Energieforschungsprogramm - 5. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Energieforschungsprogramm

Publizierbarer Endbericht

Programmsteuerung: Klima- und Energiefonds

Programmabwicklung: Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH (FFG)

> Endbericht erstellt am 30/11/2022

Projekttitel: NoFRONTIERS

Projektnummer (FFG): 871738 Projektnummer (Klima- und Energiefond): KR18EF0F14235

Energieforschungsprogramm - 5. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Ausschreibung	5. Ausschreibung Energieforschungsprogramm	
Projektstart	01/03/2019	
Projektende	30/08/2022	
Gesamtprojektdauer (in Monaten)	42 Monate	
ProjektnehmerIn (Institution)	Universität Innsbruck, Fakultät für technische Wissenschaften, Institut für Konstruktion und Materialwissenschaften,	
	AB Materialtechnologie	
AnsprechpartnerIn	Nikolaus Weinberger	
Postadresse	Technikerstr. 13	
Telefon	051250763548	
Fax	051250763599	
E-mail	Nikolaus.weinberger@uibk.ac.at	
Website	www.uibk.ac.at	

NoFRONTIERS

Novel Flexible, R2R produced, Non-toxic, Individualizable, high-Efficent and Robust Solar modules

AutorInnen:

Nikolaus Weinberger David Stock Jochen Mesle Martina Harnisch Andreas Zimmermann Daniel Huber Slimane Gohdbane Christoph Kammerlander Jasch Riedl Christian Kaufmann Tobis Bertram Gerog Strauss Stefan Schlichterle Nastaran Hayatiroodbari Frank Reil

Energieforschungsprogramm - 5. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Inhaltsverzeichnis 1

2 Einleitung		5
3 Inhaltliche Darstellung		7
3.1 Entwicklung und Opti	mierung des Solarzellen Schichtstapels	7
3.1.1 Prozessentwicklu	ing CIGSe – Formung eines Gallium Gradienten	7
3.1.2 Prozessentwicklu	ing CIGSe – Selenverdampfungsverteilungen	9
3.1.3 Untersuchung vo	n 2-Phasenproben – Kupferselenide	.14
3.1.4 Maßgeschneider	te Software für Datenerfassung und Darstellung	.18
3.1.5 Entwicklung eine	r All-in-One Sputteranlage für alternative Pufferschichten	.20
3.1.6 Sputter-Magnetro	on Entwicklung	.22
3.2 Errungenschaften in d	ler Verschaltungstechnologie	.26
3.2.1 Entwicklung eine	s optimierten P1 Lasergrabens	.26
3.2.2 Fortschritte in de	r Laserstrukturierung (P1, P2 und P3 Graben)	.28
3.3 Untersuchungen mitte	els Rasterelektronenmikroskopie basierten Methoden	.31
3.3.1 Argon-Plasma po	lierte Querschnitte	.31
3.3.2 Electron-Beam-Ir	nduced-Current Messungen an Solarzellen	.32
3.3.3 Kathodoluminesz	enz Messungen an Querschnitt	.34
4 Ergebnisse und Schlussfo	gerungen	37
4.1 Rekordeffizienz und H	lomogenität des Schichtstapels	.37
4.2 Defektanalyse		38
4.2.1 Abplatzer und pa	rtielle Abplatzer	.39
4.2.2 Whiskers		42
4.3 Wirkungsgrad mit alte	rnativen Pufferschichten	.43
4.4 Minimierung der Vers	chaltungsverluste	.46
4.5 Herstellung von kund	enspezifischen PV-Modulen	.47
5 Ausblick und Empfehlunge	n	.49
5.1 Upscaling. Automatis	erung und Prozesskontrolle für alle Prozessschritte	.49
5.2 VIPV. BIPV – Hella M	arkisen und Luftfahrt.	.50
6 Literaturverzeichnis		51
7 Kontaktdaten		52
7 1 1 Konsortialpartner		52
7.1.2 Partner		

2 Einleitung

Im Forschungsprojekt *NoFRONTIERS* wurden entscheidende Schritte zur Entwicklung und vor allem Produktion von CIGSe basierter biegsamer Photovoltaik in Österreich durchgeführt. Der innovative *R2R-Hybrid-CIGS-Process* und das *Monoscribe* Verschaltungskonzept zielen auf die Produktion individuell angepasster, biegsamer PV-Module (Geometrie und Ausgangspannung) ab und erlauben es der Firma Sunplugged einen internationalen vergleichsweise hochpreisigen Nischenmarkt in der PV zu erschließen. Dafür wurden in *NoFRONTIERS* die Wirkungsgrade auf ein wirtschaftlich verwertbares Niveau angehoben, indem alle einzelnen Produktionsschritte der Prozesskette (Absorberschicht, Frontschichten und Verschaltung) gemeinsam im Konsortium optimiert und aufeinander abgestimmt wurden. Insbesondere wurde die Optimierung des Herstellungsprozesses der Absorberschicht durch vergleichende Laborprozesse und innovativer Prozessüberwachung beschleunigt. Schwerpunkte im Projekt waren dabei:

- 1. Die detailhafte Identifizierung der elektro-optischen Verlustquellen mit präziser Material- und Deviceanalytik am Helmholtz Zentrum Berlin und an der Universität Innsbruck.
- 2. Die technologische Entwicklung der Verfahrenstechnik (modifiziertes Magnetron-Sputtern) durch Phystech Coating GmbH und Sunplugged.
- 3. Untersuchung unterschiedlichen Methoden der Laserstrukturierung und Druckverfahren von Joanneum Research und Sunplugged.
- 4. Die Erhöhung des Wirkungsgrades der PV Module auf ein wirtschaftliches Niveau

Ein übergeordnetes Ziel des Projektes war die evaluierung verschiedner Technologien und Materialien für die induviduellen Prozesschritte um für die geplante industrielle Hochskalierung bei Sunplugged die optimale Technologie- und Materialwahl treffen zu können. Dieses Vorhaben konnte auch sehr gut im Laufe des Projektes umgesetzt werden.

NoFRONTIERS ist prioritär dem Ausschreibungsschwerpunkt Photovoltaik (TF 5/5.5) zuzuordnen und verfolgte folgende Themen:

- Die Material- und Technologieentwicklung in diesem Projekt zielte darauf ab den Weg für die Produktion von robuster, effizienter und biegsamer CIGS-Dünnschicht-PV zu ebnen.
- Die Entwicklung von industriell tauglichen Fertigungstechnologien und Herstellungsprozesse für innovative PV-Module (inkl. Hochskalierung und Pilotproduktion) waren Teil dieses Projekts.
- Methoden und Werkzeuge f
 ür die Qualit
 ätssicherung sind ein wichtiger Bestandteil der modernen Produktion und wurden in diesem Projekt durch eine ma
 ßgeschneiderte IT-L
 ösung und ausgekl
 ügelter in-line Analytik verwirklicht.

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

Das Konsortium war für die Optimierung der Technologie von Sunplugged abgestimmt. Prinzipiell kann man die Prozesskette bei Sunplugged in zwei Bereiche unterteilen: die Schichtherstellung für das quasi "endlos" Solarzellenmaterial und die Prozessschritte der Verschaltungstechnologie zu Photovoltaikmodulen. Neben Sunplugged war die Universität Innsbruck der Hauptpartner und somit mit ihrer systematischen nanotechnologischen Analytik entscheidend in beiden Bereichen der Prozesskette. Das Helmholtz Zentrum Berlin war essentiell für die Weiterentwicklung des Solarzellenmaterials, speziell mit vergleichenden Beschichtungsprozessen in ihrer Laboranalage und vor allem mit der Jahrzehnte langen Erfahrung in der CISGSe Photovoltaiktechnologie. Die Firma Phystech Coating war in erster Linie für die maschinenbaulichen bzw. prozesstechnischen Änderungen an Magnetron Sputter bzw. an den Beschichtungsquellen verantwortlich. Joanneum Research war der Hauptpartner für die Optimierung des zweiten Bereichs, der Verschaltungstechnologie von Sunplugged. Die Zusammenarbeit im Konsortium hat sehr gut funktioniert, obwohl durch die Pandemie der persönliche Austausch teilweise fehlte, andererseits konnte durch das etablieren der Onlinetreffen eine noch regelmäßigere Kommunikation aufgebaut werden.

Im vorliegenden Bericht sind die wichtigsten Ergebnisse und Inhalte zusammengefasst. Die Struktur des Berichtes ist wie auch das Projekt an die Prozesskette der Photovoltaik-Modul-Herstellung angepasst. Es werden also zuerst die Entwicklungen am Schichtstapel dargestellt und dann die Optimierung der Verschaltung beschrieben.

3 Inhaltliche Darstellung

3.1 Entwicklung und Optimierung des Solarzellen Schichtstapels

3.1.1 Prozessentwicklung CIGSe – Formung eines Gallium Gradienten

Für die Stromsammlung aus Bereichen, die nicht in der Raumladungszone liegen, ist ein Potentialgradient notwendig. Dies kann in einem CIGSe Absorber mit einem Ga Gradienten im Tiefenprofil erreicht werden.



Abbildung 1: Schematische Darstellung der CIGSe Beschichtungsanlage; unterteilt in drei Abscheidungszonen;

In einem Rolle-zu-Rolle Verfahren stellt das allerdings eine große Herausforderung dar, da die Materialzugabe nur über die drei einzelnen Zonen geschieht (vgl. Abbildung 1) und nicht, wie in sequentiellen Prozessen über den zeitlichen Verlauf geregelt werden kann. Die Menge der jeweiligen Elemente kann über die Magnetron Leistung bzw. über das Leistungs-Verhältnis geregelt werden. Neben der Materialmenge ist auch die Substrattemperatur entscheidend für das resultierende Zusammensetzungsprofil. Abbildung 2 zeigt den Zusammenhang des Magnetron Leistungs-Verhältnisses (In/Ga) in den beiden Zonen 1 und 3 und dem resultierenden GGI ([Ga]/([Ga]+[In])). Der lineare Zusammenhang impliziert eine gute Kontrollierbarkeit des Ga Profils.

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



Abbildung 2: GGI in Abhängigkeit des Magnetron Leistungs-Verhältnisses

Im Rahmen von NoFRONTIERS wurde die Implementierung eines kontrollierbaren Ga-Gradienten realisiert. Das besondere ist hierbei auch die Verwendung von reinen Ga Target. Dies stellte aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes eine weitere Herausforderung dar. Üblicherweise sind zur Ga-Zugabe Mischtargets mit deutlich höheren Schmelzpunk im Einsatz. Dies hat jedoch nicht nur finanzielle Nachteile, sondern auch die Kontrollierbarkeit leidet darunter. Abbildung 3 demonstriert die Auswirkungen von verschiedenen GGI Tiefenprofilen auf die j-V Charakteristik, EQE und die Kennzahlen der Solarzelle.



Abbildung 3: Auswirkung des Ga-Gradienten auf die Zellperformance

Diese Kapitel wurde in erster Linie aus folgender Publikation [3], die im Zuge des Projektes veröffentlicht wurde entnommen.

