

Abschlussbericht des Verbundvorhabens **Grenzflächen und Defekte – Rechnergestützte Optimierung des Wirkungsgrades von CIGS Dünnschichtsolarzellen in der industriellen Umsetzung**

Akronym: **comCIGS II**

Fördernummer: 0325448G

Laufzeit: 01.08.2012 – 29.02.2016

Robert Bosch GmbH

Postfach 10 60 50

70049 Stuttgart

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin.

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurzdarstellung.....	3
1.	Aufgabenstellung.....	3
2.	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde	3
3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4.	Wissenschaftlicher und technischer Stand	4
5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	5
II.	Eingehende Darstellung der Ergebnisse.....	5
1.	Eingehende Darstellung der Zuwendung und des Ergebnisses	5
2.	Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises und Notwendigkeit der geleisteten Arbeit.....	5
3.	Voraussichtlicher Nutzen	6
4.	Fortschritt bei anderen Stellen.....	6
5.	Veröffentlichungen des Ergebnisses	6

I. Kurzdarstellung

1. Aufgabenstellung

Die Wirkungsgradentwicklung von Rekordzellen bei CIGS-Solarzellen schreitet kontinuierlich voran, die Entwicklung der Moduleffizienzen bleibt hingegen im Vergleich zurück. Mit Hilfe von rechnergestützten Modellen soll ermittelt werden, wo die Ursachen für die Unterschiede in der Entwicklung liegen. Dabei spielen sowohl die Grenzflächen zum Puffer und Rückkontakt eine entscheidende Rolle, als auch der Bandverlauf in CIGS-Absorber. Zusätzlich soll untersucht werden, welche Auswirkungen die Verschaltung auf Module hat. Durch Absorberinhomogenitäten über die Modulfläche werden Zellen mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften miteinander verbunden, wodurch nicht das volle Potenzial der Zellen ausgeschöpft werden kann und zusätzliche Verluste entstehen.

Die Projektpartner der Boschgruppe (zentrale Forschung und Bosch Solar CISTech) sollen die Übertragung auf produktionsrelevante Prozesse für den Zwei-Stufen-Prozess übernehmen.

Zum Erreichen der gesetzten Ziele gliedern die Aufgaben der Bosch-Partner in folgende Arbeitspakete:

AP 6.1: Präparation hocheffizienter Zellen im sequentiellen CIGS-Prozess

In diesem Arbeitspaket steht die Entwicklung von hocheffizienten Zellen im Vordergrund, die in enger Kooperation insbesondere mit den Projektpartnern Bosch Solar CISTech (produktionsseitig) und der Uni Jena (forschungsseitig) erarbeitet werden. Dabei steht die Natriumdifusion in den Absorber, die Beeinflussung des Ga-Profiles im Fokus.

Bei der Robert Bosch GmbH findet die gesamte Prozessentwicklung auf Substraten bis maximal $10 \times 10 \text{ cm}^2$ statt, es werden ausschließlich Zellen hergestellt. Die weitere Umsetzung für Module findet komplett beim Partner in Brandenburg statt.

AP 6.2: Bauelementanalytik, Materialanalytik und Langzeitstabilität

Es stehen Bosch-intern einige Messmethoden zur Verfügung, mit der die Qualität der Absorber und die vermutliche Elementverteilung über die Absorberschichtdicke ermittelt werden können. Nach der Herstellung der Proben sind Photolumineszenz und Raman-Spektroskopie die am häufigsten eingesetzten Methoden, aber auch REM (Rasterelektronenmikroskopie), XRF (Röntgen-Fluoreszenzanalyse) und XRD (Röntgendiffraktometrie) stehen problemlos zur Verfügung.

Für Messungen während des Herstellungsprozesses steht seit Projektbeginn auch ein in-situ Röntgendiffraktometer zur Verfügung. Dieses ermöglicht es, sehr zuverlässig die Kristallbildungsprozesse in-situ zu beobachten und hilft somit dabei die Selenisierungsprozesse zu verbessern.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Durch den starken Wettbewerb im Photovoltaik-Markt, insbesondere durch enorme Produktionskapazitäten in Asien, ist es sehr schwierig in diesem Marktumfeld noch Gewinne zu erzielen. CIGS-Solarzellen haben als Dünnschicht-Technologie prinzipiell Vorteile in der Kostenstruktur, die jedoch aufgrund der Skaleneffekte in großen Fabriken umgesetzt werden müsste, um mit der Siliziumtechnologie konkurrieren zu können.

