

**INNOVATIEF PROCES VOOR
GOEDKOPPE DUNNE-FILM
ZONNECELLEN
CISNED**

Eindrapportage
Looptijd: 01-01-2002 t/m 30-09-2004

Samenwerkingsproject tussen
ECN
TU Delft
PGE BV Eindhoven

J.A. Wienke

Verantwoording

Deze werkzaamheden zijn uitgevoerd in opdracht van SenterNovem onder contractnummer 2020-01-12-11-008
ECN Projectnummer: 7.4597

INHOUD

1.	INHOUDELIJK TECHNISCH RAPPORT	5
1.1	Samenvatting	5
1.2	Inleiding	7
1.3	Complete doelstelling	8
1.4	Technisch rapport per project partner (zie bijlagen)	8
2.	DE REALISATIE VAN DE INDIRECTE ENERGIEVERDIENSTE	9

1. INHOUDELIJK TECHNISCH RAPPORT

1.1 Samenvatting

De doelstelling van het CISNED-project was, om een proces ontwikkelen om CIS-(CuInSe₂) zonnecellen via een nieuwe natchemische en selenisatie-route te maken, met uitzicht op een goedkope en milieuvriendelijke roll-to-roll productiewijze.

In het CISNED-project is in verband hiermee een studie gedaan naar de kosten en milieuaspecten van het CISNED proces in vergelijking met de conventionele CIS-productie. Het blijkt, dat elektrodepositie van de koper/indium laag inderdaad veel minder energie kost dan de gebruikelijke magnetron sputtering.

De project partners hebben veelzijdig onderzoek gedaan, om aan te tonen, dat het goedkope en o.a. daarom veelbelovende concept een realistisch alternatief voor de huidige CIS-vervaardiging biedt.

De doelstelling voor PGE binnen het Cisned project was het realiseren van een precursor voor CIS fabricage. Het galvanisch aanbrengen van koper en indium is vergeleken met vacuümtechnieken een erg goedkope en snelle methode. Ook het vervangen van de gesputterde Mo laag op glassubstraten door een natchemische ijzermolybdeen legering past in deze strategie.

Zuiver Mo is echter galvanisch niet neer te slaan uit waterig milieu. Wel is het mogelijk Mo als legering neer te slaan. Er werd een badformulering uit de literatuur getest en aangepast. Het hoogst bereikte Mo-gehalte is 65 W% in een Fe-Mo legering.

Koper werd neergeslagen uit een zwavelzuur koperbad. Het toegepaste indiumbad is een eigen formulering van PGE en is afkomstig uit de reel-to-reel platingpraktijk.

Criteria voor het inzetten van processen waren:

- Niet vacuüm;
- Milieuvriendelijk;
- Goede arbeidsomstandigheden
- Industrieel toepasbaar
- Commercieel beschikbaar

Grootste probleem bij het realiseren van de precursor was de hechting van de koperlaag op de molybdeen ondergrond. Verschillende oplossingsroutes zijn getest. De resultaten waren niet voldoende reproduceerbaar om een goede basis te bieden voor de verdere keten van de CIS vorming.

De problemen met de slechte hechting van Cu op Mo komen voort uit een geringe chemische affiniteit van Cu voor Mo in een waterige oplossing. Deze is verantwoordelijk voor een gebrekkige nucleatie en daarmee een slechte chemische hechting. Het is gebleken dat de praktische methoden om Mo voor te behandelen zijn gebaseerd op hetzij een mechanische hechting door opruwen hetzij het gecontroleerd opbouwen van een oxidelaag. Beide methodes werken niet in het Cisned concept. Voor een mechanische hechting door opruwen is de Mo laag op het glas te dun en de opgebouwde Mo-oxidelaag overleeft de keten van processen niet. Vermoedelijk met name tijdens het verzwavelen en de KCN ets

Galvanotechniek blijkt niet geoptimaliseerd voor het werken met molybdeen als substraat en het aanbrengen van zeer dunne lagen.¹ Voor een volledig natchemische weg voor CIS productie zullen het substraat en de galvanische processen beter op elkaar moeten worden afgestemd. Hiervoor is meer analytisch onderzoek nodig. Er is een optimalisatieslag nodig van de commercieel beschikbare galvanische processen voor CIS fabricage.

Tegelijkertijd zal kritisch moeten worden gekeken naar de aannames die gelden voor de vacuümdepositie van CIS lagen, galvanische depositie van selenium/gallium CIS en CIS uit ternaire elektrolyten. De in het Cisned project gekozen syntheseroute van de precursor vraagt een eigen benadering voor karakterisering en vervaardiging van het substraat, de galvanische processen, het verzwavelen en de gehele verdere keten van cel opbouw.

Bij de TUD werd een verzwavelings reactor aangepast om de samples vanuit een koud gedeelte van de reactor in korte tijd te verplaatsen naar het warme deel. Hierdoor kan de verzwavelingsduur tot op enkele seconden nauwkeurig worden geregeld. In de verzwavelingsreactor is het mogelijk om de verzwavelingstijd terug te brengen tot enkele tientallen seconden. In het CISNED project is de verzwaveling bij temperaturen tussen de 450 en 550°C uitgevoerd, een typisch verzwavelingsproces verliep gedurende 5 min in zwavelatmosfeer, met of zonder H₂S nabehandeling.

De onderzoeksgroep in Delft heeft in de afgelopen jaren geïnvesteerd om analysetechnieken, zoals Raman en Photoluminescentie, te verwerven, om met het momenteel aanwezige instrumentenpark de eigenschappen van CuInS₂ en aanverwante materialen te kunnen analyseren. Deze karakteriserings technieken zijn toegepast op het in CISNED verkregen CuInS₂. De TUD heeft aangetoond, dat afgezien van de hechting- en homogeniteitproblemen, het door verzwaveling van Cu/In-lagen bereide CuInS₂ van voldoende kwaliteit is om goed werkende zonnecellen te vervaardigen. Naast de galvanisch gedeponeerde precursor heeft de TUD ook door ECN middels electronenstraalverdamping opgebrachte Cu/In referentie lagen verzwaveld. De CuInS₂ lagen hechtten redelijk goed en de laag was visueel homogeen. Ook de morfologie van de CuInS₂ lagen was erg goed. De Raman spectra van deze samples vertonen geen verontreinigende fasen. Deze route is tegelijk een bewijs dat de problemen met de hechting van de lagen en de soms matige CIS-kwaliteit door optimalisatie van de verzwavelingsparameters opgelost kunnen worden, mits de precursor aan bepaalde voorwaarden voldoet.

De depositie van Cd(OH,S) en In(OH,S) buffer lagen is succesvol door ECN op glas samples uitgevoerd. De in het begin van het project uit publicaties overgenomen recepturen zijn gedurende CISNED continue aangepast door b.v. in plaats van de Cd-sulfaat precursor de minder giftige Cd-acetaat verbinding te gebruiken. Ook is de effectiviteit van de Chemische Bad Depositie verhoogd door de depositietijd terug te brengen van 20 naar 7 minuten. In het CISNED project is het gelukt om gemengde Cd(OH,S) lagen te vervaardigen, die qua bandgap en laagdikte overeen komen met eerder gepubliceerde data.

Een bottleneck in het CISNED-project was het feit, dat de buffer laag depositie bij ECN de laatste schakel in het cel vervaardigingprogramma vormt. Deze afhankelijkheid werd te laat als probleem herkend, waardoor pas in het tweede jaar het initiatief genomen is, om referentie materiaal zelf te vervaardigen (Cu/In electron straal verdamping). Pas in de laatste weken van het CISNED-project werd aangetoond dat de bufferlagen geschikt zijn, om een pn overgang met CIS-materiaal te vormen, de fotoactiviteit is met de LBIC methode gemeten.

¹ Wel moet worden aangemerkt, dat de hechting tussen de molybdeen laag en de daarop aangebrachte materialen een algemeen in de CIS-wereld vertoond probleem is. Siemens en HMI gebruiken resp. Ga en Pt als hechtlaag. In een galvanisch proces zou bij gebruik van Pt dan wel rekening gehouden moeten worden met de overspanning voor waterstofontwikkeling in de indium elektrolyt.

Bij het ECN zijn thermische spray experimenten uitgevoerd met als doel voor CuInS_2 zonnecellen geschikte TCO-lagen te verkrijgen. De verkregen ZnO:In lagen hebben in het zichtbare gebied een transmissie boven de 80% en hebben in deze zin een zeker potentieel, om als TCO toegepast te worden. Gedurende het CISNED project is ECN erin geslaagd om de vlakteweerstand naar 100 Ohm/vierkant te verlagen. Verder is aangetoond dat de ZnO:In lagen getextureerd zijn. Van deze eigenschap kan gebruik gemaakt worden om de lichtkoppeling in een zonnecel te verhogen. De depositietemperatuur is boven de 400°C en dus wel interessant voor directe TCO-depositie op substraten als glas of metaal, maar niet attractief voor gebruik als window laag voor CIS zonnecellen.

Galvanodepositie van koper/indium vergt minder energie dan vacuüm depositie. In het totale energieverbruik voor CIS-module productie speelt het echter geen rol van betekenis. Grootschalige CIS-toepassing is gelimiteerd door de beperkte indium reserves. Daarbij komt dat door de snel stijgende vraag vanuit de displayindustrie de indium beschikbaarheid verder zal afnemen. Cadmium als bufferlaag kan worden vervangen door meer milieuvriendelijke materialen met behoud van celprestaties.

1.2 Inleiding

Tot enkele jaren geleden werd in Nederland niet of nauwelijks onderzoek verricht aan Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIS) type zonnecellen. Daarin is inmiddels verandering gekomen, mede vanwege het door Novem gefinancierde onderzoek aan galvanische depositie van CIS componenten. Het onderzoek werd uitgevoerd vanuit de visie om tot een goedkoop proces te komen om daarmee een substantiële kostenbesparing te bereiken.

CuInS_2 is een zeer geschikt materiaal voor toepassing in zonnecellen. Het heeft een directe bandgap van 1.55 eV, hetgeen vrijwel de optimale bandgap is in enkelvoudige cellen. Ook de mobiliteit van gaten en elektronen is hoog. Wat belangrijker is de relatieve eenvoud waarmee CuInS_2 van goede kwaliteit kan worden vervaardigd. Zonder gebruik te hoeven maken van kostbare technieken om precursor chemicaliën te zuiveren kunnen hoge rendementen worden bereikt. De beste CuInS_2 zonnecellen worden op dit moment vervaardigd bij het Hahn-Meitner Instituut (HMI) in Berlijn. Deze worden middels co-evaporatie in hoog vacuüm vervaardigd en hebben een energie-omzettings rendement van zo'n 12%. Om dit rendement te kunnen halen moet het CuInS_2 materiaal van zeer goede kwaliteit zijn. Om de zuiverheid van het materiaal in beeld te brengen zijn hoogwaardige analysetechnieken noodzakelijk. De taak van de TUD was in dit verband, de kwaliteit van in het CISNED-project vervaardigde CIS-materiaal te beoordelen door gebruik te maken van analyse methoden, als Röntgen diffractie, Raman spectroscopie en fotoluminescentie spectroscopie.

Galvanotechniek is een goedkope productie methode. De gebruikte processen zijn goed bekend binnen de galvanische industrie. Er is geen dure apparatuur voor nodig en de benodigde chemicaliën zijn goedkoper dan bijvoorbeeld targets voor sputtering.

De gebruikte processen zijn makkelijk opschaalbaar en commercieel verkrijgbaar. Door het gebruik van processen en formuleringen die al in de praktijk bij PGE worden toegepast is opschaling eenvoudig. Als technische en economische haalbaarheid zijn aangetoond kan productie op basis van de gekozen processen binnen 6 maanden worden gerealiseerd.

In het CISNED project had PGE de taak, om de CIS-precursors Cu en In galvanisch te deponeren. Het kathodisch rendement van de koper en indium processen is nagenoeg 100%, waardoor geen nevenreacties optreden die energie kosten en chemicaliën verbruiken. Het verbruik van beide baden is in het ideale geval alleen het neergeslagen metaal, omdat de anode en kathoderendementen goed met elkaar in evenwicht zijn. In beide gevallen wordt het zuivere metaal (koper resp. indium) als anodemateriaal gebruikt. In de praktijk is de levensduur van een galvanisch bad wel beperkt, als er verontreinigingen accumuleren die niet te verwijderen zijn. In de regel leidt dit tot vervanging van baden eens in de 1 tot 5 jaar. Het enige reguliere verbruik

van de badvloeistof is uitsleep. Schatting voor uitsleep is normaliter (voor baden met een waterige viscositeit) 100 ml/m².

In dit project werd een nieuwe benadering gevolgd, waarin de CIS-laag gevormd wordt onder condities vergelijkbaar met de traditionele vacuümprocessen. Aan de TUD werd hiervoor een gasfase verzwavelingsreactor opgezet. De verdere bedoeling van het CISNED-project was om de resterende processen op eenvoudige wijze uit te voeren zonder gebruik te maken van dure vacuümapparatuur. Hierbij hoort naast de galvanische precursor depositie voor CuInS₂, uitgevoerd door PGE, de chemische bad depositie van de buffer laag en de thermisch spraypyrolyse als middel om de window laag aan te brengen, beiden bestudeerd aan het ECN.

In verband met het in Nederland geldende Cadmiumbesluit² is aan het ECN onderzoek gedaan naar de vervanging van de zeer dunne cadmiumhoudende bufferlaag (0,05 micron). Wereldwijd wordt al veel inspanning geleverd om CIS cadmiumvrij te maken. Dit is al grotendeels gelukt in combinatie met de CuIn(Ga)Se₂ absorber, maar nog niet voor CuInS₂.

Naast het laboratoriumonderzoek zijn in een aparte studie de aan de CIS-productiegerelateerde milieu- en energieaspecten door ECN in kaart gebracht.

1.3 Complete doelstelling

1. Het ontwikkelen van een natchemisch galvanoproses waarmee CIS-zonnecellen significant goedkoper op industriële schaal geproduceerd kunnen worden.
2. Ontwikkelen van een milieuvriendelijke zonnecel; cadmiumvrij, een efficiënt gebruik van schaarse grondstoffen en een hoog celrendement.
3. Toepassen van een metallisatiepatroon in plaats van de traditionele monolithische integratie teneinde het productieproces te vereenvoudigen en betrouwbaarder te maken.

1.4 Technisch rapport per project partner (zie bijlagen)

Bijlage 1. Galvanische CIS precursor depositie (PGE)

Bijlage 2. Verzwaveling van CIS precursors en CIS karakterisering (TUD)

Bijlage 3. Buffer- en window laag depositie (ECN)

Bijlage 4. Kostenanalyse en CISNED-milieuaspecten (ECN)

² Regelgeving t.a.v. cadmium in zonnepanelen ECN-rapport I--01-010

2. DE REALISATIE VAN DE INDIRECTE ENERGIEVERDIENSTE

Het CISNED project draagt door middel van de volgende onderwerpen bij aan de doelstellingen van de BSE-DEN regeling:

Innovativiteit

Een belangrijke bezwaar bij de huidige productie van CI(G)S zonnecellen is de complexiteit van de toegepaste vacuüm opdamp methoden. Hoewel zeer goede cel-, en modulerendementen worden behaald, is grootschalige CI(G)S niet triviaal vanwege de hoge investeringskosten in de opdamp infrastructuur, in combinatie met de relatief lage productiesnelheid (depositiesnelheid van het Cu, In Se/S). Wereldwijd wordt daarom naarstig gezocht naar alternatieve werkwijzen voor de vervaardiging van de fotoactieve CIS laag. Elektrodepositie biedt hierbij het perspectief voor snelle, goedkope en efficiënte (materiaalgebruik en recycling) depositie van Cu en In, analoog aan industriële processen voor het grootschalig (roll-to-roll) coaten van oppervlakken via natchemische galvanisering processen. De ervaring ligt hierbij bij PGE. Hoewel in dit project op deze wijze CIS materiaal van goede zonnecelkwaliteit is gefabriceerd kon helaas niet worden aangetoond dat dit ook tot werkende zonnecellen leidde, vanwege onopgeloste problemen met betrekking tot de hechting op standaard molybdeen substraten.

