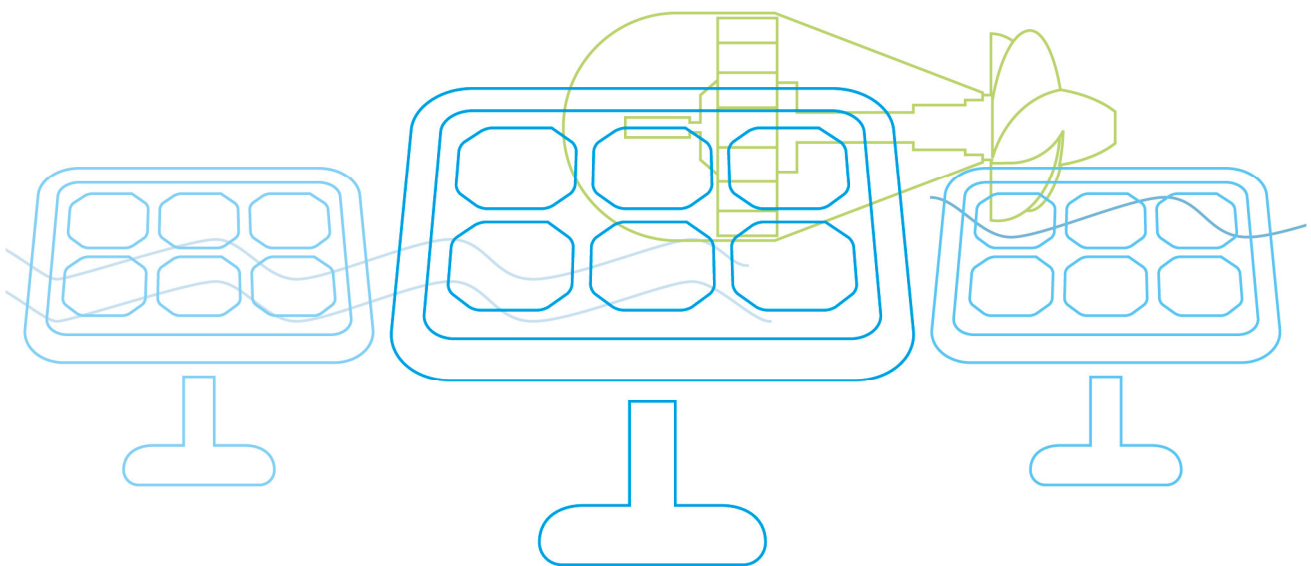




selenergy

Entwicklung eines kontinuierlichen
Verfahrens zur Bildung von Dünnschicht-
photovoltaikabsorbern auf Metallsubstrat



VORWORT


Die Publikationsreihe **BLUE GLOBE REPORT** macht die Kompetenz und Vielfalt, mit der die österreichische Industrie und Forschung für die Lösung der zentralen Zukunftsaufgaben arbeiten, sichtbar. Strategie des Klima- und Energiefonds ist, mit langfristig ausgerichteten Förderprogrammen gezielt Impulse zu setzen. Impulse, die heimischen Unternehmen und Institutionen im internationalen Wettbewerb eine ausgezeichnete Ausgangsposition verschaffen.

Jährlich stehen dem Klima- und Energiefonds bis zu 150 Mio. Euro für die Förderung von nachhaltigen Energie- und Verkehrsprojekten im Sinne des Klimaschutzes zur Verfügung. Mit diesem Geld unterstützt der Klima- und Energiefonds Ideen, Konzepte und Projekte in den Bereichen Forschung, Mobilität und Marktdurchdringung.

Mit dem **BLUE GLOBE REPORT** informiert der Klima- und Energiefonds über Projektergebnisse und unterstützt so die Anwendungen von Innovation in der Praxis. Neben technologischen Innovationen im Energie- und Verkehrsbereich werden gesellschaftliche Fragestellung und wissenschaftliche Grundlagen für politische Planungsprozesse präsentiert. Der **BLUE GLOBE REPORT** wird der interessierten Öffentlichkeit über die Homepage www.klimafonds.gv.at zugänglich gemacht und lädt zur kritischen Diskussion ein.

Der vorliegende Bericht dokumentiert die Ergebnisse eines Projekts aus dem Forschungs- und Technologieprogramm „Neue Energien 2020“. Mit diesem Programm verfolgt der Klima- und Energiefonds das Ziel, durch Innovationen und technischen Fortschritt den Übergang zu einem nachhaltigen Energiesystem voranzutreiben.

Wer die nachhaltige Zukunft mitgestalten will, ist bei uns richtig: Der Klima- und Energiefonds fördert innovative Lösungen für die Zukunft!

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Theresia Vogel'.

Theresia Vogel
Geschäftsführerin, Klima- und Energiefonds

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ingmar Höbarth'.

Ingmar Höbarth
Geschäftsführer, Klima- und Energiefonds

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	6
2	Inhaltliche Darstellung.....	8
2.1	Projektabwicklung	8
2.2	Korrosion.....	8
2.2.1	Ziel.....	8
2.2.2	Methodik/ durchgeführte Arbeiten.....	8
2.3	Kristallisation.....	9
2.3.1	Ziel.....	9
2.3.2	Methodik/ durchgeführte Arbeiten.....	10
2.4	Selenisierung	11
2.4.1	Ziel.....	11
2.4.2	Methodik/ durchgeführte Arbeiten.....	11
2.5	Konzeption der Pilotanlage.....	11
2.5.1	Ziel.....	11
2.5.2	Methodik/ durchgeführte Arbeiten.....	11
3	Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	12
3.1	Korrosion.....	12
3.1.1	Kristallisation.....	13
3.2	Selenisierung	13
3.2.1	Selenquelle	13
3.2.2	Abgasreinigung und Selenrückgewinnung:.....	13
3.2.3	Ausarbeitung eines Konzepts zur Abdichtung von Innen- und Außenraum der Anlage	14
3.3	Konzeption der Pilotanlage.....	16
4	Ausblick und Empfehlungen.....	17
5	Literaturverzeichnis.....	18