3.1.2 Prozessentwicklung CIGSe – Selenverdampfungsverteilungen

Eine der Herausforderungen bei der Entwicklung des RHCP ist die Untersuchung und Kontrolle der Selenversorgung in Bezug auf den Elementfluss, seine Verteilung innerhalb der Abscheidungsanlage und den Einfluss auf die Schichtbildung. Die gemachten Untersuchungen zielen darauf ab, den Ursprung der Porenbildung und mögliche Defektmorphologien in CIGSe-Schichten zu finden, die durch das RHCP-System gebildet wurden. Ein Beispiel für Defektmorphologien in CIGSe-Schichten ist in Abbildung 4 zu sehen. CIGSe-Schichten, die durch einen dreistufigen Prozess aufgewachsen werden, führen normalerweise zu einer kompakten Schicht. Im Gegensatz dazu zeigt die in Abbildung 4 gezeigte Schicht Poren und eine krümelige, säulenförmige Morphologie. Diese Schicht wurde mit dem RHCP-System mit einem insgesamt (alle 3 Stufen) niedrigen Selen zu Metall Flux Verhältnis (=SMR) gezüchtet. In den folgenden Abschnitten wird die Se-Versorgung des RHCP-Systems bei Sunplugged und die daraus resultierende positionsabhängige SMR-Verteilung beschrieben und im Anschluss daran die maschinenbauliche Optimierung, welche einen größeren Umbau an der Bestandsmaschine beinhalten, dargestellt. Es sei hier festgehalten das diese Ergebnisse detailert in der Doktorarbeit von Nikolaus Weinberger [4] ausgewertet und dargestellt wurden.



Abbildung 4: REM-Bilder der Brokkoli-ähnlichen Morphologie und der Poren in der CIGSe-Schicht, die mit dem RHCP gebildet wurde.

Selen hat seinen Schmelzpunkt bei 221°C und einen vergleichsweise niedrigen Dampfdruck. Daher verdampft bei üblicherweise verwendeten Temperaturen im Bereich von 350°C < TSub < 550°C für CIGSe-Abscheidungen ungebundenes (d. h. überschüssiges) Se von dem Substrat. Se entweder kondensiert oder resublimiert an kalten Oberflächen oder wird evakuiert. In-situ-Messungen des elementaren Se-Flusses in der Vakuumkammer sind, wie man im nächsten Kapitel sieht eine aufwändige Herausforderung. Für die entwicklung einer solchen Prozesskontrolle wurden indirekte Flussmessungen durchgeführt, indem Se bei abgeschalteten Substratheizungen abgeschieden und die Schichtdicke nach der Abscheidung bewertet wird. Diese Versuche sind essentiell zum einen Für die CIGSe Optimierung aber auch für die Entwicklung der Prozesskontrolle.

Für die Versuche wurde die Substratgeschwindigkeit wurde auf 0 mm/s eingestellt. Die resultierende positionsabhängige Dicke d_{Se} wurde mit WD-XRF gemessen, wobei eine Schichtdichte von 4,79 g/cm³ angenommen wurde. Ein 2 cm breiter horizontaler Streifen (in der Mitte der Proben) wurde in mehrere (2 x 2) cm² Unterproben geschnitten, um die Flussverteilung über die Breite der 1. Zone im RHCP-System bei Sunplugged zu bewerten. Dividiert man d_{Se} durch die Verdampfungszeit, kann der Se-Fluss j_{Se} berechnet werden, wenn die Wiederverdampfung von Se vernachlässigt wird (Selenquellen können die Substratoberfläche erwärmen). In der 1. Zone wurde eine Variation der Se-Quellentemperatur T_{Se} und des Argonflusses (was zu einer Variation des Systemdrucks p führt) durchgeführt. Abbildung 5 zeigt Fotos der vier Proben der T_{Se}-Variation (TSe = 322/ 342/ 352/ 362 °C). Die sichtbaren konzentrischen Muster sind auf Interferenzen als Ergebnis unterschiedlicher Dicken auf der Probe zurückzuführen. Abbildung 6 zeigt positionsabhängige Flussverteilungen $j_{Se}(x)$, die sich aus der Variation von T_{Se} ergeben. Zusätzlich sind die Maxima von $d_{Se(x)}$ und der Dampfdruck pVapor dividiert durch die Quadratwurzel von Tse gegen Tse aufgetragen. Der Term p_{Vapor}/(T_{Se})^{1/2} stellt die Temperaturabhängigkeit für die theoretische Vorhersage des gesamten Se-Flusses dar. In der Literatur sind unterschiedliche Dampfdruckkurven für Se zu finden, obwohl es sich um eine grundlegende Materialeigenschaft handelt, zeigen die dargestellten Kurven signifikante Unterschiede (vermutlich aufgrund der Schwierigkeit, sie zu messen).

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



width of 1st Zone = 54 cm

Abbildung 5: Se-Flussverteilungsexperimente: Aufnahmen der vier Proben bei unterschiedlichen Se-Quellentemperaturen bei p \approx 3*10⁻³ mbar; Interferenzringe durch Schichtdickenunterschiede;



Abbildung 6: Linke Seite: Selenschichtdickenverteilung bei verschiedenen Se-Quellentemperaturen, 1. Zone des RHCP-Systems bei Sunplugged ist mit schwarz gepunkteten vertikalen Linien markiert; Rechte Seite: Maxima der Dicke der Se-Schichten gegen die Se-Temperaturdie zeigen ein ähnliches Verhalten wie der Dampfdruck dividiert durch die Quadratwurzel von Tse (rote und schwarze Linie).

In Abbildung 7 sind die Ergebnisse der Argon Gasfluss bzw. Druckvariation dargestellt. Man sieht eindeutig den Einfluss des Prozessdruckes auf die Selenmenge. Es ist also essentiell den Druck möglichst konstant zu halten bzw. mit einer entsprechenden Prozesskontrolle nachzuregeln.



Abbildung 7: Linke Seite: Selenschichtdickenverteilung bei unterschiedlichem Argondruck in der Vakuumkammer, Zone 1 des RHCP bei Sunplugged; Rechte Seite: Maxima der Schichtdicke gegen Argondruck zeigt exponentielles Verhalten.

In Abbildung 8 ist die Cu-Verteilung von Zone 2 geplottet, um Überlegungen zum positionsabhängigen SMR der Depositionsraten anzustellen. Ein Bereich nicht optimaler Überlappung der normierten Cu-Flussverteilung $j_{Cu}^{norm}(x)$ und der normierten Se-Flussverteilung $j_{Se}^{norm}(x)$ ist deutlich zu erkennen (linke Seite).



Abbildung 8: Normalisierte positionsabhängige Flussverteilungen von Se und Cu. Die blaue Kurve entspricht dem defokussierten Verhalten (berechnet), während die grüne Kurve einem fokussierten Verhalten entspricht.

Um das SMR detaillierter zu diskutieren, wird das positionsabhängige SMR in Gleichung (1) formuliert. Die entsprechenden Flussverteilungen j(x) werden berechnet und in Abbildung 9 aufgetragen. Die $j_{Cu}^{norm}(x)$ wird für alle verwendeten Metalle (M = Cu, In, Ga) als gleich angenommen. Eine Variation der Amplitude von A = 1 – 6 wird für die Se-Flussverteilung wie folgt verwendet: $A \cdot j_{Se}^{norm}(x)$. Um den Einfluss des Selenmengenvariation zu beurteilen.

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

$$SMR(x) = \frac{A \cdot j_{Se}^{norm}(x)}{j_{Metal}^{norm}(x)} \quad (1)$$



Abbildung 9: Linke Seite: Metall- und Selenflussverteilungen mit unterschiedlicher Amplitude. Rechte Seite: Positionsabhängiges SMR der Flüsse, was auf ein höheres SMR zu Beginn der 1. Zone im RHCP-System hinweist. Gepunktete Linie markiert das minimale SMR, das zur Bildung von (In,Ga)₂Se₃ benötigt wird.

Die gepunktete horizontale Linie in Abbildung 9 (rechtes Diagramm) zeigt das minimale SMR ≥ 1,5 zur Bildung von (In,Ga)₂Se₃ in der 1. und 3. Stufe für alle dreistufigen wie CIGSe-Prozesse. Folglich muss entweder die Amplitude im RHCP-System bei Sunplugged mindestens A \approx 5 betragen oder die Selenguellenkonfiguration muss optimiert werden, um ein SMR ≥ 1,5 in allen Teilen der Zonen zu gewährleisten. Allerdings scheint laut der Literatur ein SMR \geq 3 in allen Schritten optimal zu sein, um CIGSe-Absorberschichten zu bilden. Überschüssiges Selen kann allerding die Reaktionskinetik aufgrund der zusätzlich benötigten Energie verlangsamen, die durch (Wieder-)Verdampfung von Se aus dem Substrat verloren geht. Dennoch sollte der Se-Gesamtverbrauch in einer industriellen Anwendung schon aus Kostengründen auf ein Minimum reduziert werden. Wenn SMR < 1,5 angelegt wird, werden metallreiche Schichten gebildet. Es muss darauf hingewiesen werden, dass es viel einfacher ist, konstante SMRs für statische Abscheidungen zu realisieren als für R2R-Prozesse, hauptsächlich aus technischen Gründen (Garantieüberlappung der Flussverteilungen und Nutzung nur des "Sweet Spots"). Für das RHCP-System bei Sunplugged ist der Beginn der 1. Zone eine kritische Region aus diesem Grund haben wir uns darauf fokussiert diese Zone zu optimieren mit der Installation einer weiteren Selenquelle. Dieser Umbau/Einbau und die Integration eines speziellen Selenssenors waren sehr wichtige Schritte für die Optimierung des Wirkungsgrades und für die Entwicklung der Prozesskontrolle. Mit dem Einbau dieser Quelle und vor allem dem kontinuierlichen logging der Parameter und Prozesskontrollsystmen und die einhergehende Nachregelung konnten neben anderen die sehr defizitären Defekte -Kupferselenid Whiskers - vermieden werden. Diese Kupferselenid Wishkers vermindern die Effizienz zu 0% und es ist daher essentiell ihren Wachstum zu vermeiden. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 10 REM Aufnahmen von Kupferselenid Whiskers zu sehen.

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



Abbildung 10: REM-Bilder von Whiskers, die auf CIGSe-Schichten beobachtet wurden. Das erste Bild (linke Seite) wurde in einem sehr niedrigen Winkel aufgenommen, um die enorme Anzahl von Whiskers zu erfassen, die auf dieser Probe gewachsen sind.

3.1.3 Untersuchung von 2-Phasenproben – Kupferselenide

Grundsätzlich ist es zielführend einen [Cu]/([Cu]+[Ga]+[In]) (CGI) knapp unter dem Wert 1 anzustreben, um hocheffiziente Solarzellen zu produzieren. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen jedoch, dass dann Inhomogenitäten, die in einem Prozess in industriellem Maßstab meist vorhanden sind, stärkere Auswirkungen zeigen. Bei diesem Testlauf wurden verhältnismäßig hohe Cu-Leistungen verwendet. Dies führt dazu, dass die Performance der Zellen lokal sehr stark unterschiedlich ist. In Abbildung 11 sind REM Aufnahmen von topview- (oberer Reihe) und 45° gekippten Querschnitts- (untere Reihe) Ansichten zu diesem Testlauf gezeigt. Es handelt sich um Proben, die aus der unteren Hälfte (links in Abbildung 11), aus der Bandmitte (Mitte in Abbildung 11) und aus dem oberen (rechts in Abbildung 11) Bereich des Bandes herausgeschnitten wurden. An der Oberfläche der Proben Unten (u) und Mitte (m) sind zwischen den herausragenden CIGS Kristallen zusätzliche Strukturen zu erkennen. Diese konnten als Kupferselenide nachgewiesen werden. Siehe dazu in Abbildung 12, die EDX Spektren (bei 7keV) der Proben. Hier muss noch angemerkt werden, dass bei der mittleren Probe die Kupferselenide nur vereinzelt zu finden waren. Im EDX Spektrum (m) ist ein leicht erhöhter Cu Anteil zu erkennen, jedoch deutlich geringer als bei der unteren Probe. Auch die Ergebnisse der Auswertung von GI-XRD Messungen in Abbildung 13 bestätigen die Existenz von CuSe Phasen auf der unteren Hälfte des Bandes. Der höhere Anteil an CuSe bei GI-XRD Messungen mit geringerem Einfallswinkel (0.4°) deutet darauf hin, dass sich die CuSe Phasen hauptsächlich an der Oberfläche befinden. Diese Kupferselenide verursachen Kurzschlüsse in der Solarzelle und machen diese unbrauchbar. Auf der oberen Hälfte hingegen konnten geeignete Zusammensetzungen gefunden werden, und es konnten funktionierende Zellen hergestellt werden. Gerade in dem Bereich knapp oberhalb der Mitte ergeben sich die höchsten Wirkungsgrade (11.2%; gemessen am HZB) in diesem Prozess. Dort sind Verhältnisse der angebotenen Elemente in den jeweiligen Zonen so, dass die Zusammensetzung der Absorberschicht einen sehr günstigen CGI von 0.96 aufweist.