Knelpunten

In dit project is getracht om op representatieve schaal (> 1 cm²) via elektrodepositie van Cu en In op standaard molybdeensubstraten goed werkende zonnecellen te fabriceren. Door hechtingproblemen is dit eindresultaat niet bereikt. Wel werd duidelijk dat met elektrodepositie van Cu en In gevolgd door verzwaveling CIS materiaal van goede "zonnecelkwaliteit" kan worden geproduceerd. Het perspectief voor een goedkope, roll-to-roll productie van CIS op deze wijze blijft daardoor zeer zeker bestaan, hetgeen ook blijkt uit internationale voortgang. Uit internationale contacten blijkt overigens ook dat hechtingsproblemen (van CIS op substraten) veelvuldig optreden. De cadmiumhoudende bufferlaag kan worden vervangen door een indium- of zinkhoudende, hoewel voor sommige oplossingen een kleine prijs moet worden betaald in de zin van verminderd celrendement. Dit blijkt vooral uit de internationale voortgang.

Kostprijs

In het PV-NET rapport is een calculatie opgenomen voor de kosten van CIS door ZSW, gebaseerd op de "klassieke" vacuüm opdamp methode. Investerings in productie apparatuur vormt 23% van de CIS module productiekosten, de energie 7%. De elektrodepositie apparatuur is inherent goedkoper en minder onderhoudsgevoelig. Er is dus op basis van deze informatie een aanzienlijk kostenreductiepotentieel wanneer wordt overgegaan van vacuüm opdamp naar elektrodepositie, naar schatting in de orde grootte van 10-15%. De energieconsumptie van het depositieproces levert slechts een zeer geringe bijdrage aan het totale energieverbruik in de productie van CIS modules. Het is daarom naar huidig inzicht, wat betreft energieverbruik en energiekosten, om het even welke depositiemethode wordt gehanteerd.

BIJLAGE 1

GALVANISCHE CIS PRECURSOR DEPOSITIE (PGE)

1 DOELSTELLING

De doelstelling voor PGE binnen het Cisned project was het realiseren van een precursor voor CIS fabricage. In het streven naar het gebruik van zo weinig mogelijk vacuümprocessen past ook het vervangen van de gesputterde Mo laag op glassubstraten door een natchemische ijzermolybdeen legering.

1.1 Werkwijze

De opstelling bestond uit 1,0 en 2,0 liter bekersglazen in een standaard laboratoriumopstelling (figuur 1). Om de laagdikteverdeling enigszins te homogeniseren werd gewerkt met plexiglas houders en stroomvangers van molybdeen (figuur 2).

1.1.1 Substraten en voorbehandeling

Er werden verschillende substraat materialen gebruikt. Als standaard gold glas met gesputterd molybdeen, zoals dat in de CIS fabricage gebruikelijk is. Deze waren afkomstig van Heat & Surface Treatment B.V., Saint Gobain en ZSW.

Het molybdeen substraat werd geactiveerd met behulp van een 3-tal processen:

nr.	activering	temperatuur	tijd	overig
1	KOH-oplossing (300 g/l)	30 °C	20 s	60 - 300 A/dm ² reverse pulse
2	HNO ₃ (20%)	20 °C	10 - 200 sec.	
3	Mo-ets*	20 °C	60 sec.	

Tabel I: Voorbehandeling Mo substraat.

* De Mo-ets bestaat uit: fosforzuur (85%) 400 ml/l ; azijnzuur (100%) 330 ml/l ; water 250 ml/l ; salpeterzuur (65%) 20 ml/l. Dagelijks toevoegen: natriumnitriet-oplossing (100 g/l) 10 ml/l.

1.1.2 Depositie ijzer-molybdeen barrièrelaag

Zuiver Mo is galvanisch niet neer te slaan uit waterig milieu. De hoogste molybdeen fracties in een galvanisch aangebrachte legering zijn volgens de literatuur te bereiken in een co-depositieproces met ijzer (65 massa % Mo). Hiertoe werd een badformulering uit de literatuur getest en aangepast. De uiteindelijke optimale samenstelling en de procesinstellingen voor het FeMo bad waren:

samenstelling	pH	temperatuur	stroomdichtheid
13,9 g/l ijzersulfaat	11	70 °C	2 A/dm ²
24,2 g/l natriummolybdaat			
294 g/l natriumcitraat			

Tabel II: Procesparameters FeMo.

De depositiesnelheid is typisch 1 µm FeMo in 20 min.

1.1.3 Depositie koper

Koper werd neergeslagen uit een zwavelzuur koperbad:

samenstelling	pH	temperatuur	stroomdichtheid
300 g/l kopersulfaat	0,2 tot 0,4	30 °C.	gelijkstroom: 10 tot 20 A/dm ² of pulse: 20 tot 120 A/dm ² , 10 ms ; 0 A/dm ² , 40 ms
60 g/l zwavelzuur			
20 mg/l natriumchloride			

Tabel III: Procesparameters Cu.

De depositiesnelheid is typisch 1 µm koper in 20 s.

1.1.4 Depositie indium

Het toegepaste indiumbad is een eigen formulering van PGE en is afkomstig uit de reel-to-reel platingpraktijk. Het bestaat uit:

samenstelling	pH	temperatuur	stroomdichtheid
200 ml/l indiumsulfamaat concentraat (10%),	1,4 tot 1,9	30 °C	2,5 tot 3,5 A/dm ²
150 g/l amidozwavelzuur			
50 g/l natriumhydroxide			
85 g/l natriumchloride			

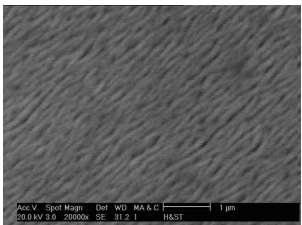
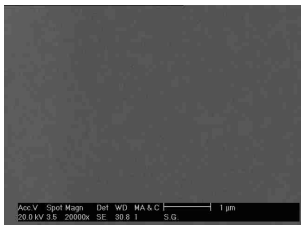
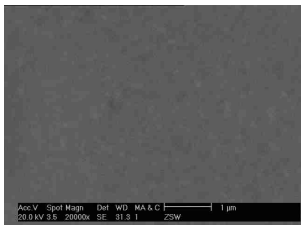
Tabel IV: Procesparameters In.

De depositiesnelheid is typisch 1 µm In in 50 s.

2 RESULTATEN

2.1 Substraten en voorbehandeling

De drie gebruikte glas/Mo substraten hebben als belangrijkste eigenschappen:

	H&ST	Saint Gobain	ZSW
laagdikte	1,5 µm (SEM, batch-II) 2,21 µm (ets, batch-III)	0,60 µm (SEM) 0,63 µm (ets)	0,57 µm (ets)
morfologie (SEM, 20.000 x)	 Open kolommen, Ø 120 nm	 Vlak	 Vlak
hechtlaag	30 nm Cr	Nee	Nee

Tabel VI: Eigenschappen substraten. Dikte gemeten met elektronen microscoop ("SEM") en door gewichtsafname bij oplossen van de Mo laag in HNO₃ ("ets").

Het resultaat van activering nr.1 is een oxidevrij molybdeen oppervlak, dat iets ruwer oogt dan het uitgangsmateriaal. Met deze voorbehandeling werd echter op de glas substraten met gesputterd Mo geen goede hechting verkregen. Er werd gezocht naar een alternatieve activering. Deze werd gevonden in activering nr. 2 en nr. 3 (zie sectie 4.2). Deze chemische etsen verwijderden veel minder materiaal dan activering nr. 1. In sectie 6.2 wordt hier nader op in gegaan.

2.2 Depositie ijzer-molybdeen barrieraalag

De structuur van het oppervlak is afhankelijk van de stroomdichtheid. Dichte, coherente lagen zijn mogelijk. Het kathoderendement is laag, minder dan 20%. Door de combinatie van relatief lage stroomdichtheden en het lage rendement zijn de procestijden relatief lang, 30 min. voor ± 1,5 µm. Het hoogst bereikte Mo-gehalte is 65 W%.

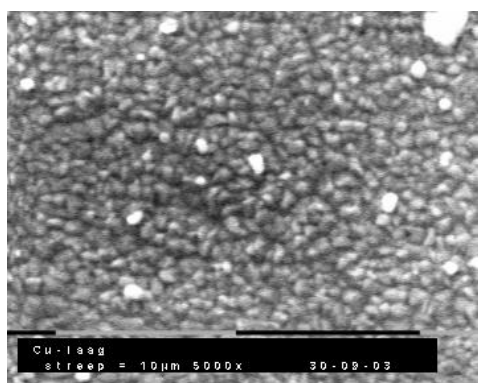
2.3 Depositie koper

De formulering van het koperbad is afkomstig uit de reel-to-reel plating praktijk van PGE en wordt gekenmerkt door de hoge metaalconcentratie, die hoge stroomdichtheden en daarmee korte procestijden mogelijk maakt.

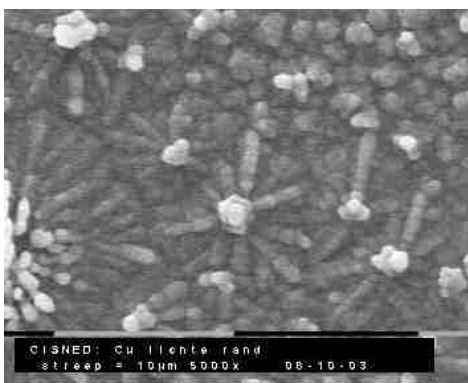
Op het oorspronkelijke basismateriaal (H&ST) zijn hiermee goed hechtende koperlagen aangebracht, echter niet volledig reproduceerbaar

Om sneller samples te kunnen leveren voor de verzwavel experimenten werd overgegaan op Saint Gobain basismateriaal. Dit is in grote hoeveelheden beschikbaar en heeft zijn functionaliteit als substraat voor vacuüm gedeponerd CIS materiaal bewezen.

Onderstaande SEM opnames laten de aangroei van de koperkristallen zien. Op het H&ST substraat (figuur 1) is de nucleatie homogener dan op het Saint Gobain substraat. Op dit laatste substraat (figuur 2) zijn nucleatie plaatsen te zien (lichtgrijze korrels) van waar uit de laag lateraal dichtgroeit (donkergrijze langwerpige kristallen). Het is aannemelijk dat de laag alleen een chemische hechting heeft op de oorspronkelijke nucleatie plaatsen.

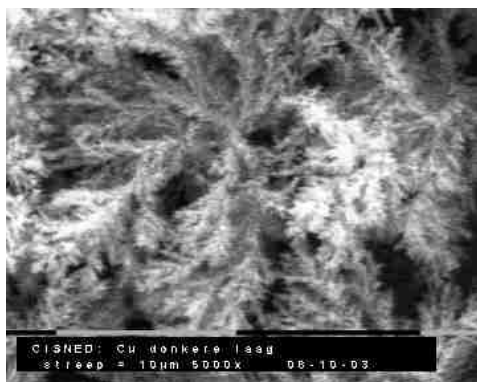


Figuur 1: Cu op H&ST substraat



Figuur 2: Cu op Saint Gobain substraat.

In een poging de nucleatie te verbeteren werd pulse plating toegepast voor de koper depositie. De hechting van de met behulp van pulse plating aangebrachte koperlaag is goed. De laag is echter zo poreus dat het niet mogelijk is indium aan te brengen met een voorspelbaar rendement (figuur 3, zie ook sectie 6.5).



Figuur 3: Cu depositie met pulse plating.

All rights are reserved. Reproduction in whole or in part is prohibited without the written consent of the copyright owner.

© PGE B. V.

Alle rechten voorbehouden. Vervelvoudiging, geheel of gedeeltelijk is niet toegestaan dan met schriftelijke toestemming van de auteursrechtbehebende.

Naast bovenstaande parameters werden een aantal experimenten uitgevoerd in een poging de hechting van de Cu laag op Mo te verbeteren of de belasting door volumeverandering en inwendige spanningen van de lagen tijdens de gehele procesketen te verlagen. TU Delft heeft een aantal samples gemaakt met een gecontroleerd aangebrachte MoO_x en MoS_x laag op het molybdeen om de volumeverandering tijdens sulfidiseren te beperken. Er is een stapeling van Cu-In-Cu gemaakt in een poging de interne spanning tijdens galvanie te verlagen. Er zijn dikkere lagen koper en indium aangebracht om de spanningen die ontstaan door een mismatch in de roosters van Mo en CIS beter te kunnen opvangen. Ook werden producten verpakt onder stikstof atmosfeer om degradatie door oxidatie uit te sluiten.

Er zijn een aantal samples gemaakt met goede hechting en de juiste Cu/In verhouding. De kwaliteit was echter niet voldoende constant om te dienen voor een stabiele basis voor het systematisch experimenteren met de parameters bij het verzwavelen. De hechting van het Cu op Mo, de laagdiktes van Cu en In en de morfologie van de lagen waren voortdurende bronnen van variatie.

2.4 Depositie indium

De formulering van het indiumbad is evenals die voor het koperbad afkomstig uit de reel-to-reel plating praktijk van PGE. Als substraat voor de indium depositie deed de koper laag dienst als beschreven in sectie 5.4. Door de variatie in de morfologie van het koper trad er ook variatie op in de indium laag.

Hoewel het rendement van indium depositie op koper nagenoeg 100% bedraagt, blijkt het op Mo terug te kunnen lopen tot 50% of minder. De overspanning voor waterstofontwikkeling is op Mo blijkbaar veel lager dan op koper. Als de koperlaag niet hermetisch gesloten is gaat een groot en onvoorspelbaar deel van de doorgevoerde lading verloren aan waterstofontwikkeling.

3 PROCES EVALUATIE

3.1 Economisch

Galvanotechniek is een goedkope productie methode. Er is geen dure apparatuur voor nodig en de benodigde chemicaliën zijn in dit geval niet duur.

3.2 Technologisch

De gebruikte processen zijn makkelijk opschaalbaar en commercieel verkrijgbaar. Door het gebruik van processen en formuleringen die al in de praktijk bij PGE worden toegepast is opschaling relatief eenvoudig. Beide baden (koper en indium) worden toegepast zowel in batch als reel-to-reel.

3.3 Milieu

Het kathodisch rendement van de koper en indium processen is nagenoeg 100%, waardoor geen nevenreacties optreden die energie kosten en chemicaliën verbruiken. Het energieverbruik van de

processen valt uiteen in de elektriciteit, benodigd voor depositie en badverwarming. Voor depositie is ongeveer 155.000 J/m² product benodigd. Voor verwarming ongeveer 450.000 J/m² product.

4 DISCUSSIE

Er zijn samples gemaakt met een goed hechtende koperlaag. Ook zijn er samples gemaakt met een juiste verhouding koper-indium. Deze resultaten waren echter niet voldoende reproduceerbaar om een goede basis te bieden voor de verdere keten van de CIS vorming.

Een aantal factoren maakt het natchemische CIS depositie erg complex.

4.1 Substraat en voorbehandeling.

De grote affiniteit van Mo voor zuurstof in vergelijking met die voor metalen, voorkomt een chemische hechting. Het is gebleken dat de praktische methoden om Mo voor te behandelen zijn gebaseerd op hetzij een mechanische hechting door opruwen (activering nr. 1, pulse reverse) hetzij het gecontroleerd opbouwen van een oxidelaag (activering nr. 2 en 3, Mo-ets). Beide methodes werken niet in het Cisned concept. Voor een mechanische hechting door opruwen is de Mo laag op het glas te dun en de opgebouwde Mo-oxidelaag overleeft de keten van processen niet.

4.2 Depositie FeMo barrieraal

De FeMo neerslagen worden in de literatuur beschreven als minst coherent van de galvanische Mo-legeringen. Dat betekent dat als de FeMo laag kan worden aangebracht er geen problemen worden verwacht met NiMo. Door FeMo te ontwikkelen zijn beide processen, FeMo en NiMo, binnen handbereik. Een vrijwel oxidevrije FeMo laag met een maximum percentage van 65 massa % Mo werd gerealiseerd.

4.3 Depositie koper

Uit het onderzoek is gebleken dat hoge stroomdichtheden nodig zijn om nucleatie van koper op molybdeen te bewerkstelligen, zowel bij gelijkstroom als bij pulse plating. Dit is te verklaren doordat bij hogere stroomdichtheden de overspanning hoger is. De overspanning is de drijvende kracht voor nucleatie. Bij hogere overspanning kan een hogere activeringsenergie worden overwonnen. Dit maakt meer sites op het molybdeen oppervlak beschikbaar voor aangroei van koper.