Kurzfassung

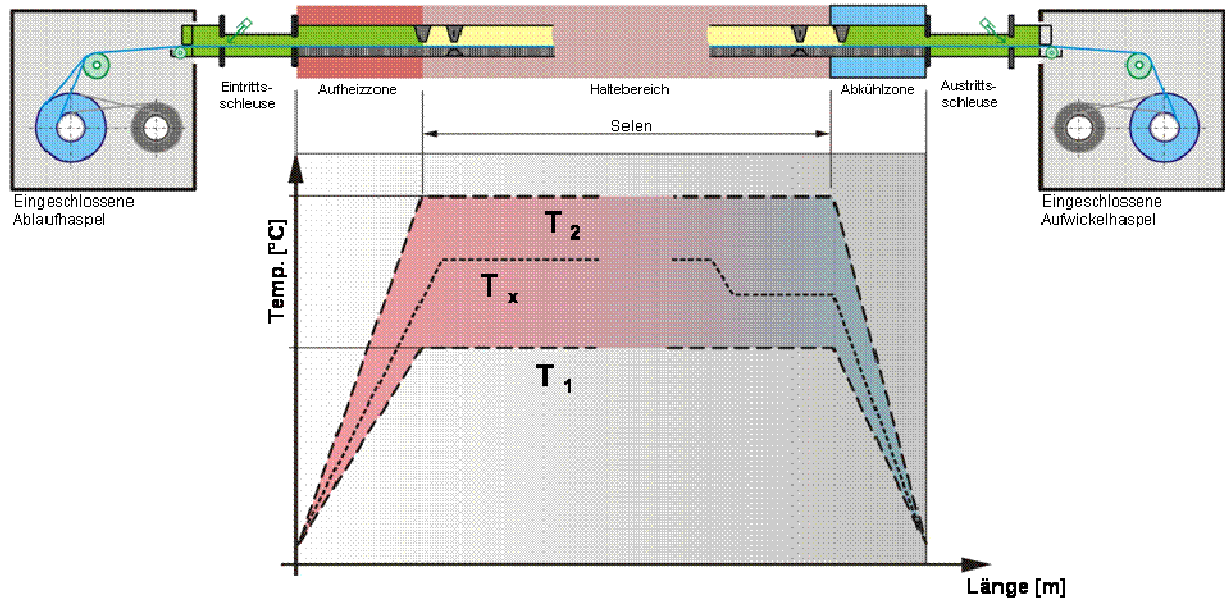
Die Photovoltaik leistet durch die direkte Umwandlung von Licht in Elektrizität einen Beitrag zur nachhaltigen Energieversorgung und stellt, nicht zuletzt dank öffentlicher Förderprogramme, einen rasant wachsenden Markt dar. Parallel zur Installation entsprechender Anlagen wird intensiv geforscht, um die Wirkungsgrade der Module weiter zu steigern und die Produktionskosten zu senken. Von besonderem Interesse ist dabei die Verwendung von Dünnschichtabsorbieren wie beispielsweise Kupferindiumgalliumselenid (CIGS), da sich durch diese Technologie der Material- und Energieverbrauch beim Herstellprozess deutlich senken lässt.

Einen Teilschritt bei der Herstellung derartiger Solarzellen stellt die Bildung der Absorberschicht bei Temperaturen von etwa 550°C in selenhaltiger Atmosphäre dar. EBNER Industrieofenbau Ges.m.b.H. kann hier, aufgrund der langjährigen Erfahrung im Bereich der Temperaturbehandlung von Metallbändern unter verschiedensten Atmosphären und dem weitreichendem Hintergrundwissen im Bereich der Metallurgie, Synergien zum bestehenden Geschäftsbereich nutzen.

Im Zuge des Projekts wurden relevante Themenbereiche abgearbeitet und eine Pilotanlage konzipiert.

Von besonderer Bedeutung sind dabei:

- korrosionsbeständige Materialien bzw. Materialkombinationen
- Abtrennung von Innen- und Außenbereich von der Reaktionszone
- Erreichung einer ausreichenden und gleichmäßigen Versorgung mit Selen über den gesamten Bandquerschnitt und über die Länge der Reaktionszone
- Anforderungen an die Temperaturführung während der Absorberbildung
- Auslegung der Selenquelle und Erarbeitung eines Prinzips zur Füllstandsmessung sowie des Nachfüllvorgangs
- Rückgewinnung des wertvollen Rohstoffs Selen aus dem Abgasstrom durch eine mehrstufige Abgasreinigung



Im Anlagenkonzept enthalten ist die:

- Dimensionierung und Materialauswahl der einzelnen Baugruppen
- die Auslegung von Heiz-, Kühl- und Antriebsleistungen
- Festlegung des erforderlichen Bedarfs an Fremdmedien
- Festlegung der erforderlichen regel- und sicherheitstechnischen Maßnahmen

Die eigentliche Konstruktion der Anlage auf Komponentenebene, welche als Basis für die Anlagenfertigung dient, wird im Rahmen des ebenfalls vom Klima- und Energiefonds geförderten Projekts „SimpliCIS 2.0“ realisiert.

Gemeinsam mit einem österreichischen Photovoltaikunternehmen und Forschungseinrichtungen wird an der Realisierung einer kompletten Fertigungsstraße von Dünnschichtsolarzellen auf Basis von CIGS gearbeitet.