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



Abbildung 11: REM Aufnahmen des Testlaufes mit hoher Cu-Leistung; Analysiert wurden Proben aus dem unteren (links) und oberen(rechts) Bereich und aus der Mitte (mitte) der Bandbreite;



Abbildung 12: EDX Spektren und die evaluierte elementare Zusammensetzung, CGI und GGI

Ursache für die Unterschiede der oberen und unteren Hälfte könnte zum einen an der Verdampfungscharakteristik der Cu Zufuhr liegen, die - bedingt durch den Kühlmechanismus der Magnetrons - an der unteren Hälfte leicht erhöht sein könnte. Andererseits, könnte auch die bereits oben erwähnte asymmetrische Se Verteilungscharakteristik in der 3. Zone Einfluss haben. Am Ende der Zone 2 ist die Zusammensetzung der Schicht stark Kupfer reich. Nun wäre es denkbar, dass abhängig von der angebotenen Se Menge in der 3. Zone unter den gegebenen Prozessbedingungen flüchtige Kupferselenide entstehen die relativ zu einem Kupferverlust führen könnten. Ebenso könnten bestimmte Cu_xSe_y Phasen die Kinetik oder Thermodynamik des weiteren CIGS Wachstum beeinflussen. Diese Arbeitshypothesen sind jedoch noch sehr spekulativ und es bedarf weiterer Untersuchungen um die Ursache zu klären.

Diese Erkenntnisse bestätigen, dass die Verdampfungsverteilungen der Metalle und der Se Quellen mehr in den Fokus rücken müssen, um höhere Homogenität in der Qualität der Absorberschicht zu erreichen.



Abbildung 13: GI-XRD des Testlaufs mit hoher Cu Leistung; dargestellt sind die Verhältnisse von CuSe/CIGS für Proben aus der oberen Hälfte (A3_20) knapp unterhalb der Mitte (A3_22) und aus der untern Hälfte (A3_2u);

Zusätzlich wurden einige sog. 2-Phasen-Proben – also Proben, bei denen der CIGS Prozess nach der 2. Zone abgebrochen wurde – hergestellt und untersucht. Dies soll Aufschluss über die Beschaffenheit der Cu-reichen Zusammensetzung der CIGS Schicht liefern. Als Beispiel wird hier ein Prozess gezeigt, bei dem die Temperatur der Se-Quelle (also die Se Menge) in der 2. Zone bei konstant gehaltener Cu Leistung erhöht wurde. Die Cu-Leistung wurde dazu gleich wie in dem vorher beschriebenen Prozess gewählt. In Abbildung 14 ist ein relevanter Ausschnitt von GI-XRD Messungen dargestellt. Die Temperatur der Se-Quelle wurde von der niedrigsten Temperatur bei der Probe A1 (220°C) bis hin zur höchsten Temperatur bei Probe A11 (360°C) kontinuierlich erhöht. Auffällig sind die qualitativen Unterschiede der Reflexe bei 20-Werten, die Cu₃Se₂ und CuSe Phasen zugeordnet werden können. So weisen die Proben A1-A7 sowohl CuSe als auch Cu₃Se₂ Phasen auf. Wobei qualitativ ein Trend festzustellen ist, dass bei den Proben A3-A7 die Reflexe, die zu Cu₃Se₂ gehören gleich sind und die Reflexe von CuSe mit steigender Se Menge zunehmen. Bei einer weiteren Erhöhung der Se Menge (Probe A9 (320°C)) verschwinden die Cu₃Se₂ Reflexe und ein markanter Anstieg der Intensität der CuSe Reflexe sind zu beobachten. Interessant ist dann, erhöht man die Temperatur der Se Quell noch mehr, ist der Cu₃Se₂ Reflex wieder vorhanden und der CuSe Peak kleiner. Wie bereits erwähnt sind diese Trends qualitative Beobachtungen, eine quantitative Auswertung ist sehr kritisch bzw. nicht möglich, da zum einen Reflexe des CIGS Kristalls mit Cu_xSe_v Phasen teilweise überlagern und zum anderen mögliche Vorzugsrichtungen in den Kristallen in der Dünnschicht unbekannt sind.

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



Abbildung 14: GI-XRD Messungen von 2-Phasen-Proben; Erhöhung der Se-Quellen Temperatur; wobei die geringste Temperatur bei der Probe A1 (220°C) und die höchste Temperatur bei A11 (360°C) gewählt wurde; Alle weiteren Parameter wurden identisch eingestellt; Die Zuordnung der Peaks mit den jeweiligen 20-Werten ist in den Rechtecken angegeben;

Die Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop in Abbildung 15 zeigen, dass an der Oberfläche aller Proben, welche Reflexe von Cu_3Se_2 Phasen aufweisen, aufgesputtertes Gold zu Clusterbildung neigt. Zusammen mit lokalen EDX Messungen konnte die Vermutung bekräftigt werden, dass Gold nur an Oberflächen der Cu_3Se_2 Phasen clustert. Das Gold wird aufgesputtert, um die Leitfähigkeit der Probenoberfläche zu erhöhen und somit die Qualität der REM Aufnahmen zu verbessern. Diese Goldcluster konnten auch bei den Aufnahmen der unteren (u) und vereinzelt auf der mittleren (m) Probe in Abbildung 11 beobachtet werden. Vergleicht man die Prozesseinstellungen der 2-Phasen Proben und des weiter oben beschriebenen Prozesses, so ist anzumerken, dass die Temperatur der Se-Quelle 322°C im Bereich zwischen den Einstellungen der Proben A7 (304°C) und A9 (332°C) liegt. Das bekräftigt das Argument, dass auch die Se Menge – vor allem am Anfang der Zone 3 die Cu_xSe_y Phasen möglicherweise beeinflussen könnte.

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



Abbildung 15: top-view REM Aufnahmen von 2-Phasen Proben mit kontinuierlicher Erhöhung der Temperatur der Se-Quelle in der 2. Zone von A1 bis A11; Au-Cluster an Oberflächen von Cu₃Se₂-Phasen;

3.1.4 Maßgeschneiderte Software für Datenerfassung und Darstellung

Fancy Analysis Tool (FAT)

Im Zuge dieses Projekts wurde bei der Sunplugged GmbH in Zusammenarbeit mit der Universität Innsbruck und der DePro-Control GmbH als Subauftragnehmer ein cloudbasiertes Datenverarbeitungswerkzeug erstellt. Mit diesem Tool ist es möglich Logdateien und Prozessparameter direkt über eine Schnittstelle automatisiert abzulegen. Diese Daten werden in einer Web-Anwendung mit Analysedaten (z.B. Materialanalytik) der (Teil-)Produkte verknüpft, ausgewertet und dargestellt. Die Datenbankarchitektur ist dabei so konzipiert, dass es flexibel auf alle Beschichtungsprozesse bei SunP angewendet werden kann. In der Webanwendung hat man verschiedene Möglichkeiten, die gesammelten Daten darzustellen. Dies soll hier an dieser Stelle kurz vorgestellt werden. Zunächst gibt es den Tab ,Prozesse', dort kann man unter anderem die Prozessdaten im zeitlichen Verlauf einsehen. Wählt man einen bestimmten Prozess aus, werden automatisch in einem Diagramm vorausgewählte Parameter im zeitlichen Verlauf dargestellt (Magnetron-Leistung, Se- Temperatur, Druck). Abbildung 16 ist als Beispiel ein Screenshot des zeitlichen Verlaufs der Magnetron Leistungen gezeigt. Des Weiteren kann man in flexiblen Diagrammen beliebige Parameter zur Darstellung auswählen. Als Parameter können alle Prozessgrößen, sowohl Set-Werte als auch Log-Werte ausgewählt werden. Zusätzlich gibt es sogenannte ,static' Werte, das sind z.B. Einstellungen, die selten variiert werden und/oder Umbaumaßnahmen erfordern und somit nicht während einem Prozess verändert werden können.

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



Abbildung 16: Prozess-Tab; Magnetron Leistung im zeitlichen Verlauf eines Prozesses

Es können dann Samples definiert werden (x- ,y- Koordinaten) und die Rolle-zu-Rolle Daten werden den Samples unter Berücksichtigung von zeitlichen Offsets und der Bandgeschwindigkeit zugeordnet, wobei eine geeignete Mittelung gewählt wurde. Es können theoretisch beliebig Sub-Samples definiert werden. So können die einem Sample zugeordneten Prozessbedingungen im ,sample-Tab' visualisiert werden.

Messdaten der Analytik werden den genauen Messflächen bzw. Messpositionen in virtuellen Samples zugeordnet. Für die Darstellung von Messergebnissen können die virtuellen Samples direkt ausgewählt werden oder in automatisiert zusammengestellten Übersichten angezeigt werden. Dabei ist die Darstellung in sogenannte Karten unterteilt, die flexibel erweitert werden können. Als Beispiel sind in Abbildung 17 die IV Kurven aller Samples eines Prozesses Zusätzlich werden die Messergebnisse in einem dargestellt. ,Summary View zusammengefasst. Zur Auswertung werden automatisch Box-Plots der Kennwerte erstellt und in einer separaten Karte angezeigt. Die Kennwerte sind auch tabellarisch angegeben. Weitere Karten sind z.B. XRF Messergebnisse oder die Prozessdaten der jeweiligen Samples (Magnetron Leistungen, Se-Temperatur, usw.). Zur weiteren Auswertung oder Verarbeitung können mithilfe der Web-Anwendung verschiedene Tabellen mit Filter- und Sortierfunktion erstellt und als .csv Dateien exportiert werden. Es ist ebenfalls möglich die Datenbank als Ganzes zu exportieren. Diese Korrelation von Prozess- und Analysedaten kann somit auch für die Prozesskontrolle verwendet werden. So kann beispielsweise die Verknüpfung von Se-Sensor Daten und Magnetron Daten mit resultierenden Zusammensetzungen (gemessen mit In-line XRF) dazu genutzt werden um das kritische SMR nachzuregeln.

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



Abbildung 17: Analytics-Tab Summaries;

3.1.5 Entwicklung einer All-in-One Sputteranlage für alternative Pufferschichten

Für die Entwicklung einer All-in-One Sputteranlage, in der alle Window-Layers abgeschieden werden können, wurde eine Vakuum-Beschichtungsanlage aufgebaut und zu einer R2R Anlage umgebaut und modifiziert. Dazu wurde die Auf- und Abwickeleinheit am Teststand aufgebaut und erfolgreich optimiert (siehe). Durch die Optimierung konnte auf eine Kraftmesswalze verzichtet werden, da die Zugspannung mithilfe der Motoren von Auf- und Abwickler geregelt werden kann. Außerdem konnten die Servomotoren durch kostengünstigere Schrittmotoren ersetzt werden, welche außerdem eine bessere Steuerung in beiden Richtungen ermöglichen. Die Änderung des Rollendurchmessers beim Auf- und Abwickeln wird am Teststand mithilfe eines Ultraschallsensors gemessen, auf welchen aber in der finalen Maschine verzichtet werden kann, da die Änderung des Durchmessers rechnerisch in die Steuerung implementiert wird. Umlenkrollen fungieren im System auch als Encoderrollen, wobei sich der eigentliche Encoder außerhalb der Kammer befindet. Realisierung der Verbindung zwischen Encoder-Welle und Umlenkrolle mittels höhenverstellbarer Zahnrad-Getriebe. Kupplungsaufbau für Antriebswellen im Haus und dazugehörige Motoren-Getriebe-Kombination ist dimensioniert. Vakuumfähige Spannwellen und Umlenkrollen wurden von Grund auf selbst konstruiert und wurden in die Vakuumkammer integriert. Maschinenbaulicher Aufbau der Auf- und Abwickeleinheit in der Vakuumkammer. Vakuumdurchführungen, Konstruktionszeichnungen mit laut abgeschlossen. Ein Gasregelungssystem mit gekoppelten Baratron-Drucksensor und regelbarem Plattenventil wurde in die Anlage integriert. Die All-in-One Toplayer Beschichtungsmaschine ist aufgebaut und betriebsbereit.

