

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung:

Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung:

Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

Endbericht

erstellt am

10/07/2019

Flexible CIGS solar cells with efficiencies above 16% and costs below 0,6 Euro per Watt for bespoke photovoltaic modules

Projektnummer: 858779

Energieforschungsprogramm - 03. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	03. Ausschreibung Energieforschungsprogramm
Projektstart	01/02/2017
Projektende	31/03/2019
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	26 Monate
ProjektnehmerIn (Institution)	Sunplugged GmbH
AnsprechpartnerIn	Andreas Zimmermann
Postadresse	6413 Wildermieming
Telefon	+43-5364-20501
Fax	
E-mail	andreas.zimmermann@sunplugged.at
Website	www.sunplugged.at

Route 16.6

AutorInnen:

Daniel Huber, Sunplugged GmbH
Slimane Ghodbane, Sunplugged GmbH
Erich Neubauer, RHP Technology GmbH
David Stock, Universität Innsbruck
Nikolaus Weinberger, Universität Innsbruck
Roland Würz, ZSW Stuttgart
Andreas Zimmermann, Sunplugged GmbH

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	4
2	Einleitung	5
3	Inhaltliche Darstellung	9
4	Ergebnisse und Schlussfolgerungen	23
5	Ausblick und Empfehlungen	25
6	Literaturverzeichnis	26
7	Kontaktdaten	27

2 Einleitung

Aufgabenstellung

Dünnschichtphotovoltaik gilt aufgrund ihres geringen Bedarfs an Energie und Material bei der Herstellung als vielversprechende Alternative zu konventionellen, auf Silizium-Wafern basierenden Solarmodulen. Dünnschicht-Technologien ebnen den Weg für kostengünstige Produktionsverfahren und eröffnen neue Anwendungsgebiete der Photovoltaik [Ref. 1].

Als besonders erfolgsversprechend gelten Dünnschichtsolarzellen basierend auf einer Absorptionsschicht bestehend aus Kupfer, Indium, Gallium und Selen. Diese sogenannten CI(G)S-Solarzellen, besitzen ein ähnlich hohes Wirkungsgradpotenzial, wie konventionelle, kristalline Silizium-Solarzellen.

Allerdings ist die Herstellung des CI(G)S-Halbleiters sehr komplex und für die kommerzielle Verwertung fehlt es an industriell einsetzbaren Prozessen und Materialien.

CIGS Dünnschicht-Solarzellentechnologie hat sich gegenüber der Silizium-Technologie in den letzten zehn Jahren zu einem ernstzunehmenden Mitbewerber in der Photovoltaik entwickelt.

Biigsame CIGS-Dünnschichtphotovoltaik kann kostengünstig in Rolle-zu-Rolle Anlagen produziert werden. Das geringe Gewicht, die Biigsamkeit und die Möglichkeit innovative individualisierbare Verschaltungskonzepte anzuwenden eröffnen neue Märkte und Anwendungsgebiete für die Photovoltaik.

Das österreichische Unternehmen Sunplugged entwickelt eine grundlegend neue, flexible Dünnschichtsolarzelle auf Basis von Kupfer-Indium-Gallium-Selen (CIGS)-Absorbern. Diese Solarzellen können „on-the-fly“ so verschaltet werden, dass dadurch unterschiedliche Geometrien und Modulspannungen sehr einfach realisiert werden können.

Das Ziel des Projekts ist die Erforschung und Entwicklung neuer Materialien und Prozessinnovationen, welche eine Erhöhung des Wirkungsgrades von industriell herstellbaren flexiblen CIGS Solarzellen mit einem von Sunplugged entwickelten CIGS Prozess auf bis zu 14% erlauben. Darüber hinaus wurde erforscht, wie mit den flexiblen Solarzellen durch Nachbehandlungen (Post Treatments) und den Einsatz von Anti-Reflexionsschichten weitere Wirkungsgradsteigerungen ermöglicht werden können. Dabei sollen auch Produktionskosten für fertig produzierte, individuell verschaltete Photovoltaikfolien (ohne Verkapselung) für die Geräte- und Bauwerksintegration von unter 0,6 Euro pro Wattpeak erreicht werden.

Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte:

- Weiterentwicklung eines neuen kombinierten Beschichtungsprozesses (Hybrid-Prozess aus Verdampfung und Sputtering) zur Herstellung des CIGS-Absorbers.
- Entwicklung einer integrierten Quelle zur Versorgung mit hochreaktivem Selen-Schwefel-Gas während des Kristallisationsprozesses.
- Entwicklung von Sputtering-Materialien und Sputteringverfahren für den Hybridprozess, die eine Einbringung von Gallium und eine gezielte Galliumverteilung in der Absorberschicht erlauben und ein einfaches Handling und Recycling der Sputtermaterialien erlauben.
- Optimierung der Grenzflächen zwischen Absorptions-, Puffer- und Frontkontaktschichten durch den Einsatz thermischer Nachbehandlung.
- Entwicklung von Anti-Reflexionsschichten, welche auf die charakteristischen Eigenschaften der bedruckten und verschalteten CIGS-Solarzellen abgestimmt sind.

Einordnung in das Programm

Die Ergebnisse aus Route 16.6 Projekt leisten substantiellen Beitrag zum Erreichen der Programmziele der 03. Energieforschungsausschreibung.

Im Projekt wurden neue Materialien und innovative Technologien im Bereich der Photovoltaik entwickelt, welche mittelfristig in verwertbare energieeffiziente und nachhaltige Produkte übergeführt werden.

Ziel 1: Beitrag zur Erfüllung der energie-, klima-, und technologiepolitischen Vorgaben der österreichischen Bundesregierung

Zur Deckung eines großen Anteils des weltweiten Energiebedarfs mit Photovoltaik werden Rolle-zu-Rolle-Verfahren mit hohen Kapazitäten benötigt. Das Projekt trägt maßgeblich zur Entwicklung von effizienten und kostengünstigen Produktionstechnologien für Dünnschichtphotovoltaik bei.

Dünnschichtsolarzellen sind wesentlich ökonomischer und ökologischer als herkömmliche Siliziumsolarzellen. Die Dünnschichttechnologie erlaubt es den Materialverbrauch drastisch zu reduzieren (CIGS ist 50-100 mal dünner als kristalline Siliziumsolarzellen) und zudem ist der Energieaufwand bei der Produktion signifikant geringer.

Die ansprechende Ästhetik und die Flexibilität der CIGS Technologie von Sunplugged fördert die Attraktivität der Nutzung von Photovoltaik in der Gesellschaft.

Ziel 2: Erhöhung der Leistbarkeit von nachhaltiger Energie und innovativen Energie- und Mobilitätstechnologien

Der Schwerpunkt des Projekts lag in der Entwicklung von kostengünstigen Vorläufermaterialien und Prozessen für Dünnschichtsolarzellen.

Sunplugged's Solarfolien können in unterschiedlichsten Produkten und Oberflächen (z.B. gebäudeintegrierte Photovoltaik, Elektromobilität, etc.) einfach integriert werden und ermöglichen neue Anwendungsfelder für die Photovoltaik.

Ziel 3: Aufbau der Technologieführerschaft und Stärkung der internationalen Wettbewerbsfähigkeit

Im Vergleich zu anderen Photovoltaikunternehmen ist die CIGS Technologie von Sunplugged auf die kundenindividuelle Massenfertigung ausgerichtet. Die Kombination aus flexiblen CIGS-Solarzellen und gedruckter Verschaltungstechnologie ermöglicht maßgeschneiderte Photovoltaik in Geometrie und Ausgangsspannung. Das Alleinstellungsmerkmal hat das Potenzial die Anforderungen für die Integration der Photovoltaik in unterschiedlichsten Oberflächen zu erfüllen und weckt dadurch global großes Interesse.

Das Route 16.6 Projekt adressierte prioritär das Themenfeld Erneuerbare Energien (TF3) und dabei den Ausschreibungsschwerpunkt Photovoltaik (TF 3/3.2).

Die Material- und Technologieentwicklung in diesem Projekt zielt darauf ab den Weg für die Produktion von robuster, effizienter und kostengünstiger CIGS-Dünnschicht-PV zu ebnen. Um hohe Wirkungsgrade der Module zu garantieren, wurde v.a. das CIGS- Absorbermaterial hinsichtlich seiner elektrischen und optischen Eigenschaften mit einem neuen Herstellverfahren in einem Rolle-zu-Rolleprozess optimiert. Die Eigenschaften, die unter anderem aus der Zusammensetzung, Kristallinität und Morphologie resultieren, haben direkten Einfluss auf die Performance der Solarzellen. Insbesondere steht die Verbesserung der Selenversorgung und Optimierung der Gallium-Konzentration und deren Tiefenverlauf (Gradient) im Fokus der Materialentwicklung im Route 16.6 Projekt.

Verwendete Methoden

Die Herstellung der flexiblen Dünnschichtsolarzellen und -Module erfolgte in einer Pilotlinie bei Sunplugged, und die Herstellung der neu entwickelten Sputteringmaterialien für die Cl(G)S-PV-Module erfolgte bei der Fa. RHP.

Auf ca. 300 mm breiten, gereinigten Folien wurde zuerst mit verschiedenen Materialien (Titan, Molybdän, dotiertes Molybdän) in einer Rolle-zu-Rolle-PVD-Anlage (Physical Vapour Deposition) ein mehrschichtiger Rückkontakt aufgetragen. Danach wurde auf den mit dem Rückkontakt beschichteten Rollen der Cl(G)S-Absorber mittels eines Sputter-Verdampfungs-Hybrid-Prozesses aufgetragen. Anschließend wurden die Bänder in einzelne Segmente unterteilt, diese charakterisiert und weiterverarbeitet. Auf die Cl(G)S-Schichten wurde nasschemisch eine etwa 50-80 Nanometer dünne Pufferschicht abgeschieden.

