

Openbaar Eindrapport

MACSIS

Monitoring of absorber crystallisation in simulated industrial selenisation

Projectnummer: TEZ0214012
Penvoerder: TNO
Contactpersoon: Remi Aninat (TNO)
Projectperiode: 1 Januari 2015 t/m 31 december 2018

Deelnemers: Radboud Universiteit
TNO

1. Omschrijving en doel van het project

Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS) gebaseerde zonnecellen zijn goedkoop te produceren en kunnen gedeponereerd worden op flexibele substraten waardoor het materiaal eenvoudig is te integreren in eindproducten. CIGS technologie is nog volop in ontwikkeling en heeft de potentie om te concurreren met de dominante silicon gebaseerde zonnecel technologieën mits de efficiëntie van deze zonnecellen nog verder verhoogd kan worden. Om dit te bewerkstelligen is er een beter begrip nodig van groei van CIGS materiaal en de impact van de verschillende proces parameters op de uiteindelijke performance van de cellen.

De state-of-the-art op moment van de start van dit project was een kwalitatief begrip van de mechanismes die een rol spelen bij (sequential) CIGS vorming, maar er was te weinig begrip welke relevante parameters gebruikt kunnen worden om hier controle over uit te oefenen. Specifiek miste er een fundamenteel begrip van de relatie tussen laag kwaliteit en proces parameters.

Het doel van dit project was om de tijdsafhankelijke vorming van CIGS te besturen met gebruik van XRD onder industrieel relevante condities om de laag kwaliteit (efficiëntie) van het zonnecel materiaal te verbeteren en de kosten te reduceren door proces parameters en productie machines te optimaliseren.

2. Resultaten

2.1. Introductie

De efficiëntste CIGS zonnecellen worden met co-evaporatie of via een zogenaamd twee-staps proces geproduceerd. Het twee-staps proces dat goedkoper is om op te schalen is onderwerp van deze studie. Dit proces bestaat uit twee stappen. De eerste is depositie van een metaal precursor laag waar koper, indium en gallium worden gedeponereerd met behulp van lage temperatuur proces zoals sputteren of elektrochemische depositie. De tweede is een hoge temperatuur stap onder seleen en/of zwavel atmosfeer. Deze tweede stap is cruciaal voor de CIGS kwaliteit en uiteindelijk de efficiëntie van de zonnecel. Hoewel de reactiemechanismes eerder onderzocht onder andere met behulp van in-situ XRD blijven de fysische en chemische processen tijdens de hoge temperatuur stap slecht begrepen. Daarnaast blijken de uiteindelijke eigenschappen van het materiaal sterk afhankelijk van de setup en gebruikte proces parameters.

In dit project bestuderen we elektrochemisch gedeponereerde metaal lagen en de hoge temperatuurstap gebruik makend van een speciale röntgen diffractie en selenisatie setup (Figuur 1) onder omstandigheden die zo dicht mogelijk liggen bij de bestaande R&D pilot line in Solliance Eindhoven. Hiermee onderzoeken we het effect van een aantal key proces parameters op de kristallijne fases van CIGS.

