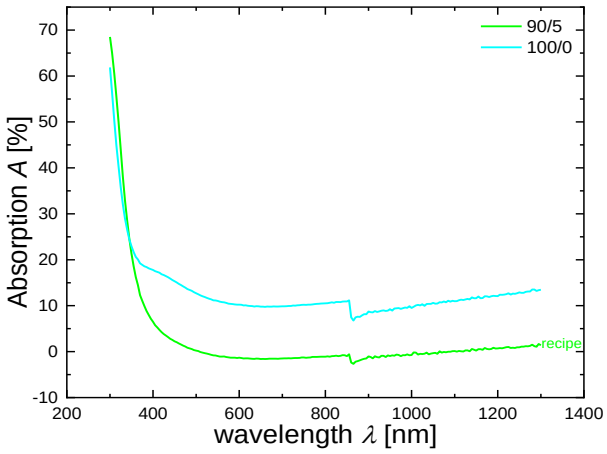

Tabelle 5: Auswirkung des Sauerstoffanteils zur ITO- Herstellung

oxygen fraction [%]	annealing	resistivity ρ [x10^{-03} ohmcm]	resistance R [Ω]	carrier density n [x10^{20} cm^{-3}]	mobility μ [cm^2/Vs]
5.3 (ITO 90/5)	after	1.82	180	1.52	22.5
0 (ITO 100/0)	after	0.515	48.2	4.99	24.3

Die Solarzellen mit höher leitfähigem ITO (100/0) zeigen erwartungsgemäß einen geringeren Strom. Eine ITO-Kombinationsschicht (90/5 und 100/0) mit sauerstoffarmer Topschicht erweist sich als vorteilhaft, da sie einen vergleichbar hohen Strom wie die standardmäßigen ITO (90/5) Schichten zeigen. Diese ITO-Kombinationsschicht bietet sich als Kompromiss zwischen hoher Schicht- Transparenz bei möglichst geringem Schichtwiderstand an.

Die Leitfähigkeit der ITOs zeigt sich ebenfalls auch im Serienwiderstand R_s. Dieser hat wiederum Einfluss auf den Füllfaktor FF. Zusammengefasst sind die Zellen für die angestrebten Experimente brauchbar.