Der Schwerpunkt der begleitenden Analysen lag in der Charakterisierung der Cl(G)S-Absorberschicht. Diese wurde laufend in Bezug auf die elementare Zusammensetzung, die Struktur und die Oberflächenbeschaffenheit untersucht. Diese Bänder werden anschließend wiederum in einer weiteren PVD-Anlage mit dem restlichen Schichtaufbau (transparente Fensterschicht) versehen. Ein Teil der Testproben wurde mittels Kurzpuls-Laser strukturiert, mit Frontkontaktlinien bedruckt und verkapselt. Für

die folgende Charakterisierung und Modellierung wurden jeweils Muster aus den jeweiligen Produktionsschritten gezogen und den wissenschaftlichen Partnern zur weiteren Charakterisierung zur Verfügung gestellt (z.B. Muster nur mit Rückkontakt bis hin zu fertigen Solarmodulen mit Verschaltung und Verkapselung).

Als erster Schritt wurde die relative elementare Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) bestimmt. Folglich wurden mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (SEM) Oberflächen- und Schnittbilder der Absorber-Schicht aufgenommen, welche zur Analyse der kristallinen Mikrostruktur dienen.

Eine tiefenabhängige Elementanalyse wurde teilweise anschließend mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX), GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy), Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) oder Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) durchgeführt. Durch die Kombination von GDOES und SIMS erhält man ein Konzentrationsprofil der Schichtelemente und ein zusätzliches Tiefenprofil des Dotierelements Natrium.

Aufbau der Arbeit

Das „Route 16.6“ Projekt war in 5 Arbeitspakete gegliedert, die wiederum in kohärenten Aufgaben unterteilt waren.

Im **Arbeitspaket 2 „Precursormaterialien“** wurden Sputteringmaterialien entwickelt, welche für wirtschaftliche Rolle-zu-Rolle Umsetzung der Dünnschichtsolarzellen notwendig, und kommerziell nicht verfügbar sind. Schwerpunkt dabei war die Entwicklung von Sputteringtargets mit möglichst hoher Gallium Konzentration.

In der ersten Stufe wurden 3 Zoll Targets mit unterschiedlicher Dotierung hergestellt welche die sehr starken Unterschiede im Schmelzpunkt zwischen Gallium und Kupfer in der Herstellung berücksichtigen. Die neu entwickelten Sputtertargets (3 Zoll) wurden in einer Sputteringanlage an der Universität Innsbruck getestet und deren Prozessverhalten analysiert. Nach Kenntnis des Beschichtungsverhaltens der Legierungen wurden große planare Sputteringtargets (400 mm) von RHP hergestellt. Diese Materialien wurden in der Piltolinie von Sunplugged evaluiert und die Ergebnisse in Bezug auf Zelltechnologie/Konzept korreliert.

Arbeitspaket 3 „Solarzelle“ beschäftigte sich vor allem mit der Optimierung der „Rezeptur“ der CIGS Absorptionsschicht. Startpunkt war die Implementierung und Durchführung von Experimenten mit einer externen Selenquelle, um reproduzierbare Beschichtungsergebnisse zu erhalten. Dabei wurden in Rolle-zu-Rolle Testläufen die Prozessbedingungen (Temperaturen, Rampen, Haltezeiten) variiert und ihr Einfluss auf die Schichtzusammensetzung und Morphologie untersucht. Die Selenisierungsexperimente wurden mit optimierter Natriumzugabe über Molybdän-Rückkontakte mit hohen Natriumdotierungen ergänzt. Schlüssel für eine optimierte Natriumzugabe war die Entwicklung eines mehrschichtigen Rückkontakts, um eine reproduzierbare Natriumversorgung für das Kristallwachstum zu erreichen. Um

von CIS-Solarzellen auf CIGS-Solarzellen zu kommen, wurde mit Hilfe von Gallium-Mischtargets sowie reinen Ga- bzw. In-Targets die chemische Zusammensetzung der aufgetragenen CI(G)S-Schicht weiter entwickelt. Auf diese Weise wurde direkt das Ga/(In+Ga)-Verhältnis in der CIGS-Schicht beeinflusst und die CIGS-Schicht kupferreicher oder -ärmer zu gestalten. Durch den Einsatz von Gallium in den unterschiedlichen Abscheidungsphasen kann ein Galliumgradient in der Schicht erreicht werden.

Durch Anwendung von Postprozessen an der fertig produzierten Solarzellen können weitere Wirkungsgradsteigerungen erreicht werden. Daher wurden **Arbeitspaket 4 „Postprozesse“** In einer eigens entwickelten Rapid Thermal Annealing Anlage bei Sunplugged fertig produzierte CIGS-Solarzellen thermisch nachbehandelt. Dabei wurden die flexiblen Solarzellen in unterschiedlichen Größen (bis max 200x150 mm²) aus dem Rollenmaterial geschnitten und thermisch nachbehandelt. Zusätzlich wurden an der Universität Innsbruck Material- und Schichtsysteme für Antireflexschichten untersucht.

Im Arbeitspaket 5 „Pilotproduktion“ wurden die effizienzsteigernden Technologien der vorhergehenden F+E Aktivitäten in die R2R-Pilot-Produktionslinie von Sunplugged integriert. Die Produktionslinie ermöglicht die Herstellung von 300 mm breiten Solarzellen beliebiger Länge, die zu kleineren oder größeren PV-Modulen verarbeitet werden können. Die wichtigsten Aktivitäten umfassen: Integration von allen Produktionsschritten: Dünnschicht-Abscheidungsverfahren, Kristallisation, Oberfläche Passivierungen, Anti-Reflexschichten Laserstrukturierung, Inkjet, Verkapselung, Anpassung der Inline-Qualitätskontrolle Messungen.

Gezielte Abstimmung der einzelnen Rück- und Frontschichten auf die Eigenschaften des optimierten CIGS-Absorbers. Einsatz von chemischen und physikalischen Verfahren zur Verbesserung der Schnittstellen zwischen Schichten. Rolle-zu-Rolle-Pilotfertigung von flexiblen CIGS-Solarzellen und Weiterverarbeitung der flexiblen Solarzellen zu Modulen zur Charakterisierung

Begleitend zu den Arbeitspaketen 2 bis 5 wurden die einzelnen Schichten in Bezug auf die chemische Zusammensetzung, Morphologie, Struktur und Rauigkeit der Schichten mittels Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Rasterkraftmikroskopie (AFM), optische Mikroskopie (OM) und Profilometer untersucht. Die Elektrodenmaterialien wurden darüber hinaus anhand ihrer Transparenz und Leitfähigkeit bewertet. Die hergestellten Solarzellen wurden laufend auf Solarzellenschlüsselparameter (Leerlaufspannung, Kurzschlussstrom, Füllfaktor und Effizienz; Externen Quantenausbeute) charakterisiert.

3 Inhaltliche Darstellung

Eine CIGS Dünnschichtsolarzelle besteht aus einem metallischen Rückkontakt, meist Molybdän, worauf eine 1,5-2,5µm dicke CIGS-Dünnschicht abgeschieden wird. Als p- Halbleiter und als die lichtabsorbierende Komponente bildet sie das Kernstück der Solarzelle. Auf dem Absorber wird eine in

flexiblen Bauteilen zumeist noch aus Cadmiumsulfid (CdS) bestehende, *n*-leitende Pufferschicht und dann eine hochdotierte Frontkontaktschicht aus transparentem leitendem Metalloxid aufgebracht. Während dieser Aufbau für alle bisher erhältlichen, flexiblen CIGS-basierten Produkte im Prinzip identisch ist, unterscheiden sie sich dennoch enorm in den jeweiligen Herstellungs- und Verschaltungstechnologien. Für die Herstellung der CIGS Absorberschicht werden z.B. so unterschiedliche Verfahren verwendet, wie thermische Koverdampfung, Sputter- oder Elektrodepositionsverfahren mit anschließender Umsetzung einer metallischen oder binären Vorläuferschicht zu Cu(In,Ga)Se_2 . Viele der Verfahren sind proprietär und Details sind nur schwer vergleichbar.

Bei Sunplugged wird eine neuartige Kombination aus Sputtering- und Verdampfungsverfahren entwickelt, um möglichst homogene CIGS Absorberschichten mit guter Haftung und hohen Wirkungsgraden herstellen zu können.

Sunplugged- Flexible CIGS Dünnschichtsolarzellen vom Band

Der Ansatz basiert auf einer CIGS-Dünnschicht-Solarzelle, hergestellt mit einem eigens entwickelten kostengünstigen Rolle-zu-Rolle (R2R)-Verfahren. Der CIGS-Absorber wird mit dem neu entwickelten Beschichtungsprozess (Hybrid-Prozess aus Verdampfung und Sputtering) hergestellt. Dabei werden reine Metalle auf rotierende Trommeln mit Graphitstreifen gesputtert, die als lineare Verdampfungsquellen fungieren.

