

Openbaar Eindrapport

ACCESS

Atmospheric Cost Competitive Elemental Sulpho-Selenisation for CIGS

Projectnummer: TEZ0214016

Penvoerder: HZB (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie)

Contactpersoon: Maarten van der Vleuten (TNO)

Projectperiode: 01.03.2016 – 28.02.2018 (Nederlands deel verlengd tot 14.02.2019)

Deelnemers: Smit Thermal Solutions B.V.

TNO

HZB

DR. Eberl MBE Components

Nexcis

Avancis GmbH

Programma : SolarERA.NET Transnational Call 2015: PV2 and CSP2

I. Inleiding

Fotovoltaïsche energieopwekking heeft een groot potentieel om een aanzienlijk deel van de toekomstige energiebehoeften te dekken. Om dit type energieproductie concurrerend en dus relevant te maken, moet een rendabele productie van zeer efficiënte zonnemodules mogelijk worden gemaakt. Dunne-film zonnemodules met CIGS absorber laag zijn met name geschikt voor de goedkope productie van flexibele en lichtgewicht zonnemodules met hoog rendement, b.v. voor gebruik in BIPV.

II. Doelstelling

Het doel van het project ACCESS:

De optimalisatie en verdere ontwikkeling van industrieel relevante selenisatie- en verzwavelingsprocessen en equipment voor Cu (In, Ga) (S, Se)₂ (CIGSSe) depositie voor gebruik in dunne-film zonnecellen. De focus lag op kostenreductie door gebruik van in-line, niet-vacuüm productiesystemen, evenals ook het gebruik van niet-toxische materialen en een toename in het materiaalrendement (gereduceerd CAPEX en OPEX). Tevens werd gestreefd naar een verbetering van de efficiëntie van de zonnecellen.

Selenisatie en verzwaveling (ook wel: “chalcogenisatie”) is de thermische processing van gesputterde metallische lagen, de zgn. Cu-In-Ga precursor laag, met seleen (Se) of zwavel (S) damp, in dit project bij atmosferische druk. Deze methode, eerst het deponeren van de Cu, In en Ga elementen en vervolgens de daaropvolgende opwarmstap om het CIGS absorber materiaal te maken, wordt ook sequentiële processing of sequentiële CIGS genoemd.

Deeldoelstellingen

In het project werden de volgende werkdoelen gedefinieerd:

- Se Cracking
 - Implementatie van een thermische cracker in de bestaande Smit Thermal Solutions B.V. selenisatie-oven en de evaluatie ervan
 - Ontwikkeling, constructie en testen van een atmosferische kamer voor het gebruik van plasma-cracking van selenium met een geïmplementeerde optische analyse methode om de efficiëntie van de cracking te kunnen bestuderen
 - Onderzoek naar het effect van Se-cracking op de gevormde CIGS absorber m.b.t. de laagsamenstelling en haar defecten
- Selenium recycling:
 - Implementatie van een recyclingmodule ontwikkeld door de projectpartner Smit Thermal Solutions in de bestaande selenisatie-oven
 - Onderzoek en evaluatie van het gebruik van gerecycleerd selenium
- Opname van zwavel in de absorberende laag om de interface met de bufferlaag en de juiste toename in bandgap te bewerkstelligen. Het is bekend dat een verhoging van de minimale bandgap t.o.v. CuInSe₂ (ongeveer 1.00 eV) een vereiste is voor zonnecelrendementen van meer dan 16%. De toevoeging van zwavel kan voor een verhoging van de minimale bandgap zorgen.
- Toenemende efficiëntie van zonnecellen: de kennis opgedaan t.a.v Se cracking en Selenisatie en verzwaveling implementeren om de efficiëntie van zonnecellen en modules te verbeteren

III. Uitgangspunten samenwerkende partijen

De projectaanvraag werd op Europees niveau gedaan in het kader van de "SolarERA.NET Transnational Call 2015: PV2 and CSP2". Deelnemers aan de aanvraag waren HZB, TNO, Smit Thermal Solutions B.V., Dr. Eberl MBE Components en NEXCIS.

In een later stadium van het project werd moduleproducent AVANCIS geïntegreerd als observerende en consulterende industriële partner.

De volgende tekst beschrijft de situatie op het moment van aanvang project.