Abstract

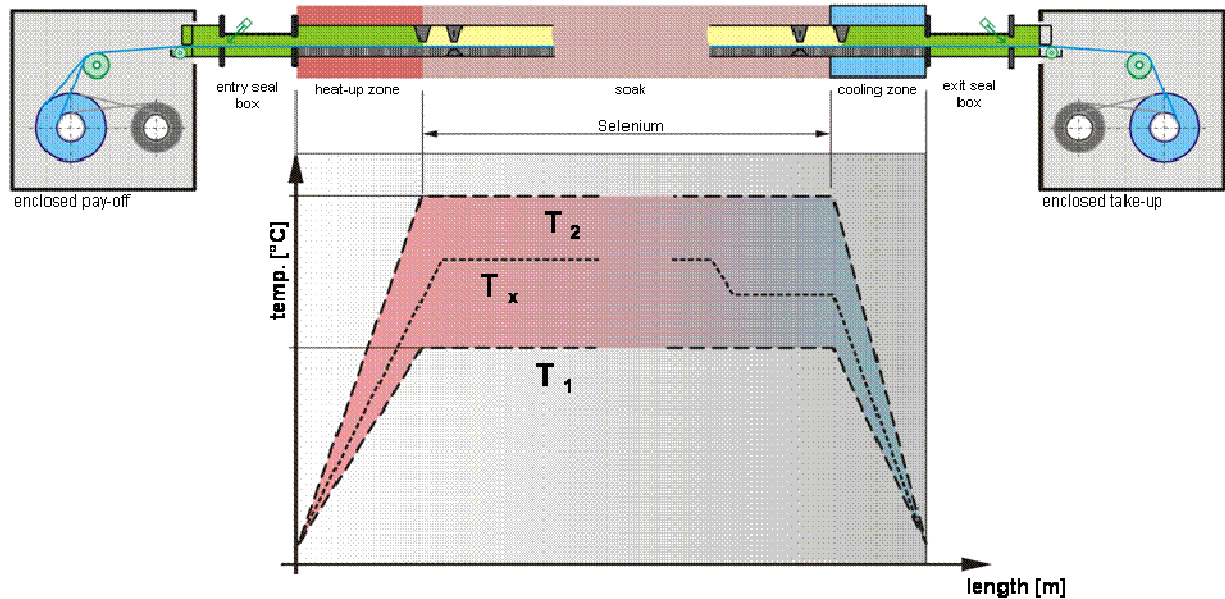
Photovoltaic technology, in directly transforming light into electricity, plays an important role in supplying renewable energy and, thanks to public subsidy and research programs, represents a rapidly growing market. At the same time as such facilities are being installed, researchers are intensively working on increasing efficiency, while lowering production costs. The use of thin-film absorbers such as copper indium gallium selenide (CIGS) is particularly interesting, since this technology requires significantly lower material and energy consumption during production.

One step in the production of this type of solar cell is the formation of the absorber layer in a selenium-rich atmosphere at around 550°C. To achieve this EBNER Industrieofenbau Ges.m.b.H. uses its experience in the heat treatment of metal strips in various atmospheres and extensive background knowledge in metallurgy.

During the course of this project, relevant topics were completed and the design of pilot scale equipment was carried out.

Special attention was paid to the following:

- selection of corrosion resistant materials and material combinations
- separation of the interior and the exterior zone from the reaction zone
- even and sufficient supply of selenium over the whole cross-section of the strip and over the whole length of the reaction zone
- requirements for temperature control for the formation of the absorber
- design of the selenium source and developing a principle for filling level control and procedure of refilling the source
- recovery of the valuable raw material, selenium, from the exhaust gas by using multistep exhaust gas treatment



The design of the pilot scale equipment included:

- dimensioning and material selection of various component groups
- design of heating, cooling and power consumptions
- definition of the requirements for utilities
- incorporating the required control systems and safety measures

The actual engineering of the equipment on a component level, which will become the basis for manufacturing the equipment, is realized within the "SimpliCIS 2.0" project which is also funded by the Climate and Energy Fund (Klima- und Energiefonds). A complete production line for thin film solar cells based on CIGS will be worked on together with an Austrian photovoltaic company and research institutes.

1 Einleitung

Ziel des Projekts ist die Konzeption einer Selenisierungsanlage zur Herstellung von CIGS-Absorberschichten auf flexiblem Substrat.

Die Konzeption der Pilotanlage beinhaltet die entsprechende Dimensionierung und Materialauswahl der einzelnen Baugruppen, Auslegung von Heiz-, Kühl- und Antriebsleistungen sowie Einarbeitung der erforderlichen regel- und sicherheitstechnischen Maßnahmen.

Die eigentliche Konstruktion der Anlage auf Komponentenebene, welche als Basis für die Anlagenfertigung dient, geht über den Rahmen dieses Projekts hinaus, wird aber gemeinsam mit Partnern im Rahmen des ebenfalls beim Klima- und Energiefonds eingereichten Projekts „SimpliCIS 2.0“ realisiert. Derzeit wird das Detailengineering der Anlage durchgeführt.

Folgende Schwerpunkte wurden im Projekt gesetzt:

- Verwendung flexibler Substrate, wie zum Beispiel Metall- oder Kunststofffolien, da diese, neben den technologischen Vorteilen bei der Weiterverarbeitung, Gewichts- und Kostenersparnis mit sich bringt
- Kontinuierliche Prozessführung von Rolle zu Rolle, und damit verbunden gleichbleibende Prozessbedingungen und Produktqualität
- Atmosphärische Prozessführung
- Verwendung von elementarem Selendampf als Selenquelle, da dieser ein im Vergleich zu Selenwasserstoff weitaus geringeres Sicherheitsrisiko in der Prozessführung birgt
- Direkte Rückführung von Selen aus dem Abgasstrom zurück in den Prozess, um den Aufwand beim Handling mit Selen weitestgehend zu reduzieren

Anlagen, die diese Rahmenbedingungen erfüllen, sind geeignet, eine gleichmäßige Produktqualität bei vergleichsweise geringem apparativem Aufwand, hohem Durchsatz und niedrigen Fertigungskosten zu erreichen.

Der Bau derartiger Anlagen ist für die Firma EBNER Industrieofenbau Ges.m.b.H. insofern interessant, als aufgrund der langjährigen Erfahrung im Bereich der Temperaturbehandlung von Metallbändern unter Schutzgasatmosphäre und dem weitreichendem Hintergrundwissen im Bereich der Metallurgie Synergien zum bestehenden Geschäftsbereich genutzt werden können.

Die Photovoltaik leistet durch die direkte Umwandlung von Licht in Elektrizität einen Beitrag zur nachhaltigen Energieversorgung und stellt, nicht zuletzt dank öffentlicher Förderprogramme, einen rasant wachsenden Markt dar. Der Markt für Photovoltaik wird derzeit von siliziumbasierten kristallinen Dickschichtzellen dominiert. Diese Zellen arbeiten mit etwa 0,2 mm starken Schichten aus kristallinem Silizium, welches in energieintensiven Hochtemperaturprozessen hergestellt werden muss. Neuere Entwicklungen im Bereich der Dünnschichtphotovoltaik kommen aufgrund ihres Absorptionsverhaltens mit Schichtdicken von wenigen μm aus, was den notwendigen Ressourceneinsatz deutlich reduziert. Darüber hinaus können Absorber auf Basis von Chalkopyrit-Halbleitern wie Kupferindiumgalliumselenid ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, CIGS) bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen hergestellt werden, was auch den Energieaufwand bei der Produktion deutlich vermindert.^{1,2}

Eine Eigenentwicklung der Anlage erfolgt auf Papier und eine Absicherung durch Experimente.