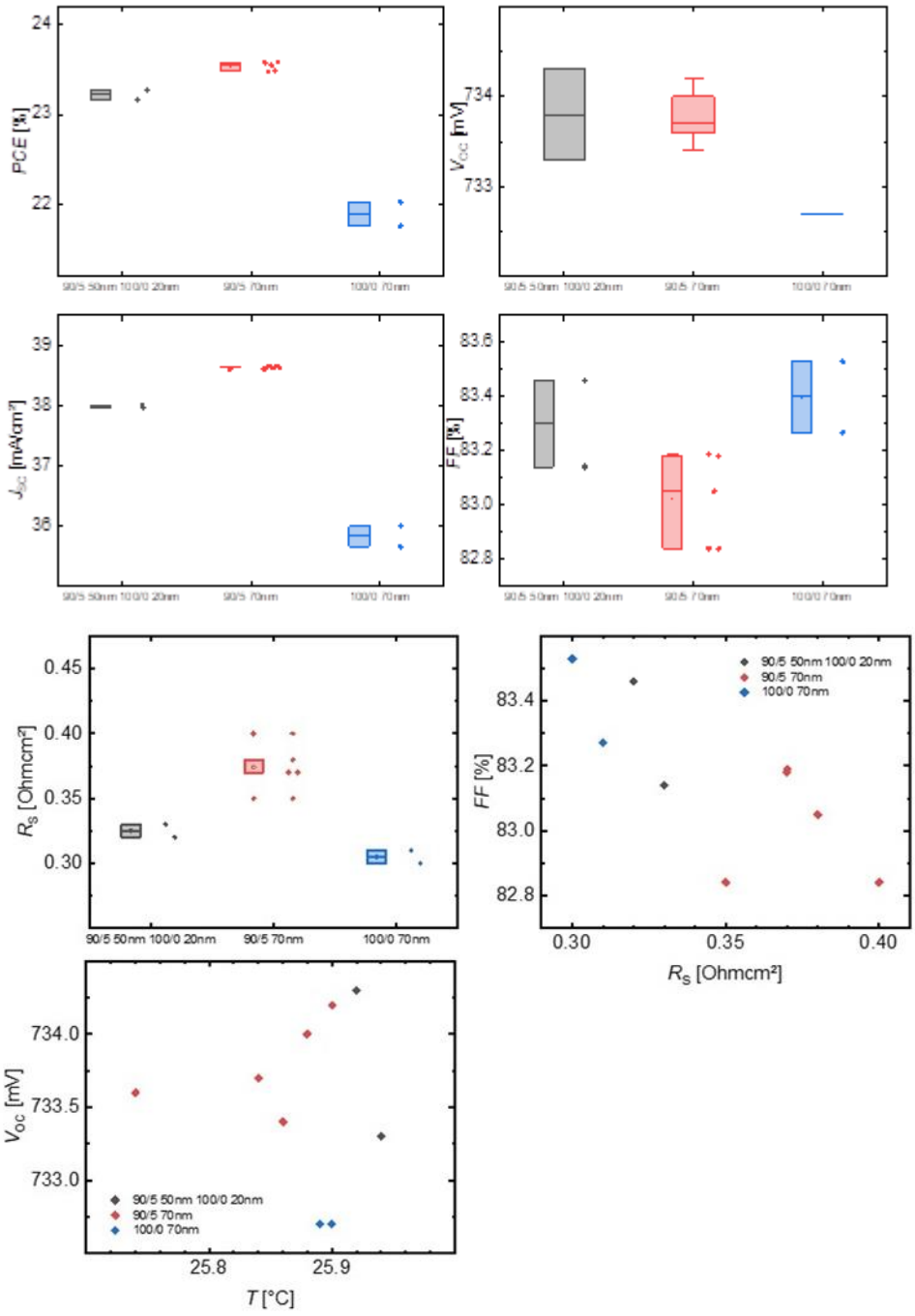

Abbildung 26: Ergebnisse des ersten Vorversuches nach Vermessung beim ISFH

Die bisherigen Ergebnisse von Solarzellen ohne Metallisierung zeigten einen sehr hohen Übergangswiderstand zwischen Drähten und ITO. Referenzsolarzellen mit Standard-Metallisierung zeigen hingegen geringe Kontaktwiderstände (siehe Abbildung 26).

Um den Beitrag des ITO-Schichtwiderstands zum Kontakt zu überprüfen, wurde vorgeschlagen, eine ITO-Schicht mit sehr niedrigem Schichtwiderstand zu messen, um die Limitierung durch den Schichtwiderstand zu ermitteln. Wie in Tabelle 6 und Abbildung 27 dargestellt, führt die Einführung von H_2 zu einem niedrigen Schichtwiderstand. Allerdings wird die Absorption viel höher. In Anbetracht der Ausgewogenheit der elektrischen und optischen Eigenschaften des dünnen ITO wurde die Prozessnummer

22V-516 für die Herstellung der Zelle gewählt.

Tabelle 6: Elektrische Eigenschaften der verschiedenen ITO-Schichten.