Ein Substratheizsystem wurde konzipiert und eingebaut. Keramische Heizelemente erwärmen das Substrat kontaktlos, bevor die Folie den Beschichtungsbereich durchläuft. Die gewünschte Temperatur wird mittels PID geregelten Netzteilen gesteuert.

Energieforschungsprogramm - 5. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft

In der Maschine stehen vier Magnetrons zur Verfügung, wobei drei mit jeweils zwei Targets und eines mit vier Targets (600 mm x 133 mm) bestückt werden können. Die große Oberfläche der Targets ermöglicht höhere Beschichtungsraten und vermindert Rissbildung. Angesteuert werden alle Magnetrons zusammen über ein DC-Power Supply mit 10 kW oder ein RF-Power Supply mit 5 kW, wobei der Wechsel des angesteuerten Magnetrons automatisch von der Steuerung übernommen wird. Im Rahmen des Projekts wurden für die Abscheidungsprozesse der Window-Layers optimierte Magnetrons entwickelt und integriert.



Abbildung 18: All-in-One Sputteranlage zur Produktion aller Window-Layers; (a): Testaufbau und Konstruktionszeichnung; (b) integrierte Auf-/ Abwickeleinheit in der Vakuumkammer; (c) Magnetrons der Anlage; (d) All-in-One Sputteranlage bei einer Führung im Rahmen eines Projektmeetings;

Das R2R-System der betriebsbereiten All-in-One Sputteranlage wurde in Laufe des letzten Projektjahres in Hinsicht auf die Folienführung noch weiter optimiert. Durch Neuanordnung der Umlenkrollen und des Bahnführungssystems konnte der Versatz von der aufgerollten Folie auf <0.5mm reduziert werden, bei einer gewickelten Folienlänge von >100m. Vorher betrug der Versatz <5mm bei einer Folienlänge <30m. Die Länge der Maschine (>7m) führt auch bei höheren Spannungen zu einem signifikanten Durchhängen der Folie. In Folienrichtung ist dieser Höhenunterschied vernachlässigbar aber der Höhenunterschied in der Breite kann zu einem Dickenunterschied in der Beschichtung führen. Um diese Inhomogenitäten zu

Energieforschungsprogramm - 5. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

vermeiden wurden Aufliegerollen im Beschichtungsbereich montiert um eine gleichmäßige Folienhöhe über den Targets zu gewährleisten, siehe Abbildung 19. Eine Abstandsmessung zwischen dem Target und der Folie ergab einen Unterschied von ±1mm zwischen den beiden Seiten, was bei einem Gesamtabstand von 15cm zu keinen nennenswerten Inhomogenitäten führen sollte.



Abbildung 19: Eingebaute Aufliegerollen; zwischen den beiden Rollen befindet sich ein Targetfeld der Maschine

3.1.6 Sputter-Magnetron Entwicklung

Für den Hybrid-Beschichtungsprozess der CIGS-Schicht kommt planares Magnetron-Sputtern zum Einsatz. Dabei kann nur ein Bruchteil des in den Sputtertargets verwendeten Materials tatsächlich in Dünnschichten umgesetzt werden. Abhängig von Magnetfeld und Targetmaterial variiert die Geometrie des Sputtergrabens (des sogenannten "Racetracks"). Mit den bestehenden Sputterquellen der CIGS-Maschine beträgt die Materialausbeute ca. 20%. In Abbildung 20 ist der Racetrack eines Kupfer-Targets dargestellt. Neben der Targetausnutzung hat das Magnetfeld Einfluss auf die Homogenität und Stabilität des Plasmas während des Beschichtungsprozesses.



Abbildung 20: Schrägansicht eines verbrauchten Kupfer-Targets zur Veranschaulichung des Racetracks und damit der Targetausnutzung: Nur etwa 20% des Kupfertargets sind verwendbar bevor das Target gewechselt werden muss.

Um den Sputterprozess insgesamt effizienter zu machen, wurde ein neues Magnetfeldsystem konzipiert und realisiert. Die wesentlichen Ziele der Optimierung sollen folgende Kriterien erfüllen:

- Verbesserung der Targetausnutzung
- Leichte Aufweitung des Racetracks, um eine gleichmäßigere Temperaturverteilung auf dem Target zu erreichen und so dem Risiko lokaler Aufschmelzungen entgegenzuwirken
- Gleichmäßiger und symmetrischer Materialabtrag speziell über die Targetlänge (entspricht der Folienbreite)
- Stabile Plasmabedingungen mit möglichst geringer Arc-Dichte (dies hängt auch stark mit den Abscheidebedingungen wie Druck und Selenkonzentration zusammen)

Das neue Magnetron wurde bei Sunplugged im Realbetrieb getestet. Dazu wurde zunächst die prinzipielle Funktionalität getestet, indem bei sehr niedriger Leistung die Stabilität der Plasmakennwerte (Strom, Spannung) sowie das Arc-Verhalten beobachtet wurde. Anschließend wurde die Kupferkathode unter Standardbedingungen für mehrere Stunden betrieben:

Die Beschichtung verlief ohne Probleme und ohne Arcing. Die Begutachtung des Targets nach dem Test zeigte einen etwas verkürzten Racetrack im Vergleich zum ursprünglichen Magnetron-System (siehe Abbildung 21). Außerdem wurde die rechte untere Ecke des Targets auch außerhalb des Racetracks leicht gesputtert. Dies könnte auf nicht geschlossene Magnetfeldlinien in diesem Bereich hindeuten, wobei der Abtrag nur sehr gering war und sogar noch die senkrechten Bearbeitungsspuren auf dem Kupfertarget erkennbar sind.



Abbildung 21: links: Neu konzipiertes Magnetron-System (Version 1); Mitte: Targetracetrack eines Kupfer-Targets nach dem Sputter-Testprozess; Rechts: Targetracetrack eines verbrauchten Kupfertargets mit dem ursprünglichen Magnetron (Anm.: Reflexion durch Plastikverpackung);

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde der Magnetsatz nochmals überarbeitet und ein weiterer Test mit den gleichen Prozesseinstellungen durchgeführt. In Abbildung 22 erkennt man den

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

nun verlängerten Racetrack, der das Target deutlich besser ausnutzt. Sehr geringes Sputtering in der rechten unteren Ecke des Targets außerhalb des Racetracks trat weiterhin auf. Außerdem kam es bei dieser Magnetron-Variante zu einer Ablösung der Kunststoffplatte von der Metallrückplatte im Randbereich. Dies ist auf eine erschwerte Zirkulation des Kühlwassers zurückzuführen, da die entsprechenden Bohrungen aufgrund der Positionierung der Magneten nicht vorgesehen werden konnten (siehe Abbildung 21 links: jeweils drei Bohrungen oben und unten). In Abbildung 24 sind die mit IFM vermessenen Erosionsgräben der Magnetrons im Vergleich dargestellt.



Abbildung 22: Neu konzipiertes Magnetron-System (Version 2) mit verlängertem Racetrack; Mitte: Targetracetrack eines Kupfer-Targets nach dem Sputter-Testprozess; Rechts: Targetracetrack eines verbrauchten Kupfertargets mit dem ursprünglichen Magnetron (Anm.: die Oberfläche dieses Targets ist teilweise selenisiert und daher grau);



Abbildung 23: Seitenansicht des Magnetronsystems (Version 2) nach dem Beschichtungstest: Die Kunststoffplatte für die Positionierung der Magneten löste sich durch die Kühlwasserzirkulation von der Metallrückplatte

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



Abbildung 24: Erosionsgraben der Magnetrons mit IFM vermessen;

Beide getesteten Magnetrons zeigten über die Prozessdauer stabile Betriebsbedingungen mit unauffälligem Verhalten für die Verwendung neuer Targets (Stabilisierungsphase in den ersten ein bis zwei Betriebsstunden). Die Strom- und Spannungswerte sind für beide Varianten sehr ähnlich und etwas niedriger als mit dem ursprünglichen Magnetsystem (ca. 15 V). Da die Sputterleistung konstant gehalten wurde, ist der Strom entsprechend leicht höher.



Abbildung 25: Elektrische Messdaten der Sputter-Stromversorgung während der Testprozesse: P1, U1 und I1 beziehen sich auf Version 1, P2, U2 und I2 auf Version 2 des neu gebauten Magnetron-Systems

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

3.2 Errungenschaften in der Verschaltungstechnologie

3.2.1 Entwicklung eines optimierten P1 Lasergrabens

Zu Beginn des Projekts war Sunplugged's integrierte "*Monoscribe*"-Verschaltung nur auf Polyimid entwickelt. Auf Stahl wurden nur einige erfolglose Versuche unternommen, aber für einen funktionsfähigen P1-Graben konnten keine lasereintellungen gefunden werden. Während P2- und P3-Graben relativ unabhängig vom verwendeten Substrat sind, wurde der erste Schwerpunkt auf die Entwicklung eines funktionsfähigen P1-Grabens auf Stahl gelegt.

3.2.1.1 Vorversuche auf vereinfachtem Dünnschichtsystem

Um das zu betrachtende System etwas zu vereinfachen, wurde beschlossen die CIGS-Schicht vorerst wegzulassen und anfänglich Molybdän auf Glas-beschichtetem Stahl betrachtet. Dazu wurden kleine Mo-Quadrate auf das SiOx-beschichtete Substrat abgeschieden, in welchen die einzelnen Lasertests durchgeführt werden können. Auf Substraten mit unterschiedlichen Glasschichten wurden am Joanneum Research bei unterschiedlichen Lasersettings P1-Gräben in das Molybdän gelasert (siehe Abbildung 26 bis Abbildung 29)



Abbildung 26: REM Bilder von Lasergräben bei Wellenlänge A: a) bei zu geringer Leistung (Graben nicht vollständig durchtrennt), b) funktionsfähiger Graben c) bei zu hoher Leistung (SiOx-Schicht durch Laser zerstört, Abplatzungen bis zum Substrat)



Abbildung 27: Tiefenprofile von Lasergräben: a) funktionsfähiger Graben (Grabentiefe ca 500 nm, entspricht Mo-Dicke) b) bei zu hoher Leistung (SiOx-Schicht durch Laser zerstört, Grabentiefe > 6 μ m).

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



Abbildung 28: REM Bilder von Lasergräben bei Wellenlänge B: a) bei zu geringer Leistung (Graben nicht vollständig durchtrennt), b) funktionsfähiger Graben c) bei zu hoher Leistung (SiOx-Schicht durch Laser zerstört, Abplatzungen bis zum Substrat)



Abbildung 29: Tiefenprofile von Lasergräben Wellenlänge B: a) funktionsfähiger Graben (Grabentiefe ca 500 nm, entspricht Mo-Dicke) b) bei zu hoher Leistung (SiOx-Schicht durch Laser zerstört bereits in Stahl hineingelasert, Grabentiefe > 15 μ m).