Die Aufgabenstellung wird in folgende Arbeitspakete unterteilt:

Arbeitspaket 1: Projektabwicklung

Arbeitspaket 2: Korrosion

Arbeitspaket 3: Kristallisation

Arbeitspaket 4: Selenisierung

Arbeitspaket 5: Konzeption der Pilotanlage

Im Folgenden werden die durchgeführten Arbeiten und Angewandte Methodik, sowie die daraus resultierenden Ergebnisse und Schlussfolgerungen beschrieben. Ein weiterer Punkt ist dem Ausblick und Empfehlungen gewidmet.

2 Inhaltliche Darstellung

2.1 Projektabwicklung

Ziel:

Dieses dient der Koordination und Ressourcenverwaltung der einzelnen Teilprojekte sowie die Dokumentation der erzielten Ergebnisse. Ziel ist ein termingerechter Projektabschluss unter Einhaltung der budgetierten Kosten.

Methodik/ durchgeführte Arbeiten:

Bei EBNER Industrieofenbau Ges.m.b.H. übliche Projektmanagementsysteme werden angewendet. Es erfolgt die abteilungsübergreifende Koordination und Ressourcenverteilung für die einzelnen Arbeitspakete, sowie die Erstellung von internen und externen Endberichten und Testberichten.

2.2 Korrosion

2.2.1 Ziel

Ziel des Arbeitspaketes ist die Auswahl eines Werkstoffes bzw. der Kombination verschiedener Werkstoffe, welche den Anforderungen hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit, mechanischer Festigkeit, thermischer Beständigkeit und Dichtheit der Anlage genügen. Es werden Werkstoffe ausgewählt und erprobt, um jene zu identifizieren welche den aggressiven Bedingungen des Selenisierungsprozesses standhalten bzw. am Besten standhalten. Selen verhält sich ähnlich korrosiv bzw. korrosiver wie Schwefeldampf.

Aus der Literatur sind lediglich nichtmetallische Werkstoffe bekannt, welche aber hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften und den eingeschränkten Bearbeitungsmöglichkeiten nur schwer in einer industriellen Anlage direkt eingesetzt werden können.

Vorstellbar sind Lösungen auf Basis korrosionsbeständiger metallischer Werkstoffe, korrosionsbeständiger Beschichtungen auf metallischen Werkstoffen sowie korrosionsbeständiger Auskleidungen innerhalb metallischer Überkonstruktionen.

Die hier gewonnenen Erkenntnisse auch für Alternativvarianten der Absorberbildung (Abscheiden einer festen Selenschicht mit anschließender Temperaturbehandlung bzw. Reaktion unter Selenwasserstoffatmosphäre) interessant, da auch hier die gleichen Probleme bzgl. Korrosion auftreten.

2.2.2 Methodik/ durchgeführte Arbeiten

Die Untersuchungen im Rahmen des Arbeitspakets „Korrosion“ werden EBNER-intern durchgeführt. Es wurde ein definierter Arbeitsbereich zum sicheren Arbeiten mit Selen

eingrichtet. Die entwickelten Sicherheitsrichtlinien zum Arbeiten mit Selen werden ständig aktualisiert.

Bei den Materialtests ist aus sicherheitstechnischen Gründen darauf zu achten, alle Bestandteile der zu testenden Materialien, vor der Durchführung der Selenisierung, zu identifizieren. Durch eine Literaturrecherche ist die Gefährlichkeit der Reaktionsprodukte mit Selendampf zu eruieren. Dann erst dürfen die Materialien im Test eingesetzt werden.

Die Auswahl der zu prüfenden Materialien erfolgt auf Basis von Literaturdaten, den internen Erfahrungen in Abstimmung mit dem hausinternen Werkstoffspezialisten, Empfehlungen von externen Werkstoffspezialisten, sowie aufgrund der Ergebnisse aus Vorversuchen. Materiallieferanten und Beschichtungsspezialisten sind sehr entgegenkommend und an der Thematik interessiert und stellen eine große Vielfalt von Proben sowie ihr Know-How und Unterstützung zur Verfügung. Zudem werden Materialexperten (aus dem Bereich der Selengewinnung und -aufreinigung, der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung) befragt.

Die Korrosionsversuche werden in selenhaltiger Inertgasatmosphäre unter Einhaltung eines definierten Temperaturprogramms durchgeführt. Es erfolgt eine qualitative und quantitative Beschreibung der Veränderungen der Materialproben. Die Probestücke werden vor und nach dem Versuch gewogen, vermessen und abgelichtet. Bei Bedarf wird auch ein Querschliff angefertigt und lichtmikroskopisch untersucht. Bei jedem Versuch wird eine Referenzprobe mit untersucht, um die Vergleichbarkeit der Versuchsbedingungen sicherzustellen.

Die Beurteilung des Korrosionsverhaltens der getesteten Proben erfolgt EBNER-intern. Durch die enge Zusammenarbeit mit Materiallieferanten werden zusätzliche Untersuchungen (EDx, REM, etc..) von den jeweiligen Materialspezialisten der einzelnen Lieferanten durchgeführt. Dies hat sich als sehr vorteilhaft herausgestellt, da Materialspezialisten die Werkstoffe aus ihrem Produktsortiment und deren Eigenschaften sehr gut kennen und weitere Empfehlungen abgeben können. Zeigt eine Probe ein gutes Ergebnis, wird sie in Folge mehreren Testzyklen unterzogen, um das Verhalten beim Langzeiteinsatz in einer selendampfgeführten Anlage zu studieren. Gegebenenfalls werden die Versuche wiederholt um eine Absicherung der Ergebnisse zu erhalten.

2.3 Kristallisation

2.3.1 Ziel

Ziel ist ein besseres Verständnis der Vorgänge bei der Bildung der Absorberschicht und den daraus abgeleiteten Anforderungen an die Prozessführung hinsichtlich der Temperaturführung und -gleichmäßigkeit. Diese haben Einfluss auf die Auslegung der Heiz- und Kühlelemente der Anlage sowie auf die Betriebsparameter der Anlage.