De porositeit van de koperlaag kan een oorzaak zijn voor de slechte hechting na verzwavelen en KCN ets. Tijdens het verzwavelen wordt de overmaat koper omgezet in kopersulfide, dat later verwijderd wordt met KCN. Vermoedelijk bestaat na het verzwavelen de grenslaag tussen molybdeen en koper ook voor een deel uit sulfides. Als de koperlaag poreus is, kan de KCN ets ook hier het kopersulfide verwijderen en zodoende de hechting van het CIS op molybdeen teniet doen.

4.4 Depositie indium

Om het rendement van de indiumdepositie te kunnen voorspellen mag de indium elektrolyt niet in contact komen met het Mo-substraat. Op Mo ontstaat er preferent waterstofontwikkeling in plaats van indium depositie. Dit betekent dat de koperlaag volledig gesloten moet zijn, of dat er tussen Mo en Cu een dichte laag moet worden aangebracht met een hoge overspanning voor waterstof in de indium elektrolyt.

5 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Galvanotechniek is niet geoptimaliseerd voor het werken met materialen als molybdeen als substraat en het aanbrengen van zeer dunne lagen. Als een volledig natchemische weg voor CIS productie wenselijk is zullen het substraat en de galvanische processen beter op elkaar moeten worden afgestemd. Hiervoor is meer analytisch onderzoek nodig dan in de huidige opzet. Er is een optimalisatieslag nodig van de commercieel beschikbare galvanische processen voor CIS fabricage.

Tegelijkertijd zal kritisch moeten worden gekeken naar de aannames die gelden voor de vacuüm depositie van CIS lagen en de galvanische depositie van selenium/gallium CIS of CIS uit ternaire elektrolyten. De hier gekozen processen met sequentiële depositie van koper en indium vraagt een eigen benadering.

BIJLAGE 2

VERZWAVELING VAN CIS PRECURSORS EN CIS KARAKTERISERING (TUD)

1 DOELSTELLING

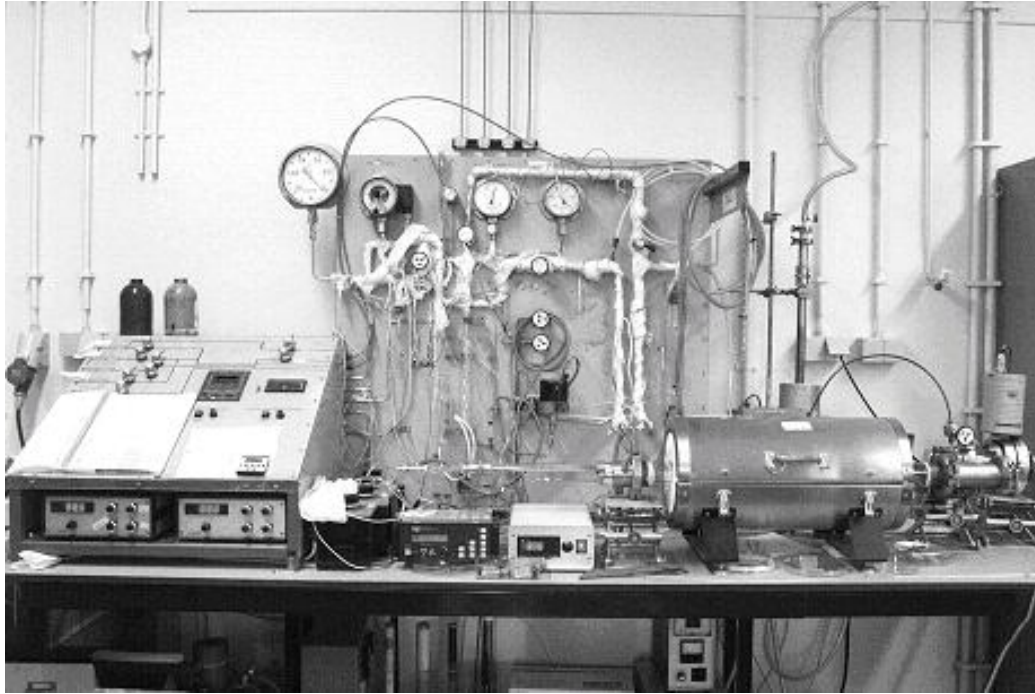
De werkzaamheden van de TUDelft in het CISNED project hebben zich gericht op het verzwaren van galvanisch aangebracht Cu en In metaal lagen en het vaststellen van optische en elektrische eigenschappen van het verkregen CuInS_2 . Hierbij is aan de algemene doelstelling van het project, de ontwikkeling van een goedkoop productieproces voor dunne-film zonnecellen, voortdurend aandacht besteed. Slechts eenvoudig opschaalbare verzwarelings-processen kwamen in aanmerking. Dit betekent o.a. dat alleen processen die uitgevoerd worden bij atmosferische druk aantrekkelijk zijn. Ook is steeds gebruik gemaakt van goedkope en milieuvriendelijke chemicaliën. Zoals verderop nader wordt toegelicht is gekozen voor het verdampen van zwavelpoeder in een inerte atmosfeer. Wat betreft de optische en elektrische eigenschappen van het CIS werd gestreefd naar een materiaal van voldoende kwaliteit. De belangrijkste eigenschappen van CuInS_2 , zoals de genoemde indirecte bandgap en de afwezigheid van verontreinigende fasen, moesten worden gerealiseerd, maar kleine afwijkingen in bijvoorbeeld het fotoluminescentie spectrum werden getolereerd. Door op deze wijze te werk te gaan werd gestreefd naar een redelijk rendement bij een lage kostprijs. Indien deze doelstelling gerealiseerd is kan door stapsgewijze verbetering van het productieproces het celrendement worden verhoogd.

2 WERKWIJZE

2.1 Verzwavelen

Voor de verzwareling van galvanische Cu en In lagen is een reactor voor chemische vorming uit damp aangepast. Deze reactor is aan de TU Delft ontwikkeld en bestaat uit een horizontale buisoven met twee temperatuur zones, waardoor een vlak temperatuurprofiel wordt verkregen. Hierin is een kwartsbuis met een inwendige diameter van 50 mm en een lengte van 600 mm aangebracht. Met Ni/Cr/Ni thermokoppels wordt de temperatuur ter hoogte van het substraat nauwkeurig gemeten. Als substraathouder dient een glazen support waarop de samples zich bevinden. Het gasdoecer systeem wordt elektronisch gestuurd, waardoor de injectie van argon of mengsels van argon en zuurstof zeer reproduceerbaar kan worden uitgevoerd. Als zwavelbron werd H_2S gas of elementair zwavelpoeder gebruikt. H_2S met een zuiverheid van 99.998% wordt in de reactor geïnjecteerd nadat het gemengd is met argon. Zwavelpoeder wordt in een kwartsboot vooraan in de reactor geplaatst, waarbij de temperatuur van het zwavel middels een thermokoppel wordt gemeten. Een argonstroom kan worden aangezet om de verzadigde zwaveldamp naar de substraten mee te voeren. In een aantal experimenten wordt het argon gemengd met enkele procenten zuurstof.

De reactor is voor het verzwaren aangepast teneinde de samples vanuit een koud gedeelte van de reactor in korte tijd te verplaatsen naar het warme deel. Hierdoor kan de verzwarelingsduur tot op enkele seconden nauwkeurig worden geregeld. In de verzwarelingsreactor is het mogelijk om de verzwarelingstijd terug te brengen tot enkele tientallen seconden.



Opstelling voor verzwaveling. De tijdsduur waarop samples met H_2S of zwaveldamp in aanraking komt, alsmede de temperatuur gedurende het verzwavelen kan nauwkeurig worden geregeld.

2.2 Röntgendiffractie

Middels Röntgendiffractie (XRD) kan nauwkeurig worden vastgesteld of er verontreinigende fasen in $CuInS_2$ aanwezig zijn. De nauwkeurigheid is ongeveer 1%. De TUDelft groep beschikt over een zeer moderne XRD diffractometer, waarmee onder andere ook "grazing-incidence" metingen (nodig bij zeer dunne films) kunnen worden uitgevoerd.

2.3 Raman Spectroscopie

Voor de familie van CIS materialen is Raman spectroscopie een uiterst waardevolle analysetechniek gebleken. De reden is dat er georganiseerde stapelfouten in het $CuInS_2$ rooster voorkomen (de zogenaamde Cu-Au ordening) hetgeen vrijwel uitsluitend met Raman spectroscopie kan worden aangetoond. De TUDelft groep beschikt over een zelf ontwikkelde Raman spectrometer, waarmee met hoge nauwkeurigheid en hoge gevoeligheid Raman analyses kunnen worden uitgevoerd. Excitatie vindt plaats met een vaste stof CW laser met een golflengte van 532 nm. Separatie van het Raman en Rayleigh signaal vindt plaats door twee Kaiser super notch filters. Detectie vindt plaats in een vloeibaar stikstof gekoelde CCD camera.

2.4 Fotoluminescentie spectroscopie

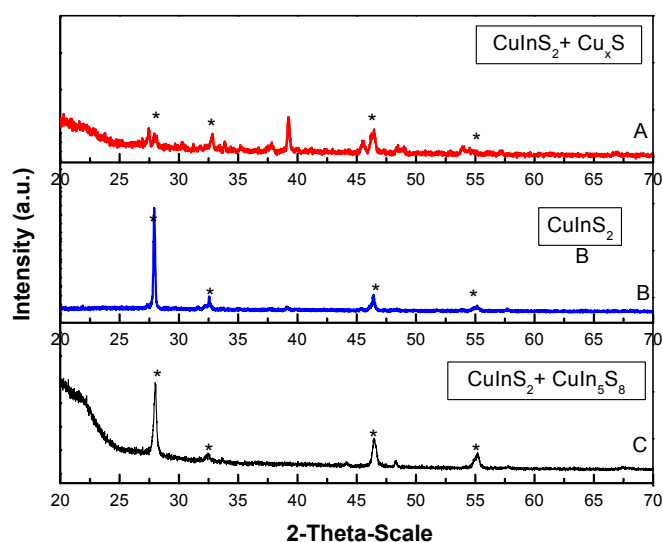
Fotoluminescentie spectroscopie wordt uitgevoerd met dezelfde opstelling als Raman spectroscopie. In dit geval wordt het sample in een closed-cycle cristaat gebracht waarmee tot 7 K kan worden afgekoeld. De fotoluminescentie signalen zijn bij lage temperatuur veel scherper en beter gedefinieerd dan bij kamertemperatuur. Hierdoor is het mogelijk om aanwezige energietoestanden in de bandgap van $CuInS_2$ te detecteren. Deze energietoestanden zijn gerelateerd aan de aanwezigheid van puntfouten (stapelfouten) in het rooster. Deze kunnen aanleiding geven tot een verhoogde recombinatie van gegenereerde electron-gat

paren, waardoor het celrendement sterk wordt onderdrukt. Vandaar dat nauwkeurig moet worden vastgesteld of er energietoestanden aanwezig zijn in de verboden zone en wat de chemische / fysische oorzaak is van hun aanwezigheid. Met deze kennis kunnen de depositie en verzwavelingsprocessen worden geoptimaliseerd.

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

3.1 Cu_xS segregatie

Bij het verzwavelen van de eerste batches van galvanisch gedeponeerde Cu / In lagen bleek uit de XRD data dat er een zeer grote overmaat aan Cu aanwezig was. Dit leidt tot segregatie van Cu_xS , hetgeen als verontreiniging optreedt. Gelukkig is het goed mogelijk om middels chemische ets het Cu_xS op te lossen zonder daarbij het gevormde CuInS_2 sterk te modificeren. Dit gaat met behulp van een KCN ets, waarbij het CIS gedurende een korte periode in een 5% KCN oplossing wordt geplaatst. Aanvankelijk was het percentage van Cu_xS in de films zo groot (meer dan 50%) dat bij deze chemische ets de films volledig loslieten van het Mo substraat. In overleg met PGE is besloten om de verhouding Cu/In aan te passen om dit probleem te verhelpen. Echter in sommige gevallen bleek dat er nu juist CuIn_5S_8 segregereert, hetgeen ook een ongewenste verontreiniging is. Deze verontreiniging kan niet eenvoudig worden weggenomen, en vandaar dat een kleine overmaat aan koper gewenst is. Na enige tijd kon de verhouding tussen Cu en In zodanig worden afgesteld dat er slechts een geringe overmaat aan Cu_xS in de film is, hetgeen een goed uitgangspunt is voor CuInS_2 dunne film zonnecellen

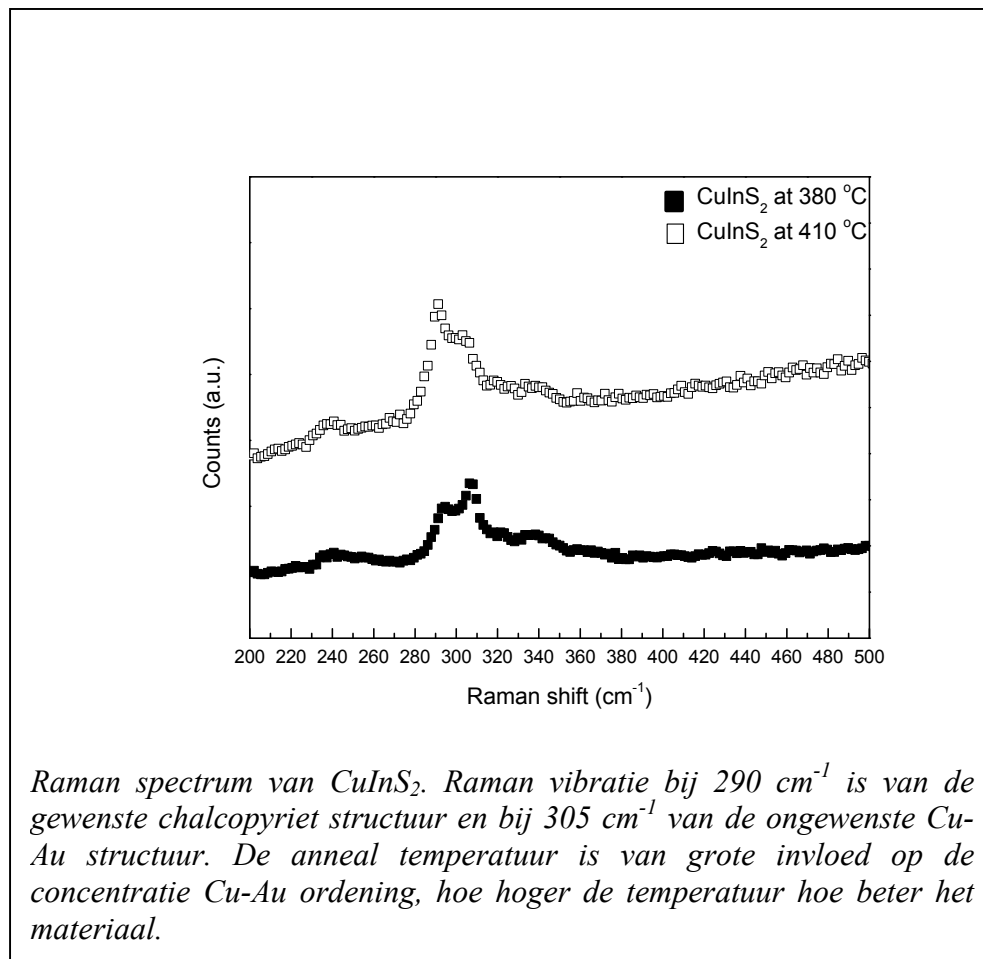


Röntgendiffractie (XRD) van CuInS_2 films. In spectrum A is er een overmaat aan koper, hetgeen segregereert als Cu_xS . In spectrum B is er uitsluitend CuInS_2 aanwezig, hetgeen de gewenste situatie is. In spectrum C is er een overmaat aan In, waardoor CuIn_5S_8 als verontreiniging segregereert.