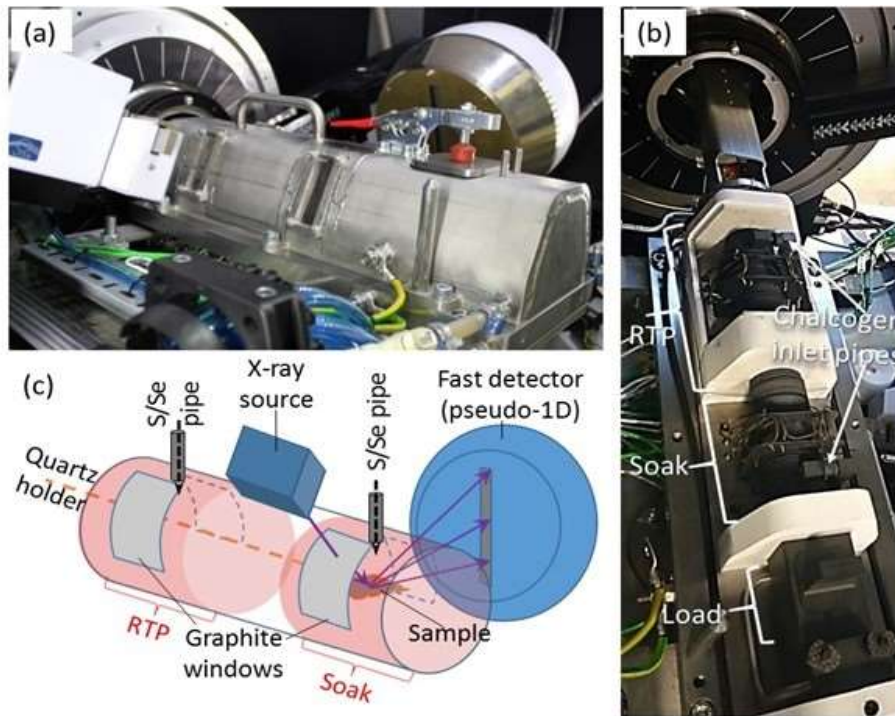


Figure 1: In-situ XRD en selenisatie setup (a), selenisatie oven (kap en thermische isolatie zijn verwijderd) (b) en schematische weergave van de setup (c)

2.2. Onderzoek van de startlaag

Om goed te weten wat het startpunt van de selenisatie is is eerst onderzoek gedaan naar de metaallagen waar de selenisatie mee gestart wordt. Met behulp van de in-situ röntgen setup is er gekeken naar het gedrag tijdens verhitten van de metaallagen. We hebben gezien dat de samenstelling en het gedrag van metaallagen kan verschillen. Om niet te veel parameters te veranderen is er gekozen voor een specifieke samenstelling voor de selenisatie experimenten.

2.3. CIGS vorming (selenisation)

Figuur 2 laat een in-situ röntgen plot zien die tijdens CIGS formatie is gemeten. Hier zijn twee karakteristieke features te zien:

- CIGS vorming gebeurt in de eerste paar minute van het selenisatie proces
- Vorming van CIGS gebeurt eerst in twee fases waarvan een indium rijk is en de ander gallium rijk.

De snelle vorming van CIGS is belangrijk, omdat dit impliceert dat een proces met korte selenisatietijd mogelijk is. Dit is essentieel voor hoge productiviteit.

Het tweede feature wordt veroorzaakt door fasescheiding van gallium. Een langere verblijftijd zorgt voor samenvoeging van de fases, wat een teken is van diffusie van gallium en indium. Het verminderen van

fasescheiding is een noodzakelijk verbetering van de efficiëntie en vele CIGS R&D instituten en bedrijven houden zich bezig met deze uitdaging.