2.3.2 Methodik/ durchgeführte Arbeiten

Eine umfangreiche Literaturstudie zur Bildung von CIGS wurde im Zuge der Vorbereitungsarbeiten in einer Diplomarbeit durch einen Studenten der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Zur Simulation eines kontinuierlichen Prozesses wird ein vorhandenes Laborgerät im Zuge der o. g. Diplomarbeit adaptiert und für den erforderlichen Zweck optimiert. Weiters ist im Rahmen der Diplomarbeit eine Serie von Vorversuchen sowie Selenisierungsversuchen enthalten. Die für die Simulation des Selenisierungsprozesses benötigten Vormaterialien werden von Dritten bezogen. Ein grundlegender Schritt ist die Spezifikation des Basismaterials. Gerade bei Rolle-zu-Rolle Anlagen ist eine klare Spezifikation des Basismaterials sehr wichtig.

Das Aufbringen des Precursormaterials erfolgte extern an der Universität Erlangen (Lehrstuhl „Materials for Electronics and Energy Technology“). Die definiert produzierte Probenoberfläche wird mit Aceton gereinigt und durch Sputterdeposition werden sequentiell folgende Schichten aufgebracht:

- 1) Molybdän-Pufferschicht
- 2) CuGa₂₅ (kombiniertes Sputtertarget)/
Kupfer und Gallium bilden energetisch bevorzugt binäre Selenide
- 3) Indium (bildet keine Schicht sondern koaguliert)

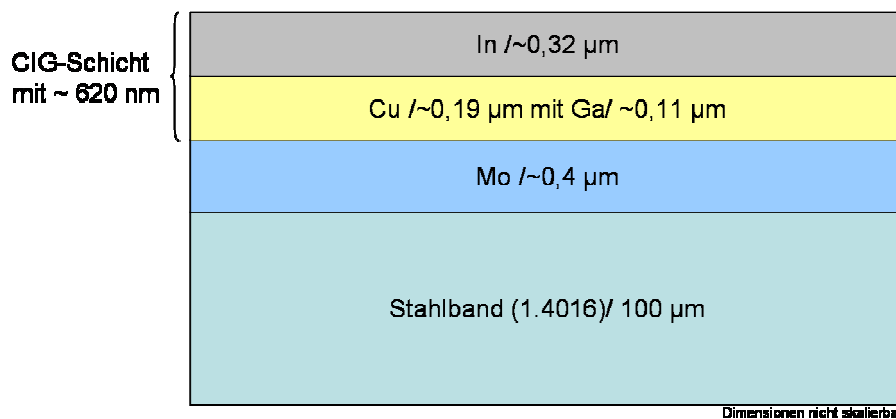


Abbildung 1: Schichtaufbau Precursormaterial

Die Selenisierung selbst wird im Labormaßstab durchgeführt. Die Modifikation und Optimierung des Laborapparates macht den Hauptteil der o.g. Diplomarbeit aus.

Folgende Untersuchungsmethoden werden zur Probenbeurteilung eingesetzt: visuelle Beurteilung, Widerstandsmessung, XRD-Messung, REM-Aufnahmen, Weiterverarbeitung zur photoelektrisch aktiven Zelle (Auftrag einer Pufferschicht aus CdS, Frontelektrode: Indium-Zinn-Oxid) und Aufnahme der Strom-Spannungskennlinie. Eine Charakterisierung der gefertigten Probestücke erfolgt je nach erforderlicher Untersuchungsmethode an der Universität Salzburg oder an der Montanuniversität Leoben.

2.4 Selenisierung

2.4.1 Ziel

Ziel des Arbeitspakets ist die Auslegung einer angemessen dimensionierten Selenquelle und eines entsprechenden Reinigungssystems zur Abgasbehandlung sowie ein Konzept zur berührungslosen Trennung von Innen- und Außenraum. Die Trennung zwischen Innen- und Außenbereich der Reaktionszone soll sowohl das Eindringen von Luftsauerstoff und Wasserdampf als auch den Austritt von Selendampf an die Umgebungsluft verhindern.

2.4.2 Methodik/ durchgeführte Arbeiten

Im Arbeitspaket „Selenisierung“ wird auf Basis vorhandener und ermittelter Stoffdaten die Auslegung der entsprechenden Einzelkomponenten vorgenommen.

Die rechnerische Ermittlung von Stoffdaten wird nach verschiedenen Varianten durchgeführt, um erhaltene Werte zu bestätigen. Eine Absicherung von Werten kann experimentell durch Versuche im Technikum sowie durch Vergleichswerte aus der Praxis erfolgen.

Hier geht es vor allem um die Abschätzung von Verdampfungsraten zur Auslegung der Selenquelle, Diffusionsgeschwindigkeiten zur Abschätzung der erforderlichen Spülgasmengen und des Verhaltens von selenhaltigen Dämpfen bei der Abgasreinigung.

2.5 Konzeption der Pilotanlage

2.5.1 Ziel

Ziel ist die vollständige Konzeption einer Pilotanlage mit entsprechender Dimensionierung und Materialauswahl der einzelnen Baugruppen, Auslegung von Heiz-, Kühl- und Antriebsleistungen sowie Einarbeitung der erforderlichen regel- und sicherheitstechnischen Maßnahmen.

Neben den Ergebnissen der oben beschriebenen Arbeitspakete bilden die im Haus vorhandenen Kompetenzen im Anlagenbau, insbesondere hinsichtlich Mechanik, Wärme-, Strömungs- und Sicherheitstechnik eine wichtige Basis für ein tragfähiges Anlagenkonzept. Die eigentliche Konstruktion der Anlage auf Komponentenebene, welche als Basis für die Anlagenfertigung dient, geht über den Rahmen des Projekts hinaus.

2.5.2 Methodik/ durchgeführte Arbeiten

Die im letzten Arbeitspaket „Konzeption der Pilotanlage“ vorgesehenen Arbeiten werden nach unternehmensinternen Vorgaben zum Basic Engineering und unter Berücksichtigung der in den vorherigen Arbeitspaketen erzielten Ergebnisse durchgeführt.

Eine sicherheitstechnische Betrachtung des Anlagenkonzepts wird in einem multifunktionalen Team (Gastechner, Maschinenbauer, Verfahrenstechnikerin, externer Sicherheitsexperte) durchgeführt.