3.2 Cu-Au ordening

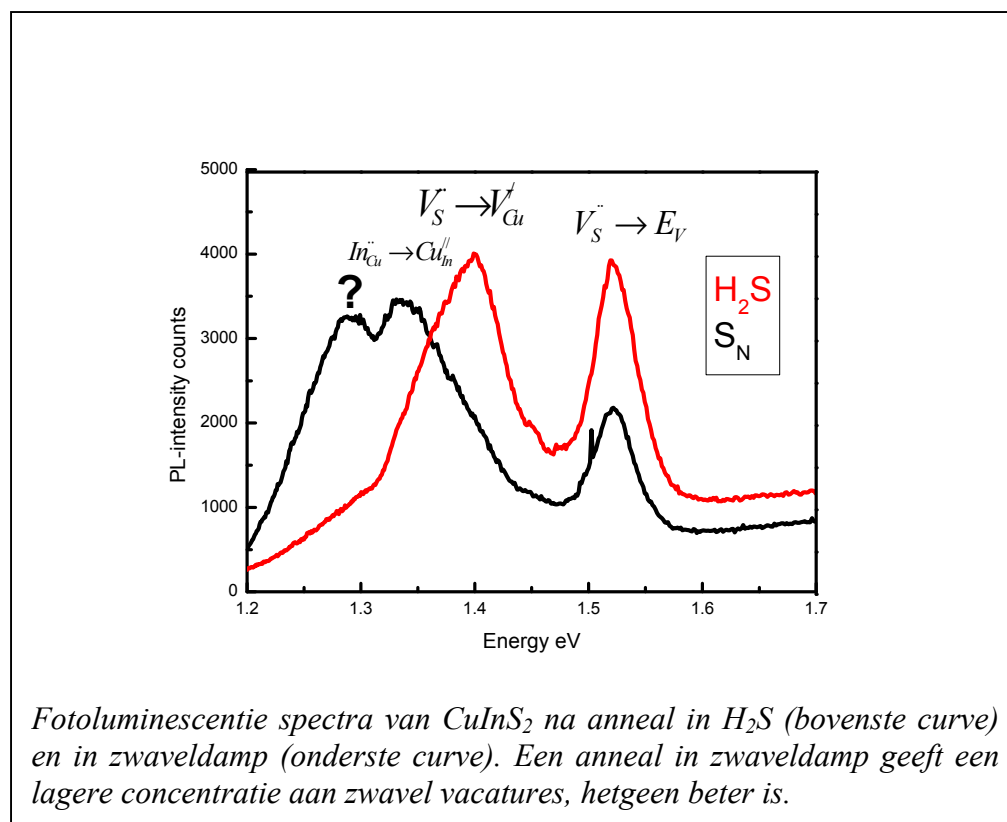
Nadat bleek dat de stoichiometrie van het gevormde CuInS_2 in orde was is de aandacht gericht op het tegengaan van de vorming van puntfouten. In het bijzonder is het rooster van CuInS_2 bekend dat Cu en In van plaats kunnen verwisselen. Het Cu-ion dat op een In positie terecht komt heeft een effectieve lading van -2 en een In-ion dat op een koperpositie bevindt heeft een effectieve lading van +2. Dit geeft aanleiding tot de introductie van energietoestanden in de bandgap van CIS. Hierdoor wordt de recombinatie van elektronen en gaten versneld, hetgeen voor zonnecellen zeer ongunstig is. Met Röntgendiffractie is de vorming van dit type puntfouten moeilijk aan te tonen, omdat de roosters van beide morfologieën identiek zijn. Echter, Raman spectroscopie bewijst hier goede diensten. De hoofd-vibratie van CuInS_2 bevindt zich op 290 cm^{-1} . De Cu-Au structuur heeft een vibratie op 305 cm^{-1} . Het verschil is met een nauwkeurige en gevoelige Raman opstelling, zoals aanwezig in TU Delft, goed waar te nemen.

Het is gebleken dat de concentratie van Cu-Au ordening samenhangt met de aanwezigheid van zwavelvacatures. Zwavelvacatures kunnen uit het rooster worden verwijderd door een behandeling in zwaveldamp bij hoge temperatuur. Ook een behandeling in zuurstof is hiervoor geschikt. Op gecontroleerde wijze hebben een aantal samples een behandeling gehad in zwaveldamp bij een maximale temperatuur van $550 \text{ }^\circ\text{C}$. Ook zijn experimenten uitgevoerd in een mengsel van argon, zwavel en zuurstof bij een temperatuur van 200°C . Hoewel vast kwam te staan dat de concentratie van Cu-Au ordening door deze na-behandelingen aanzienlijk kan worden teruggedrongen is het niet gelukt om CuInS_2 materiaal volledig vrij van puntfouten te verkrijgen. Toch is de materiaalkwaliteit van het CIS dermate goed dat redelijk werkende zonnecellen in principe kunnen worden gerealiseerd.



3.3 Sub-bandgap elektronische toestanden

Om de indirecte Schottky-Read-Hall recombinatie van elektron-gat paren te onderdrukken is het noodzakelijk dat de concentratie aan elektronische toestanden in de bandgap zo laag mogelijk is. De aanwezigheid van deze toestanden kan worden vastgesteld met fotoluminescentie spectroscopie. Het is gebleken dat het verkregen CuInS_2 van behoorlijk goede kwaliteit is en dat de concentratie aan zwavel en koper vacatures, alsmede Cu-Au ordening voldoende klein zijn om fotonvoltische activiteit van het CuInS_2 te verwachten.



3.4 Reproduceerbaarheid en Hechting

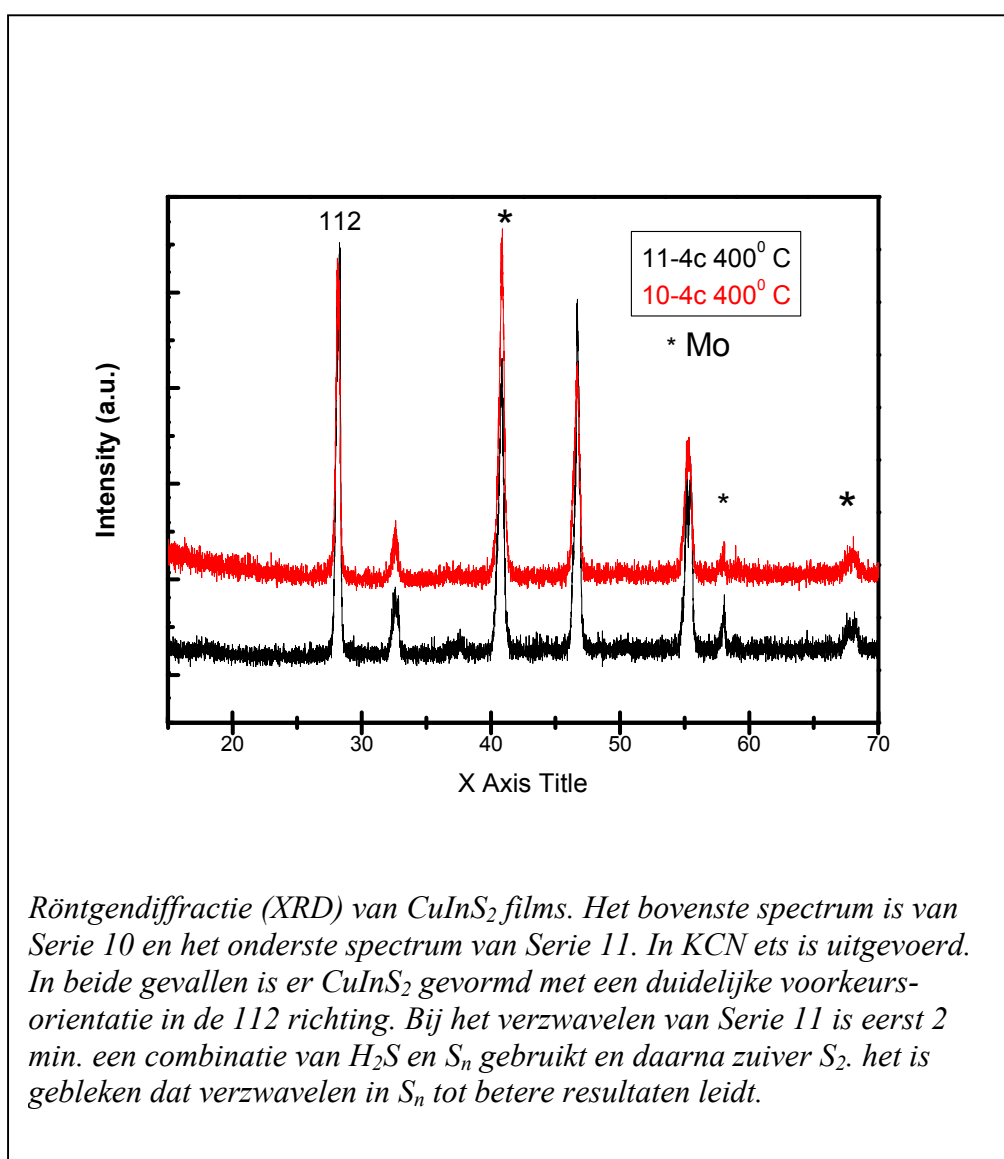
Zoals vermeld is na het uitvoeren van de juiste processtappen het verkregen CuInS_2 van goede kwaliteit. Niettemin lukte het niet om werkende zonnecellen te vervaardigen. Dit had twee oorzaken. In de eerste plaats was de kwaliteit van de galvanisch gedeponeerde Cu en In lagen zeer wisselend. Dit verhinderde de uitvoering van systematisch onderzoek. Een nauwkeurige analyse van de relatie tussen de uitgevoerde processtappen en de uiteindelijke eigenschappen van CIS kon niet worden uitgevoerd.

Een volgend probleem was de geringe hechting van het CuInS_2 aan de Mo ondergrond. In veruit de meeste gevallen kwam het CIS geheel los van de ondergrond. Daardoor was het onmogelijk om werkende zonnecellen te vervaardigen. Er zijn een aantal manieren uitgeprobeerd om delaminatie van het CIS tegen te gaan. Zo is aan de TU Delft een serie experimenten uitgevoerd waarbij de metaallagen eerst thermisch werden behandeld in inerte atmosfeer. Ook zijn er experimenten uitgevoerd waarbij een MoS_2 hechtingslaag is aangebracht. Deze experimenten hebben echter niet tot het gewenste resultaat geleid.

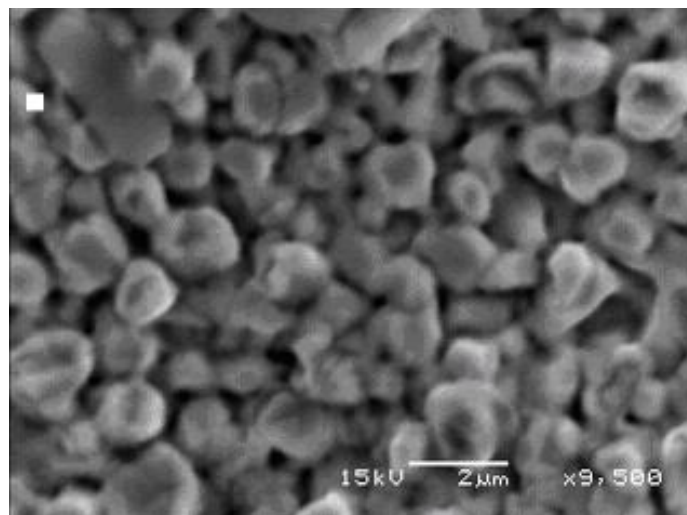
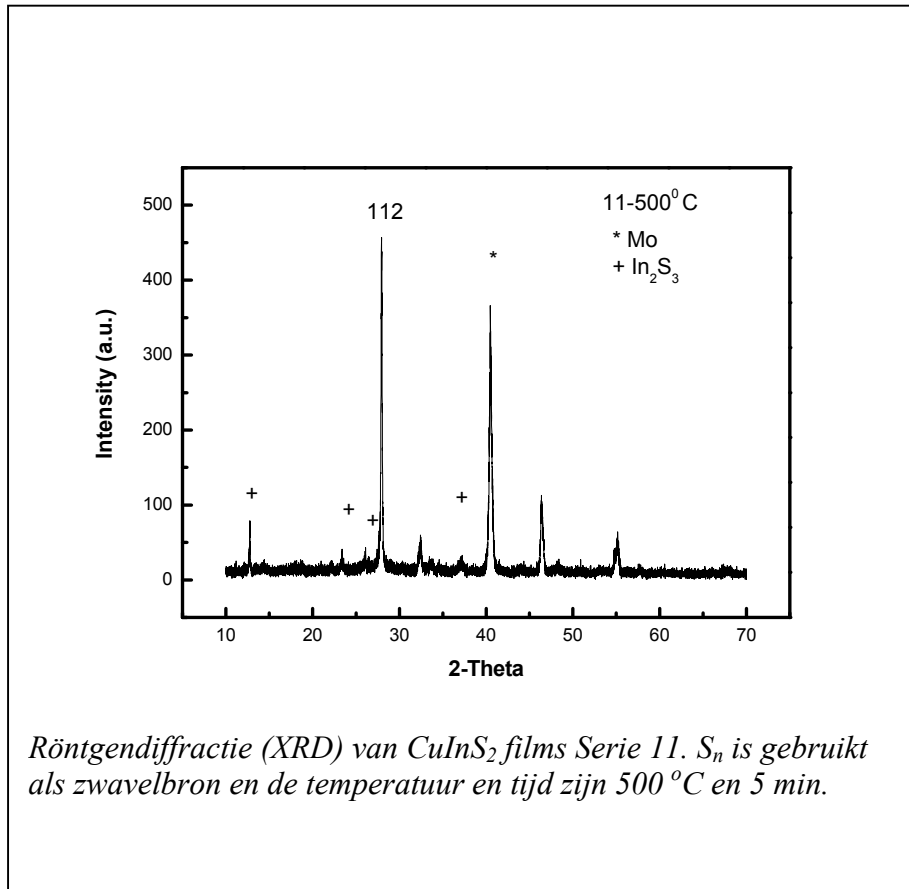
3.5 Metaaldepositie middels elektronenstraalverdamping

Teneinde de mogelijkheid te onderzoeken om koper en indium metaalfilms te verzwaren tot hoogwaardig CuInS_2 is er een speciale reeks experimenten uitgevoerd. Bij deze experimenten zijn door het ECN metaallagen gedeponerd middels vacuümdespositie (elektronenstraalverdamping). Er is onderzoek verricht aan de verzwareling van twee typen samples met een variatie in de verhouding tussen de Cu en In filmdikte, serie 10 en serie 11. In serie 10 is de molaire verhouding tussen Cu en In 1.8, met slechts een geringe overmaat aan koper. Bij serie 11 is de Cu/In verhouding .

Er zijn verschillende verzwarelingsexperimenten uitgevoerd, waarbij de totale reactietijd is vastgehouden op 5 min. Zowel H_2S als atomair zwavel zijn als bron toegepast. De reactietemperatuur varieerde tussen 400 en 500 °C.