Die Rahmenbedingungen haben sich im Laufe der Projektlaufzeit stark geändert, die erzielbaren Preise pro Watt-Peak (Wp) sind drastisch gesunken. Bosch hat daher 2013 den Ausstieg aus der kristallinen Photovoltaik bekanntgegeben. Kurz vor dem Ende der Projektlaufzeit des comCIGS II –

Projekts hat Bosch sich auch entschieden, die Entwicklungsaktivitäten für CIS-Solarzellen einzustellen und am 6. Oktober 2015 bekanntgegeben, dass der Standort Bosch Solar CISTech geschlossen werden soll, da kein Partner oder Investor für den Weiterbetrieb gefunden werden konnte.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Da Bosch im ersten comCIGS-Projekt nicht beteiligt war, waren die ersten Schritte im neuen Projekt Versuche, die guten Ergebnisse des Vorgängerprojektes auf speziellen Hochtemperaturgläsern der Firma SCHOTT mit Bosch-Prozessen zu reproduzieren.

Danach konnten dann verschiedene Versuche zur Kristallbildung bei verschiedenen Temperaturen und auf verschiedenen Substraten durchgeführt werden. Dazu wurde zunächst die in-situ Röntgendiffraktometrie als Messmethode bei uns etabliert. Dieses Messgerät war während der Antragsphase des Projektes bei uns noch nicht verfügbar oder auch nur geplant, weshalb die Arbeiten und Vorarbeiten an diesem Analysegerät nicht eingeplant waren. Diese wurden zu großen Teilen durch den Doktoranden durchgeführt, der zunächst nicht für das comCIGS-Projekt geplant war.

Alle Versuche wurden in enger Kooperation mit dem anderen Bosch Partner, der Bosch Solar CISTech durchgeführt, außerdem gab es immer wieder neue Anregungen durch die erzielten Ergebnisse der Uni Jena.

Gegen Ende der Projektlaufzeit wurden noch erste Versuche zur Kalium-Nachbehandlung durchgeführt, die aber noch zu keinen abschließenden Ergebnissen geführt haben.

4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Schon vor Beginn des Vorhabens waren CIS-Module schon von verschiedenen Herstellern kommerziell erhältlich. Bei den verwendeten Herstellungsprozessen gibt es zwei grundlegende Prozessarten: Zum einen der Co-Verdampfungsprozess, bei dem die vier Absorbermaterialien Kupfer, Indium, Gallium und Selen gleichzeitig abgeschieden werden. Dieses Verfahren wird z.B. beim Projektpartner Manz eingesetzt. Der alternative Prozess nennt sich 2-Stufen-Prozess. Dabei werden die metallischen Komponenten Kupfer, Indium und Gallium mit einem Sputterprozess auf den Rückkontakt aufgetragen. Dieser metallische Precursor wird dann in einem Ofenprozess mit Selen und Schwefel in den späteren Absorber umgesetzt. Dieser Prozess wird bei der Bosch Solar CISTech GmbH eingesetzt und daher auch bei uns in der zentralen Forschung untersucht.

Entscheidend für die Effizienz von CIGS-Solarzellen ist der Verlauf des Ga-Profiles im Absorber. Der Absorber setzt sich vor allem aus CuInSe_2 und CuGaSe_2 zusammen. Das Verhältnis von In zu Ga variiert mit der Absorbiertiefe und hängt vom Herstellungsprozess ab. Im Co-Verdampfungsprozess kann die Zusammensetzung der verdampften Elemente mit der Zeit variiert werden, so dass ein direkterer Zugang zum Tiefenprofil des Absorbers besteht. Da sich aber auch hier bei hohen Temperaturen die Verbindungen erst bilden müssen und dies nach thermodynamischen Regeln erfolgt, können die Gradienten nicht beliebig – wie etwa bei einem 3D-Drucker – zusammengesetzt werden. Trotzdem ist ein Eingriff in die Absorberbildung während des Wachstums zumindest beschränkt möglich. Die Frage nach einem optimalen Ga-Profil ist im Co-Verdampfungsprozess nicht eindeutig zu beantworten. Aus theoretischen Überlegungen scheint eine Gleichverteilung über die gesamte Absorbiertiefe optimal zu sein, wenn von einer hohen Absorberqualität ausgegangen wird. In der Realität, bei der sich Rekombinationen - vor allem am Rückkontakt – nicht vermeiden lassen scheint ein sogenanntes „Badewannenprofil“ vorteilhafter zu sein und zu sehr guten Wirkungsgraden führen. Dabei liegt der Ga-Gehalt an der Absorberoberfläche im mittleren Bereich, fällt danach im vorderen Drittel des Absorbers ab um dann zum Rückkontakt deutlich anzusteigen.