3 Ergebnisse und Schlussfolgerungen

Folgende Themen wurden im Zuge des Projekts bearbeitet:

- Auswahl von ausreichend korrosionsbeständigen Werkstoffen, welche den aggressiven Bedingungen standhalten können
- Auswahl von Dichtungsmaterialien (Um Anlagenteile zerlegbar zu gestalten ist das Thema der geeigneten Dichtungsmaterialien von Bedeutung. Die auftretenden Temperaturen schränken die Möglichkeiten für Dichtungsmaterialien sehr ein.)
- Beherrschung des geforderten Temperaturverlaufs und Erreichung einer hohen Temperaturgleichmäßigkeit über den gesamten Bandquerschnitt
- Abtrennung von Innen- und Außenbereich von der Reaktionszone zum Ausschluss von Sauerstoff und Wasserdampf im Ofeninneren (um die Bildung unerwünschter Nebenprodukte zu verhindern) sowie den Austritt von Selendampf
- Auslegung der Selenquelle und Erarbeitung eines Prinzips zur Füllstandsmessung sowie des Nachfüllvorgangs
- Erreichung einer ausreichenden und gleichmäßigen Versorgung mit Selen über den gesamten Bandquerschnitt und über die Länge der Reaktionszone
- Rückgewinnung des wertvollen Rohstoffs Selen aus dem Abgasstrom durch eine mehrstufige Abgasreinigung
- Konzeption der Anlage und sicherheitstechnische Evaluierung

3.1 Korrosion

Die Ergebnisse aus den Tests hunderter Proben, inklusive Reinmetalle, Legierungen und Sinterwerkstoffe, Stähle (inkl. Nickelbasisstähle und Spezialstähle), nichtmetallische Werkstoffe und Beschichtungen, wurden in Versuchsberichten und in Excel-Listen zusammengefasst. Diese Dokumentation ermöglicht es, in Kombination mit Materialdatenblättern für den jeweiligen Einsatz das best möglichst geeignete Material bzw. Materialkombinationen, auszuwählen. Bei den Dichtungsmaterialien hängt es auch von der Form des abzudichtenden Bereichs ab. Auch hier muss je nach Anwendung eine geeignete Dichtung verwendet werden.

Es wurden Beschichtungssysteme identifiziert welche der korrosiven Umgebung gut standhalten. Bei Beschichtungen sind jedoch neben der Korrosionsbeständigkeit auch Faktoren wie Machbarkeit auf größeren Anlagenbauteilen sowie das Verhältnis Kosten zu Nutzen zu berücksichtigen.

3.1.1 Kristallisation

Durch das elektrische Aufheizen lassen sich Temperaturrampen sehr gut realisieren. Jedoch konnte die Temperaturmessung nur durch eine Anschweißverbindung der Thermoelemente erfolgen. Die dabei festgestellten Temperaturunterschiede innerhalb der Probe waren ± 5 K. Es ist zu beachten, dass auch die CIGS-Kristallbildung selbst eine exotherme Reaktion ist.

Es konnten jedoch viele Erkenntnisse aus dem Versuchsaufbau und den Versuchsergebnissen für die Planung der Selenisierungsanlage gewonnen werden.

Um eine Diffusion von Verunreinigungen des Basismaterials durch die Molybdänschicht in die CIGSe-Schicht zu verhindern, muss eine Diffusionsbarriere (z.B.: SiO_2) aufgetragen werden.

Die Versuche haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist CIGSe-Dünnschichten mit der vorgeschlagenen Methode herzustellen.

3.2 Selenisierung

3.2.1 Selenquelle

Neben der Auslegung der Selenbadoberfläche und der Gasführung über die Badoberfläche wurde ein einfaches und kostengünstiges Messprinzip zur Füllstandskontrolle entwickelt. Der Füllstand im Selenbad wird mittels Füllstandskontrolle überwacht. Es wird eine Messung des minimalen und des maximalen Füllstands vorgenommen.

Für die Planung der Selenzudosierung wurden unterschiedliche, handelsübliche Granulatformen von unterschiedlichen Lieferanten getestet, um deren Verhalten in der Selenzudosierung zu testen (Brückenbildung, Abrieb, etc.).

3.2.2 Abgasreinigung und Selenrückgewinnung:

Je nach Abkühlrate bildet Selen unterschiedliche Formen. Glasiges amorphes Selen bildet sich bei raschem Abkühlen (> 20 K/ min), graues Selen bei langsamer Abkühlung. Das glasig amorphe Selen wird erst bei einer Temperatur unter 37°C fest.³

Rasches Abkühlen von Selendampf führt zu rötlichem Staub, der hauptsächlich aus rot amorphem Selen besteht. Die Partikeldurchmesser des abgeschreckten Selendampfes wurden unter dem Mikroskop abgeschätzt.

Es erfolgt eine stufenweise Abscheidung des Selen. In den ersten Stufen erfolgt eine Abscheidung in flüssiger Form. Die flüssige Abscheidung erfolgt einerseits mittels Vorabscheider und andererseits mit einem nachgeschalteten Flüssigabscheider. Die Kondensormform ist als austauschbar vorgesehen, um die Möglichkeit zu bieten um Wartungsarbeiten durchzuführen und die Abscheideleistung im Flüssigabscheider weiter zu optimieren.

Nach der Flüssigabscheidung, in der der Großteil des Selen abgeschieden werden soll, wird der Gasstrom über einen Festabscheider geführt. Es sind zwei Abscheider in redundanter Ausführung vorgesehen. Durch die redundante Ausführung kann eine Abscheiderstrecke im Abscheidungsmodus und der parallel dazu geführte, im Stand-by-, Nachfüll- oder Regenerationsmodus, betrieben werden.

Im Anschluss an den Festabscheider befindet sich je eine Filtereinheit (Abscheidedurchmesser: 1 μm) welche, die noch im Gasstrom befindlichen Partikeln abtrennt. Ein in Serie geschalteter zweiter Filter soll absichern, dass der austretende Abluftstrom ausreichend von den Selenpartikeln gereinigt ist, und die entsprechenden Grenzwerte eingehalten werden. Vorteilhaft an dieser Lösung ist dass die gewählte Filtereinheit einfach und sicher auswechselbar ist.