Die Versuche unterschiedlichen Laserwellenlängen, angepassten Repetitionsraten und Scangeschwindigkeiten durchgeführt, während die Leistung variiert wurde. Bereits bei den ersten Versuchen konnte ein Prozessfenster für beide Wellenlängen gefunden werden. Während die elektrischen Werte für beide Wellenlängen auf ein ähnlich großes Prozessfester hindeuten, sieht man bei optischer Betrachtung, dass die Glasschicht bei Wellenlänge B deutlich früher abplatzt als bei Wellenlänge A, wo die SiOx-Schicht zuerst nur geringfügig und dann kontinuierlich mehr beansprucht wird. Zusätzlich nimmt Wellenlänge A die Grabenbreite mit höherer Leistung nur geringfügig zu, während diese bei wellenlänge B bereits bei recht geringen Leitungen hohe Grabenbreiten aufweist (vgl. Abbildung 27 und Abbildung 29).

In einem weiteren Schritt wurde der Einfluss der Pulsdauer sowie der Glasschichtdicke auf das Prozessfenster analysiert und die Lasersettings entsprechend angepasst.

Eine erste Reproduktion dieser Ergebnisse bei Sunplugged schlug aufgrund der schlechtern Laserquelle fehl, woraufhin eine neue Laserquelle bei Sunplugged erworben wurde.

3.2.1.2 Versuche am gesamten Schichtstapel

Die **P1-Versuche** wurden wie bereits im Projektabschnitt 1 bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt. Aufbauend auf den Erfahrungen von Projektabschnitt 1 wurde für

die Versuche ein Stahlsubstrat verwendet, das mit einer auf den Laserprozess optimierten SiOx-Schicht beschichtet wurde.

Dabei konnte bei Wellenlänge A ein großes Prozessfenster gefunden werden in dem isolierende Gräben hergestellt werden konnten, die keinen Kurzschluss zwischen Rückkontakt und der Substratfolie erzeugen (Widerstandswerte > 100 M Ω). Auch bei Wellenlänge B konnte ein Prozessfenster gefunden werden, welches allerdings deutlich kleiner ist. Dies reproduziert die Ergebnisse die im ersten Projektabschnitt mit reinem Molybdän auf Stahl durchgeführt wurden.



Abbildung 30: Mikroskopaufnahmen mit zugehörigem Tiefenprofil von funktionierenden P1-Lasergräben. Links: Wellenlänge A; rechts: Wellenlänge B.

3.2.1.3 Transfer der Lasersettings zu Sunplugged

Aufbauend auf den gefundenen Prozessfenstern und den am Joanneum durchgeführten Experimente wurden bei Sunplugged die P1-Versuche mithilfe der neuen Laserquelle wiederholt. Dabei konnte ein Parametersatz gefunden werden, mit dem reproduzierbar funktionsfähige Lasergräben in den CIGS-Stapel geschrieben werden konnten. Somit steht einer erfolgreichen Modul-Verschaltung auf Stahlsubstraten nichts mehr im Wege.

3.2.2 Fortschritte in der Laserstrukturierung (P1, P2 und P3 Graben)

Neben den Versuchen zum P1-Graben wurden am Joanneum Optimierungen unter Leistungsvariationen auch für die anderen Gräben (P2, und P3) durchgeführt.

Energieforschungsprogramm - 5. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft

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

Da – wie oben beschrieben – das Prozessfenster für den P1-Graben für Wellenlänge A deutlich größer ist als für Wellenlänge B, wurde auch für die anderen Gräben diese Wellenlänge gewählt, um ein zeitaufwendiges Umschalten zwischen den Wellenlängen möglichst zu vermeiden. Um die **P3-Gräben** zu optimieren, wurde eine Leistungsvariation und anschließend je zwei Widerstandsmessungen (*R*) von Frontkontakt (innen) zu Fronkontakt (außen) gemessen. Dabei wurde ein gutes Prozessfenster ermittelt bei dem schmale P3-Gräben (Breite: 18-19 µm) erzeugt werden können (vgl. Abbildung 30)



Abbildung 31: REM-Analysen der gelaserten P3 Gräben (Pulsenergien: 0.29/0.36/0.45 μJ) bei 500-facher Vergrößerung (links) und (Pulsenergie 0.29 μJ) bei 3500-facher Vergrößerung (rechts).

Um eine möglichst große Kontaktfläche zwischen dem Rückkontakt und der gedruckten Silbertinte herzustellen, wurden beim Schreiben des **P2-Grabens** unterschiedliche Optimierungsschritte. Dadurch konnte die freigelegte Mo-Fläche eines einzelnen P2-Grabens von ca. 4 µm auf 65 µm erweitert werden (siehe Abbildung 31).



Abbildung 32: Mikroskopaufnahmen von P2-Gräben bei unterschiedlicher Lasersettings und entsprechend optimierten Leistungseinstellungen. Links Start-Settings des P2, Breite freigelegtes Molybdän: 4.2 μm; rechts optimierte P2-Settings, Breite freigelegtes Molybdän 66 μm.

3.2.2.1 Herstellung funktionsfähiger Module auf Glas-isoliertem Stahlsubstrat

Mit diesen Einstellungen wurden schmale Modulstreifen gefertigt und anschließend mit dielektrischer und Silbertinte zu funktionsfähigen Modulen verschaltet. Das Material auf dem

Energieforschungsprogramm - 5. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

die ersten Versuche durchgeführt wurden, war nicht sehr effizient und die Effizienzverteilung nicht voll homogen. In Abbildung 33 ist eine Skizze zu sehen, in welcher die örtliche Effizienzverteilung der Zellen und der entsprechenden Module dargestellt sind. Der Tabelle 1 daneben können die entsprechenden IV-Parameter der Module entnommen werden.

		Mod	Cells	Mod	Cells	Mod	Cells
Module 1-15		1-15	8-10	16-30	Cells Mod Cells 4-7 31-45 1-3 4,76 3,8 5,06 4,25 3,3 4,95 43,3 43,9 43,25 40,5 40,4 40,64 0,35 0,29 0,36 0,34 0,25 0,36		
	Eff_max (%)	3,05	3,7	3,1	4,76	3,8	5,06
	Eff_mean (%)	1,57	3,46	2,5	4,25	3,3	4,95
Module 16-30	FF_max (%)	41,7	36,9	40,6	43,3	43,9	43,25
	FF_mean (%)	32,7	35,2	36,9	40,5	40,4	40,64
	Voc_max (V)	0,26	8-1016-304-731-451-33,73,14,763,85,063,462,54,253,34,9536,940,643,343,943,2535,236,940,540,440,640,330,260,350,290,360,310,240,340,250,3626,422,025,023,929,625,419,824,422,426,8				
Module 31-45 Voc_mea Jsc_max	Voc_mean (V)	0,2	0,31	0,24	0,34	0,25	0,36
	Jsc_max (mA)	20,1	26,4	22,0	25,0	23,9	29,6
	Jsc_mean (mA)	16,4	25,4	19,8	24,4	22,4	26,8

Abbildung 33: Skizze Modul-Zell-Anordnung

Tabelle 1: Charakteristische Werte der IV-Messung der verschalteten Module auf Stahlsubstrat (Modulparameter: Zellgröße: 5x5 mm², Zellanzahl (in Serie): 10) im Vergleich zu den zugehörigen Zellen (Zellgröße 5x5 mm²)

Die besten Module zeigen einen Verlust von ca. 1.15% in der Effizienz was einem relativen Verlust von **23%** entspricht. Der Großteil dieses Verlustes kommt allerdings bereits aufgrund der Totfläche (17% der Gesamten Modulfläche) zustande, die für die Modulverschaltung benötigt wird. Somit sind die zusätzlichen Verluste, die im Verschaltungsprozess kleiner als 6%. Zusätzlich muss erwähnt werden, dass für den Vergleich die mittlere Effizienz der beteiligten Zellen herangezogen wurde, bei einer Serienverschaltung allerdings die Zelle mit dem geringsten Strom für den Gesamtstrom des Moduls ausschlaggebend ist. Das heißt, dass bei einer homogeneren Effizienzverteilung die Verschaltungsverluste ebenfalls geringer ausfallen.

Die erfolgreiche Verschaltung von Modulen auf Sunpluggeds Glas-beschichtetem Stahlsubstrat stellt einen großen Durchbruch am Weg zur Marktreife dar. Sunplugged ist somit der erste und aktuelle einzige Dünnschichtsolarzellenhersteller, der eine integrierte Verschaltung auf Stahlfolien herstellen kann.

3.2.2.2 Optimierung der Scangeschwindigkeit beim Laserprozess

Um die Prozessdauer zu optimieren, wurde in diesem Projektabschnitt die Lasergeschwindigkeit für alle Lasergräben erhöht. Dies wurde nur auf Polyimid-Modulen getestet. Während für P2 und P3-Gräben eine Erhöhung auf 100 mm/s ohne Einbußen in der Moduleffizienz möglich war, konnte die Geschwindigkeit für die P1-Gräben nur auf 48 mm/s erhöht werden, da bei höheren Geschwindigkeiten nicht mehr ausreichend Leistung erreicht werden kann. Geschwindigkeiten von >100 mm/s wären für P3 und P2 möglich. Allerdings ist im aktuellen Set-Up das Mikroskop auf derselben Linearachse die für die Führung des

Laserstrahls verantwortlich ist. Aufgrund der vergleichsweise hohen Masse des Mikroskops, können beim aktuellen Set-Up keine ausreichend hohen Beschleunigungen gefahren werden, um höhere Geschwindigkeiten zu erreichen.

Gegen Ende des Projekts wurde ein Galvo-Laserscanner aufgebaut, welcher höhere Geschwindigkeiten zulässt und zusätzlich die aktuell vorhandenen Totzeiten minimiert, was die Prozessdauer weiter verkürzt. Durch die Verwendung des Galvo-Scanners konnten die Geschwindigkeiten weiter erhöht werden, die beste Moduleffizienzen konnten allerdings bei Scan-Geschwindigkeiten von 75 mm/s für alle 3 Lasergräben (P1, P2, P3) erzielt werden.

Mit diesen Settings kann eine Prozesszeit von ca. 5 min für den gesamten Arbeitsbereich (25x25 cm²) und eine Zellhöhe von 5 mm erreicht werden. Für Geschwindigkeiten von >100 mm/s wurden bisher keine stabilen Settings gefunden. Da der Galvo-Scanner erst kurz vor Beendigung des Projekts in Betrieb genommen wurde und ein erster Schritt hauptsächlich darauf abzielte stabile Settings zu finden, besteht hier aber noch einiges an Optimierungspotenzial.

3.3 Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie basierten Methoden

3.3.1 Argon-Plasma polierte Querschnitte

Der Argon Plasma Cross Section Polisher war in dem Projekt zum ersten Mal im Einsatz und stellte sich als essentiell heraus. Wir konnten eine Methode entwickeln, die es erlaubt extrem glatt polierte zerstörungsfrei Querschnitte vom kompletten Schichtstapel zu erstellen.



Abbildung 34: Aufnahme mit einem Elektronenmikroskop eines polierten und eines gebrochenen Querschnittes des kompletten Schichtstapels. Rechts ist außerdem eine Übersichtsaufnahem des Querschnittes zu sehen. Der komplette Schichtstapel inklusive Substrat ist nicht dicker wie ein Kopfhaar eines Menschen, entnommen aus [4].

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

3.3.2 Electron-Beam-Induced-Current Messungen an Solarzellen

Die EBIC – Methode war im Projekt eine große Hilfe zur detaillierten Analyse von der Performance der Solarzellen. Speziell, um gewisse Problemstellen (Shunts oder "Tod" Stellen) zu identifizieren und im Anschluss bezüglich ihrer Zusammensetzung und Ursache zu analysieren. Als Highlight haben wir ein Beispiel ausgewählt, das Einblicke in die Methodik und auch in die laufenden Analysen geben sollen: Ein REM+EBIC Panorama (bestehend aus 6 REM und EBIC Aufnahmen einer 5x5 mm Solarzelle. Aufgrund Lieferprobleme beim Stahlsubstrat ist die Problematik von Inhomogenität durch Verunreinigungen aufgetaucht. Um unter anderem die Auswirkungen zu untersuchen wurde dieses Panorama erstellt. In Abbildung 35 ist das "normale", als die Aufnahme des Sekundärelektronen Signal, in Abbildung 36 die Aufnahme des EBIC Signal und Abbildung 37 die Überlagerung zu sehen.