Im 2-Stufen-Prozess werden In- und Ga- bereits im Precursor gesputtert. Da sich beide Materialien schon bei Raumtemperatur anfangen zu vermischen ist es schwierig, durch die Reihenfolge im Abscheideprozess die spätere Absorberzusammensetzung zu beeinflussen. Bei der Prozessierung in Se-haltiger Atmosphäre bildet sich typischerweise ein Ga-Profil aus, das an der Oberfläche fast gar nicht vorhanden ist und erst ab einer mittleren Absorbiertiefe bis zum Rückkontakt relativ steil ansteigt. Zum Vorhabenbeginn sind mehrere Möglichkeiten bekannt, wie das Ga-Profil auch im 2-Stufen-Prozess beeinflusst werden kann, etwa durch hohe Prozesstemperaturen oder ein Zwischenplateau bei niedrigeren Temperaturen. Diese Ansätze wurden jedoch nicht in der Industrie entwickelt und die Übertragbarkeit und Serientauglichkeit stand vor Beginn des Vorhabens nicht

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die Leitung und Koordination des Vorhabenprojekts comCIGS II wurde durch Herrn Windeln von der Wilhelm Büchner Hochschule in Pfungstadt übernommen. Durch regelmäßige und fortlaufende Arbeits- und Projekttreffen wurden zwischen den Partnern wissenschaftliche Erkenntnisse und Praxisinformationen ausgetauscht sowie die Projektplanung der Entwicklung des Projektfortschrittes angepasst. Daneben gab es einige bilaterale Kooperationen auf Arbeitsebene.

Eine enge Zusammenarbeit vor allem im Bereich der Probenpräparation und Analyse von Zellen gab es mit dem zweiten Bosch-Partner im Konsortium, der Bosch Solar CISTech.

Auch mit der Universität Jena gab es eine engere Zusammenarbeit, da die dort gewonnenen Erkenntnisse in produktionsrelevante Prozessen umgesetzt wurden. Vor allem im Bereich der Precursorherstellung gab es einigen Austausch. Bei der Selenisierung konnten grundsätzliche Überlegungen und Verbesserungsvorschläge diskutiert werden. Eine Übertragung von detaillierten Prozessparametern ist aufgrund der deutlich unterschiedlichen Selenisierungsprozessen nicht sinnvoll.

II. Eingehende Darstellung der Ergebnisse

1. Eingehende Darstellung der Zuwendung und des Ergebnisses

Die eingehende Darstellung ist dem separaten Dokument, welches die Ergebnisse aller Projektteilnehmer enthält, zu entnehmen.

2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises und Notwendigkeit der geleisteten Arbeit

Die detaillierte Auflistung der durchgeführten Arbeiten ist den vorangegangenen Abschnitten und der separaten eingehenden Darstellung der Ergebnisse zu entnehmen. Die wichtigste Position im zahlenmäßigen Nachweis sind die bei der Bearbeitung der Aufgaben angefallenen Personalkosten und Materialkosten.

Für die in-situ XRD-Messungen kam ein großer, vor dem Projekt nicht absehbarer Zeitaufwand hinzu, dieser wurde vor allem durch den (auch nicht eingeplanten) Doktoranden abgedeckt. Die weiteren Stunden entsprechen relativ genau den ursprünglich abgeschätzten Stunden.

Da die Personalkosten schon deutlich höher ausfielen, haben wir uns entschieden, keine Kosten für die externen Messungen (ZSW und SIMS) geltend zu machen, da wir diese mit größeren Rahmenverträgen abdecken konnten. Die Messungen selbst wurden dennoch innerhalb des Projektes ausgewertet und die Ergebnisse weiter verwendet.

Reisekosten fielen für Reisen zu den unterschiedlichen Projektpartnern und –treffen an. Dabei konnten die Kosten deutlich niedriger gehalten werden als ursprünglich geplant.