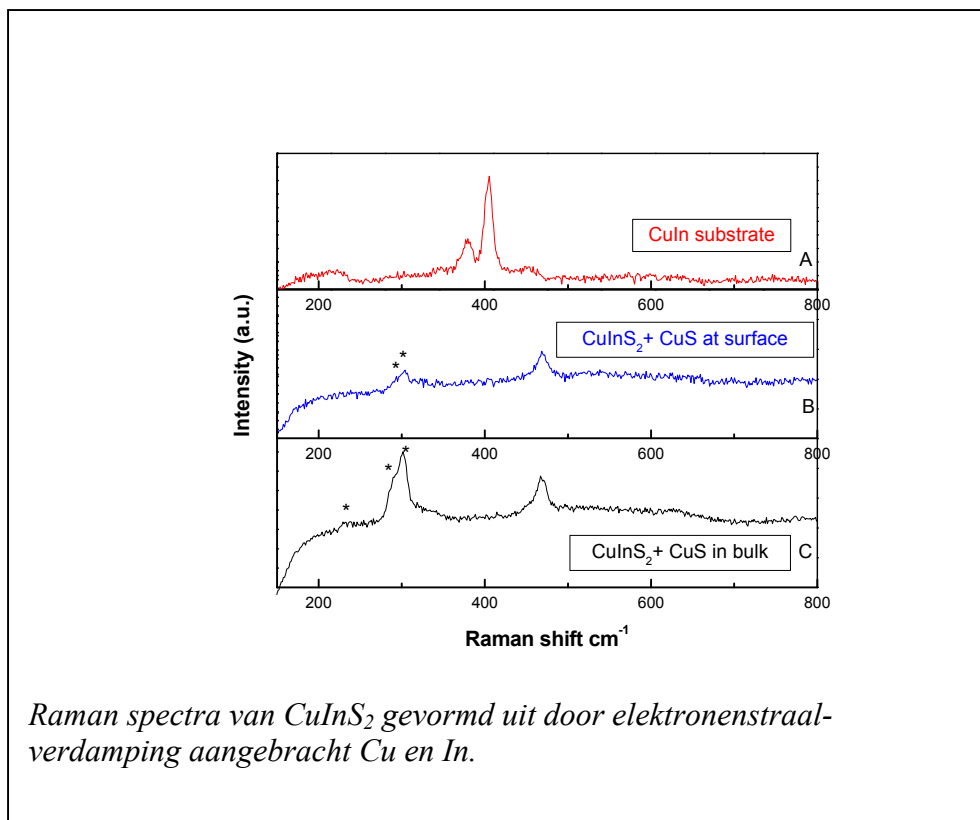


Indien Serie 11 wordt verzwaveld bij 500 °C segregereert er In_2S_3 , hetgeen zeer ongewenst is voor toepassing in zonnecellen.



Electronenmicroscopie opname van het gevormde CuInS_2 . De kristal grootte is $2\mu\text{m}$ en is, zoals gewenst, gelijk aan de filmdikte.

De morfologie van de CuInS_2 lagen, verkregen uit zowel Serie 10 als Serie 11 is erg goed. Nadat het gevormde Cu_xS is weggeetst bij Serie 10 zijn de morfologieën nagenoeg identiek. De Raman spectra van deze samples zijn goed en vertonen geen verontreinigende fasen.



4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Het verkregen CuInS_2 is van voldoende kwaliteit om redelijk werkende zonnecellen te vervaardigen. Echter, de kwaliteit van de aangeleverde Cu/In metaallagen is zeer wisselend, waardoor systematisch onderzoek niet kan worden uitgevoerd. Een groot probleem is de hechting van het CuInS_2 op het Mo substraat. Het is zeer waarschijnlijk dat indien de kwaliteit van galvanische Cu / In lagen op een constant hoog niveau wordt gebracht en de hechting met het Mo aanzienlijk wordt verbeterd er voldoende mogelijkheden zijn om vanuit galvanische depositie van metaallagen CuInS_2 dunne film zonnecellen te ontwikkelen.

BIJLAGE 3

BUFFERLAAG EN WINDOWLAAG DEPOSITIE (ECN)

1 DOELSTELLING

1.1 Cd-vrije bufferlaag

Er zullen diverse soorten bufferlagen worden getest. Deze laag zorgt voor de ladingsscheiding (p/n-overgang) zodat er onder belichting stroom uit de cel komt. In het eerste jaar wordt aan het ECN chemische bad depositie van CdS ontwikkeld, om later als referentie laag voor de werking van alternatieve buffer lagen gebruikt te kunnen worden. Voortbouwend op het onderzoek in de ETA zonnecel projecten zal verder gegaan worden met In(OH,S)-verbindingen, maar het kan ook worden uitgebreid tot zink verbindingen. Criteria voor succes zijn het gemak waarmee de bufferlaag kan worden aangebracht, de elektronische structuur van de heterojunctie (de effectiviteit van de ladingsscheiding), de transparantie en de levensduur van de minderheidsladingsdragers (elektronische kwaliteit) van de bufferlaag.

1.2 Window laag bereiding door spray pyrolyse

Tegenwoordig worden gedoteerde ZnO-lagen als windowlagen in CI(G)S zonnecellen toegepast. Gezien de temperatuur gevoeligheid van de CI(G)S laag is de meest succesvolle methode voor het aanbrengen van de TCO-laag sputter depositie. In verband met de project doelstelling worden de mogelijkheden onderzocht om de TCO-laag bij atmosferische druk te deponeren. In dit project wordt geëvalueerd in hoeverre de spray pyrolyse techniek voor de TCO depositie op CI(G)S materiaal toepasbaar is.

2 WERKWIJZE

2.1 Cd-vrije bufferlaag

ECN is in maart begonnen met de depositie van CdS referentie lagen volgens een artikel van Guillen *et al* (Thin Solid Films 335 (1998), 37-42). De lagen waren in het begin nog vrij inhomogeen. In het tweede kwartaal 2002 zijn de reactorgeometrie en de roersnelheid aangepast om gecontroleerde stromingscondities te verkrijgen. Een ander onderzoeksaspect was de controle en beheersing van de volumereactie ten gunste van de oppervlaktereactie. De cadmium precursor en de depositieparameters zijn gevarieerd met als doel homogene cadmiumsulfide lagen met de voor CIS-zonnecellen nodige samenstelling, een gemengde Cd(OH,S) verbinding, te vervaardigen

2.2 Window laag bereiding door spray pyrolyse

Het onderzoek was onderverdeeld in de technologische aanpassing van de spray depositie apparatuur en de variatie van de chemische samenstelling.

De studie is begonnen met het dynamische depositie instrument, waarbij de spraykop volgens een gegeven patroon over het oppervlak beweegt (figuur 1a). In een later stadium van het project is een geautomatiseerde versie voor de statisch gepulste depositie ontwikkeld (figuur 1b).

In dit project is voor de vervaardiging van intrinsieke en gedoteerde zink oxide lagen gekozen. Om te waarborgen, dat een goede laagkwaliteit bereikt wordt, zijn de eerste deposities bij een vergelijkwijze hoge temperatuur van 450°C uitgevoerd. Pas na de optimalisatie van de precursor samenstelling zijn ook experimenten bij lagere temperatuur uitgevoerd.

3 RESULTATEN EN DISCUSSIE

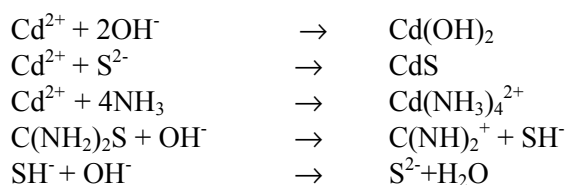
3.1 Cd-vrije bufferlaag

3.1.1 CdS referentie laag

Door de geometrie van de reactiebeker aan te passen is het mogelijk reproduceerbare homogene CdS lagen te deponeren (zie figuur 1). Er is ook vrij snel een overstap gemaakt van een oorspronkelijk cadmiumsulfaat gebaseerd systeem naar een cadmiumacetaat systeem. Dit systeem bestaat beschreven in "*Optimization of Chemical Bath Deposited Cadmium Sulfide Thin Films*, I.O. Oladeji, L. Chow, J. Electrochem.Soc. vol 144, pp 2342-2346". Naast de verminderde giftigheid is vooral van belang dat de OH⁻ en de NH₄⁺ concentraties onafhankelijk van elkaar kunnen worden ingesteld. De verhoudingen van in de receptuur opgenomen chemicaliën (cadmium acetaat, ammoniak, ammoniumacetaat, thiourea) zijn gevarieerd met als doel, een standaard procedure voor de buffer laag depositie vast te leggen en de volume reactie zo ver mogelijk ten gunste van een oppervlakte reactie te onderdrukken. De belangrijkste criteria voor de lagen zijn naast een homogene laagvorming de nadering van voor CIS-zonnecellen gepubliceerde buffer laageigenschappen, zoals

- een laagdikte van ±50 nm
- de depositie van een cadmium hydroxide en cadmiumsulfide bevattende mengverbinding
- bandgap van 2.42 eV
- vorming van kristallijn CdS

De onderstaande reactiemogelijkheden geven een idee over de complexiteit van het systeem.:



In afhankelijkheid van de gekozen precursor verhouding is een duidelijke kleur verandering te zien. Er wordt in het vervolg onderscheid gemaakt tussen 'gele' en 'groene' lagen. Door verhoging van de cadmium concentratie worden meer gele lagen gevormd, een verhoging van de ammoniak concentratie leidt tot versnelde S²⁻ vorming, maar voegt tegelijkertijd OH⁻ ionen voor de vorming van cadmium hydroxide toe. In het gekozen systeem is bij hogere ammoniak concentratie een lichte kleurverschuiving naar 'gele' lagen vastgesteld.

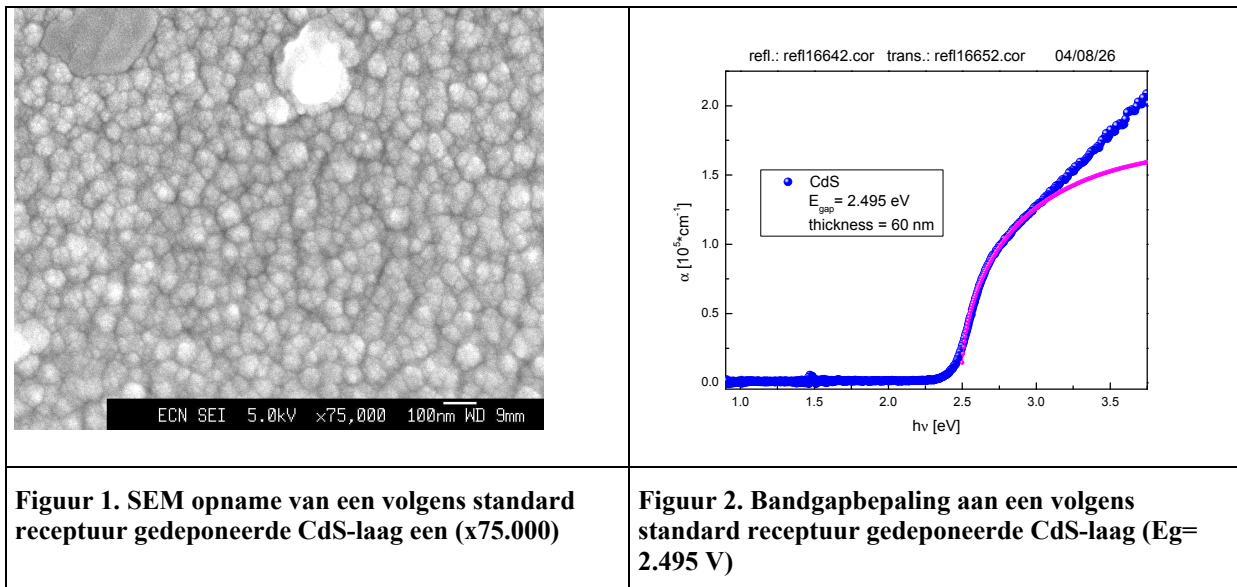
De met EDX bepaalde Cd:S verhouding voor "gele" lagen is 1.01, dus er is uitsluitend CdS gevormd. Voor "groene lagen" is een Cd:S verhouding van 1.5 gemeten. Dit betekent dat in dit geval nog steeds een overmaat aan CdS aanwezig is (66 %), maar dat de lagen ook een niet verwaarloosbaar percentage van 33% aan Cd(OH)₂ bevatten.

De laagdiktes zijn met de DEKTAK gemeten en liggen tussen 40 en 80 nm. De depositie vindt bij een temperatuur van 85°C plaats.

De karakterisering van deze dunne lagen is ingewikkeld. De UV-VIS transmissie spectra bevatten interferentiepatronen. Een vergelijking van de lagen wordt daardoor bemoeilijkt, maar het is wel duidelijk zichtbaar dat na ca. 10 minuten depositietijd de laagdikte niet meer toeneemt. Dit komt overeen met de in SEM opnames waargenomen morfologie (figuur 1). De laaggroei stopt, nadat een gesloten 'monolaag' van partikels met een diameter van ±50 nm gevormd is. De op het SEM-oppervlak zichtbare grotere kristalliet (ca. 150 nm) is uit de oplossing oppervlak neergeslagen, een indicatie dat de volumereactie nog steeds voor een deel afloopt.

Als kristallijn CdS in de laag aanwezig is, verschijnt in het Ramanspectrum een piek bij 305 cm⁻¹. Deze CdS piek is in alle gedeponerde lagen gevonden, wel met variërende intensiteit. Een kwantitatieve vergelijking van de Raman-piek intensiteiten was niet mogelijk, het signaal was te klein. De XRD metingen leverden geen signaal op.

Vanuit de UV-VIS spectra kon voor het vervaardigde materiaal ondanks het onderliggende interferentiepatroon een directe bandgap van 2.495 eV bepaald worden (figuur 2). De bandgap ligt iets hoger dan de in CIS-publicaties aangegeven 2.42 eV.

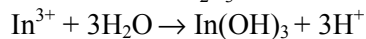
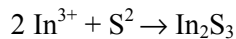
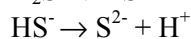
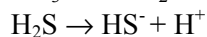
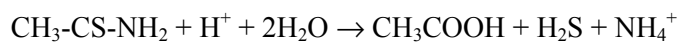


3.1.2 In(OH,S) depositie

Naast de optimalisatie van CdS is onderzoek gedaan naar CdS-vervangende bufferlagen. Aan het ECN is voor In(S,OH) als een van de meest populaire Cd-vervangende lagen in chalcogenide zonnecellen (*D. Hariskos, Proceedings EMRS 2004, Strasbourg*) gekozen. In het 4e project kwartaal zijn eerste verkennende In(OH,S) deposities op glas uitgevoerd. De In(OH,S) lagen kunnen alleen uit een zwak zure oplossing gedeponerd worden. Bij pH-waardeverhoging wordt indium hydroxide gevormd, bij lage pH-waardes wordt indium gevormd. De deposities zijn uitgevoerd op basis van *R. Bayon, J. Herrero, Proceedings 11th WS Quantum solar Energy Conversion, Quantsol 98*.

De depositie is uitgevoerd bij 70°C.

Het reactiemechanisme is complex, de onderstaande reacties geven enkele hoofdreacties en -producten aan, waarbij de pH-waarde een uitslaggevende rol voor de vorming van het uiteindelijke mengproduct In(OH,S) speelt.



De gedeponeerde lagen zijn homogeen en stabiel aan te brengen. In(OH,S) lagen zijn met op meerdere substraat materialen zoals sodalime glas, Duran 50 glas en glas met een Mo-laag gedeponerd.

De UV-VIS transmissie spectra bevatten, net als de CdS curves, interferentiepatronen, waardoor ook hier de bandgap bepaling bemoeilijkt wordt. In afhankelijkheid van de depositietijd is in tegenstelling tot de CBD van CdS een verdergaande laaggroei geconstateerd. Dit werd ook door DEKTAK metingen aan geselecteerde lagen bevestigd.