Abbildung 35: SE (sekundär Elektronen) Signal bzw. SEM Panorama einer 5x5mm Solarzelle (kompletter Schichtstack). Links im Bild ist eine der beiden Nadel zur Kontaktierung zu sehen. der dunkle Rand entspricht dem freigelegten Molybdänrückkontakt. Zu erkennen sind kleine Defekte die mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Verunreinigungen am Substrat zurückzuführen sind.

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



Abbildung 36: EBIC Panorama der der 5x5 mm großen Solarzelle. EBIC steht für Electron Beam Induced Current und misst einfach gesagt, den ortsaufgelösten Strom der durch die Anregung und Trennung von Elektron-Lochbaren gesammelt wird. Die Anregung findet dabei mit dem Elektronenstrahl statt, mit welchem somit die Ortauflösung ermöglicht wird. Zu sehen ist, das klarerwiese die Nadel und der Rückkontakt (Schwarze Flächen) keinen Strom liefern. Aber vor allem, ist zu erkennen, das die kleinen Defekte relativ große Stellen Verursachen, die keinen Strom liefern.



Abbildung 37: Überlagerung von EBIC Signal (rot) auf SE-Signal (Hintergrund). Die beiden Signale werden im Normalfall gleichzeitig aufgenommen und können somit übereinandergelegt werden. Das Highlight in diesem Fall ist es, dass es sich nicht um eine einzelne Aufnahme handelt (Vergrößerung kann nicht weiter Reduziert werden), sondern um ein Zusammenfügen 6 einzelner Aufnahmen.

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

3.3.3 Kathodolumineszenz Messungen an Querschnitt

Für die Materialanalytik wurde an der Präparationsmethode eines polierten Querschnitts gearbeitet. An solchen polierten Querschnitten wurden unter anderem Cathodolumineszenz (CL) Messungen durchgeführt. In Abbildung 38 ist ein Beispiel-SEM Bild einer Crosssection mit den Flächen, an denen das CL Spektrum aufgezeichnet wurde, dargestellt. Die Spektren zeigen eine deutliche Verschiebung der Wellenlänge der emittierten Photonen, abhängig von der Tiefe im Absorber. Das Zentrum der Peaks spiegelt die Energie der Bandlücke des Materials wieder. Die Energie der Bandlücke im Absorber variiert mit der Gallium-Konzentration im CIGSe Kristall und stimmt im Verlauf mit dem gemessenen Ga Profil (GDOES Messungen) überein. So kann der gewünschte Gradient der Bandlücke im Absorber weiter optimiert werden, um mit dem entstehenden Potentialabfall (vom Rückkontakt in Richtung Pufferschicht) auch die Ladungsträger außerhalb der Raumladungszone sammeln zu können und somit die Effizienz der Solarzelle gesteigert werden.



Abbildung 38: links: SEM Bild eines polierten Querschnitts mit Kennzeichnung der nummerierten Flächen, an denen ein CL Spektrum aufgezeichnet wurde; rechts: die dazugehörigen CL Spektren;

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



Abbildung 39: SEM an polierten Querschnitt überlagert mit CL-Intensität (integriert im Wellenlängenbereich 900nm -1300nm)

In Abbildung 39 ist die CL Intensität der einzelnen Flächen über einen Wellenlängenbereich von 900nm bis 1100nm aufsummiert dargestellt. Dies zeigt, dass ca. in der Mitte des Absorbers das CL Signal am intensivsten ist und sowohl in Richtung Rückkontakt als auch in der Nähe der Fensterschichten deutlich schwächer ist. Betrachtet man ein konventionell gebrochenen Querschnitt (siehe Abbildung 40), so erkennt man im unteren Bereich eine kleinkristalline Morphologie. Auch Nahe der Oberfläche ist die Morphologie von kleineren Strukturen geprägt. Das reduzierte CL Signal korreliert somit mit der Kristallit-Größe und kann daher als Qualitätsmerkmal der Absorberschicht herangezogen werden.



Abbildung 40: SEM Bild eines konventionell gebrochenen Querschnitts;

In Abbildung 41 werden die CL Spektren an der Crosssection mit top-view Spektren verglichen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die top-view Spektren (rot und grün in der Abb.) Beiträge bei höheren Wellenlängen (also niedrigerer Energien) haben. In der Abbildung sind die Bereiche mit II und III gekennzeichnet. Das bedeutet, dass hier die CL Emission stark von Übergängen von Oberflächenzuständen beeinflusst wird. Diese Defekt- oder Oberflächenzustände treten energetisch auch innerhalb der "verbotenen" Zone der Bandlücke

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

auf und sind demnach wahrscheinlicher, wodurch Band-zu-Band Übergänge abgeschwächt bzw. zum Teil auch unterdrückt werden. Verdeutlicht wird die Oberflächensensitivität, wenn die Beschleunigungsspannung der Elektronen variiert wird. So ist bei einer Beschleunigungsspannung von 25 kV, bei der man eine Eindringtiefe von rund 3-4 µm abschätzen kann, immer noch die Übergänge der Oberflächenzustände sichtbar, wenn auch in abgeschwächter Form im Vergleich zu 7 kV. Bei den top view Spektren haben die Peaks, die mit I gekennzeichnet sind ihr Zentrum bei ca. 1120 nm oder umgerechnet 1.11 eV. Die Crossection Spektren an den Positionen 8 und 9 haben die I-Peakzentren bei 1095 nm, was einer Energie von 1.13 eV entspricht. An dieser Probe wurde mit XPS oberflächensensitiv der GGI zu 0.27 bestimmt. Daraus berechnet sich aus einem binären System bestehend aus CISe und CGSe eine Bandlückenenergie von 1.14 eV. Das zeigt, dass man mit Hilfe der Ga-Konzentration die Bandlückenenergie gut abschätzen kann, jedoch treten geringe Abweichungen von diesen theoretischen Werten auf. Das liegt unter anderem daran, dass der Absorber zur Oberfläche hin Kupfer arm ist und sich dort sogenannte ,vacancy combounds' (VC) bilden und diese nicht mit dem binärem System CISe und CGSe beschrieben werden können. Die Bandlücke direkt an der Oberfläche ist jedoch entscheidend für das Band-Alignment an der Grenzfläche zur Pufferschicht. Das zeigt wie nützlich CL Messungen bei der Optimierung und Entwicklung alternativer Pufferschichten sein können.



Abbildung 41: CL Spektren von zwei Positionen im Querschnitt und zwei Spektren, die im top-view aufgenommen wurden;

4 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

4.1 Rekordeffizienz und Homogenität des Schichtstapels

Mit Hilfe der detaillierten Material- und Deviceanalytik konnten die einzelnen Schichten und somit die Performance der Zellen weiter optimiert werden. Entscheidend waren dabei auch die Entwicklungen der Se Verdampfungsverteilungen und die Implementierung und Optimierung des Ga Tiefenprofils, wie in Abschnitt 3.1.1 und 3.1.2 demonstriert. Im Zuge von NoFRONTIERS konnte der Spitzenwirkungsgrad auf >14% angehoben werden. Abbildung 42 zeigt ein Foto der aktuellen Rekordzellen, veröffentlicht in [2] und [4].



Abbildung 42: Foto der Rekordzellen. Der Schichtstapel wurde bei Sunplugged abgeschieden, die Zellfertigung und Vermessung am Helmholtz-Zentrum Berlin. Materialtechnologische Untersuchungen im Anschluss an der Universität Innsbruck gemacht, entnommen aus [4].

Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die flächenmäßige Homogenität der Zell-Performance über die gesamte Substratbreite gerichtet. Abbildung 43 zeigt die Wirkungsgrade der Zellen über die Folienbreite verteilt. Dargestellt sind zwei Proben: Sample 2 vor und Sample 1 nach den Optimierungen. Dort sind die durchwegs positiven Errungenschaften aus diesem Projekt projiziert. Entscheidend für die erzielten Erfolge hinsichtlich der Flächenhomogenität waren sicherlich die Optimierungen der lokalen Se Versorgung bzw. des SMR.

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



Zellwirkungsgrade; Quelle: [2];

4.2 Defektanalyse

Für die Identifikation von Verlustquellen, wurden detaillierte Defektanalysen durchgeführt. Um die einzelnen Defekte auf dem Absorber unterscheiden zu können, wurden zuerst Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop gemacht. In Abbildung 44 ist die Absorberoberfläche und das zugehörige Tiefenbild abgebildet.

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



Abbildung 44Bild der Oberfläche und Tiefenbilde derselben Oberfläche zur Klassifizierung der Defekte. Beide Bilder wurden mit einem Fokusvariationsmikroskop aufgenommen.

Man unterscheidet zwischen zwei Klassen von Defekten: dunkle Ringe mit hellem Zentrum und helle Ringe mit dunklem Zentrum. Außerdem kann man unterscheiden, ob der Defekt aus der Oberfläche herausragt oder tiefer gestellt ist. Eine genauere Untersuchung solcher Defekte mithilfe eines REM (Rasterelektronenmikroskop), dem EDX (Energiedispersiven Röntgenspektroskopie) und dem EBIC (Electron Beam Induced Current) bringt uns zum Schluss, dass die beiden groben Defektklassen Abplatzer und (abgebrochene) Whisker sind. Dabei können das REM und das EDX sowohl bei Absorbermaterial als auch bei fertigen Solarzellen angewandt werden, während man zur Untersuchung des induzierten Stromes fertige Solarzellen benötigt.

4.2.1 Abplatzer und partielle Abplatzer

Viele Defekte entstehen durch Abplatzer, wobei das Absorbermaterial bis auf den Molybdän-Rückkontakt abplatzt. Das Abplatzen kann verschiedene Ursachen haben, unter anderem Verunreinigungen auf dem Molybdän. Es kann auch passieren, dass die Schichten mehrmals an derselben Stelle abplatzen.

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



Abbildung 45: SEM-Bilder der Abplatzer auf CIGS Solarzellen.

In Abbildung 45 sind vier verschiedene Abplatzer unter dem REM dargestellt. Defekt 1 weist bereits eine Wölbung auf, ist jedoch noch nicht ganz abgeplatzt. Defekt 2 zeigt einen Abplatzer, der an der linken Seite noch haftet. Die Defekte 3 und 4 zeigen Defekte, die ein oder mehrmals abgeplatzt sind.



Abbildung 46: EDX-Bilder der Abplatzer auf CIGS-Solarzellen. Hier wird das Vorkommen von Molybdän auf der Oberfläche sichtbar gemacht.

Abbildung 46 zeigt EDX-Bilder, auf denen das Vorkommen von Molybdän in Oberflächennähe dargestellt ist. Ist das Bild dunkel, so wurde kein Molybdän detektiert und ist von darüberliegenden CIGS-Schichten verdeckt. Die Abplatzer sind dieselben wie die in Abbildung 45 und sind dementsprechend auch wieder von Defekt 1-4 nummeriert. Dass bei den Defekten 1 & 2 kein Molybdän sichtbar ist, ist nicht sehr überraschend.

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

Interessant an diesen Bildern ist allerdings, dass Defekt 3 im Gegensatz zu Defekt 4 sehr geringe Molybdänsignale zeigt. Das, zusammen mit den verschiedenen abgeplatzten Schichten, wie sie bei Defekt 3 in Abbildung 45 zu erkennen sind, zeigt uns, dass die Abplatzer während des Beschichtungsprozesses passieren müssen. Je nachdem wie lange die Beschichtung noch dauert, entsteht eine neue CIGS-Schicht auf dem Abplatzer. Defekt 3 ist sehr früh, aber dafür mehrmals abgeplatzt. Defekt 4 ist wahrscheinlich nur einmal abgeplatzt, dafür sehr spät im Beschichtungsprozesse.