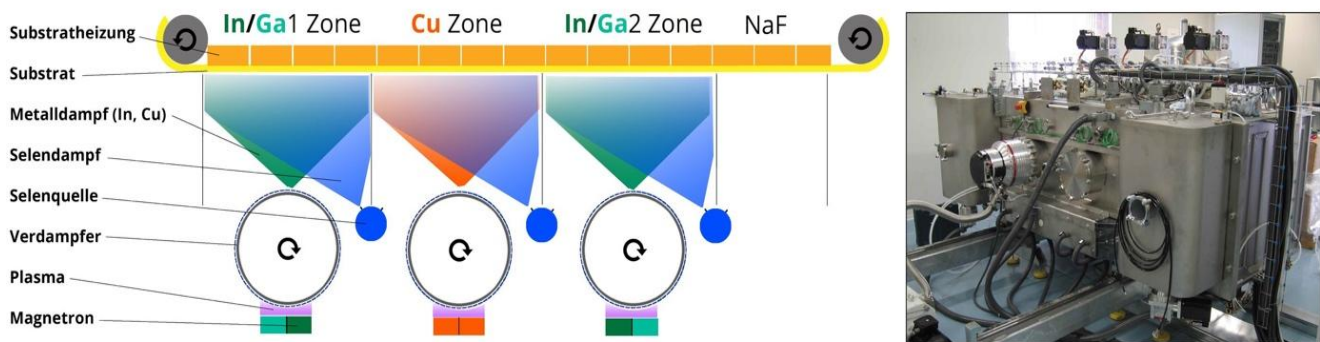


Abbildung 1: Schema des Hybrid-Beschichtungsprozess bei Sunplugged- Die Elemente Kupfer, Indium und Gallium werden auf langsam rotierende Grafitstreifen (Verdampfertrommeln) gesputtert (Kathodenerstäubung). Erreichen die Grafitstreifen die Position vor dem zu beschichtenden Substrat (welches endlos durchgezogen wird), werden die Metalle abgedampft. Zusammen mit dem gleichzeitig verdampften Selen bilden sich je nach Zone unterschiedliche Phasen, welche letztendlich zum CIGS-Halbleiter führen.

Dieser Prozess ermöglicht die Herstellung quasi endloser flexibler CIGS-Solarzellen mit guter Homogenität über die gesamte Breite der Folie (durch großflächige Verdampfung) und ausgezeichneter Haftung aufgrund der hohen kinetischen Energie der gesputterten Partikel. Bei Sunplugged wurde vor Beginn des Route 16.6 Projekts eine kleine Pilotanlage aufgebaut, bei der im Rolle-zu-Rolle-Verfahren endlose CIS bzw. CIGS-Solarzellen produziert werden können.

In [Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.](#) **Abbildung 2** ist der State-of-the-Art Schichtstapel von Sunplugged abgebildet. Vor dem Hybrid-CIGS-Prozess werden durch Sputtern eine Titan- (Ti), eine Natrium-dotierte Molybdän- (MoNa) und eine reine Molybdän (Mo)-Schicht als Rückkontakt abgeschieden. Auf der Oberseite der Cl(G)S-Schicht wird durch einen *chemical bath deposition* (CBD)-Prozess eine Cadmiumsulfid- (CdS) und durch Sputtern eine Aluminium-dotierte Zinkoxid (AZO)-Schicht abgeschieden, die als Frontkontakt dient. Das *scanning electron microscope* (SEM)-Bild zeigt einen polierten Querschnitt, der mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) der UIBK hergestellt wurde. Dieser Schichtstapel bildet das quasi-endlose Material zur Anwendung der post-monolithischen Monoscribe-Verschaltung für die Modulherstellung.

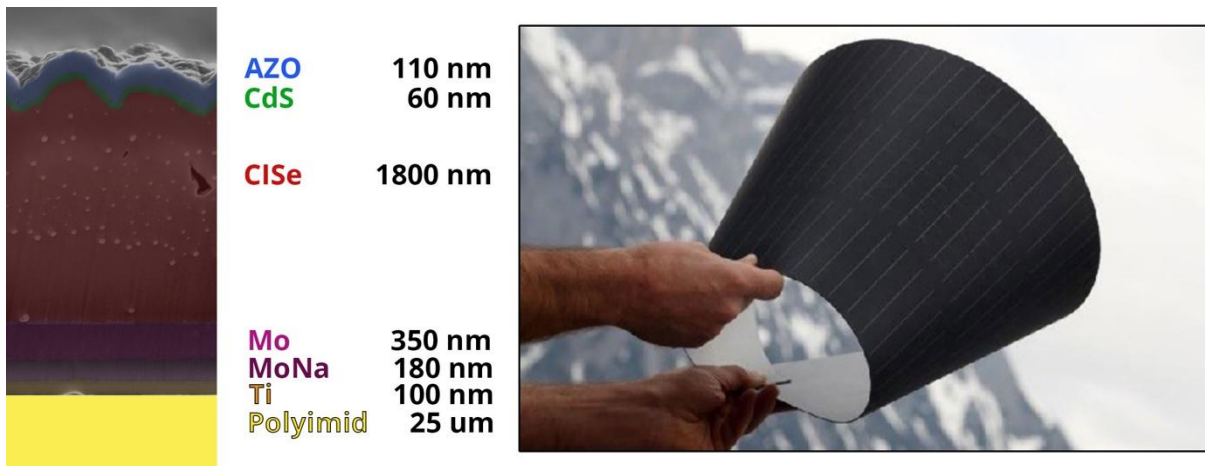


Abbildung 2 : Links: State-of-the-Art Schichtstapel der Cl(G)S-Zelle bei SunP; SEM-Aufnahme des FIB-poliereten Querschnitts (UIBK); Rechts: Sunplugged's maßgeschneiderte biegsame Dünnschicht-Solarmodule basierend auf dem flexiblen Cl(G)S Solarzellenmaterial.

Zur Optimierung der Cl(G)S-Solarzellen in ihren verschiedenen Ausprägungen stehen zahlreiche Parameter zur Verfügung. Neben den Materialien und verwendeten Mengen, spielen Dotierung, Fenster- und Zwischenschichten, Art der Deposition, Struktur, usw. wichtige Rollen.

Das Hauptaugenmerk auf Zellebene war die Optimierung des Cl(G)S-Absorbers bzw. die Optimierung der Grenzfläche zwischen dem Cl(G)S-Absorber und der sogenannten Pufferschicht. Der methodische Ansatz dabei war, mit unterschiedlichen Stöchiometrien und Beschichtungsparametern den Zellwirkungsgrad zu erhöhen.

Die chemische Zusammensetzung des Absorbers – insbesondere die jeweiligen Anteile von Kupfer, Indium, Gallium und Selen – sowie die Ausbildung der Cl(G)S-Strukturen während des Kristallisationsprozesses spielen eine wesentliche Rolle für Erzeugung und Nutzbarkeit freier Ladungsträger durch Lichteinstrahlung [Ref. 2]. Es wurden daher zahlreiche Varianten bezüglich des Schichtaufbaus sowie prozesstechnischer Einstellungen getestet und evaluiert. So konnten für jeden einzelnen Prozessschritt Einstellungsparameter ermittelt werden, mit denen sowohl die benötigten Schichtdicken und Materialzusammensetzungen als auch die Kristallstrukturen realisiert werden können.

Herstellung von CIS Solarzellen

Neben Substrattemperatur, Sputterleistungen, Druck und Bandgeschwindigkeit, ist vor allem der Selenfluss bzw. das kontrollierte Verdampfen von Selen während des Beschichtungsprozesses ein ausschlaggebender Parameter, der die Cl(G)S-Schichtqualität stark beeinflusst [Ref. 3]. Ein Schwerpunkt des Projekts wurde daher auf die Optimierung des Selenflusses gelegt.

Die für die Absorberschicht verwendete Beschichtungsanlage konnte bisher nur mit konstantem Selenfluss während des Abscheideprozesses betrieben werden. Über Änderung der Temperatur war zwar prinzipiell eine Anpassung der Selenmenge möglich, jedoch nur mit relativ großer Zeitverzögerung aufgrund des trägen Verhaltens der Verdampfungsquelle. Daher wurde eine neue, externe Selenquelle (Hersteller: Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH) an die Maschine angeschlossen und das Selen-Einleitsystem mit einem Regelventil zur Mengenjustierung ausgestattet (Eigenbau). Außerdem wird die Selenquelle mit einem Trägergas betrieben, d.h. die Selenmenge kann zusätzlich über den Gasfluss gesteuert werden. Als Trägergas wird Argon (alternativ: Stickstoff) verwendet, das über einen Gasvorheizer an die Selenquellen-Temperatur angepasst wird. In der Praxis heißt das, dass das Trägergas wesentlich höher geheizt wird als das Selen-Reservoir, um Kondensation von Selen in der Gaszuleitung sicher zu vermeiden. Ebenso wird das gesamte Zuleitungssystem, das sich außerhalb der eigentlichen Beschichtungs-Vakuumkammer befindet, auf entsprechend hohe Temperaturen geheizt.



Abbildung 3: Integration eines externen Feststoffverdampfers (Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH) in die CIGS-Beschichtungsanlage.



Abbildung 4: Ein Highlight des ersten Projekts war die Erweiterung einer - Rolle-zu-Rolle Hybrid Sputtering/Verdampfungsanlage zur Herstellung von CIGS Absorberschichten auf flexiblen Substraten mit externem Feststoffverdampfer zur Versorgung mit hochreaktivem Selen. Die externe Selenquelle wurden im ersten Projektjahr geplant und integriert und in der 2. Projektperiode optimiert (v.a. Gasfluss und Temperaturregelung).

Natriumdotierung

Mit Hilfe von Natrium kann das Kristallwachstum bei CIGS-Absorbern verbessert werden. Dabei ist die Dosierung von großer Wichtigkeit, da sich ab einer gewissen Menge die Zell-Performance wieder verschlechtert [Ref. 4]. Durch die Verwendung eines Natrium-freien Substrates und die Integration von Natrium im Rückkontakt der Solarzelle kann die Menge über die Schichtdicke der Na-haltigen Schicht gut eingestellt werden. Dafür wurde ein mehrschichtiger Rückkontakt aus Titan, Natrium-dotiertem Molybdän und reinem Molybdän entwickelt.

Dieses Schichtsystem muss für die Solarzelle zahlreiche Funktionen erfüllen.