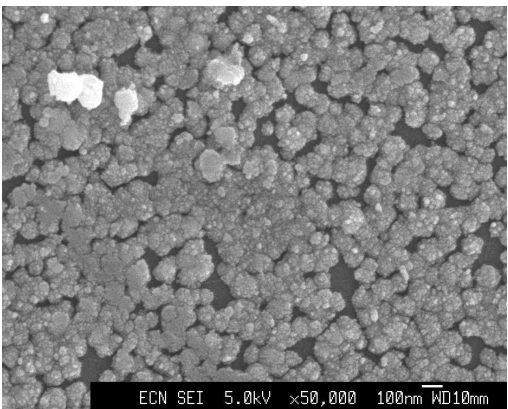
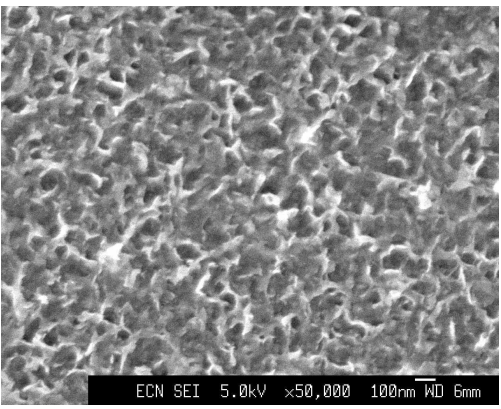
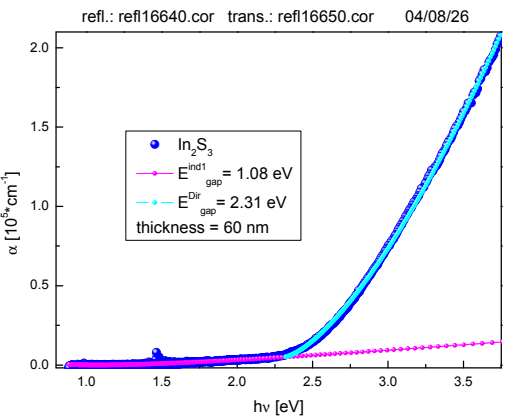
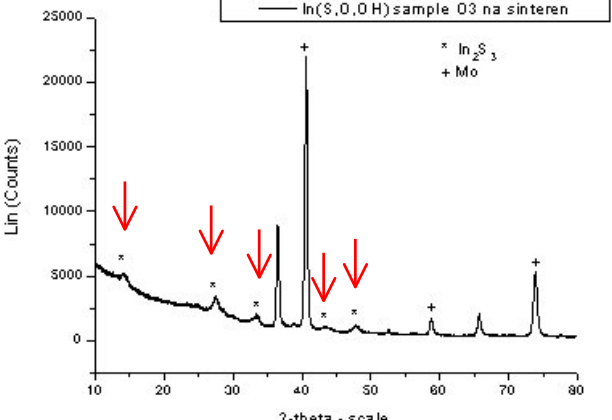
Door variatie van de azijn zuur concentratie worden zowel de laaggroeisnelheid als ook de laagmorfologie beïnvloedt. Als geen azijn zuur toegevoegd wordt, wordt naar verwachting voornamelijk indium hydroxide/oxide gevormd. Indium oxide heeft een bandgap van 3.7 eV.

De EDX metingen kunnen niet voor de bepaling van de laagsgamenstelling In(OH,S) op glas toegepast worden, omdat kalium-verontreinigingen in sodalime glas de In-bepaling verstoren. In het vervolg zijn

Duran 50 glazen gebruikt, maar ook hier is de In-S verhouding niet volledig sluitend. Wel is geconstateerd, dat als tijdens de depositie geen azijnzuur toegevoegd wordt, nog wel indium maar geen zwavel meer aanwezig is en dus indium hydroxide gevormd wordt.

De oppervlakte morfologie van met en zonder azijn zuur gedeponeerde lagen In(OH,S) lagen is significant verschillend (figuur 3 en 4). Het oppervlak van de zwavelbevattende lagen wordt gevormd door verdergaande agglomeratie van deeltjes, de indium hydroxide lagen onderscheiden zich door een karakteristieke 'spinnenweb'-achtige structuur.

Tevens is een start gemaakt met de karakterisering van deze lagen door middel van UV-VIS, reflectie/transmissie metingen m.b.v. integrerende bol, gevolgd door een berekening van de bandgap. In_2S_3 heeft een verboden directe band gap overgang. Via aanpassing van de formule voor de berekening is een directe bandgap van 2.31 eV bepaald en een indirecte van 1.08 eV (figuur 5). De gepubliceerde data voor InS zijn 2.45 eV voor de directe bandgap overgang en 1.896 eV voor de indirecte bandgap overgang (*O.Madelung, "Semiconductors-Basic data"*). De afwijkingen kunnen o.a. door voor de bandgap berekening lastige interferentiepatronen verklaard worden.

	
<p>Figuur 3. SEM opname van een dunne met 0.1M/0.2M HAc gedeponeerde In(OH,S) laag</p>	<p>Figuur 4. SEM opname van een zonder HAc gedeponeerde In(OH,S) laag</p>
	
<p>Figuur 5. Bandgapbepaling voor de gedeponeerde In(OH,S) laag (Eg, dir=2.31 eV, Eg, indir=1.08 eV)</p>	<p>Figuur 6. XRD spectrum van een In(OH,S) laag na sinteren bij 500°C in argon (rode pijlen geven de piek posities van In_2S_3 aan)</p>

Aan de TUD zijn Raman en XRD metingen aan as-grown lagen uitgevoerd. Deze leverden geen voor In_2S_3 typische signalen op. Dit wijst erop, dat de laag erg dun en waarschijnlijk amorf is.

Tevens zijn de as-grown lagen

- Bij 500°C in argon gesinterd, om een eventueel detecteerbare In-sulfide fase te vormen
- Bij 450°C aan lucht gesinterd, om In-oxide te vormen

Tijdens de temperatuurbehandeling zijn structuur veranderingen door water- en gedeeltelijke zwavel- of zwaveldioxide verdamping, kristalgroei en een mogelijke kristal faseverandering opgetreden. Inderdaad heeft behandeling a) tot de vorming van een In_2S_3 -signaal geleid, waardoor aangetoond is, dat in de as-grown laag In-sulfide met een onbekende stoichiometrie aanwezig is (figuur 6). De door behandeling b) aan lucht verwachte vorming van In-oxide kon niet met Raman of XRD gedetecteerd worden.

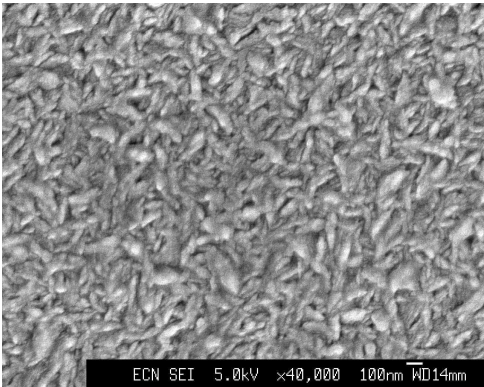
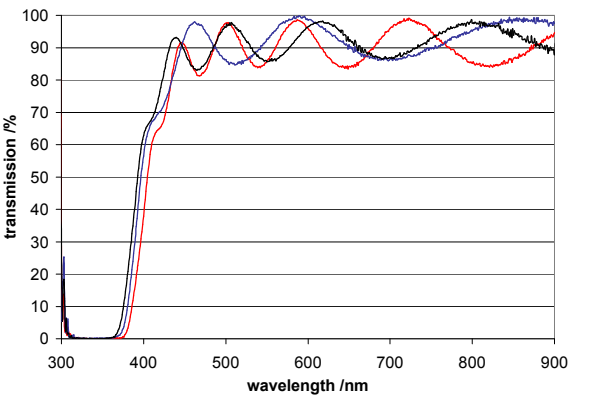
3.2 Window laag bereiding door spray pyrolyse

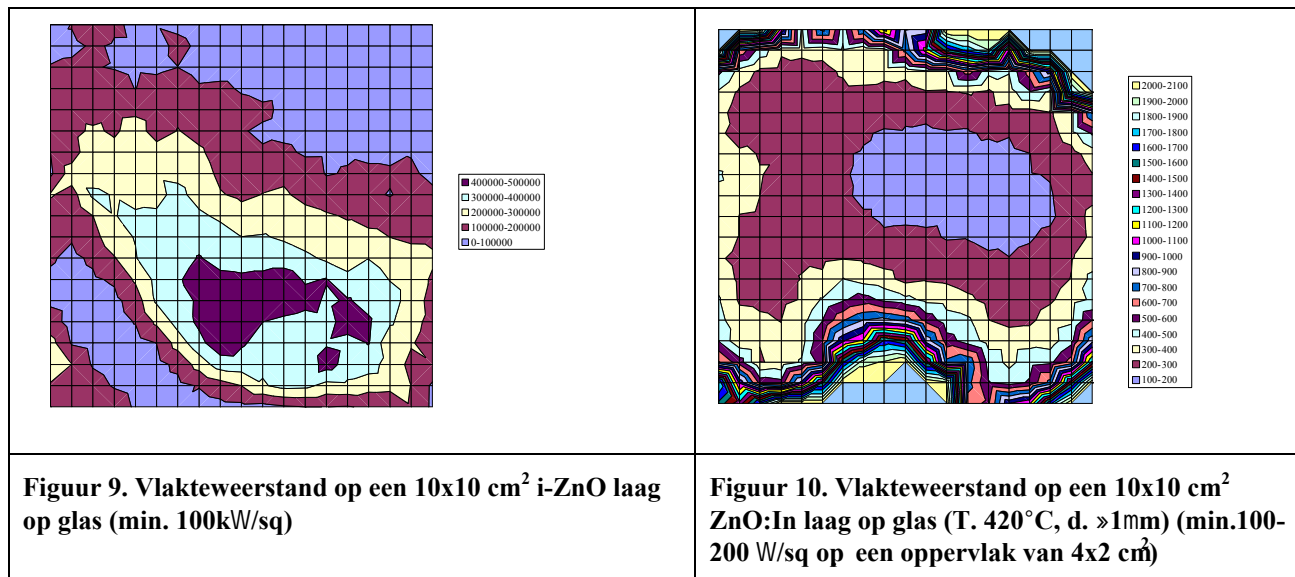
De studie naar de bereiding van de TCO lagen is opgestart met enkele deposities van zink oxide lagen zonder dotering. In de dynamische opstelling op een 30x30 cm substraat homogene i-ZnO-lagen met een laagdikte van 100 nm gedeponerd.

Bij depositietemperaturen tussen 275°C en 440°C zijn ZnO-lagen met een laagdikte tussen de 50 nm en 120 nm met $\geq 80\%$ transmissie in het zichtbare gebied en een bandgap van ca. 3.3 eV vervaardigd. De vlakteweerstand ligt voor intrinsieke licht tussen 0,1 en 1 $\text{M}\Omega/\text{sq}$. XRD metingen wijzen uit, dat alleen bij 440°C lagen met de <002> voorkeursorientatie gevormd worden, bij lagere temperatuur zijn de lagen polykristallijn.

De vorming van de ZnO:In lagen is voornamelijk met de gepulsde sprayopstelling bestudeerd (voor zie boven). De gekozen verhouding tussen spray en rusttijd was 1:8. Het aantal puls cycli en de spraydruk werden tijdens de experimenten gevarieerd. Deze technologie levert homogene lagen op een oppervlak van ca. 5 cm^2 . Bij een temperatuur van 420°C zijn op glazen substraten ZnO:In lagen tot 1,2 μm laagdikte aangebracht. De lagen zijn tot 1 μm dikte nog steeds transparant. De microstructuur bestaat uit naaldkristallen van enkele 100 nm lengte (figuur 7).

De UV-VIS transmissie spectra in figuur 8 zijn alleen op glazen substraten gemeten, waardoor een precieze bandgapbepaling niet mogelijk is. Uit de spectra kan ondanks de interferentie patronen afgelezen worden, dat de gedeponerde lagen in het zichtbare gebied een hoge transmissie ($\geq 90\%$) hebben.

 <p>ECN SEI 5.0kV x40,000 100nm WD14mm</p>	 <p>transmission %</p> <p>wavelength /nm</p>
<p>Figuur 7. SEM-opname van een bij 440°C gepulsd gesprayde ZnO:In laag, laagdikte 460 nm (x 40.000)</p>	<p>Figuur 8. UV-VIS transmissie spectra van ZnO:In-lagen op glas (gepulsd en dynamisch, laagdikte 600-800 nm, T. 420°C)</p>



Na optimalisatie van de spraycondities zijn voor indium gedoteerde lagen vlakteweerstanden van $\geq 100\Omega/\text{sq}$ behaald (figuur 10). De in vergelijking duidelijk hogere vlakteweerstanden bij dezelfde sprayomstandigheden maar zonder indium toevoeging (min. $100\text{k}\Omega/\text{sq}$) (figuur 9) geven aan dat de geleidbaarheid van de laag niet door defecten in het zink oxide rooster, maar door de indium dotering verhoogd wordt.

4 CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN ECN-ONDERZOEK

4.1 Cd-vrije bufferlaag

De depositie van $\text{Cd}(\text{OH},\text{S})$ en $\text{In}(\text{OH},\text{S})$ lagen is succesvol uitgevoerd op glas samples. Door aanpassing van het reactievat was een gecontroleerde homogene depositie van de buffer lagen mogelijk. De in het begin van het project uit publicaties overgenomen recepturen zijn gedurende CISNED continue aangepast door b.v. in plaats van de Cd-sulfaat precursor de minder giftige Cd-acetaat verbinding te gebruiken. Ook is de effectiviteit van de Chemische Bad Depositie verhoogd door de depositietijd terug te brengen van 20 naar 7 minuten. Een belangrijk aspect is de gewenste verschuiving van het reactie evenwicht naar een heterogene reactie. Vanwege de complexiteit van het proces leidt een variatie in de precursor samenstelling niet alleen tot een verschuiving van de homogene naar meerheterogene reactie, maar gaat dit ook gepaard met een verandering van de productsamenstelling en is dus geen gangbare optie. Een begunstiging van de heterogene reactie door verlaging van de reactietemperatuur is mogelijk, maar dit gaat ten koste van de depositiesnelheid.

Uit gepubliceerd onderzoek naar de optimalisatie van de CIS-performance is gebleken, dat de gemengde $\text{Cd}(\text{OH},\text{S})$ -laag het beste werkt als bufferlaag voor CIS-materiaal. In het CISNED project is het gelukt om lagen te vervaardigen, die qua bandgap en laagdikte overeen komen met eerder gepubliceerde data. Ook voor het aan het ECN ontwikkelde $\text{In}(\text{OH},\text{S})$ -depositie proces is het mogelijk de hydroxide/sulfide verhouding in de uiteindelijke laag in te stellen. De optimale buffer laag samenstelling zou moeten worden vastgesteld door de lagen op CIS-materiaal te testen.

Vanwege de zeer dunne bufferlagen (ca. 50 nm) is het aanbod aan geschikte karakteriseringmethoden schaars. De UV-VIS transmissie spectra werden veelal verstoord door interferentiepatronen. De aan zich voor de bepaling van een laagsamenstelling zeer geschikte EDX-methode was alleen beperkt toepasbaar. Het aantal hydroxide groepen in de laag kon niet worden bepaald door achtergrondsignalen vanwege water of oxide in het glas. De bepaling van de $\text{In}(\text{OH},\text{S})$ samenstelling was nog meer complex, omdat de positie van de indium signalen overeenkomt met kalium, dat als verontreiniging in glas aanwezig is. Raman en XRD zijn in principe te ongevoelig voor de toepassing voor dermate dunne lagen. Een aanpassing van deze methoden is wel denkbaar.

Een bottleneck in het CISNED-project was het feit, dat de buffer laag depositie bij ECN de laatste schakel in het cel vervaardigingprogramma vormt. Deze afhankelijkheid werd te laat als probleem herkend, waardoor pas in het tweede jaar het initiatief genomen is, om referentie materiaal zelf te vervaardigen (Cu/In e-beam depositie) of elders te verkrijgen.

Pas in de laatste weken van het CISNED-project werd aangetoond dat de bufferlagen geschikt zijn, om een pn overgang met CIS-materiaal te vormen, de fotoactiviteit is met de LBIC methode gemeten (zie sectie 3.4).