Al meer dan een decennium, onderzoeken verscheidene groepen bij HZB en TNO/Solliance op CIGSSe gebaseerde dunne film zonnecellen. Beide projectpartners hebben veel geïnvesteerd in het onderzoeken van CIGSe-absorberproductie via de sequentiële route en hebben een demonstratielijn waarop 30x30cm modules geheel in-house worden gemaakt.

De optimalisatie van deze installaties en de bijbehorende processen staan centraal in het project. Dit gebeurt in samenwerking met de projectpartner en fabrikant van het selenisatie-equipment, Smit Thermal Solutions (STS). De belangrijkste belangen van STS in dit project zijn de volgende:

1. ten eerste, de ontwikkeling en het testen van een cracker voor de thermische activering van seleniumdamp om de molecuulgrootte in de damp te reduceren met als verwacht voordeel, een doeltreffender opname van seleen in de precursorlaag en dus een betere materiaalrendement.
2. Ten tweede, ontwikkeling en testen van een Se-recycle-eenheid om selenium te hergebruiken dat niet in de laag is opgenomen, waardoor de materiaalopbrengst wordt verhoogd.

Bij Selenisatie is het een veel voorkomend probleem dat de Ga segregereert richting het back-contact, i.e. de Molybdenum. Dit resulteert in een minimale bandgap van ongeveer 1.00 eV. Om de efficiëntie te verhogen, is het noodzakelijk dat de minimale bandgap in de CIGS-absorberende laag moet worden verhoogd naar >1.10 eV. Naast de invloed op de Ga-diepteverdeling, is de introductie van zwavel een optie die al gebruikt wordt in de industrie. Zowel bij TNO als bij HZB waren bij aanvang van het project al enkele experimenten uitgevoerd met elementair zwavel in de Smit systemen. Bij aanvang van het project, was er geen geschikte proces om de minimale bandgap te vergroten zonder andere relevante eigenschappen van de absorber-laag te verslechteren.

Bij TNO en bij HZB / PVcomB kunnen alle noodzakelijke processtappen voor het voltooien van de zonnecellen worden uitgevoerd en de kennis is hiervoor reeds aanwezig. Het betreft substraat reiniging, vervaardiging van het achter-contact en de precursor en de stappen na de formatie van CIGSSe, namelijk de buffer- en TCO depositie. TNO en HZB / PVcomB beschikken over een uitgebreide infrastructuur voor het uitvoeren van diverse analyses, die nodig is om de kwaliteit van de afzonderlijke lagen van de zonnecellen en hun interactie te optimaliseren en zo tot een toename zonnecel efficiëntie te komen.

IV. Resultaten

Selenium cracking

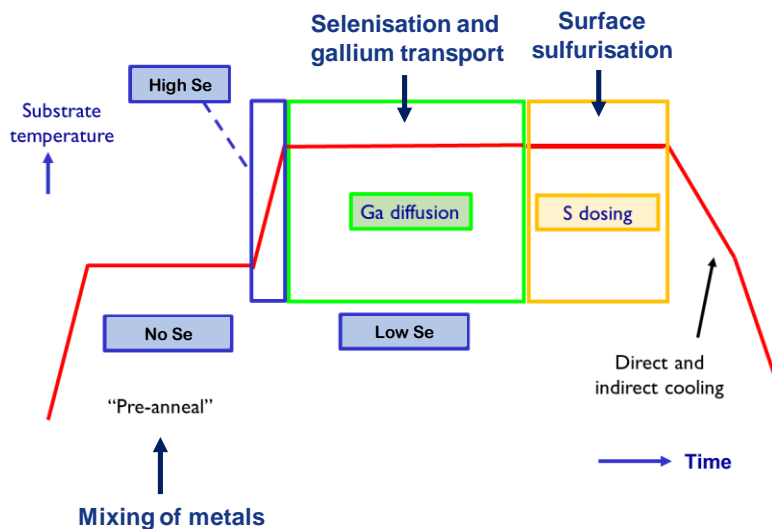
Bij gebruik van een lage crackertemperatuur werd de seleenopname door de precursor-laag sterk verminderd (ca. 47%). Bij toenemende temperatuur van de cracker werd een sterke toename in de hoeveelheid opgenomen Selenium geconstateerd. Lage selenium hoeveelheden in de "RTP" leiden tot een meer uniforme diepte verdeling van gallium. In verschillende testreeksen, verschillende combinaties van cracker en seleenbrontemperatuur zowel tijdens het "RTP" of de daaropvolgende weken stap werden aangepast en gekarakteriseerd. Hogere crackertemperaturen geven in het algemeen betere resultaten. De segregatie van gallium richting de bufferzijde, veroorzaakt door een initieel lage seleen dampspanning leidt ook tot een verschuiving van de minimale bandgap en een hogere maximale efficiëntie.