Sample	Gas introduced	Thickness [nm]	Mobility [cm^2/Vs]	Carrier concentration [10^{20} cm^{-3}]	Resistivity [10^{-3} Ohm.cm]	Sheet resistance [ohm/□]
22V-516	Ar+O_2+5 sccm H_2	102.5	24.3	6.05	0.42	41
22V-517	Ar+O_2+7 sccm H_2	99	16.2	6.78	0.57	58
22V-518	Ar+5 sccm H_2	98	18.3	8.86	0.38	39
Ref ITO	Ar+O_2	105	27.4	1.5	1.52	145

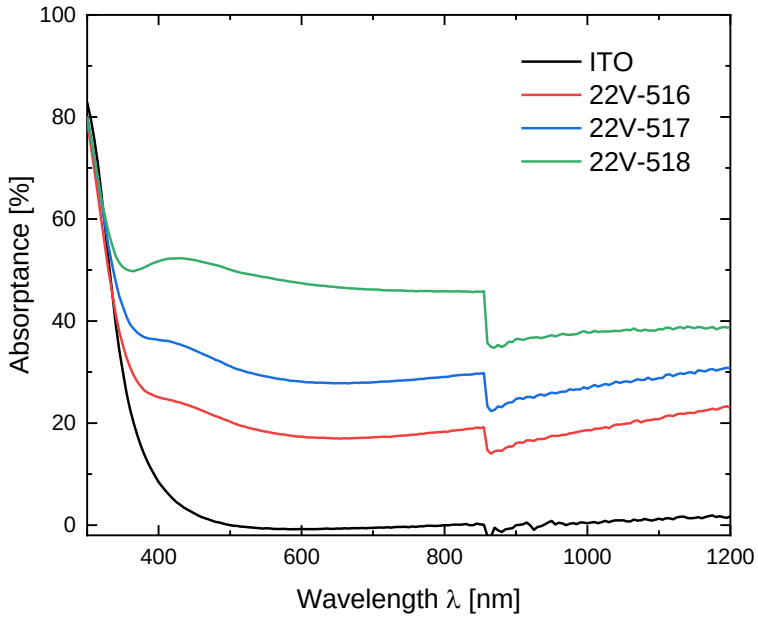

Abbildung 27: Optische Eigenschaften der verschiedenen ITO-Schichten.

Ein erster Vorversuch wurde für das ISFH durchgeführt. Dazu SHJ-Solarzellen ohne Metallisierung auf der Vorderseite mit drei unterschiedlichen ITO-auf der Vorderseite mit unterschiedlichen Schichtwiderständen angefertigt und an das ISFH geschickt (siehe Tabelle 6)

Tabelle 6: Front- Screen- print-freie SHJ-Solarzellen mit unterschiedlichen Front-ITO-Schichtwiderständen

Probennummer	QSSPC Lifetime / µs	ITO Schicht 1	ITO Schicht 2
21phdt	4107	ITO 100/0 (70nm)	
21v337	4082	ITO 100/0 (70nm)	
217hb0	4062	ITO 90/5 (70nm)	
217md9	4850	ITO 90/5 (70nm)	
2199hv	4410	ITO 90/5 (70nm)	
216mvq	4759	ITO 90/5 (50nm)	ITO 100/0 (20nm)
217spx	4546	ITO 90/5 (50nm)	ITO 100/0 (20nm)

Im weiteren Projektverlauf wurden weitere Proben im AP-5 für das ISFH angefertigt, um den Kontaktwiderstand zwischen den transparenten leitfähigen Oxiden (TCO) und den Drähten der Solarzellen zu verringern. In diesem Zusammenhang hat das Forschungszentrum Jülich (FZJ) folgende Probenserien angefertigt (siehe Tabelle 7):

- Abscheidung von a-Si:H Schichten: Intrinsische und phosphor-dotierte a-Si:H Schichten wurden mittels PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) abgeschieden.
- Abscheidung von TCO-Schichten: TCO-Schichten wurden auf verschiedenen Substraten abgeschieden, um deren Eignung für unterschiedliche Anwendungen zu testen.
- Variationen der Schichtdicke: Es wurden TCO-Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt, um deren Einfluss auf die elektrischen und optischen Eigenschaften zu untersuchen.