3.2.3 Ausarbeitung eines Konzepts zur Abdichtung von Innen- und Außenraum der Anlage

Als Grundlage zur Abschätzung der erforderlichen Spülgasmengen wurden die Diffusionsgeschwindigkeiten der Selenmoleküle ermittelt. Die Selendampfungszusammensetzung ist stark temperaturabhängig. Je nach Temperatur ändern sich die im betrachteten Temperaturbereich auftretenden Anteile an Se_2 , Se_3 , Se_4 , Se_5 , Se_6 , Se_7 und Se_8 .⁴ Die Diffusionsgeschwindigkeit von kleineren Molekülen ist am höchsten. Deshalb wurden alle Berechnungsmodelle auf Se_2 -Moleküle bezogen.

Bei der ersten Variante wurde der Diffusionskoeffizient auf Basis der Molekülradien, Molmassen und Druckbedingungen bezogen. Bei der zweiten Variante wurde der Diffusionskoeffizient auf Basis der mittleren freien Weglänge und der mittleren Geschwindigkeit berechnet. Dabei wurde die dynamische Viskosität über die Abschätzung nach Lucas¹ berechnet. Die Ermittlung des Molekülradius, bei einer Temperatur von 550°C, erfolgte über die Molekülmasse und die mittlere Geschwindigkeit. Dabei wurden Literaturdaten für die benötigten Werte, wie kritische Temperatur und kritischer Druck aus dem VDI-Wärmeatlas bzw. dem Handbook of Chemistry and Physics entnommen.^{5,6}

Auf Basis der aus beiden Varianten gemittelten Diffusionskoeffizienten wurde die Diffusionsgeschwindigkeit selbst ebenso auf zwei Varianten ermittelt. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist immer auf einen definierten Diffusionsweg zu beziehen.

Neben der Bestimmung der Druckverhältnisse in einem offenen Rolle-zu-Rolle System wurde eine Simulation der Gasströmung durchgeführt. Die Selenisierungsmuffel besteht aus einem in der Mitte liegenden Prozessteil, mit selenhaltiger Atmosphäre, sowie einem Ein- und Austrittsbereich, in dem Stickstoff-Atmosphäre vorliegt. Diese beiden Bereiche müssen trotz des gemeinsamen Raumes, es herrscht keine gasdichte Abschottung, mittels Sperrgas (N_2), welches von den Muffelenden zum Prozessteil strömt, getrennt werden. Dieses Sperrgas soll verhindern, dass selenhaltiges Prozessgas in den stickstoffhaltigen Ein- und Austrittsbereich vordringt.

Mit Hilfe einer numerischen Simulation (Finite-Elemente Methode) der vorliegenden Strömungsverhältnisse wurde die beschriebene Situation nachgestellt. Nachdem die Basisdaten und das Grundgerüst für diese CFD-Simulation (Computational Fluid Dynamics) zusammengestellt waren, wurden verschiedene Variationen durchsimuliert. Die Ermittlung der Stoffdaten, welche für eine CFD-Simulation notwendig sind, erfolgte auf Basis von Literaturrecherchen und Berechnungen. Von der Geometrie her wurden mehrere Versionen von Engstellen an den Übergängen zwischen Prozess- und Ein- bzw. Austrittsbereich simuliert.

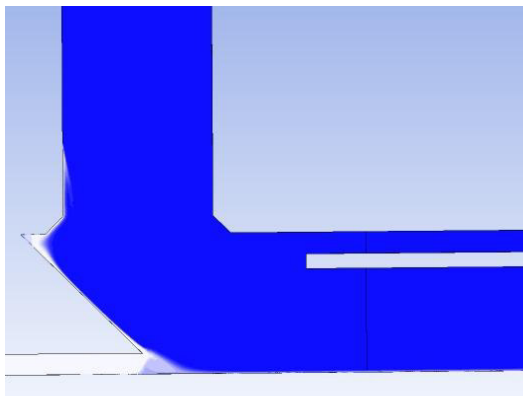


Abbildung 2

Die obenstehende Grafik (Abbildung 2) zeigt einen Ausschnitt der CFD-Simulation. Der dunkelblaue Bereich auf der rechten Seite ist der selenhaltige Prozessteil. Selenhaltige Atmosphäre wird mit blau dargestellt. Der helle Bereich auf der linken Seite ist der selenfreie Eintrittsbereich.

Basierend auf Ausgangsdaten der CFD-Simulationen wurde im Technikum ein Versuchsaufbau errichtet. In diesem Versuchsaufbau wurden diverse Ausführungsvarianten nachgestellt, und mit der CFD-Simulation verglichen. Neben einer Bestätigung der Ergebnisse aus der Strömungssimulation, erlauben diese Versuche eine Betrachtung der dreidimensionalen Strömungssituation. Das heißt es werden auch Effekte quer zur Muffel sichtbar. Neben der Kontrolle der Barrierenwirkung wurden verschiedene Varianten der Düsenausführung im Strömungsaufbau getestet. Das vorgesehene Konzept zur Abtrennung der beiden Prozessbereiche wurde in der CFD-Simulation und im Modell bestätigt.

Um die gleichmäßige Versorgung mit Selendampf zu ermöglichen, wurde ein Düsensystem konzipiert und in Strömungsversuchen dessen Gleichmäßigkeit getestet.

Heizungsanordnung und Heizungsregelung

Um die, in Selenisierungsanlagen geforderte Temperaturgleichmäßigkeit zu erreichen, wurden Tests mit einem Muffelausschnitt durchgeführt. An systematisch ausgewählten Positionen wurden insgesamt 23 Thermoelemente positioniert. Durch die implementierten verschiedenen Heizungs-zonen war es nach einigen Versuchen möglich, die Regelung und die Heizzoneneinteilung zu vereinfachen. Die Temperaturgleichmäßigkeit über den Bandquerschnitt kann in einem sehr engen Bereich realisiert werden.

3.3 Konzeption der Pilotanlage

Basierend auf die durchgeführten Arbeiten in Arbeitspaket 2 bis 4, wurde das Anlagenkonzept zum Selenisieren von CIG beschichteter Edelstahlfolie inklusive Bandlaufteil (Abbildung 3) erstellt.