Anforderungen an Titan-Schicht:

- Barrierewirkung zum Substrat (Minimierung von Natrium-Verlusten)
- Verminderung von mechanischen Schichtspannungen: günstiger thermischer Ausdehnungskoeffizient von Titan in Kombination mit Polyimid- bzw. Edelstahl-Substrat und Molybdän
- Bessere Haftung des Rückkontaktes auf dem Substrat

Anforderungen an Natrium-dotiertes Molybdän (MoNa) Schicht bzw. deren Eigenschaften:

- Natrium diffundiert in die CIGS-Absorber-Schicht. Somit verbessert Natrium das Kristallwachstum und passiviert Defekte. Die Menge an zur Verfügung stehendem Natrium soll über die Schichtdicke sehr genau eingestellt werden, damit die Vorteile der Natrium-Zugabe vollständig ausgenützt werden können.
- Durch die Verwendung von hoch dotiertem Molybdän mit 10at% Natrium kann die Dicke der dotierten Teilschicht gering gehalten werden (100 - 200 nm). (Natrium-dotiertes Molybdän weist eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit auf als reines Molybdän.)

Anforderung an die reine Molybdänschichten:

- Sicherstellung einer hohen elektrischen Leitfähigkeit des Rückkontaktes ($< 0,5 \Omega_{\square}$)

Zur Erreichung der oben genannten Funktionalitäten des Rückkontaktes wurden zahlreiche prozessrelevante Parameter während der DC-Sputter-Abscheidung der einzelnen Schichten getestet. Dies betrifft insbesondere die Dicken der einzelnen Schichten (speziell MoNa), der Prozessdruck sowie die Substrattemperatur während den Teilprozessen. Auf diese Weise konnte die elektrische Leitfähigkeit in den benötigten Bereich gebracht werden und zuvor aufgetretene Probleme mit Rissbildung im Rückkontakt behoben werden. Die Natrium-Menge konnte außerdem über die MoNa-Dicke an die verwendete Absorberschicht angepasst werden. Dadurch war eine deutliche Effizienzsteigerung der erzeugten Solarzellen möglich: CIS-Zellen mit η (Wirkungsgrad) $> 10\%$ konnten auf diese Weise hergestellt werden.

An einigen Proben wurden SIMS-Tiefenprofil-Analysen durchgeführt, um die Diffusion von Natrium in die Absorberschicht zu beurteilen. In [Abbildung 5](#) sind die drei Teilschichten des Rückkontaktes gut erkennbar (rechter Teil der Grafik). Anhand der Indium-Kurve kann die CIS-Schicht (Sputteringzeit: 300-900s) sowie die ITO-Frontkontakt-Schicht (0-200s) abgeschätzt werden. Natrium wurde in den verschiedenen Teilbereichen in sehr unterschiedlichem Maß festgestellt. Intensitätsmaxima ergaben sich jeweils an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten. In der CIS-Schicht erkennt man eine höhere Konzentration im oberen Bereich, der kleinere Strukturen und damit mehr Korngrenzen aufweist.

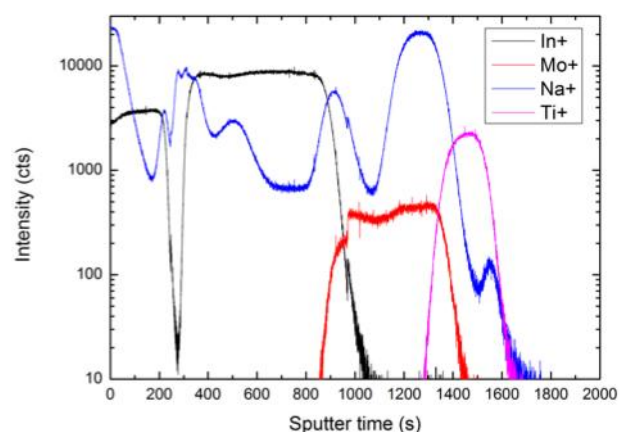
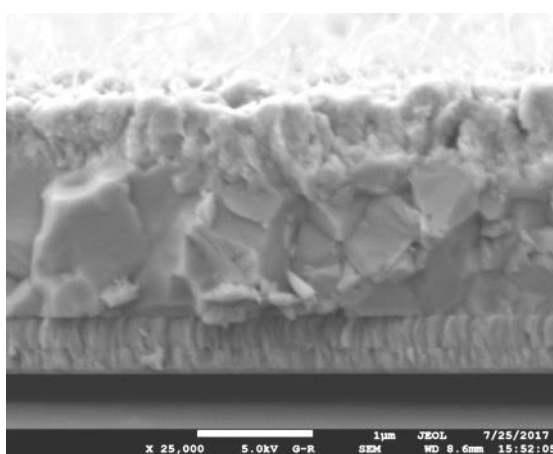


Abbildung 5: links: REM-Querschnitt einer CIS-Probe mit neuem Rückkontakt-Design: Im unteren Bereich ist der dreiteilige Rückkontakt erkennbar – darauf die CIS-Schicht. Rechts: SIMS-Spektrum einer kompletten CIS-

Solarzelle.

Von CIS zu CIGS - Gallium für höhere Wirkungsgrade

Die Bandlücke für CIS beträgt 1,02 eV. Das teilweise Ersetzen von Indium durch Gallium erlaubt es, die Bandlücke zu vergrößern und für die Anwendung in der Photovoltaik zu optimieren. Weiters hat die Verteilung von Gallium im Tiefenprofil der CIGS-Schicht einen großen Einfluss auf die Zellparameter (U_{oc} , j_{sc}). Der Gallium-Anteil ändert die Bandlücke des CIGS-Halbleiters in einem Bereich von 1,02 eV (ohne Ga) bis 1,68 eV (ohne In). In der Folge wird das atomische Verhältnis $GGI = Ga / (Ga + In)$ für die Darstellung des Ga-Gradings verwendet. Eine Erhöhung des Gallium-Anteils in Richtung Rückkontakt verursacht ein zusätzliches elektrisches Driffeld für die Minoritätsladungsträger. Dies unterstützt die Ladungsträgersammlung am Rückkontakt und vermindert Rückkontakt-Rekombination [Ref. 4]. Die minimale Bandlücke im mittleren Absorberbereich (geringstes GGI-Verhältnis) bestimmt den maximal erreichbaren Strom der Zelle (j_{sc}). Die Erhöhung des Gallium-Anteils in Richtung des Frontkontakts verbessert die Spannung der Zelle (U_{oc}) [Ref. 5]. Dabei muss jedoch darauf geachtet werden, dass ein zu starkes Grading hier zu einem schlechteren Füllfaktor führen kann [Ref. 6].

Es gibt beim Hybrid-Prozess von Sunplugged mehrere Parameter, die das Ga-Grading im CIGS-Absorber beeinflussen [Ref. 7]:

- Natrium-Menge, die über den Rückkontakt bereitgestellt wird
- Sputterleistungen von Indium und Gallium in der ersten und dritten Beschichtungsphase
- Substrattemperaturen in den verschiedenen Abscheidephasen

In ersten Versuchen wurde der Einfluss der Natrium-Menge untersucht, die über die Dicke der natriumdotierten Molybdän-Rückkontaktschicht variiert wurde. Dabei wurde ein Target mit 10at% Natrium verwendet. Mit Hilfe von GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) wurde das Tiefenprofil der einzelnen Elemente gemessen. In ~~Abbildung 6~~ [Abbildung 6](#) sind die Ergebnisse zum GGI-Verhältnis und die Natrium-Konzentration in der CIGS-Schicht dargestellt. Natrium hat einen deutlichen Einfluss auf das Minimum der Verteilung und kann somit für die Einstellung des Tiefenprofils eingesetzt werden. Jedoch muss auch die in der CIGS-Schicht verbleibende Na-Menge mitberücksichtigt werden. Ein Richtwert von etwa 0,1at% sollte hier nicht überschritten werden. Dies muss allerdings auch im Kontext mit der gebildeten CIGS-Mikrostruktur gesehen werden, da sich Natrium vorwiegend in den Korngrenzen der CIGS-Kristallite akkumuliert und daher bei feinkörnigeren Schichten in deutlich größerem Anteil nachweisbar ist, als bei grobkörnigeren Schichten [Ref. 8]. Eine Steuerung des Grading-Profiles über die Natrium-Menge ist daher nur in begrenztem Ausmaß möglich.

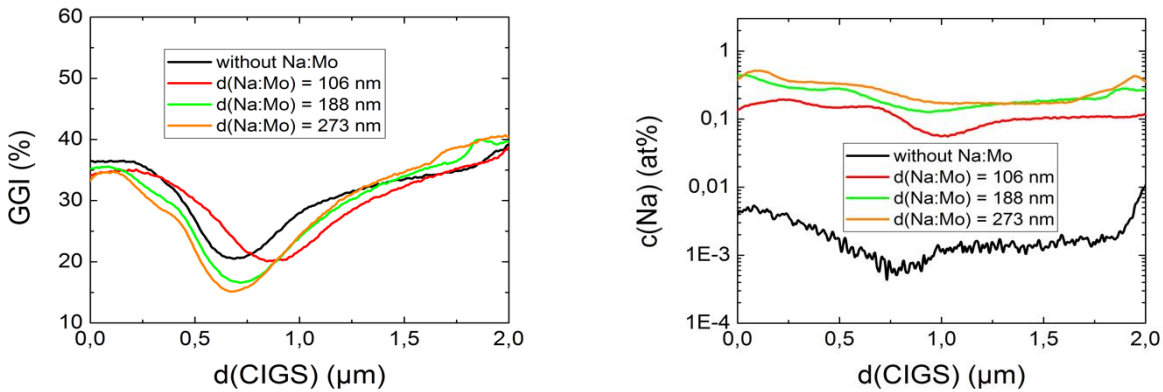


Abbildung 6: GDOES-Ergebnisse für CIGS-Schichten, die auf unterschiedlichen Rückkontakten hergestellt wurden: Variation der Na-Menge über die Na:Mo-Schichtdicke