4.2 Window laag bereiding door spray pyrolyse

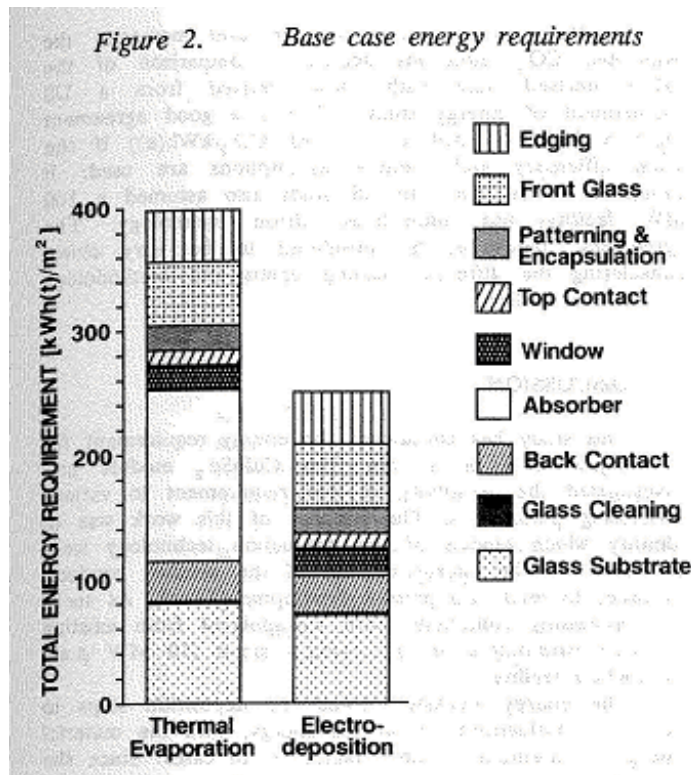
Zoals uit de literatuur bekend is de thermische spray pyrolyse een voor de vervaardiging van TCO-lagen geschikte technologie. De in verband met het CISNED project uitgevoerde experimenten geven aan dat de dotering van zinc oxide lagen met indium mogelijk is. De ZnO:In lagen hebben tot 1µm laagdikte een transmissie boven de 80% en hebben in deze zin een zeker potentieel, om als TCO toegepast te worden. De geleiding van de lagen is sterk afhankelijk van de gekozen processing en de gedeponeerde laagdikte. Gedurende het CISNED project is ECN erin geslaagd om de vlakteweerstand naar ≥ 100 Ohm/vierkant te verlagen. Verder is aangetoond dat de ZnO:In lagen getextureerd zijn. Van deze eigenschap kan gebruik gemaakt worden om de lichtkoppeling in een zonnecel te verhogen. De depositietemperatuur is boven de 400°C en dus wel interessant voor directe TCO-depositie op substraten als glas of metaal, maar niet attractief voor gebruik als window laag voor CIS zonnecellen. Om de depositietemperatuur te kunnen verlagen, zal of een makkelijk ontleedbare organische zink precursor gekozen moeten worden of de spray processing aangepast moeten worden door de nodige energie voor de vorming van de typische TCO-kristalstructuur op een andere manier in te brengen. Het TCO spray onderzoek wordt in een IS Senter project 'TCO+ZON' in een samenwerkingsverband tussen ECN en AST vervolgd.

BIJLAGE 4

KOSTENANALYSE EN CIS-ED MILIEUASPECTEN (ECN)

1 ENERGIETERUGVERDIENTTIJD

(Hynes, 1991a; Hynes, 1991b) heeft 2 fabricage technieken van CuInSe_2 modules onderzocht en komt tot de conclusie dat de productie via thermische verdamping meer energie kost dan via electrodepositie, met als aanname een productie capaciteit van 10 MW/jaar. Zie figuur 1.



Figuur 1.

Uit een studie naar het gebruik van materialen en energie bij de fabricage van CIS modules (zonder frame) bij de pilot fabriek van **Siemens Solar in München** (nu Shell Solar) (Ampenberger, 1998) blijkt dat de procesenergie maar 13,4% uitmaakt van de totale energie die nodig is voor het maken van de CIS modules (zie figuur 1). Een groot gedeelte (41.5%) is hulpenergie, dat wordt gebruikt voor onder andere clean room faciliteiten (om contaminatie te voorkomen en de ruimte op constante temperatuur te houden) en proces koeling. De waarden voor deze hulpenergie zijn verkregen uit een publicatie uit 1989 van de amorf silicium fabriek van Phototronics. Deze gegevens zijn dus oud en waarschijnlijk niet representatief voor een CIS fabriek. Er is navraag gedaan wat de huidige situatie is bij de diverse CIS fabrieken.

Op dit moment heeft *Shell Solar München* geen clean room. Wel down flow (1 uitgang voor alle machines) (Bron Franz Karg, juni 2004)

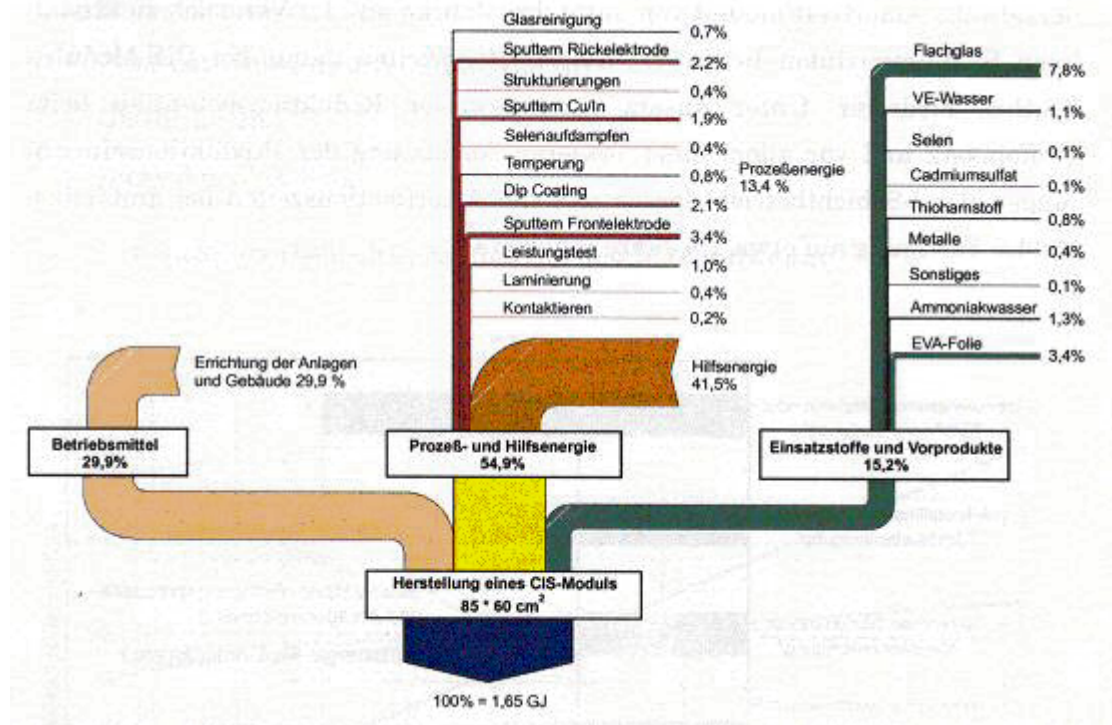
Würth Solar heeft in de pilot CIS cel productie lijn een "10.000 clean room". In de opgeschaalde toekomstige productie lijn zal er geen clean room zijn, maar wel klimaatbeheersing (vochtigheid, temperatuur). (Bron: Bernhard Dimmler, juni 2004)

Sulfurcell heeft geen clean room.

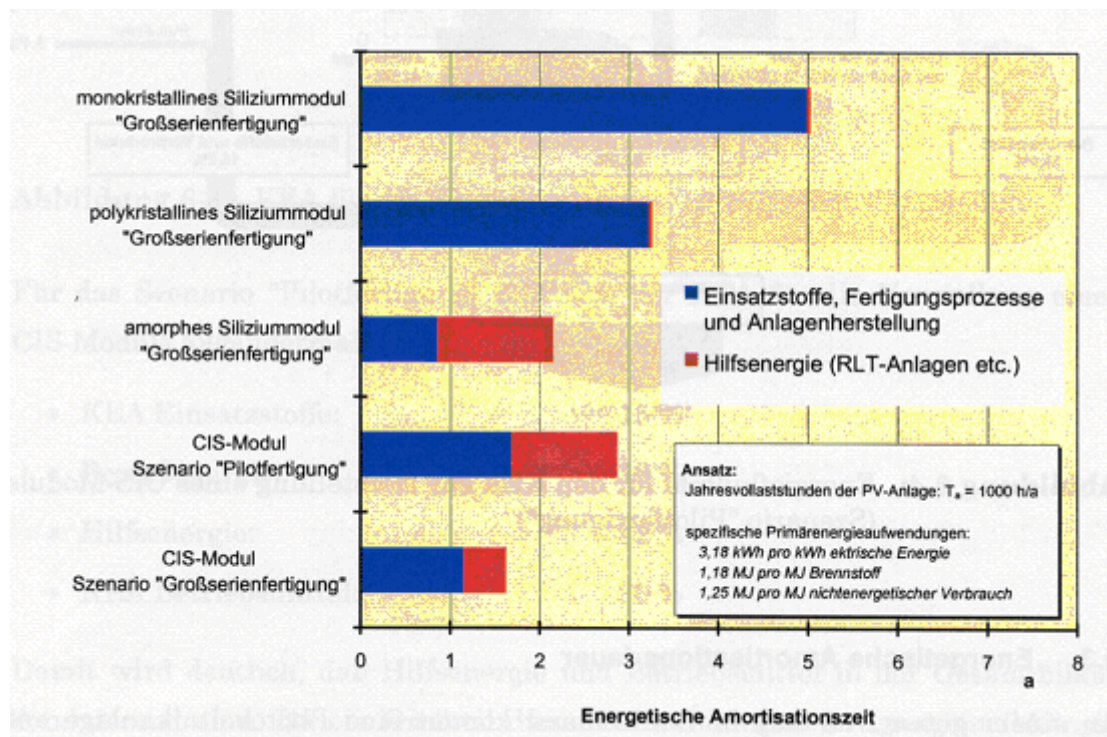
Solarion heeft geen clean room omdat het roll-to-roll productie proces al plaatsvindt in vacuüm apparatuur. (Bron: Dirk Reichel, 7 juni 2004)

EPV Energy Photovoltaics gebruikt geen clean room omdat dit te duur is. (Bron: Alan Delahoy, juni 2004).

Er is een schatting gemaakt van het energieverbruik bij grootschalige productie van **10 MWp/jaar**.
 Energieterugverdientijd voor een goede locatie in Duitsland ($1150 \text{ kWh/m}^2/\text{jaar}$?) is ongeveer **1,5 jaar** (zie figuur 2).

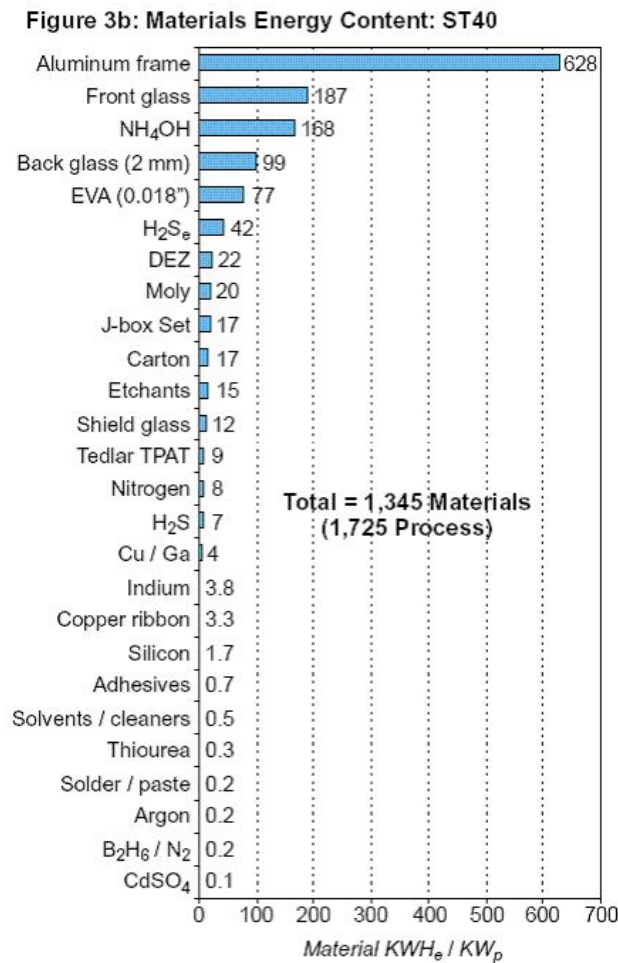


Figuur 2.



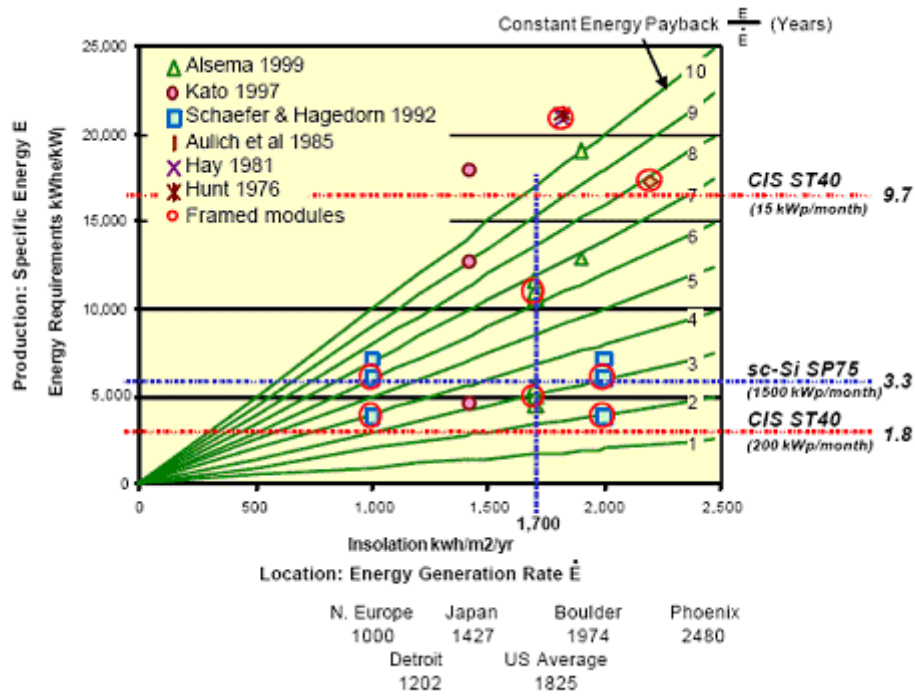
Figuur 3.

(Knapp, 2001) heeft de energierugverdientijd voor de productie van CIS ST40 modules (met aluminium frame) bij de fabriek van **Siemens Solar Industries** (nu Shell Solar) in **Camarillo**, U.S.A. bepaald. Ze gebruikten daarbij gegevens van energierekeningen en maandelijkse pilot productie (180 kWp/jaar) in de periode oktober 1998 - maart **1999**. Verder is er een schatting gemaakt van energiegebruik als de volledige productiecapaciteit wordt gebruikt (**2,4 MWp/jaar**). Zie figuur 3.



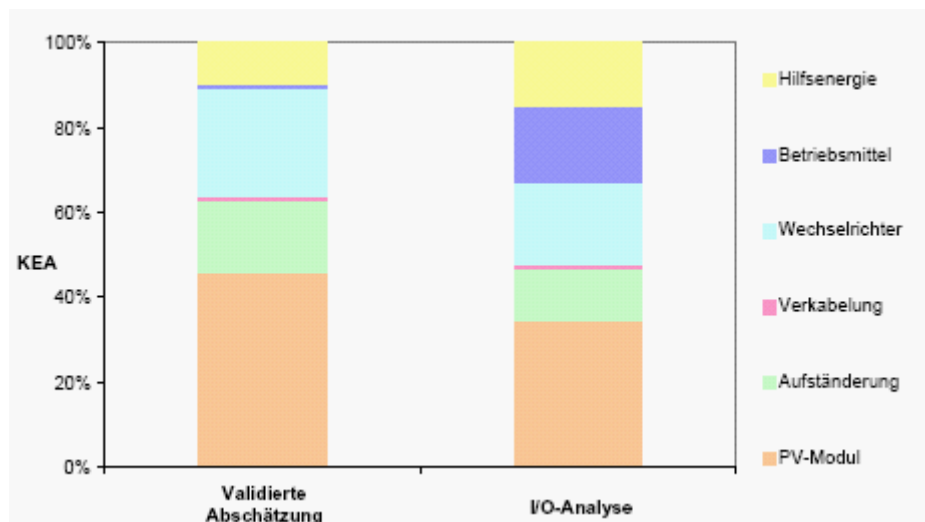
Figuur 4.

Volgens (Knapp, 2001) is de energierugverdientijd bij locatie Noord-Europa (1000 kWh/m²/jaar) **2,8 jaar** en bij locatie Zuid-Europa (1700 kWh/m²/jaar) **1,8 jaar** (zie figuur 4).