Verzwaveling na Selenisatie (SaS)

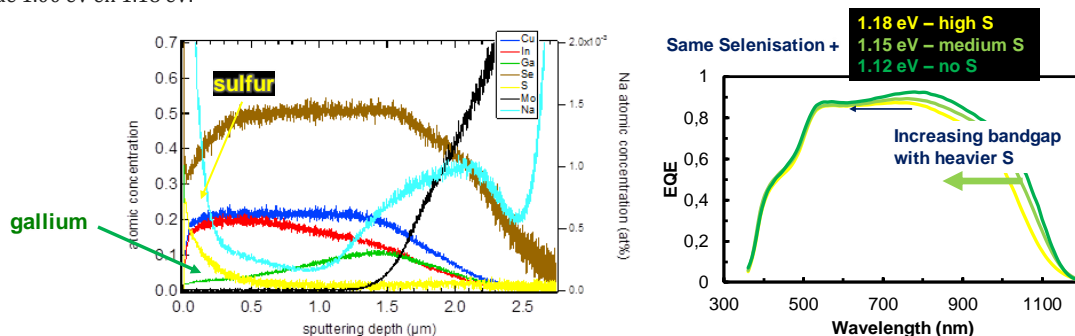
Voor beide type precursor lagen (electrodepositie en sputtering- TNO en sputtering-HZB) zijn er uitgebreide kwantitatieve studies uit gevoerd over de opname van zwavel, afhankelijk van de procesparameters. De oorspronkelijke mijlpaal "Gecontroleerde oppervlakte-sulfurisering" is bereikt en de cel-efficiëntie is ook toegenomen door sulfurisatie. De resultaten van het project suggereren dat de homogenisatie van de Ga-diepte-verdeling effectiever is dan de incorporatie van zwavel voor het verhogen van de minimale bandgap.

Bij TNO werd er binnen dit project een zeer succesvol SaS proces (Sulfurization after Selenization) ontwikkeld met het basisproces geïllustreerd in Figuur 1.

Met dit proces wordt zoals aangetoond met GD-OES en EQE-analyse (zie figuur 2), de minimale bandgap vergroot door middel van een Gallium-diffusie naar het oppervlak en door een toevoeging van een beperkte hoeveelheid zwavel aan het oppervlak. Met een betere gallium-diffusie kan de minimale bandgap ruwweg worden vergroot van 1.00 eV naar 1.10 eV. Met een verzwaveling daaropvolgend kan de minimale bandgap verder worden verhoogd naar 1.18 eV. Ter referentie: CIGS recordcellen worden wereldwijd gemaakt met een bandgap tussen de 1.10 eV en 1.20 eV.



Figuur 1: een illustratie van TNO's proces dat Gallium diffusie naar het oppervlak mogelijk maakt. Met dit type proces is er een goede controle over de minimum bandgap van de CIGSeS laag en kan deze eenvoudig en reproduceerbaar getuned worden tussen de 1.00 eV en 1.18 eV.



Figuur 2: Links : GD-OES bij HZB op het door TNO gemaakte materiaal toont aan dat de Gallium naar het oppervlak is gediffundeerd. Dit is bereikt met een overmaat aan Seleen. Rechts : External Quantum Efficiency (EQE) metingen op drie samples met als variabele de hoeveelheid toegevoegde zwavel. De verschuiving van de rechter helling naar lagere golflengtes toont de toename van de minimum bandgap van 1.11 eV (geen zwavel) naar 1.18 eV (veel zwavel, gele lijn).