Defekt 1



Defekt 2



Defekt 3

Defekt 4

Abbildung 47: EBIC-Bilder der Abplatzer auf CIGS-Solarzellen. Je heller das Bild, desto höher der induzierte Strom. Schwarze Bereiche liefern keinen induzierten Strom.

Zu guter Letzt schauen wir uns in Abbildung 47 die EBIC-Bilder der Defekte an, um den Einfluss von Abplatzern auf die Stromproduktion von Solarzellen sichtbar zu machen. Dem gerasterten Elektronenstrahl werden Elektron-Loch-Paare gebildet und somit wird ein Strom induziert, der beim EBIC-Messverfahren gemessen werden kann. Je heller ein Bereich in der Abbildung, desto höher ist die Stromstärke, die an der Stelle durch die Solarzelle induziert wird. Die dargestellten Defekte sind erneut dieselben wie vorher in den Abbildung 45 und Abbildung 46.

Bei den Defekten 1 & 2, wo die Schicht noch nicht abgeplatzt ist, wird trotz der Wölbung und des partiellen Abplatzers noch auf großen Teilen der Fläche Strom induziert. Der dunkle Fleck im Zentrum von Defekt 1 kann auf eine Verunreinigung unter der Schicht hinweisen oder darauf, dass sich die Schicht im Zentrum der Wölbung bereits vom Rückkontakt gelöst hat. An den Stellen, an denen bei Defekt 2 das Molybdän bereits durchschimmert, wird ebenfalls kein Strom induziert. Die bereits abgeplatzten Defekte 3 & 4 induzieren bereits auf der gesamten Fläche des Abplatzers keinen Strom mehr. Die Ursache der Abplatzer hängen sehr stark mit der glasbeschichteten Stahlfolie zusammen. Das hat zur Folge, dass bei einer minderen Qualität der Stahlfolie diese Abplatzer vermehrt auftreten und zu einer deutlichen Verschlechterung der Performance beitragen.

4.2.2 Whiskers

Die zweite untersuchte Defektklasse sind die Whiskers. Wie in Abschnitt 3.1.2 diskutiert wachsen Whiskers bei einem ungünstigen SMR und sind vor allem in Kupferreichen Bereichen zu finden. Bei den vorliegenden Defekten, wie in Abbildung 48 gezeigt vermuten wir, dass Whiskers gewachsen, jedoch im weiteren Prozessverlauf abgebrochen sind. Charakteristisch für diese Defektklasse ist der vermeintlich abgebrochenen Whisker im Zentrum des Defektes, von einer rauen und dann einer glatten Oberfläche umkreist wird.



Defekt 5

Defekt 6

Abbildung 48: SEM-Bilder von Whisker auf CIGS

In Abbildung 49 sind die EDX-Aufnahmen der Kupferverteilung um die Whisker visuell dargestellt. Im Bereich um Defekt 5 ist im Zentrum ein Kupferarmer Whisker zu sehen, während das Kupfer außerhalb gleichmäßig verteilt ist. Bei Defekt 6 kann man erkennen, wie sich Kupferreiche Zonen um den Whisker gebildet haben.



Abbildung 49: Kupfergradient der Whisker. Die Bilder wurden mit dem EDX aufgenommen.

In Abbildung 50 sind die EBIC-Aufnahmen der Whisker dargestellt. Man kann einen Zusammenhang zwischen Kupferreichen Bereichen und kleinem induzierten Strom erkennen. Um den Kupferreichen Bereich bei Defekt 6 ist ein großer zusätzlicher Bereich, der sehr wenig, bis keinen Strom liefert. Wenn man sich die verschiedenen Vergrößerungen der Aufnahmen ansieht, so erkennt man, dass Defekt 5 mit 850-facher Vergrößerung viel kleiner ist als Defekt 6, der nur 400-fach vergrößert wurde.

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



Defekt 5

Defekt 6

Abbildung 50: EBIC-Aufnahmen der Whisker

4.3 Wirkungsgrad mit alternativen Pufferschichten

Nach Experimenten mit Zn(O,S), ZnMgO und auch TiO₂ hat sich der Ansatz mit Zn(O,S) als der vielversprechendste Ansatz abgezeichnet. Demnach wurden zunächst Experimente zur grundsätzlichen Prozessentwicklung in der R2R Anlage mit Zn(O,S) Targets mit zwei verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt. (S/(S+O)=35at% und (S/(S+O)=35at%). Zu den grundlegenden Untersuchungen zählen die Beschichtungsraten bei unterschiedlichen Leistungen und Band- bzw. Wickelgeschwindigkeiten, sowie die jeweilige resultierende Zusammensetzung der Schicht. Daraufhin erfolgte die Prozessoptimierung in der Anwendung auf CIGSe Absorbern. Es wurde die Auswirkung von Sputterleistung, Prozessdruck und Schichtdicke auf die Device-Performance untersucht. Neben der Zn(O,S) Schichtdicke wurde auch die i-ZnO und ITO Schichten dahingehend variiert. Für die Schichtdickenvariation wurde dabei die Verteilungscharakteristik der Magnetrons ausgenutzt.

In Abbildung 51 ist beispielhaft der Einfluss des Prozessdrucks auf die j-V Charakteristik dargestellt. Der erhöhte Prozessdruck eliminiert die S-Form und verbessert so die Performance des Devices.

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



Abbildung 51: j-V Charakteristik von Devices mit Zn(O,S) Puffer hergestellt bei einem Prozessdruck von 4Torr (links) und 2.5Torr (rechts).

Die genannten Optimierungsprozesse wurden iterativ durchgeführt und resultierten in einer erheblichen Verbesserung der Solarzellen. Abbildung 52 zeigt die j-V Charakteristik und die Kennzahlen der bisherigen Rekordzelle mit Zn(O,S) Puffer im Vergleich mit der CdS-Referenz. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Experimente mit Absorber Material mit geringerer Effizienz durgeführt wurden, da es bezgl. Wirkungsgrad Rückschläge wegen mangelhafter Qualität der Stahlfolie (Folien Supplier konnte die bisherige Qualität nicht erfüllen). Die erreichten 9.2% Wirkungsgrad mit Zn(O,S) Puffer bedeuten in Relation zur CdS Referenz 98% der Performance. Das ist ein herausragendes Ergebnis und erlaubt den gänzlichen Verzicht auf CdS in der Produktion. Das wiederum hat weitreichende positive Folgen auf die Umweltverträglichkeit und Wirtschaftlichkeit der Produktion.

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



Abbildung 52 Vergleich von CIGS-Solarzellen mit CdS und mit Zn(O,S) Puffer.

Des Weiteren wurden auch Minimodule mit Zn(O,S) Puffer hergestellt. Abbildung 53 zeigt eine Einheit mit 12 Mini-Modulen, die jeweils aus 10 Solarzellen bestehen. Jedes Modul liefert eine Spannung von 4,27 V und eine Nennleistung von 63 mW. In einer neuesten Version wurden die Kabel, die die Module miteinander verbinden, für ein besseres Design durch gedruckte Pads ersetzt.



Abbildung 53: Erstes monolithische verschaltetes flexibles PV-Modul mit Zn(O,S)-Puffer.

4.4 Minimierung der Verschaltungsverluste

In Abschnitt 3.2 konnte die größte Errungenschaft in der Verschaltungstechnologie – die integrierte Verschaltung von CIGS-Modulen auf Glas-isolierten Stahlsubstraten gezeigt werden. Ein weiteres wichtiges Ziel im Bereich der Verschaltung ist die Reduktion der Verschaltungsverluste und somit die Erhöhung der Modulwirkungsgrade. Der Großteil der Optimierungsversuche wurde hier auf Polyimid-Modulen durchgeführt, da hier homogeneres Material zur Verfügung stand.

Dazu wurden im Laufe des Projekts mehrere Optimierungsschritte unternommen. Die Entwicklung der Rekord-Effizienzen auf Polyimidfolie ist in Abbildung 54 gezeigt. Dabei wurde als Ausgangs-Zellmaterial immer dasselbe Material mit einer Zelleffizienz von 14,1% verwendet. Als Zelleffizienz wurde hier die mittlere Zelleffizienz der 6 besten vermessenen Zellen auf einem Sheet verwendet (6 Zellen entsprechen ca. der Breite eines Minimoduls).



Effizienzentwicklung – CIGS-Module auf Polyimid

Abbildung 54: Entwicklung der Moduleffizienz bei Sunplugged seit Beginn des NoFrontiers-Projekts. Abgebildet ist jeweils die monatliche Maximaleffizienz. Eine deutliche Effizienzsteigerung ist erkennbar, wobei ein Sprung in der Effizienz durch die Verwendung der neuen, stabileren Laserquelle und ein weiterer Sprung durch den Wechsel von Inkjet-Druck zu Dinspensen bei der Silberverschalung erzielt werden konnte.

In der Abbildung ist ein stetig ansteigender Trend der Zelleffizienz zu erkennen, wobei zweit deutliche Effizienzsprünge erkennbar sind. Ein erster Sprung konnte durch den Erwerb einer neuen Laserquelle und der damit einhergehenden Optimierung der Lasersettings erzielt werden.

Um eine weitere Effizienzsteigerung zu erzielen, wurde der Silberdruck-Prozess weiter optimiert und es wurden unterschiedliche Silbertinten getestet. Da die für den Inkjet-Druck vorhandenen Silbertinten vergleichsweise geringe Silberanteile (20% – max. 50%) haben, wurde im Vergleich zum Inkjetdruck auch Jet-Dispensing als alternative Druckmethode evaluiert, da dort deutlich höhere Silberanteile verwendet werden können. Mit dem Umstieg von Inkjet-Druck auf Dispensing konnte ein weiterer Effizienzsprung erzielt werden.

Bei Polyimidmodulen konnte **Rekordeffizienz von 11,8%** erzielt werden, womit die Angestrebte Untergrenze der Verschaltungsverluste (von 20%) sogar unterboten werden konnte (siehe Tabelle 2).

Moduleffizienz (%)	Zelleffizienz (%)	Verschaltungsverluste (%)	
11,8	14,7	16,39	

Tabelle 2: Verschaltungsverluste bei Polyimidmodulen. Der angestrebte maximale Verschaltungsverlust von 20% konnte klar unterboten werden

4.5 Herstellung von kundenspezifischen PV-Modulen

Die Vielfalt der möglichen Anwendungen, welche die Sunplugged Technologie bietet, wurde in vier Anwendungsfelder analysiert. Zu diesem Zweck wurden Anforderungen von potenziellen Endkunden diskutiert und in ausgewählten Fällen, detaillierte Funktionsbeschreibungen entwickelt.