In einem nächsten Schritt wurde versucht, das Grading in Richtung Rückkontakt einzustellen, indem der Beschichtungsprozess nach der zweiten Phase abgebrochen wurde. Über die Sputterleistungen von Gallium und Indium in der ersten Phase konnten GGI-Werte von etwa 40% eingestellt werden (siehe [Abbildung 7](#) links). Laut ZSW-Stuttgart sind Werte im Bereich von 40-50% am Mo-Rückkontakt erforderlich, um eine gute Zell-Performance zu ermöglichen. Da im laufenden Projekt zunehmendes Interesse an der Verwendung von Stahlsubstraten bestand, wurde der Einfluss der Substrattemperatur auf das Ga-Grading und weitere Schichteigenschaften untersucht. Ausgehend von der standardmäßig für Polyimid-Substrate verwendeten Temperatur von 460°C wurde eine schrittweise Erhöhung auf 550°C vorgenommen. Die dargestellten Ergebnisse von 2-Phasen-Proben zeigen ein leichtes Abflachen des Gradings mit zunehmender Substrattemperatur. Gleichzeitig nimmt die Natriumkonzentration in der Schicht deutlich ab. Dies korreliert auch mit den in [Abbildung 8](#) gezeigten REM-Bildern: Während bei $T_{\text{sub}} = 460^\circ\text{C}$ ein sehr feinkörniges Gefüge (mit vielen Korngrenzen) erkennbar ist, werden mit zunehmender Substrattemperatur deutlich größere Kristallite gebildet. Dies erkennt man sowohl im Schichtquerschnitt als auch anhand der CIGS-Oberfläche.

In [Abbildung 7](#) (rechts) ist der Vergleich von Polyimid- mit Edelstahl-Substrat dargestellt. Die gemessene Differenz könnte auf eine unterschiedliche effektive Abscheidetemperatur im Prozess hindeuten, d.h. dass das Edelstahlsubstrat trotz nominell gleicher Temperatureinstellung aufgrund erhöhter Reflexion oder größerer Wärmeableitung tatsächlich etwas kühler ist (eine direkte Temperaturmessung am Substrat ist aufgrund des Rolle-zu-Rolle-Betriebes nur mit großem Aufwand durchführbar). Zusätzlich dargestellt ist noch das GGI-Profil bei Hinzunahme der dritten Beschichtungsphase.

Energieforschungsprogramm - 03. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

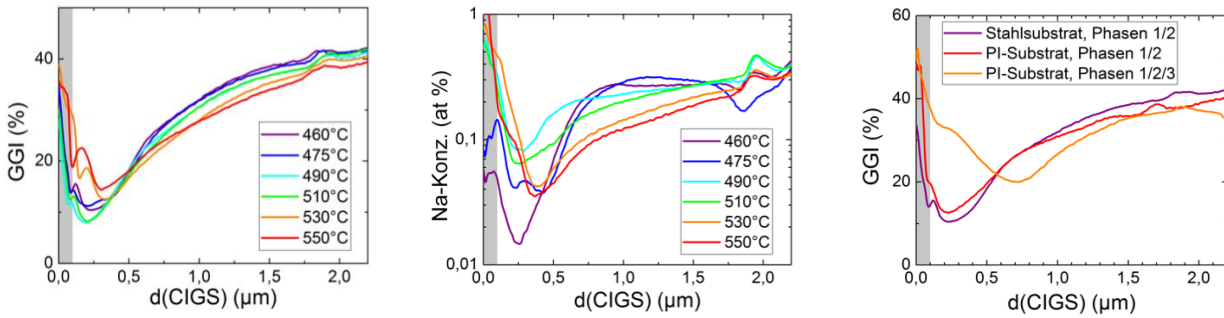


Abbildung 7: Mittels GDOES gemessene Tiefenprofile in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Das Bild rechts bezieht sich auf $T_{sub} = 460^\circ\text{C}$. Die grau hinterlegten Bereiche sind aufgrund einer oberflächlichen CdS-Pufferbeschichtung nicht repräsentativ für den Absorber.

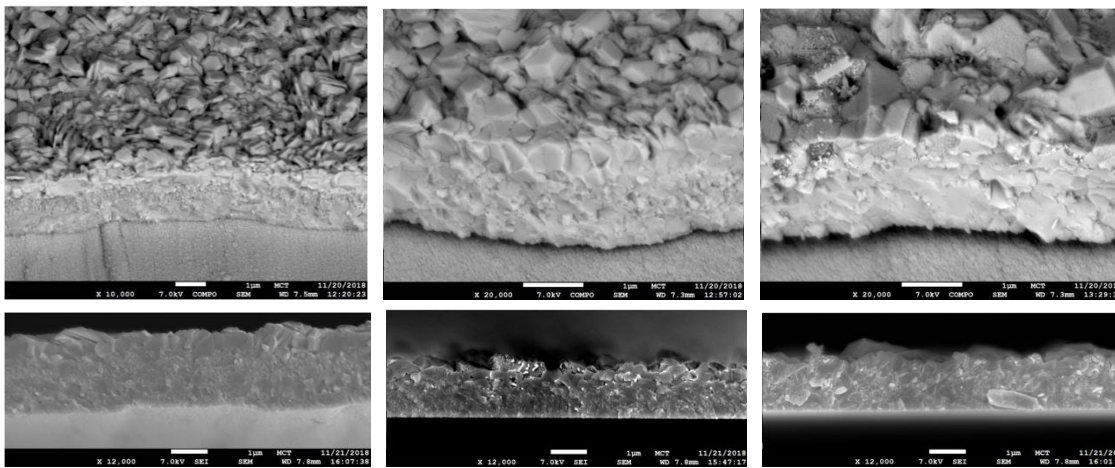


Abbildung 8: REM-Bilder von CIGS-Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen hergestellt wurden: links: 460°C , Mitte: 510°C , rechts: 550°C ;

In Zusammenhang mit dem GGI-Verhältnis muss auch das CGI atomische Verhältnis ($\text{CGI} = \text{Cu}/(\text{Ga} + \text{In})$) betrachtet werden, das über die Schichtdicke nicht zu stark variieren sollte. In einigen Testserien gab es große Schwierigkeiten mit der Stabilität dieses Parameters (siehe [Abbildung 12](#) rechts). Es stellte sich heraus, dass insbesondere die Selen-Menge in der zweiten Beschichtungsphase einen großen Einfluss auf die Verteilung von Cu im Tiefenprofil hat. Das zur Verfügung stehende Selen wurde daher über die Quelltemperatur stark variiert. Anhand von REM-Bildern kann das Wachstum verschiedener Kristalle (Phasen) gut nachvollzogen werden ([Abbildung 9](#)). Weitergehende Untersuchungen mittels EDX zeigten chemische Zusammensetzungen der Schichten, die auf folgende Sequenz an Strukturen mit steigender Selenmenge schließen lassen: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_2\text{Se} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Se}_2 \rightarrow \text{CuSe} \rightarrow \text{CuSe}_2$. Zusätzlich wurde anhand von XRF-Messungen gezeigt, dass ab etwa 310°C mit zunehmender Selenmenge die errechnete Schichtdicke für Kupfer (und Selen) deutlich abnimmt, während Indium und Gallium stabil bleiben ([Abbildung 10](#)). Dies deutet auf die Bildung einer flüchtigen Phase (CuSe_2) hin, die wieder von der Substratoberfläche abdampft bzw. sich gar nicht erst dort anlagert. Es ist daher essentiell, die korrekte Selenmenge in der zweiten Phase anzubieten, um einerseits die Bildung flüchtiger Phasen zu vermeiden, die eine kontrollierte Schichtabscheidung stark erschweren, und andererseits die Bildung elektrisch leitfähiger Kupfer-Selenid-Phasen weitgehend zu

unterbinden. Bis zu einem gewissen Grad sind solche Sekundäre Phasen (Cu-Se) in der zweiten Beschichtungsphase erwünscht, jedoch nur in einem Ausmaß, das in der abschließenden dritten Phase wieder durch Einbau von $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ abgebaut werden kann.

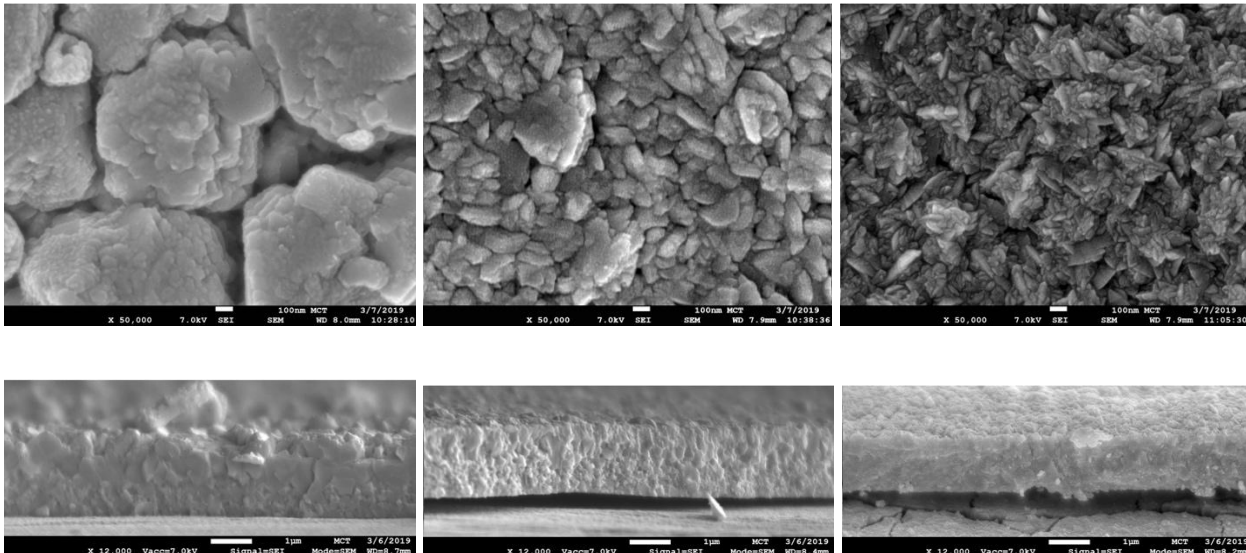


Abbildung 9: REM-Bilder (Oberfläche und Querschnitt) von CIGS-Schichten, die mit unterschiedlichen Selen-Verdampfungsraten in der zweiten Beschichtungsphase hergestellt wurden: links: $T_{\text{Se}2} = 274^\circ\text{C}$, Mitte: $T_{\text{Se}2} = 325^\circ\text{C}$, rechts: $T_{\text{Se}2} = 362^\circ\text{C}$.