In de volgende tabel is de voortgang van de cel-records bij TNO opgenomen. Midden 2017 werd er een record geboekt op een precursor laag aangebracht middels electro-depositie. Vanaf September 2017

werd er gestart met een actieve optimalisatie op precursorlagen aangebracht d.m.v. sputtering. Dit heeft geleid tot een cel-record van 16.4% in April 2018. Dit record werd geboekt met louter industriële processen op een 30X30 cm sample formaat. Er werd geen Anti-reflectieve coating of andere trucs toegepast. De TCO laag en buffer-laag zijn standaard lagen en niet geoptimaliseerd. Gezien deze facetten is 16.4% een indrukwekkend resultaat.

Month	Record start of project	2017 ED-record	Nov 2017 171128C4 o7	Dec 2017 171205C5 a2	April 2018 180419A1 r3
Efficiency [%]	12.8	15.4	14.7	14.7	16.4
V _{oc} [mV]	565	632	610	657	645
J _{sc} [mA/cm ²]	34.3	34.8	34.7	36.2	35.4
FF [%]	66	70	69	62	72

De verbeteringen in Het SAS proces hebben zowel bij TNO als bij HZB tot een significante verbetering van zowel de record cell efficiënties (van 12% tot 16% niveau) geleid als ook een toegenomen niveau van het gemiddelde baseline cel -materiaal (van 10% tot 14% niveau).

Recirculatie

De efficiëntie van de recirculatie al in de eerste maanden van het project worden bepaald tijdens tests op de door STS ontwikkelde seleniumrecyclinginstallatie op een industriële selenisatie-fabriek van een klant. Er is ook aangetoond dat de bereikte zonnecelrendementen niet significant worden beïnvloed door hergebruik. Dit maakte verder werk aan recirculatie op de HZB overbodig. In overeenstemming met de partners werden de fondsen die waren bestemd voor recirculatie-onderzoek daarom gebruikt voor het onderzoek naar een beter verzwavelings- en selenisatie-proces.

V. Disseminatie resultaten

Spin-off

Tijdens het project zijn nieuwe processen ontwikkeld bij zowel TNO als HZB. De efficiëntie van cellen en modules evenals de processtabiliteit werden continu verbeterd. Dit was grotendeels te danken aan het werk aan het beter SAS-proces (Sulfurization after Selenization). De verkregen inzichten voor het opnemen van zwavel en voor het beïnvloeden van het galliumdiepteprofiel vormen een basis voor verbeterde ontwerp van de industriële machines van Smit Thermal Solutions B.V. Tevens is door middel van de behaalde resultaten er een toegenomen interesse vanuit de industrie om met TNO en HZB samen te werken op het gebied van CIGS. Verder hebben de projectpartners inmiddels een nieuw projectplan gedefinieerd, met als doel een verdere verbetering van de sequentiële CIGS door middels van een verdere verbetering van het gallium en zwavel diepteprofiel van de CIGS en een betere dosering van alkali-toevoegingen.

Publicaties

- T. Kodalle, S. S. Schmidt, C. Wolf, D. Greiner, U. Bloeck, P. Schubert-Bischoff, C. A. Kaufmann, R. Schlatmann, "Investigating sulfur distribution and corresponding bandgap grading in Cu(In,Ga)(S,Se)₂ absorber layers processed by fast atmospheric chalcogenization of metal precursors", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 703, 2017, pp 600-604.
- S. S. Schmidt, C. Wolf, H. Rodriguez-Alvarez, J.-P. Bäcker, C. A. Kaufmann, S. Merdes, F. Ziem, M. Hartig, S. Cinque, I. Dorbandt, C. Köble, D. Abou-Ras, R. Mainz, R. Schlatmann, „Adjusting the Ga

grading during fast atmospheric processing of Cu(In,Ga)Se₂ solar cell absorber layers using elemental selenium vapor", Progress in Photovoltaics, Vol. 25, 2017, pp. 341-357.

- J.-P. Bäcker, S. S. Schmidt, H. Rodriguez-Alvarez, C. Wolf, C. A. Kaufmann, M. Hartig, R. Mainz, R. Schlatmann, „Lateral phase separation in Cu-In-Ga precursor and Cu(In,Ga)Se₂ absorber thin films“, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 162, 2017, pp. 120-126.