Pilotkunde	Anwendung	Status
Audi AG, Deutschland	Integration von folienartigen Solarzellen in	Machbarkeitsstudie ist 2023
	exponierten Autoteilen	geplant
Cartier, Schweiz	Stromversorgung von Uhren; Hohe	Machbarkeitsstudie wurde
	Anforderung an Schwachlichtverhalten;	im Herbst 2022 gestartet
	Extrem geringe Bauteilstärke der	und läuft zum Zeitpunkt der
	Solarzelle plus Schutzschicht (unter 80µm)	Berichtslegung.
Dansk Solenergi ApS,	Integration von PV -Folien in Fassaden	Anforderungskatalog,
Dänemark		Diskussion; Wird seitens
		Sunplugged nicht
		weiterverfolgt, da zu große
		Flächen
FORD (Ford Otomotiv	Integration der PV-Folien in	Anforderungskatalog
Sanayi Anonim Sirketi)	Kleinlastwagen	aufgenommen; Wird derzeit
		nicht weiterverfolgt (Zu
		große Flächen)
KWS- Kunststoffwerke	Integration der PV-Folien in Stadtmöbel	Anforderungskatalog
Schiestl, Österreich		aufgenommen;
		Prototypentwicklung 2023
		geplant

Tabelle 3: Ausgewählte Kundenentwicklungsaktivitäten

Energieforschungsprogramm - 5. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft FFG

Reflexa GmbH,	Photovoltaiklamellen- Gebäudeintegration	Machbarkeitsstudie wurde
Deutschland		im Herbst 2022 gestartet
		und läuft zum Zeitpunkt der
		Berichtslegung.
Renault	Photovoltaik in Karosserie von	Anforderungskatalog
	Elektrofahrzeugen	aufgenommen, Diskussion
		mit Renault; Wird derzeit
		nicht weiterverfolgt (Zeit und
		Kostenvorstellung)
Sunnybag GmbH	Solarrucksack- Ersatz der kristallinen Si-	Produktionstudie; Sobald
	Solarzellen; Weil geringeres Gewicht,	Produktion aufgebaut ist,
	bessere Ergonomie	kann Kunde beliefert
		werden
Tubesolar,	Photovoltaik in Glasröhren;	Detaillierter
Deutschland	Agrophotovoltaik; Kunde benötigt	Anforderungskatalog
	idealerweise CIGS auf Stahl;	erstellt; Sobald Produktion
		aufgebaut ist, kann Kunde
		beliefert werden
Universität Dresden	Ausrollbare solare Stromversorgung für	Detaillierter
	Satelliten; Weltraumanwendung	Anforderungskatalog
		erstellt; Muster wurden
		erstellt und an Uni Dresden
		auf Weltraumtauglichkeit
		hin untersucht

Abbildung 55: Mögliches Layout und Verschaltung für Photovoltaik-Sonnenschutzlamelle /Fa. Reflexa Deutschland

5 Ausblick und Empfehlungen

5.1 Upscaling, Automatisierung und Prozesskontrolle für alle Prozessschritte

Sunplugged hat im Rahmen des NoFrontiers Projekts ein Technologiebündel entwickelt, das auf die kostengünstige und kundenindividuelle Herstellung von Photovoltaikmodulen abzielt.

Dieses Produktionskonzept erlaubt die Herstellung von maßgeschneiderten, flexiblen Photovoltaikmodulen in nahezu jeder Größe und Form.

Auf den Weg zur automatisierten Produktion von kundenindividuell hergestellten Photovoltaikfolien.

Die Projektergebnisse werden in den nächsten 2 Jahren auf eine Photovoltaikproduktion mit mindestens 5 MWp (40.000 m²) transferiert. Dadurch werden mindestens 10 neue, qualifizierte Arbeitsplätze am Standort Tirol geschaffen (Mehrschichtbetrieb).

Die Umsatzerlöse aus der 5MWp Produktion sind mit >5 Mio. € geplant.

Die notwendigen Investitionen zur Komplettierung der 5MWp Produktionslinie liegen bei ca. 2,5 Mio. Euro (v.a. Anpassungen der bestehenden CIGS-Maschine für höheren Durchsatz, zusätzliche Laser und Drucker für die Monoscribe-Kontaktierung).

Hochskalierung des CIGS Prozesses und Produktion

Der R2R-CIGS-Abscheidungsprozess – in seinem aktuellen Optimierungszustand in der Laboranlage – ergibt eine Absorberdicke von etwa 2 µm und arbeitet mit einer Substratgeschwindigkeit von 0,03 m/min (0,54 m²/h) unter Verwendung eines 300 mm breiten Edelstahlfoliensubstrats. Auf Basis der Erkenntnisse aus dem NoFrontiers Projekt wird eine CIGS- Produktionsanlage geplant und gebaut, welche eine signifikante Durchsatzsteigerung und gleichzeitig die Integration von Prozessanalytik zulässt.



Erste Schritte der Hochskalierung wurden bereits am Ende des Projekts im Herbst 2022 in Angriff genommen. Für eine deutliche Steigerung des Durchsatzes ist die neue Großserien-CIGS-Produktionslinie für 500 mm breite Substratfolien ausgelegt und bietet im Vergleich zur Labor-Kleinmaschine einen längeren Beschichtungsbereich, der höhere Substratgeschwindigkeiten ermöglicht. Die höheren Geschwindigkeiten in Kombination mit einer breiteren Bahn führen zu einer Steigerung des Durchsatzes auf 1,8 m²/h. Weitere Prozessoptimierungsschritte sollen zu einer Bahngeschwindigkeit von 3 m/min führen.

Energieforschungsprogramm - 5. Ausschreibung Klima- und Energiefonds des Bundes – Abwicklung durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft

Die Kammer ist für die Installation der Hauptprozesskomponenten (Sputter- und Verdampfungsquellen, Substratheizung und Antriebssystem) vorbereitet. In den nächsten Schritten muss das Feindesign des dreistufigen Abscheidekonzepts von der Kleinmaschine hochskaliert werden, d. h. Anpassung der Anordnung der Hauptkomponenten und Beseitigung von Schwachstellen des bestehenden Konzepts.

Da es im kleinen CIGS-Aufbau keine Möglichkeit für Inline-Schichtanalysen gibt, wird die Stabilität des laufenden Abscheidungsprozesses durch Temperatursensoren und elektrische Daten der Sputter- und Verdampfungsquellen überwacht. CIGS-Filme werden ex-situ durch XRF (chemische Zusammensetzung), Raman-Spektroskopie (kristalline Phasen) und PL (Lichtempfindlichkeit) charakterisiert. Um den CIGS-Prozess konsistent zu überwachen, werden während und nach jedem der drei Abscheidungsschritte zusätzliche Analysegeräte eingebaut. Die größte Herausforderung dabei ist die Robustheit der Messgeräte unter Selenatmosphäre und die Verfügbarkeit geeigneter Messorte. Die Messköpfe dürfen den Prozess selbst nicht stören, während sie während des gesamten Prozesses repräsentative Daten erfassen.

Außerdem sind elektronische Systeme empfindlich gegenüber hohen Temperaturen, die in und nahe den Abscheidungsbereichen und auf dem Foliensubstrat selbst herrschen. Werden die Messungen dagegen in Randbereichen der Vakuumkammer durchgeführt, sind die Ergebnisse möglicherweise nicht repräsentativ für den Prozess und daher nicht zuverlässig genug, um die Daten für die Prozess- oder Qualitätskontrolle zu verwenden.

Alle gesammelten Daten werden in der neu gestaltete Datenbank eingespeist, die zum Aufbau eines teilweise datengetriebenen Hybridmodells verwendet wird, das es ermöglicht, die Prozesseinstellungen (wie Sputterleistungen, Temperaturen) inline entsprechend den Messergebnissen anzupassen.

Darüber hinaus kann die Datenbank bei Bedarf auch zur Inline-Datenspeicherung und verarbeitung verwendet werden. Dies ermöglicht eine schnelle Reaktion auf sich ändernde Prozessparameter. In diesem Sinne können Abweichungen von den Standardbedingungen schnell erkannt werden, um notwendige Änderungen der Prozesseingaben herbeizuführen. Dadurch wird ein automatisierter Betrieb der Produktionslinie ermöglicht (24h pro Tag) und die Ausschussrate deutlich reduziert.

5.2 VIPV, BIPV – Hella Markisen und Luftfahrt

Sunplugged's Photovoltaikfolie hebt sich durch Eigenschaften wie Made-to-measure, Gewicht, Bauteilstärke vom bestehenden Angebot an Solarzellen/Solarmodulen ab. Bei anderen wesentlichen Punkten (Wirkungsgrad, Preis pro Wattpeak) schneidet Sunplugged mit etablierten Technologien schlecht ab. Sunplugged positioniert sich daher als Nischenanbieter, wo genau ein abgestimmtes, leichtes Photovoltaikmodul gesucht wird. Aufgrund der Komplexität bei der Hochskalierung und den geplanten Produktionskapazitäten werden großflächige Anwendungen (>0,5 qm) vorerst nicht aktiv forciert.

Die strategische Ausrichtung von Sunplugged richtet sich daher an folgende Märkte, welche keine geographischen Einschränkungen haben (globaler Nischenanbieter):

Produktintegrierte Photovoltaik

1 Autonome Anwendungen mit Spitzenleistung < 20 Wp/ Energy Harvesting:

Bedarf an dezentraler Stromversorgung, Verlängerung der Betriebszeit, nahtlose Integration; starkes Marktwachstum durch Wearables und Internet of Things erwartet. In diesem Bereich drängen ebenfalls neue Technologien wie Organische Photovoltaik(OPV) und Perovskitbasierte Photovoltaik. Sunplugged hat aber mit CIGS deutlich höhere Wirkungsgrade als OPV und ein langzeitstabile Solarzellentechnologie. Weiters kommt dazu, daß durch den speziellen Aufbau der Sunplugged-Solarzelle mit metallischen Substrat, extrem dünne und leichte PV Module realisiert werden können (Substrat ist gleichzeitig rückseitiger Wetter/Wasserdampfschutz). Hier können OPV und Perowskit-Solarzellen nicht mithalten, da die Verkapselung der Module mindestens einige hundert Mikrometer beträgt-

2. Ausgewählte Segmente im Bereich der gebäudeintegrierten Photovoltaik (BIPV)

Als zweites Marktsegment adressiert Sunplugged spezifische BIPV-Anwendungen, bei denen die Anforderungen zu den Eigenschaften der maßgeschneiderten Photovoltaikfolie von Sunplugged passen. Aus heutiger Sicht sind dies Solardachziegel (hohe Ausgangsspannung auf kleiner Fläche, Ästhetik und vereinfachte Montage) und längliche PV-Streifen, die in Fassaden-/Beschattungssystemen und in Technologien wie Lumineszenz-Solarkonzentratoren verwendet werden.

6 Literaturverzeichnis

- [1] N. Weinberger, T. Kodalle, T. Bertram, R. Gunder, A. Saxer, R. Lackner, G. N. Strauss, and C. A. Kaufmann, "*Phase development in RbInSe₂ thin films – a temperature series,*" Scripta Materialia, vol. 202, p. 113999, 2021.
- [2] N. Weinberger, D. Stock, J. Mesle, C. A. Kaufmann, T. Bertram, T. Kodalle, R. Wuerz, D. Huber, A. Zimmermann, G. Strauss, and R. Lackner, *"Realizing Double Graded CIGSe Absorbers With the R2R Hybrid-CIGSe-Process,"* IEEE Journal of Photovoltaics, pp. 1–8, 2021. doi: 10.1109/JPHOTOV.2020.3045674
- [3] N. Weinberger, D. Stock, C. A. Kaufmann, T. Kodalle, M. D. Heinemann, D. Huber, M. Harnisch, A. Zimmermann, G. N. Strauss, and R. Lackner, *"New approach for an industrial low-temperature roll-to-roll Cl(G)Se hybrid sputter coevaporation deposition process*," Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 38, no. 3, p. 33201, 2020. doi:10.1116/1.5142830
- [4] N. Weinberger, "Characterization and process development of a novel roll-to-roll Cu(In,Ga)Se2 deposition pro-cess : analysis and optimization of industrially-produced flexible CIGSe based thin-film photovoltaics", Doktorarbeit, Universität Innsbruck

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

Kontaktdaten 7

7.1.1 Konsortialpartner:

ProjektleiterIn: Dr.techn. Nikolaus Weinberger Universität Innsbruck, Fakultät für technische Wissenschaften, Institut für Konstruktion und Materialwissenschaften, AB Materialtechnologie Technikerstraße 13.; 6020 Innsbruck; https://www.uibk.ac.at/mti/; 0512 507 63548

7.1.2 Partner

Helmholtz Zentrum Berlin – PVComB Sunplugged GmbH Joanneum Research Phystech Coating gmebh