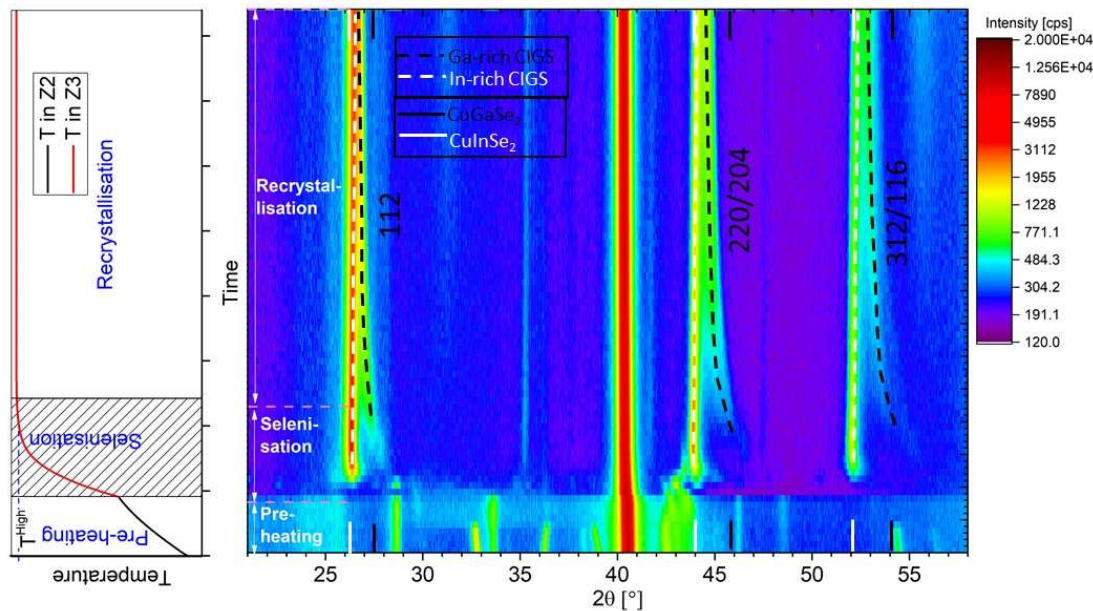


Figure 2: In-situ XRD plot. De positie van $CuInSe_2$ and $CuGaSe_2$ pieken uit de database zijn toegevoegd als referentie.

De selenisatie resultaten geven inzicht in de proces parameters die gebruikt kunnen worden voor controle van de gallium/indium diffusie die centraal staat in de vorming van efficiënte CIGS zonnecellen, namelijk:

- Verhoging van temperatuur leid tot verhoogde diffusie
- Verhoogde selen verdamper temperatuur verlaagd de diffusie snelheid
- Selenisatie tijd heeft in sommige gevallen invloed op de diffusie

De in situ röntgen setup was een essentieel onderdeel van dit project en lekdicht en veilig opereren van deze setup is ingewikkeld gebleken.

De resultaten van dit project hebben belangrijke consequenties voor het begrip van de CIGS vorming en voor toekomstige verbeteringen van de efficiëntie met een focus op productie op industriële schaal, waar de beperkte gallium en indium diffusie nog steeds een grote rol speelt.

In dit huidige onderzoek zijn er onder andere condities met snelle gallium en indium diffusie gevonden en condities met tragere maar uiteindelijk resulterende in betere resultaten gevonden. We verwachten dat gebruik van deze kennis op korte termijn tot verbetering zal leiden.

3. Kennispositie en toepassing van de resultaten

Gebruikmakend van de resultaten van het project kan in potentie de efficiëntie van CIGS zonnecellen op industriële schaal verder worden verbeterd en de procestijd worden verkort. Dit zal effect hebben op de positie van CIGS in de markt.

De kennis van CIGS gebaseerde technologie is sterk in Europa met bedrijven zoals AVANCIS die een twee-staps proces gebruiken. De selenisatie en XRD setup is gebaseerd op een industriële selenisatie setup van Smit Thermal Solutions gevestigd in Son. Deze setup heeft bewezen veelzijdig te zijn en kan in de toekomst helpen bij een versnelde industrialisatie van CIGS.

We hebben zowel fundamenteel als toegepaste kennis opgedaan in dit project. Dit ondersteunt TNO verder in hun positie als serieuze partner in toekomstige CIGS projecten.

4. Publicaties

Twee wetenschappelijke publicaties zijn in voorbereiding. De eerste beschrijft het pre-alloying proces en de tweede publicatie de het selenisatie proces (CIGS formatie).

De resultaten van het onderzoek zijn al gedeeltelijk gepresenteerd tijdens de EUPVSEC 2017 in Amsterdam (“Results on a novel in-situ XRD setup mimicking industrial-scale fast chalcogenisation furnaces”) en de EUPVSEC 2018 in Brussel (“Optimization of CIGS absorbers obtained from atmospheric annealing”)

5. Acknowledgement

Het project is uitgevoerd met subsidie van het Ministerie van Economische Zaken, Nationale regelingen EZ-subsidies, Topsector Energie uitgevoerd door Rijksdienst voor Ondernemend Nederland.”

6. Contactpersoon

Contactpersoon bij TNO: Andre Schilt (andre.schilt@tno.nl)