Presentaties op conferenties en workshops

- Invited presentation by S. S. Schmidt at the conference “26th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC)” 2016 in Singapur. C. A. Kaufmann, S. S. Schmidt, C. Wolf, T. Kodalle, D. Greiner, J.-P. Bäcker, R. Schlatmann, „Fast Atmospheric Pressure In-Line RTP for CIGS“.
- Invited presentation by S. S. Schmidt at the workshop „7th International Workshop on CIGS Solar Cell Technology (IW-CIGSTech 7)“, 2016. S. S. Schmidt et al. “Fast Atmospheric Pressure In-Line RTP for CIGS”.
- Invited presentation by T. Kodalle at the conference „12th International Conference on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications (CMCEE-12)“, 2018 in Singapur. S. S. Schmidt, R. Haberecht, S. Falk, R. Klenk, J.-P. Bäcker, T. Kodalle, C. A. Kaufmann, R. Mainz, R. Schlatmann, „Band gap grading in CIGS_{Se} absorbers prepared by fast non-vacuum chalcogenization“.
- Presentation by M. Theelen at the conference „ 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC)” 2018 in Waikoloa. Mirjam Theelen, Eric Schiepers, Jessica Vermeer, Sebastian Falk, Arjan Hovestad, Henk Steijvers, Maarten van der Vleuten, Klaas Bakker, Maarten Dörenkämper, Hans Linden, „Raman analysis of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ absorbers obtained from atmospheric selenium-sulfur annealing of electrodeposited precursors“.
- Presentation by M. Theelen at the conference “35th EU PVSEC 2018 in Brussels. M. Theelen, A. Hovestad, M. Simor, M. van der Vleuten, H.L.A.H. Steijvers, K. van der Werf, D. Zhang, M. Dörenkämper, W. Luk, W.T.J. Lee, S. Yang, H. Linden, “The Optimization of CIGS Absorbers Obtained from Atmospheric Selenium-Sulphur Annealing of Electro-deposited Precursors on a 30x30 cm² Pilot Line”.
- Presentation by Mirjam Theelen at the conference E-MRS spring meeting 2018 in Strasbourg. Mirjam Theelen, A. Hovestad, Marcel Simor, Maarten van der Vleuten, Henk Steijvers, Karine van der Werf, Dong Zhang, Maarten Dörenkämper, Hans Linden, „Bandgap optimization of CIGS absorbers by reactive thermal annealing of electrodeposited precursors in a 30x30 cm² research line”.
- Presentation by R. Klenk at „ INDUSTRY DAY at HZB - Optoelectronics / Photovoltaics” 2019 in Berlin. R. Klenk, P. Itzam Reyes-Figueroa, G. Farias Basulto, E. Waack, R. Haberecht, “Optimierung von CIGS-Solarzellen”
- Presentation by M. van der Vleuten at the conference 13th SNEC 2019 International Photovoltaic Power Generation and Smart Energy Exhibition & Conference in Shanghai. Maarten van der Vleuten, Mirjam Theelen, Marcel Simor, Remi Aninat, Hans Linden, “Optimization of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ absorbers by elemental selenium-sulfur annealing of sputtered precursors on 30x30 cm²”

Proceedings

- M. Theelen et al., "Raman analysis of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ absorbers obtained from atmospheric selenium-sulfur annealing of electrodeposited precursors," 2018 IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) (A Joint Conference of 45th IEEE PVSC, 28th PVSEC & 34th EU PVSEC), Waikoloa Village, HI, 2018, pp. 0170-0175. doi: 10.1109/PVSC.2018.8547280

Scripties

- Jérôme Deumer: Herstellung und Charakterisierung von Molybdändünnschichten als Rückkontakt für CIGSe-Solarzellen und deren Auswirkung auf die Effizienz hinsichtlich Natriumdifusion und der damit verbundenen Ladungsträgerdichte, bachelor thesis, Freie Universität, Fachbereich Physik, 2017
- Jan-Peter Bäcker: In situ investigation of the rapid thermal reaction of Cu-In-Ga precursors to Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cell absorbers, dissertation, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2018

VI. 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.”

VII. Contactpersoon

Contactpersoon bij TNO: Maarten van der Vleuten (maarten.vanderVleuten@tno.nl).

Een digitale versie van het eindrapport kan (kosteloos) worden opgevraagd worden bij Maarten van der Vleuten.