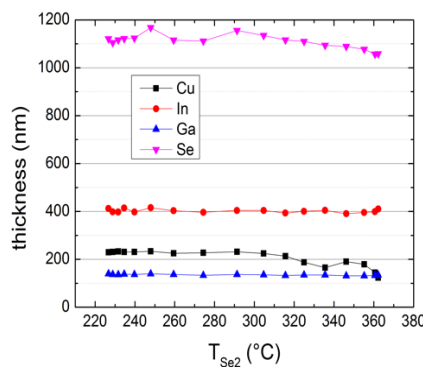


Abbildung 10: Zusammenhang der aus XRF-Daten errechneten Materialschichtdicken abhängig von der Selen Temperatur $T_{\text{Se}2}$

Die durchgeführten GDOES-Messungen an diesen Proben machen ebenso den markanten Einbruch in der Kupfermenge mit steigender Selenquellen-Temperatur klar (CGI in [Abbildung 11](#)). Ebenfalls dargestellt ist die deutliche Zunahme der Natriumkonzentration mit steigender Se-Temperatur, die wiederum mit der oben gezeigten Mikrostrukturänderung gut korreliert (feinkristalliner -> höhere Na-Konzentration). Auf das GGI-Verhältnis hatte die durchgeführte Variation keinen großen Einfluss.

Energieforschungsprogramm - 03. Ausschreibung

Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

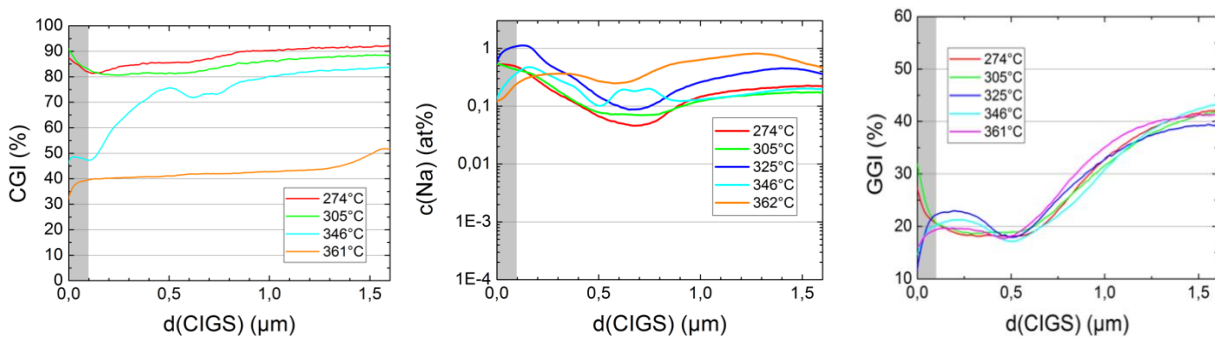


Abbildung 11: GDOES-Ergebnisse für verschiedene Selenquellen-Temperaturen in der zweiten Beschichtungsphase. Die grau hinterlegten Bereiche sind aufgrund einer oberflächlichen CdS-Pufferbeschichtung nicht repräsentativ für den Absorber.

In weiteren Testläufen wurde versucht, das Ga-Grading entsprechend den von ZSW kommunizierten Vorgaben anzupassen: GGI = 40-50% in Richtung Rückkontakt bzw. 15-30% in Richtung Frontkontakt. Hierbei wurden hauptsächlich die Sputterleistungen geändert, wobei parallel dazu auch die Selenmengen in den einzelnen Beschichtungsphasen entsprechend eingestellt werden mussten, um die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schichten gewährleisten zu können. Außerdem wurde die Natriummenge laufend an die geänderten CIGS-Prozessbedingungen angepasst, um eine Na-Konzentration im CIGS in der Größenordnung von 10^{-2} - 10^{-1} at% zu erreichen. Die in [Abbildung 12](#) gezeigten GGI-Ergebnisse zeigen, dass der angepeilte Bereich front- und rückseitig relativ rasch erreicht werden konnte. Die Realisierung des GGI-Profiles erwies sich dabei im Vergleich zum CGI-Verlauf als weniger kritisch. Vermutlich aufgrund des komplexen und präzise einzustellenden Zusammenhangs zwischen Selen- und Kupfermenge, gab es immer wieder Schwierigkeiten mit der Kupfer-Verteilung innerhalb der CIGS-Schicht. Besonders in der Nähe der Grenzflächen ergaben sich teils eklatante Abweichungen zum anvisierten Bereich von CGI = 75-95%.

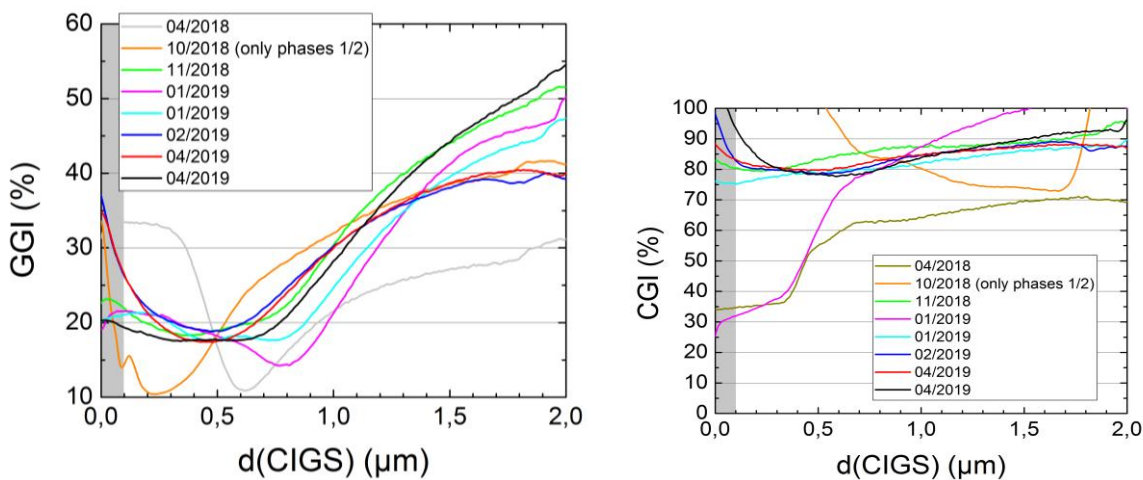


Abbildung 12: Auszug aus den GDOES-Ergebnissen im zeitlichen Entwicklungsverlauf

Begleitende Materialcharakterisierungen

Begleitende Materialcharakterisierungen wurden stark von der Universität Innsbruck und vom Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung in Stuttgart durchgeführt. Ein Highlight der durchgeführten Analysen waren Untersuchungen zu Ordered Vacancy Compound Phasen im Cl(G)S Absorber [Ref. 9].

Untersuchungen zur Ordered Vacancy Compound (OVC) Phase

In dieser Versuchsserie wurde die Ausbildung einer OVC-Phase (Ordered Vacancy Compound) an der Absorberoberfläche untersucht. Die OVC-Phase ist eine CIGS-Phase, die einem Bereich der CIGS Schichtoberfläche (in der Regel ca. 100 - 200nm) entspricht, in dem sich eine kupferarme CIGS-Phase bildet, die n-dotiert ist. Somit verschiebt sich der p-n Übergang leicht in die CIGS Schicht (statt sich an der Grenzfläche zwischen CIGS und CdS zu befinden, wo mehrere Defekte häufig vorhanden sind). Die Proben von Sunplugged hatten häufig eine relativ dicke OVC-Schicht aufgewiesen. Deswegen wurde unter anderem bei einer Testprobe im Vergleich zur Referenzprobe die Cu-Menge in der zweiten Zone erhöht, die Indium-Zugabe in der ersten Zone erhöht und in der dritten Zone reduziert. D.h. beide Proben enthielten die gleiche Menge an Indium, jedoch wurde die Zugabe etwas von der dritten in die erste Zone verschoben. Beide Proben waren nach der zweiten Zone Cu-reich, wobei die Testprobe im Vergleich zur Referenz deutlich kupferreicher ist. Das resultiert in einem CGI –Verhältnis von 0,93 bei der Testprobe und 0,74 bei der Referenz. Zur Charakterisierung wurden XPS Tiefenprofile erstellt. In [Abbildung 13](#) sind die XPS-Spektren beider Proben im Bereich des Cu_{2p} Peaks jeweils vor und nach 1350s Ar- Sputtern (3kV) dargestellt. Man erkennt deutlich an der Intensität der Peaks, dass in der Testprobe signifikant mehr Cu an der Oberfläche vorhanden ist als in der Referenz. XPS ist eine Oberflächen sensitive Messmethode. Die Informationstiefe beträgt nur ca. 10nm. Die Messungen ohne Ar Sputtern ergeben einen Cu-Gehalt an der Oberfläche von lediglich 7,8 at% bei der Referenz und 13,8 at% bei der Testprobe.