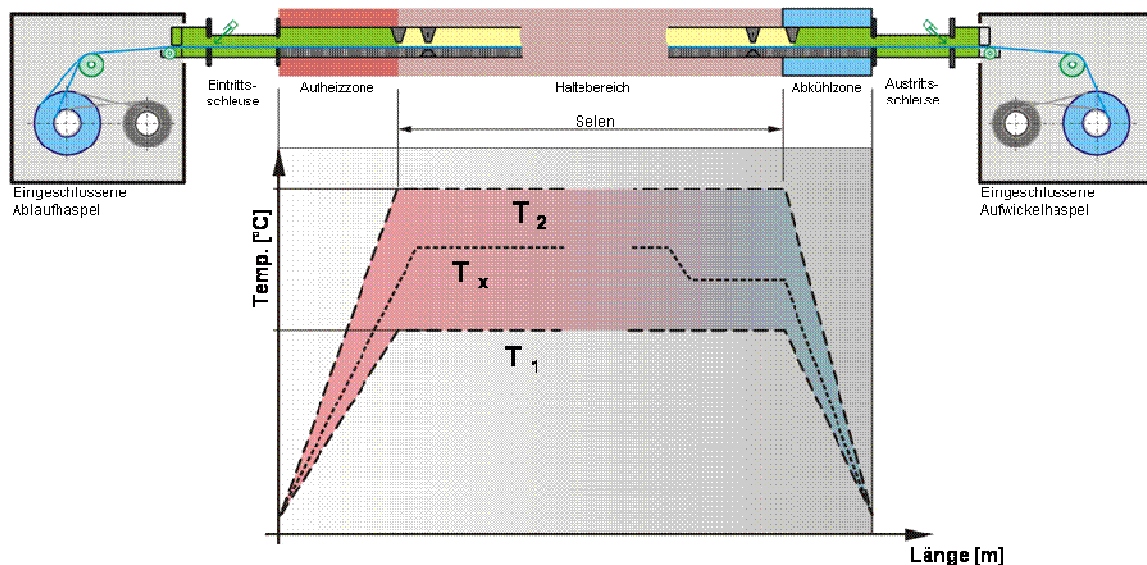


Abbildung 3

Da es sich um keine Produktionsanlage sondern um eine Versuchsanlage handelt, setzt der Betrieb der Anlage geschultes und mit dem Prozess vertrautes Personal voraus. Zur Anlage wurde eine Funktionsbeschreibung erstellt.

Im Anlagenkonzept enthalten ist die:

- Dimensionierung und Materialauswahl der einzelnen Baugruppen
- Auslegung von Heiz-, Kühl- und Antriebsleistungen
- Festlegung des erforderlichen Bedarfs an Fremdmedien
- Festlegung der erforderlichen regel- und sicherheitstechnischen Maßnahmen

4 Ausblick und Empfehlungen

Die Versuche haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist CIGSe-Dünnschichten mit der vorgeschlagenen Methode herzustellen.

Die im Projekt erzielten Ergebnisse dienen als Grundlage für die Konstruktion und Fertigung von Selenisierungsanlagen, welche zur Produktion von CIGS-Absorbern in Dünnschichtsolarzellen benötigt werden. Die Verwertung der Ergebnisse erfolgt im weltweiten Vertrieb entsprechender, an die Bedürfnisse des Kunden angepasster Anlagen. Auf Basis der abgeschätzten Umsatzpotentiale sollten bereits 2011 erste Anlagen verkauft und bis zum Jahr 2018 Stückzahlen im niedrigen zweistelligen Bereich erreicht werden.

Das entwickelte Konzept wird im Zuge des Projekts "SimpliCIS 2.0" von EBNER Industrieofenbau in Form eines Prototyps zur Selenisierung umgesetzt. Die Firma EBNER Industrieofenbau Ges.m.b.H. ist bei diesem Projekt neben einem kleinen Unternehmen und drei Forschungseinrichtungen als Partner beteiligt und wird eine Pilotanlage zur Selenisierung von gesputtertem Metallprecursor liefern. Diese Pilotanlage soll die Möglichkeit zur Produktentwicklung und -verbesserung geben, aber auch ein Referenzprojekt für potentielle Kunden darstellen.

Bei einer derartigen Anlage ist es wichtig, das Fenster für die Versuchsparameter variabel und den Aufbau modular zu gestalten. Das Projekt umfasst die Detail-Konstruktion der Anlage, die Materialbeschaffung, Fertigung, Montage und Inbetriebnahme sowie anschließende Testläufe (ohne Selen) bei EBNER und die Übergabe einer funktionsfähigen Anlage an Sunplugged. Bei Sunplugged erfolgt anschließend die Inbetriebnahme mit Selen.

Im Bereich der CIGS-Kristallbildung herrscht noch viel Bedarf an Forschungs- und Entwicklungsarbeit. Viele Mechanismen sind in der Literatur widersprüchlich beschrieben und Experten teilen dazu unterschiedliche Meinungen.

5 Literaturverzeichnis

- [1] Ayodhya N. Tiwari, High efficiency flexible thin film solar cells and modules based on CdTe and CIGS, S7-12, S38-40, (2010).
- [2] B. Dimmler, CIGS Technology the mainstream material, (2010).
- [3] V. S. Minaev, S. P. Timoshenkova, V. V. Kalugina, Structural and phase transformations in condensed Selenium, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, No. 4, S. 1717 – 1741, (2005).
- [4] Å. Olin, B. Noläng, E. G. Osadachii, L. Öhman, E. Rosén, Chemical Thermodynamics of Selenium, *7th Edition, S89*, (2004).
- [5] Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften, Da27-Da29, VDI-Wärmeatlas, 10.Auflage, Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), Springer Verlag (2006).
- [6] David R. Lide, ed., Handbook of Chemistry and Physics, 89th Edition (2009), "Critical Constants" S6-42, Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, (2009).

IMPRESSUM

Verfasser

EBNER Industrieofenbau Ges.m.b.H.

Alfred Spitzenberger
Ebner-Platz 1; A-4060 Leonding
Tel: (++43) 732/6868-8630
Fax: (++43) 732/6868-1000
E-Mail: sp@ebner.cc
Web: www.ebner.cc
www.re-solutions.cc

Autorin

Katharina Katzlinger

Eigentümer, Herausgeber und Medieninhaber

Klima- und Energiefonds
Gumpendorfer Straße 5/22
1060 Wien
office@klimafonds.gv.at
www.klimafonds.gv.at

Disclaimer

Die Autoren tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieses Berichts. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider.

Der Klima- und Energiefonds ist nicht für die Weiternutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung des Deckblattes

ZS communication + art GmbH