Tabelle 7: Liste der Proben zur Kontaktwiderstandbestimmung zwischen ITO und den Drähten präpariert im AP5 an das ISFH

Size / Type	surf.	SiO2	a-Si:H (i) + a-Si:H (n)/(p)	ITO
4“/wafer	flat	-	i/n	100 nm
4“/wafer	flat	-	i/n	100 nm
4“/wafer	flat	YES	i/n	100 nm
4“/wafer	flat	YES	i/n	100 nm
4“/wafer	flat	-	i/n	100 nm
4“/wafer	flat	-	i/n	100 nm
4“/wafer	flat	YES	-	100 nm
4“/wafer	flat	YES	-	100 nm
4“/wafer	flat	YES	i/n	100 nm
4“/wafer	flat	YES	i/n	100 nm
M2 / wafer	tex.	-	i/n	100 nm
M2 / wafer	tex.	-	i/n	100 nm
M2 / wafer	tex.	YES	-	100 nm
M2 / wafer	tex.	YES	-	100 nm
M2 / wafer	tex.	YES	i/n	100 nm
M2 / wafer	tex.	YES	i/n	100 nm
M2 / wafer	tex.	-	i/p	100nm
glas	flat	-	-	100 nm
glas	flat	-	-	200 nm
glas	flat	-	-	500 nm

Zudem wurden TCO-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden, um deren Einfluss auf die Eigenschaften der Schichten zu untersuchen (siehe Tabelle 8). Um den Einfluss des Substrates auf die Temperatur bzw. die Eigenschaften des TCO zu ermittelt wurden TCO auf verschiedenen Substraten abgeschieden. Es wurde TCO auf 700 µm dicke Wafer abgeschieden oder auch auf sehr dünnem Glas (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8: Einfluss der Temperatur auf den Kontaktwiderstand zu den Drähten

Schichtbeschreibung	Depositionsnummer	Target	Gen.-Leistung	Betriebsdruck	Ar 1	O_2 1	O_2 2	Temperatur Heizer	Temp Substrat	Proben
			kW	10-3mbar	sccm	sccm	sccm	°C	Temperaturmessstreifen	
LISSy BL; 100nm	24V-108	ITO 3%	5,0	3	90	2,5	2,5	250	>150	2x Corning Glass
LISSy BL; aber 430°c Heizertemperatur 100nm	24V-109	ITO 3%	5,0	3	90	2,5	2,5	430	>260	2x Corning Glass
LISSy BL; Raumtemperatur 100nm	24V-121	ITO 3%	5,0	3	90	2,5	2,5	25	<60	2x Corning Glass
LISSy BL; Raumtemperatur 100nm	24V-122	ITO 3%	5,0	3	90	2,5	2,5	25		2 dicke Wafer; 2 std Wafer
LISSy BL; 100nm	24V-123	ITO 3%	5,0	3	90	2,5	2,5	250		2 dicke Wafer; 2 std Wafer

Diese dienen zur Entwicklung von Solarzellen ohne Metallisierung, d. h. direkt mit Drähten auf dem TCO in HJT-Solarmodulen in AP5.

Somit wurde die Aufgabe von JÜLICH, als Rückfalloption zu MB für das ISFH teilprozessierte HJT-Solarzellen zur Verfügung zu stellen erfüllt. Die Ergebnisse aus den weiteren Untersuchungen zu den Kontaktwiderständen zwischen TCO und den Drähten wurden am ISFH durchgeführt, deshalb befinden sich diese auch in dem Abschlussbericht des Teilvorhabens des ISFH.

18. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

In Tabelle 9 sind die wichtigsten zahlenmäßigen Positionen aufgeführt die zahlenmäßigen Verwendungsnachweis vom 11.3.2025 aufgeführt sind.