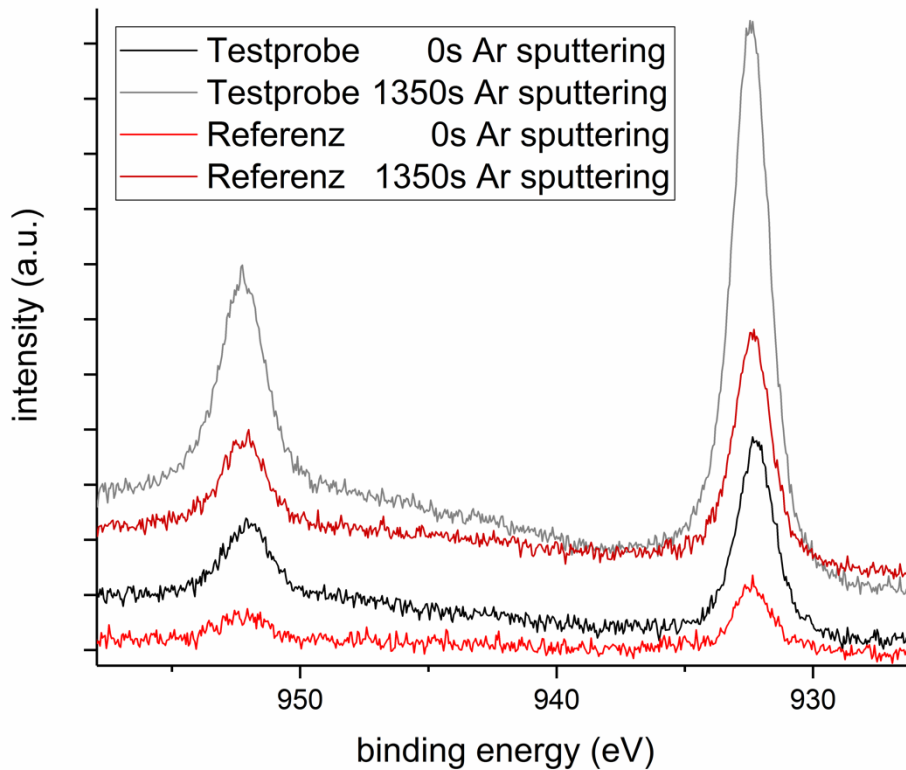


Abbildung 13: XPS Spektren in der Region des Cu 2p Peaks vor und nach 1350s Ar Sputtern

Nachbehandlungen zur Wirkungsgradsteigerung

Ein Ansatz zur Wirkungsgradsteigerung ist die thermische Nachbehandlung der Solarzellen unter verschiedenen Atmosphären und Drücken [Ref. 10-12]. Diese Behandlung wird entweder in Vakuum oder in neutraler Atmosphäre (Argon, Stickstoff), Selen- oder Schwefeldämpfen oder durch Diffusion von Alkali-Elementen wie Natrium und Kalium in die CIGS-Struktur durchgeführt.

Zahlreiche Untersuchungen haben sich mit diesem Thema beschäftigt, indem versucht wurde, die Struktur oder Zusammensetzung des CIGS-Materials entweder in der Tiefe (bei Selendiffusion) oder durch Vergrößerung der Bandlücke in der oberflächlichen Zone der CIGS-Schicht (bei Schwefeldiffusion) zu verändern. Darüber hinaus umfassen Verbesserungen aufgrund einer Nachbehandlung das "Heilen" der Defekte, die sich an dem p-n-Übergang befinden können, nämlich an der Grenzfläche zwischen der CIGS-Oberfläche und der Pufferschicht.

Sunplugged hat gezeigt, dass eine thermische Nachbehandlung der Solarzelle bei etwa 260 °C für etwa 15 Minuten in Luft, zu einer starken Steigerung des Wirkungsgrades der behandelten Solarzelle führt (z.B. von $\eta = 7$ auf $\eta = 10\%$).

Es wird angenommen, dass diese signifikante Verbesserung der Leistung der CIGS-Solarzellen von Sunplugged auf die Heilung der Defekte an der Grenzfläche zwischen der CIGS-Schicht und der Pufferschicht (in diesem Fall Cadmiumsulfid) zurückzuführen ist.

Sunplugged hat im Rahmen von Route 16.6 eine Versuchsanlage entwickelt und aufgebaut, in der systematische Nachbehandlungen von CIS/CIGS Solarzellen durchgeführt werden können, um die Wirkungsgradziele erreichen zu können.



Abbildung 14: Von Sunplugged entwickelte Vakuumanlage zur Durchführung von Nachbehandlungen

Materialentwicklungen

Neben der Entwicklung des CIGS-Prozesses wurden im Projekt auch neue Sputter-Targetmaterialien für die CIGS-Absorber-Beschichtung, z.B. InGaCu-Mischtargets entwickelt. Diese Targets ermöglichen die Erzeugung der gewünschten Ga-Gradierung innerhalb des Absorbers, insbesondere für den bei Sunplugged verwendeten dreistufigen Hybridprozess.

Im Bereich der Entwicklung von Sputtertargets lag der Schwerpunkt in der Entwicklung von Ga dotierten Kupfertargets bzw. Indium-Gallium Sputter Targets. Dazu wurden im ersten Schritt für die ausgewählten Legierungssysteme Versuchsproben hergestellt.

Die Herstellung der Versuchsproben erfolgte dabei über Pulver-technologische sowie schmelzmetallurgische Verfahren.

Die Versuchsproben wurden nach der Herstellung entsprechend speziell hinsichtlich ihrer Mikrostruktur untersucht.

Neben der chemischen Analyse der Probekörper wurde auch weiters das Verhalten der Probekörper hinsichtlich Erweichung und Schmelzpunkt ermittelt. Dabei zeigte sich, dass es bei einigen der Versuchsprobekörper insbesondere Gallium zu einem „Ausschwitzen“ kommt, wenn diese

Versuchskörper Temperatur ausgesetzt wurden. Zielsetzung bei allen Legierungen war es den Kupferanteil möglichst gering zu halten.

In der ersten Stufe wurden 3 Zoll Targets mit unterschiedlichem Mischverhältnis hergestellt, die an der Universität Innsbruck getestet wurden.

Nach positiven Tests der 3 Zoll Targets wurden 400 mm Targets für Sunplugged hergestellt und in CIGS Prozessen eingesetzt.

Das Hochskalieren der Targets stellte eine besondere Herausforderung dar. Dabei geht es einerseits um das Sicherstellen der Homogenität der Legierungszusammensetzung sowie auch sicherzustellen, dass es beim Bearbeiten nicht zu lokalen Aufschmelzungen kommt. Nach Optimierung der Prozesskette bestehend aus dem Herstellen der Legierungen sowie Sicherstellen der Benetzung und Endbearbeitung ist es gelungen Targets im Großformat herzustellen.



Abbildung 15: Versuchstarget aus 3 Zoll aus In-Ga-Cu Legierung nach Endbearbeitung direkt gebondet auf einem Kupferträger sowie Versuchstarget mit Großformat (rechts) direkt nach Herstellung.

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Mit dem Projekt wurde ein Technologie-Reifegrad erreicht, der die Realisierung einer kostengünstigen Rolle-zu-Rolle-Fertigung voll funktionsfähiger PV-Module zulässt.

Ergebnisse

Im Projekt wurde vom Konsortialführer Sunplugged zusammen mit einem im Bereich von CIGS-basierten Dünnschichtsolarzellen führenden internationalen Forschungsinstitut (ZSW), der Universität Innsbruck und dem Materialhersteller RHP, das industriell nutzbare Wissen generiert um flexible CIGS Solarzellen mit hohen Wirkungsgraden (>16%) und geringen Herstellkosten (unter 60 Euro-Cent pro Wattpeak) herzustellen.

Die wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse des Projekts sind:

Entwicklung von temperaturstabilen Ga/x Beschichtungsmaterialien (diverse Galliumlegierungen) für das Sputtering von Gallium zur Herstellung von CIGS Solarzellen.

Entwicklung eines Sputteringverfahrens zum gezielten Einbringen von reinem Gallium in den CIGS Prozess. Reines Gallium ist aufgrund des geringen Schmelzpunkts kaum reproduzierbar mit Sputteringverfahren verarbeitbar. Im Route 16.6 Projekt wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem reines Gallium im industriellen Maßstab (400mm große Sputteringtargets) reproduzierbar verwendet werden können. Dadurch können Kosten für Sputtering-Materialien (d.h. teure Legierungen) wesentlich reduziert werden bzw. das Recycling der verbleibenden Materialien ist sehr einfach, durch Einschmelzen des ungenutzten Materialien möglich.

Implementierung und Optimierung einer externen Selenquelle in die bestehende Pilotanlage bei Sunplugged (Proprietärer Prozess, bei dem die Metalle Kupfer, Indium und Gallium in Selenatmosphäre gesputtert werden und dadurch die CIGS-Schicht gebildet wird).

Aufbau einer Versuchsanlage für die Nachbehandlung (Post Treatments) von CIGS Solarzellen und die Generierung grundlegenden Wissens zur Nachbehandlung von flexiblen CIGS Solarzellen durch **Post-Treatment-Versuche mit und ohne Alkalimetallzugabe.**

Erreichen von **CIS Solarzellen mit >10,6% Wirkungsgrad** (ohne Galliumzugabe und Post-Treatment)

Herstellung von **CIGS-Solarzellen mit optimierten (zweiseitigen) Galliumgradienten im Rolle-zu-Rolleverfahren.**

Proof-of-Concept für die R2R Herstellung von Anti-Reflexschichten für flexible PV-Modulen.

Basierend auf den Detailergebnissen wurde ein Konzept entwickelt, mit dem die Zielkosten von 0,6 Euro/Wattpeak in einer Rolle-zu-Rolle-Produktion erreicht werden können (Rolle-zu-Rolle Produktion von 500 mm breiten Dünnschichtsolarzellen mit einer minimalen Jahreskapazität von 40.000 Quadratmeter **bei** einem Wirkungsgrad von mindestens 12,5% der hergestellten, flexiblen PV Module).