3. Voraussichtlicher Nutzen

Zu Beginn des Vorhabens war die Verwertung durch die Bosch Solar CISTech geplant. Aufgrund der Schließung des Standorts in Brandenburg und damit des letzten Photovoltaik-Standorts von Bosch ist eine Nutzung und Verwertung der Ergebnisse durch den Bosch-Konzern ausgeschlossen. Die in der Kooperation erzielten Ergebnisse können jedoch von den Projektpartnern verwendet und umgesetzt werden. Darüber hinaus finden aktuell Gespräche mit möglichen Interessenten für eine Technologieverwertung statt. Eine endgültige Aussage zur weiteren Nutzung und Verwertung kann daher aktuell noch nicht getroffen werden.

4. Fortschritt bei anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit wurden einige neue Rekordwirkungsgrade bei CIS-Solarzellen u.a. bei den Instituten EMPA und ZSW gemeldet. Diese basieren vor allem auf dem Einsatz von Kalium in einem Nachbehandlungsprozess. Die Rolle des Kaliums ist bislang noch nicht verstanden. Um auf diese aktuelle Entwicklung einzugehen wurde noch während der Projektlaufzeit in Absprache mit dem Projektträger der Fokus des comCIGS-Projekts teilweise geändert. Sowohl auf theoretischer, als auch auf experimenteller Seite wurden Analysen zur Kalium-Thematik gestartet, die von den Projektpartnern im Abschlussbericht dargestellt werden. Eine tiefergehende Analyse und Modellbildung zu diesem Themenkomplex ist für das speedCIGS-Nachfolgeprojekt geplant.

5. Veröffentlichungen des Ergebnisses

Im Erfolgskontrollbericht sind Details auch zu den Hintergründen und erzielten Ergebnissen dargestellt. Über den Abschlussbericht hinaus sind keine weiteren Veröffentlichungen geplant.

Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN	2. Berichtsart (Schlussbericht oder Veröffentlichung)
3. Titel Grenzflächen und Defekte – Rechnergestützte Optimierung des Wirkungsgrades von CIGS Dünnschichtsolarzellen in der industriellen Umsetzung	
4. Autor(en) [Name(n), Vorname(n)] Haug, Veronika	5. Abschlussdatum des Vorhabens 29.02.2016
	6. Veröffentlichungsdatum
	7. Form der Publikation
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Robert Bosch GmbH - Zentralbereich Forschung und Voraufwicklung - Angewandte Forschung 1 - Beschichtungstechnologien und Oberflächentechnik	9. Ber. Nr. Durchführende Institution
	10. Förderkennzeichen 0325448G
	11. Seitenzahl
12. Fördernde Institution (Name, Adresse) Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. Literaturangaben
	14. Tabellen
	15. Abbildungen
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum)	
18. Kurzfassung Schon vor Beginn des Vorhabens gibt es kommerziell erhältliche CIS-Module – gleich mehrere Hersteller vertreiben diese Module. Dennoch wurde die Lücke zwischen Modul- und Zellwirkungsgrade in den vorangegangenen Jahren eher größer: Während die Zellwirkungsgrade recht dynamisch anstiegen, war bei den Modulwirkungsgraden kein so deutlich Anstieg zu verzeichnen. Ziel des nun abgeschlossenen Projektes war es diese Lücke wieder kleiner werden zu lassen und die neuen Erkenntnisse aus der Forschung in die industrielle Fertigung zu übertragen. Als zentrale Forschung der Robert Bosch GmbH ist dabei unsere Aufgabe die für diese Übertragung nötigen Vorarbeiten durchzuführen. Es konnten sowohl der Einfluss der Prozesstemperatur als auch der Einfluss des Substrates untersucht werden. Dabei wurde vor allem die Kristallbildung beobachtet, außerdem wurden jeweils verschiedene optische und elektro-optische Untersuchungen vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass Prozesstemperatur, Substratglas und Natriumversorgung alles wichtige Einflussgrößen sind, die zudem nicht unabhängig voneinander auf die Absorbereigenschaften wirken. Während bei Standardglas schon bei relativ niedrigen Temperaturen ein Ausgleich des natürlich entstehenden Gradienten in der Elementverteilung im Absorber beobachtet werden kann, benötigt dieser Ausgleich bei speziellem Hochtemperaturglas deutlich höhere Prozesstemperaturen.	
19. Schlagwörter Solar, Solarzellen, CIS, Absorber, Hochtemperatur, Homogenität	
20. Verlag	21. Preis