Tabelle 9: Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Ausgabenart	Entstandene Kosten bis einschl. 2024
Verbrauchsmittel	30151,50
Personalmittel	780201,52
Reisemittel	12119,69
Investitionsmittel	135368,65
Summe	957841,36

19. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die umfassende Entwicklung im Rahmen des Projekts „TOP" kann vom beteiligten Industriepartner nicht eigenständig bewältigt werden, da sie sowohl in ihrer Breite als auch angesichts der zahlreichen derzeit noch ungelösten grundlegenden Fragestellungen zu umfangreich ist. Die spezifischen Anforderungen bei der Entwicklung der Prozesse und Anlagen bergen ein erhebliches Risiko des Scheiterns. Folglich weist das Vorhaben einen signifikanten vorwettbewerblichen Charakter auf. Erfolgsaussichten bestehen nur bei einer engen Zusammenarbeit aller Partner und einer frühzeitigen Berücksichtigung der wirtschaftlichen Umsetzbarkeit der Verfahrensschritte. Aufgrund der Neuartigkeit der Verfahrensansätze ist die Demonstration der wirtschaftlichen und technischen Umsetzbarkeit bzw. der Marktakzeptanz sehr aufwendig und vom Industriepartner nicht darstellbar. Angesichts der hohen

Komplexität und der gesetzten Ziele ist das Risiko nur im Rahmen einer staatlichen Förderung tragbar. Ohne staatliche Zuwendungen sind die genannten Arbeiten daher nicht durchführbar.

Eine ausschließliche oder ergänzende Förderung durch die Europäische Union kann für das vorliegende Konsortium, bestehend aus einem deutschen Unternehmen und zwei Forschungseinrichtungen, nicht beantragt werden, da es einen rein nationalen Charakter aufweist. Es ist zudem nicht absehbar, ein vergleichbares EU-weites Konsortium zu bilden, das die im Projekt adressierten Herausforderungen in der erwarteten Qualität umsetzen könnte.

Für das Projekt in Jülich ist eine öffentliche Förderung in dem beantragten Umfang erforderlich, da die skizzierten Arbeiten nicht im Rahmen der Grundfinanzierung durchgeführt werden können. Der Einsatz von mittels PECVD hergestellten, indiumfreien TCOs bietet ein erhebliches Kosteneinsparpotenzial durch die Vermeidung von Indium. Es ist jedoch keineswegs gesichert, dass die Prozessdauer ausreichend niedrig sein wird und die Eigenschaften der TCOs zu einem ausreichend hohen Solarzellenwirkungsgrad führen werden. Erst durch die im Projekt durchzuführenden Arbeiten können die zuvor genannten Risiken abschließend bewertet werden.

20. Voraussichtlicher Nutzen, Verwertbarkeit des Ergebnisses

Erfindungen/Schutzrechtsanmeldungen

Es wurden seitens JÜLICH keine neuen Patente angemeldet.

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Neuer Ansatz mit Indium freien TCOs mit einem Wirkungsgrad von mehr als 24 % bietet eine Möglichkeit des Alleinstellungsmerkmals für interessierte Unternehmen.

Wissenschaftliche/technische Erfolgsaussichten nach Projektende

Die Erweiterung des Technologie-Know-hows zur PECVD-Abscheidung sowie der Aufbau des Know-hows zur Abscheidung von indiumfreien TCO (ZnO) können langfristig als Kompetenzen erhalten werden. Dies ist beim Einwerben von Drittmittelprojekten von Relevanz.
Durch die Abscheidung von ZnO mittels PECVD eröffnen sich zudem neue Möglichkeiten zur Abscheidung von TCOs bei der Herstellung von Perovskit-Silizium-Tandemsolarzellen.

Die erworbenen Kompetenzen, die erreichten Zellwirkungsgrade und die aufgebauten Infrastrukturen sind einerseits für Doktorarbeiten attraktiv und eignen sich andererseits gut zur Förderung des wissenschaftlichen Nachwuchses, sowohl für die anwendungsorientierte Forschung als auch für die Grundlagenforschung.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die Ergebnisse dieses Projekts können als solide Grundlage für weitere Projekte dienen. In diesem Projekt hat JÜLICH zusammen mit dem ISFH und MBG HJT-Solarzellen mit einem indiumfreien TCO-Wirkungsgrad von > 24 % entwickelt. Hierzu wurden Prozesse der Si-Dünnschichttechnologie für transparente, elektronensammelnde Kontakte und Abscheidungsprozesse für transparente Oxide sowie die dafür notwendige Anlagentechnik weiterentwickelt.