Schlussfolgerungen

Das Projekt zielte auf eine Wirkungsgraderhöhung und Kostensenkung bei der Herstellung von flexiblen CIGS Solarzellen ab. Die Entwicklung eines Rolle-zu-Rolle Basisprozesses bei der CIS Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 10,6% auf flexiblen Niedertemperatursubstraten (Polyimide) hergestellt wurden ist ein großer Schritt in Richtung wirtschaftlicher Verwertung. Hinsichtlich des Zellwirkungsgrades von Solarzellen mit Gallium konnte der ursprünglich angestrebte Zielwert von 14% im Projekt in der Rolle-zu-Rolleversuchanlage im Projektverlauf nicht realisiert werden. Jedoch konnten speziell in den letzten Projektmonaten noch deutliche Steigerungen erzielt werden. Durch die zahlreichen einflussnehmenden Parameter auf die Zell-Performance und deren Wechselwirkung ist die Erkenntnis der benötigten Zusammenhänge sehr komplex. So wurde zunächst eine Wirkungsgradverbesserung durch Optimierung der Natrium-Menge und die Anpassung des Gallium-Profiles in der CIGS-Absorberschicht erreicht. Dies wurde auf Polyimid-Substrat bei niedriger Substrattemperatur (460°C) durchgeführt. Durch die Verfügbarkeit eines neuen beschichteten Edelstahlsubstrates war es im Anschluss möglich, die Substrattemperatur auf 550°C zu steigern, wodurch eine weitere Erhöhung des Wirkungsgrades verzeichnet werden konnte. Mit der Substrattemperatur sind zahlreiche weitere Abscheideparameter

verknüpft: Das Adsorptionsverhalten der verschiedenen CIGS-Komponenten am Substrat sowie die Wiederverdampfungsraten vom Substrat wurden durch die Erhöhung der Substrattemperatur von 460°C auf 550°C stark beeinflusst. Dadurch mussten sowohl die Sputterraten von Kupfer, Indium und Gallium wie auch die Selenverdampfungsraten entsprechend angepasst werden. Aus diesem Grund und auch wegen der unterschiedlichen thermischen und mechanischen Eigenschaften der Substrate (Polyimid und Edelstahl) war der Wechsel des Substratmaterials zunächst mit niedrigeren Wirkungsgraden verbunden. Durch die zuvor gewonnenen Erkenntnisse konnte in Kombination mit der höheren Substrattemperatur insgesamt eine deutlich verbesserte Zellperformance erreicht werden. Aufgrund des festgestellten Trends, darf bei Umsetzung der weiteren geplanten Optimierungsarbeiten mit einer weiteren Steigerung der Effizienz gerechnet werden, d.h. das angestrebte Effizienzziel von 14% (ohne Nachbehandlung) kann in einem industriellen Rolle-zu-Rolleverfahren umgesetzt werden.

Die Kostensenkungen erfolgten einerseits durch Prozessoptimierung sowie durch Kostensenkung im Bereich der erforderlichen Sputtertargets die für Herstellung der dünnen Schichten zum Einsatz kommen. Die Kostensenkung bei den Materialien wurden einerseits durch den Einsatz von effizienten pulvertechnologischen Verfahren bei RHP erzielt sowie durch den technologischen Durchbruch bei Sunplugged, reines Gallium im Hybrid CIGS Prozess direkt zu sputtern, Dadurch ergeben sich deutlich geringere Materialkosten für die Galliumintegration (minus 90% gegenüber Galliumlegierungen) in die Absorptionsschicht und eine deutlich höhere Ausnutzung der Rohstoffe (Erhöhung von 40-45% bei legierten Targets auf 100%, da das verbleibende Gallium immer wieder eingeschmolzen werden) ergibt.

5 Ausblick und Empfehlungen

Der erfolgreiche Abschluss des Projektes ermöglicht es, den CIGS-Prozess für eine Produktion von mindestens 5 MWpeak in Tirol zu skalieren.

Derzeit wird bei Sunplugged eine Rolle-zu-Rolle Produktion mit einer Jahreskapazität von 5 Megawatt geplant und bereits partiell aufgebaut. Kernstück der Anlage wird eine Rolle-zu-Rolle CIGS Anlage, bei der Erkenntnisse in Bezug auf Selenisierung, Natriumdotierung und Galliumgrading konstruktiv abgebildet sind. Die CIGS Produktionslage und alle vor- und nachgeschalteten Beschichtungsanlagen werden so ausgelegt, um 5 MWpeak Dünnschichtsolarzellen jährlich produzieren zu können.

Das geplante Werk soll Pilotkunden mit maßgeschneiderten, flexiblen beliefern. Gleichzeitig wird die Kleinproduktion als Blaupause für größere Anlagen dienen, um flexible Solarmodule im größeren Maßstab kostengünstig herstellen zu können.

Neben Sunplugged gibt es v.a. in den USA und Europa einige Unternehmen im Bereich der flexiblen Photovoltaik. Führende Unternehmen im Bereich von flexible CIGS Solarzellen sind v.a. *Flisom* (Spin-off der *ETH Zürich*) bzw. *Ascent* und *Miasolé* in den USA (*Miasolé* gehört zum chinesischen *Hanergy* Konzern). Alle drei Unternehmen fokussieren ihre Marktaktivitäten auf die Integration der CIGS Solarmodule in Dachmembranen. Im Bereich von maßgeschneiderten Photovoltaikmodulen gibt es

einige Aktivitäten von Herstellern von organischen Solarzellen Die Kombination aus hohen Wirkungsgraden (>12%) des fertig verschalteten Photovoltaikmodules, der geometrisch und elektrisch exakte Abstimmung auf die jeweilige Anwendung und die Langlebigkeit bzw. Stabilität von CIGS Solarzellen sind ein Gesamtpaket, dass im kompetitiven Wettbewerbsumfeld ein globales Alleinstellungsmerkmal liefert.

Um die Sunplugged Technologie zur Marktreife und zur wirtschaftlichen Produktion zu führen, sind bis 2022 folgende Schritte geplant:

Die Entwicklung des CIGS Absorbers wird weiter vorangetrieben, wobei neben der Effizienzsteigerung die Entwicklung einer Prozesskontrolle, die eine Echtzeit-Regulierung von Prozessparametern erlaubt als weiterer Schwerpunkt definiert worden ist.

Um das Kostenpotenzial von CIGS Solarzellen weiter auszuschöpfen, wird die Entwicklung und Optimierung von gesputterten, cadmiumfreien Frontschichten forciert, welche in einem Rolle-zu-Rolleprozess mit der Herstellung der transparenten Frontkontaktschichten kombinierbar ist.

Bei der gedruckten Verschaltung liegt der Schwerpunkt bei der Verminderung der Verschaltungsverluste von derzeit 40 % auf 20 %. Dabei wird derzeit an einer verbesserten Laserstrukturierung mittels Kurzpulslasers gearbeitet und durch Optimierung des Ink-jetdrucks die benötigte inaktiven Fläche für die Verschaltung minimiert.

Da die CIGS-Abscheidetemperatur im CIGS Prozess durch das Polyimidsubstrat auf maximal 450°C begrenzt ist, sehen wir das Effizienz-und Hochskalierungspotenzial von flexiblen CIGS-Solarzellen bei weitem nicht ausgeschöpft. Aufgrund der Mikrorissbildung bei Polyimidsubstraten im CIGS-Prozess bei Sunplugged, wurde die Eigenentwicklung eines hochtemperaturstabilen, flexiblen Substrats mit dielektrischer Schicht begonnen. Die Kombination aus elektrisch isolierenden Oxiddünnschichten auf Metallfolien hat bisher in sehr vielversprechende Ergebnisse geliefert. Eine weitere Entwicklungsaufgabe bei Sunplugged wird daher die Optimierung dieses Schichtsystems sein.

6 Literaturverzeichnis

- [Ref. 1] Karsten Otte et al, Thin Solid Films 511 – 512 (2006) 613 – 622
- [Ref. 2] Piotr Szaniawski et al, IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS, VOL. 5, NO. 6, 2015
- [Ref. 3] G. Hanna et al, Thin Solid Films 431–432(2003)31–36
- [Ref. 4] M. Gloeckler et al.: Journal of Physics and Chemistry of Solids 66/11 (2005) 1891-1894
- [Ref. 5] T. Dullweber et al.: Thin Solid Films 361–362 (2000) 478-481
- [Ref. 6] S. Schleussner et al.: Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 721-726
- [Ref. 7] Donghyeop Shin et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 157 (2016) 695–702
- [Ref. 8] M. Bodegard, et al, Proc. 12th European Photovol-taic Solar Energy Conf. UK1994, p. 1743
- [Ref. 9] C. Insignares-Cuello et al, Applied Physics Letters 105, 021905 (2014)
- [Ref. 10] Xuege Wang et al, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2855–2866
- [Ref. 11] Taizo Kobayashi et al, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2014)
- [Ref. 12] Ishwor Khatri et al, Solar EnergyMaterials&SolarCells155 (2016) 280–287

7 Kontaktdaten

ProjektleiterIn

Institut/Unternehmen: Sunplugged GmbH

Kontaktadresse:

Sunplugged GmbH

6413 Wildermieming

Tel: +43-5264-20501

e-mail: andreas.zimmermann@sunplugged.at

Web: www.sunplugged.at

Auflistung der weiteren Projekt- bzw. KooperationspartnerInnen Name / Institut oder Unternehmen

RHP-Technology GmbH A-2444 Seibersdorf

Universität Innsbruck- Institut für Konstruktion und Materialwissenschaften, A-6020 Innsbruck

Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

Baden-Württemberg, D-70565 Stuttgart