Inzwischen wurde erfolgreich das EU-Projekt „SiLean“ beantragt, in dem die Arbeiten zu indiumfreien TCO, welches mittels PECVD hergestellt wird, weitergeführt werden.

21. Während der Durchführung des Vorhabens bekannt gewordener Fortschritt

Uns ist kein Fortschritt auf dem Gebiet der Herstellung von ZnO mit PECVD für SHJ-Solarzellen im Berichtszeitraum bekannt.

22. Veröffentlichungen

Konferenzbeiträge

[1] M A Yaqin, A Lambertz, K Bittkau, A Eberst, J Hüpkes, U Rau, K Ding, "PECVD of transparent conductive oxide for silicon heterojunction solar cells" in 7th International Workshop on Silicon Heterojunction Solar Cells (Catania, Italy), November 7-8 2024.

[2] M A Yaqin, W Duan, A Lambertz, K Bittkau, K Zhang, U Rau, K Ding, "Influence of Hydrogen During Sputtering of Aluminum-Doped Zinc Oxide for Silicon Heterojunction Solar Cells", in EU PVSEC 2023 (Lisbon, Portugal), Visual Presentation 1BV.5.26, September 18-22 2023.

[4] Malte Brinkmann, Felix Haase, Karsten Bothe, Karsten Bittkau, Andreas Lambertz, Weiyuan Duan, Kaining Ding, Hans-Peter Sperlich, Andreas Waltinger, Henning Schulte-Huxel, „Impact of the contacting scheme on I-V measurements of metallization-free silicon HJT solar cells", presented at 8th WCPEC/39th EUPVSC, Milano, Italy, 2022

Fachzeitschriften

[1] Zhang, K. ; Mashkov, O. ; Yaqin, M. A. ; Doll, B. ; Lambertz, A. ; Bittkau, K. ; Duan, W. ; Peters, I. M. ; Brabec, C. J. ; Rau, U. ; Ding, K.; Damp-Heat–Induced Degradation of Lightweight Silicon Heterojunction Solar Modules With Different Transparent Conductive Oxide Layers; Progress in photovoltaics 33(4), 541-550 (2025) [10.1002/pip.3880]

[2] Tang, Q. ; Duan, W. ; Lambertz, A. ; Bittkau, K. ; Yaqin, M. A. ; Zhao, Y. ; Zhang, K. ; Yang, Q. ; Qiu, D. ; Gunkel, F. ; Weber, M. ; Rau, U. ; Ding, K.; > 85 % indium reduction for high-efficiency silicon heterojunction solar cells with aluminum-doped zinc oxide contacts; Solar energy materials & solar cells 251, 112120 (2023) [10.1016/j.solmat.2022.112120]

[3] Brinkmann, M.; Haase, F. ; Bothe, K. ; Bittkau, K. ; Lambertz, A. ; Duan, W. ; Ding, K. ; Sperlich, H.-P. ; Waltinger, A. ; Schulte-Huxel, H.; Impact of the contacting scheme on I-V measurements of metallization-free silicon heterojunction solar cells; EPJ Photovoltaics 14, 18 (2023) [10.1051/epjpv/2023009]

[4] Yaqin, M. A. et. al. "Zinc oxide thin films grown via PECVD for SHJ solar cells", to be published

Abschlussarbeiten

Yaqin, Muhammad Ainul; Doctoral Thesis to be submitted: "Development of zinc oxide based thin films as transparent conductive oxide for silicon heterojunction solar cells"