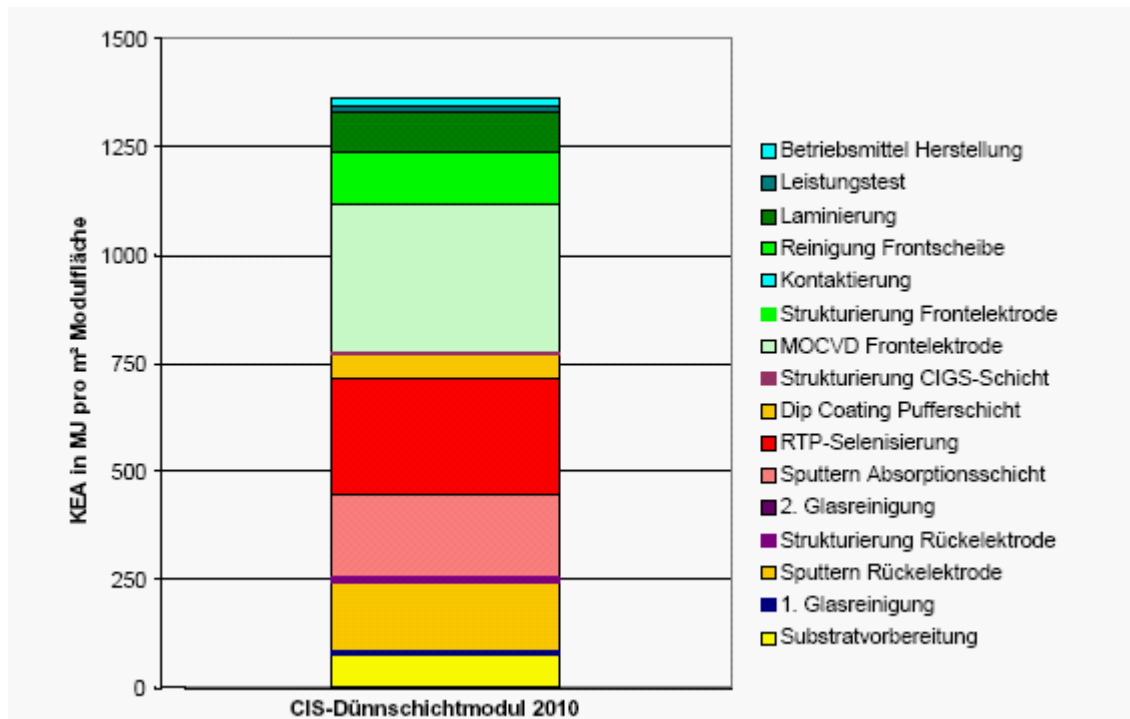


Figuur 5. Energy payback time comparison chart. Circled datapoints are framed modules.

Uit een zeer recent gepresenteerde studie (Corradini, 2004) blijkt dat de overhead energie nog maar ca. 10% uitmaakt van de energie die nodig is voor de productie van een CIS PV systeem (figuur 5). De energieretourverdiensijd (waarschijnlijk voor locatie in Duitsland) voor een CIS PV systeem is 25,7 maanden. De opbouw van de cumulatieve energie voor de productie van een CIS module is te zien in figuur 6. De MOCVD van de voorzijde elektrode en de RTP selenisatie kosten de meeste energie.



Figuur 6. Cumulatieve energie nodig voor de productie van een CIS PV systeem. Vergelijking van gevalideerde schatting met I/O (input/output) analyse. Bron: (Corradini, 2004)



Figuur 7. Cumulatieve energie nodig voor de productie van een CIS module. Bron: (Corradini, 2004)

In dit CISNED project is een schatting van benodigde energie gemaakt van Cu en In galvanische depositie. Voor de electrodepositie van 0,14 micron Cu en 0,34 micron In (0,51 m²) is 0,07 kWh nodig. Zie bijlage. Dit is veel minder dan de depositie m.b.v. magnetron sputtering (8,8 kWh) (Ampenberger, 1998).

2 UITPUTTING VAN GRONDSTOFFEN

2.1 Indium

Volgens (U.S. Geological Survey, 2004) zijn de economische reserves van indium uitgeput na 8 jaar, aangenomen dat de refinery productie constant blijft en er niets wordt bij- of afgeboekt van de reserves¹. Indium wordt bijna uitsluitend gewonnen als bijproduct van zink winning uit sfaleriet ZnS. Indium komt ook voor in koper-, lood- en tin ertsen, maar volgens de USGS zijn de meeste van deze afzettingen subeconomisch voor indium en is het maken van een betrouwbare schatting niet mogelijk. Indium Corp. geeft een schatting van 300% grotere reserves als de koper-, lood- en tinertsen wel worden meegerekend (Roskill, 2003).

De grootste verbruiker van indium (65%) is de LCD (liquid crystal display) markt van platte beeldschermen door het gebruik van ITO (indium tin oxyde). De verwachting is dat dit verbruik zal stijgen. (O'Neill, 2004).

Het aanbod van primair indium is sinds eind 2002 gedaald door het sluiten van de zink refinery van Meuteleurop in Frankrijk en het sluiten van een aantal mijnen in China. (Jansseune, 2003).

¹ **Reserves:**

That part of the reserve base which could be **economically** extracted or produced at the time of determination. The term *reserves* need not signify that extraction facilities are in place and operative. *Reserves* include only recoverable materials; thus, terms such as "extractable reserves" and "recoverable reserves" are redundant and are not a part of this classification system.

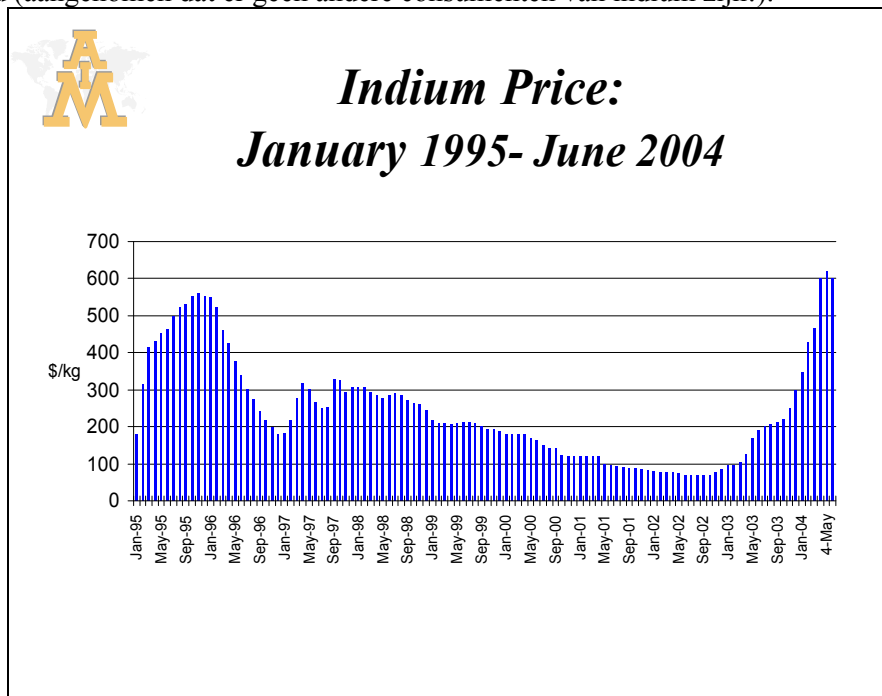
Bron: U.S.G.S. (<http://imcg.wr.usgs.gov/usbmak/c831.html>)

Door de afname in het aanbod en toename van de vraag, is de prijs van indium sterk gestegen. Zie figuur 8 en 9. De prijs van Indium Corporation in the U.S. is 600 \$/kg indium². Voor 1 module van 50 Wp (van 0,51 m²) is 3,7 gram indium nodig (Ampenberger, 1998).

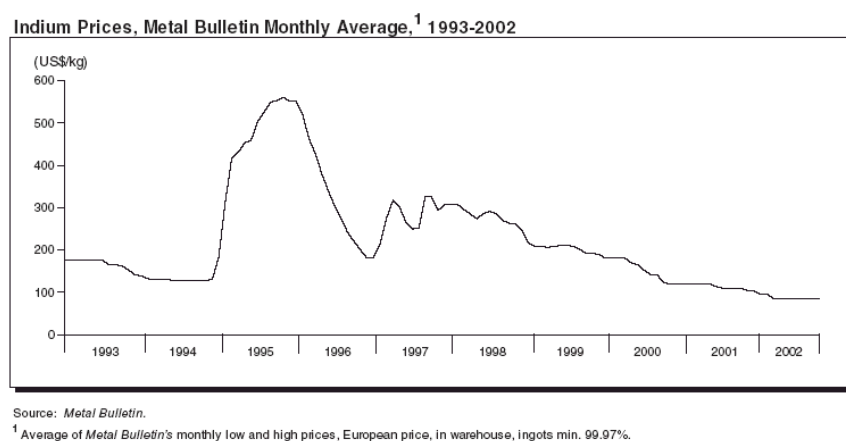
Dit komt overeen met \$ 0,04 / Wp. Dat is maar een klein percentage van de huidige totale kosten (\$8/Wp) en de verwachte toekomstige totale kosten na opschaling van de productie (\$2/Wp) van CIS modules van Shell Solar Industries, Camarillo (zie figuur 10). Op de lange termijn kunnen materiaal kosten het grootste deel uit maken van de totale kosten (Zie figuur 11: een schatting uit MUSIC FM studie uit 1997).

De recycling van indium zal door de hoge prijs een impuls krijgen. Umicore kan indium en ITO recyclen, zowel in Hoboken (Belgie) als Providence (RI, U.S.A.).

Gebaseerd op de indium reserves van 2500 ton (U.S. Geological Survey, 2004) kan, gebaseerd op een verbruik van 3.7 g indium voor een 50 Wp module (Ampenberger, 1998), 30 GWp worden geproduceerd (aangenomen dat er geen andere consumenten van indium zijn!).

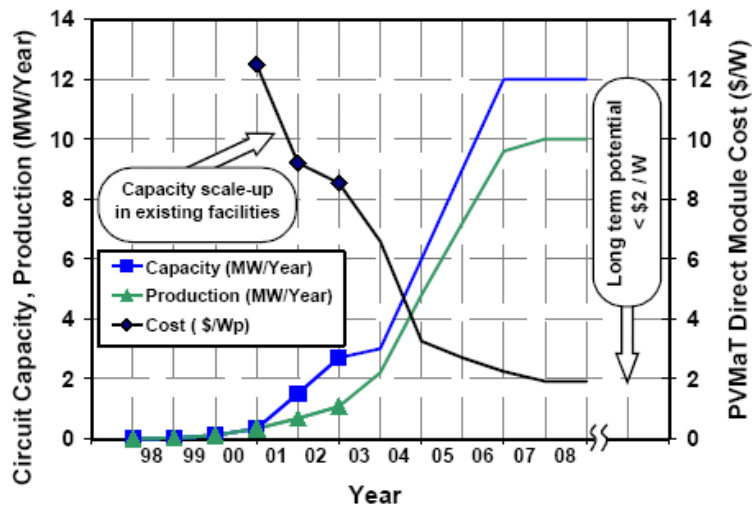


Figuur 8. Bron: (O'Neill, 2004).



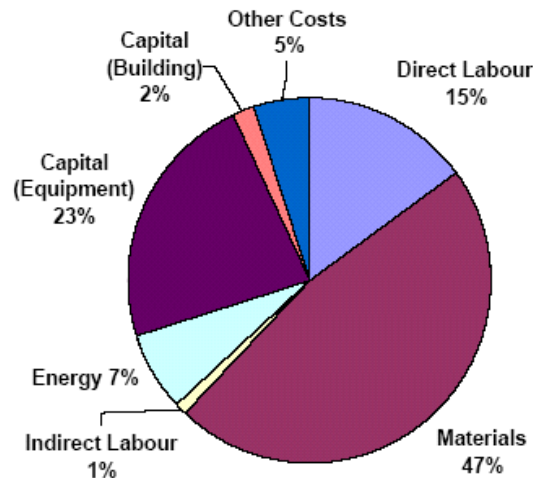
Figuur 9. Bron: (McCutcheon,B., 2001)

² Platts Metals Week 26 July 2004.



Figuur 10. Historische productie (capaciteit) en kosten en toekomstige plannen voor Shell Solar Industries, Camarillo. Bron: (Tarrant, 2003).

Manufacturing Costs at 60 MWp/year



Figuur 11. Kosten verdeling voor de productie van CIGS modules (schatting na opschaling tot een productie van 60 MWp/jaar). Bron: (Jäger-Waldau, 2004)

Andere elementen die van belang zijn voor CIS zonnecellen staan in tabel 1.

Tabel 1

Element	WRLI op basis van economische reserves (jaren)
Al	voldoende
Cd	40
Cu	34
Ga	voldoende
In	8
Mo	68
Se	49
Tin	23
Zn	26

De elementen aluminium en gallium zijn wel voldoende voorradig. Ga wordt gecontroleerd aan de CIS absorber toegevoegd, om het bandgap te optimaliseren. Maar een volledige vervanging van indium is geen alternatief. CuGaSe_2 is een materiaal met een te hoge bandgap en wordt daarom alleen in combinatie met ander CIS-materiaal in tandemcellen toegepast.

2.2 WEEE/ROHS EU wetgeving & cadmium

Op 13 augustus 2004 hebben de EU lidstaten de WEEE & ROHS richtlijnen hebben opgenomen in hun wetgeving. In Nederland is dit Staatsblad 2004 340.

De **WEEE**, Waste electrical and electronic equipment (EC, 2003b), gaat gelden vanaf 13 augustus 2005 en stelt de producent verantwoordelijk voor de terugname en recycling van de afgedankte elektronische apparaten. Op dit moment vallen fotovoltaïsche producten, zoals zonnepanelen hier nog niet onder, maar het is mogelijk dat dit in de toekomst wel het geval zal zijn (WEEE artikel 13³).

De **ROHS**, Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (EC, 2003a), gaat gelden vanaf 1 juli 2006 en verbiedt het op de markt brengen van elektronische apparaten met lood, kwik, cadmium, zeswaardig chroom en 2 broomhoudende vlamvertragers. Er ligt een voorstel voor maximum concentraties van 0.01 gewichts% cadmium en 0.1 gewichts% van de andere hier voor genoemde stoffen in een homogeen materiaal. Homogeen materiaal is gedefinieerd als een materiaal dat niet mechanisch uit elkaar te halen is in verschillende materialen. In een "draft guidance document" (EC, 2004) wordt dit nader gedefinieerd. Homogeen wil zeggen een uniforme samenstelling door het hele materiaal. Mechanisch uit elkaar te halen wil zeggen dat de materialen te scheiden zijn d.m.v. bijvoorbeeld losschroeven, snijden, breken, fijnmalen en schuren.

Er wordt veel onderzoek verricht naar het vervangen van de cadmiumsulfide buffer laag door andere materialen zoals Zn(O,OH,S) en In(O,OH,S) (zie tabel 2).

Tabel 2. CIS-cel rendementen met alternatieve buffer lagen

	Zn(OH,S)		In(OH,S)		ZnSe	
	η /%	area /cm ²	η /%	area /cm ²	η /%	area /cm ²
NREL/AGU	18	<1				
ENSCP/ZSW			16.4	<1		
HMI/Shell Solar					15 12	<1 5x5
Showa Shell	14 13.2 11	10x10 30x30 30x120				
ZSW			14 12.9	10x10 30x30		

Cadmium is een bijproduct van de zink winning uit sfaleriet ZnS. Bij de winning van zink komt dit cadmium dus sowieso vrij. Als er geen nuttig gebruik zou zijn van dit cadmium, in bijvoorbeeld zonnepanelen, dan moet het cadmium worden opgeslagen als gevaarlijk afval. Het is uiteraard van belang dat tijdens de gehele levenscyclus van de CIS zonnepanelen geen significante cadmium emissies zijn naar het milieu.

De *emissies naar lucht van cadmium* gedurende de totale levenscyclus van CdTe PV modules zijn 100-360 keer lager dan voor kolencentrale (Fthenakis, 2004b) (Fthenakis, 2004c) (Fthenakis, 2004a). Omdat CIS PV modules veel minder cadmium bevatten dan CdTe PV modules, zullen de emissie naar lucht van cadmium nog lager zijn. Ook de *emissie van cadmium naar water* en de productie van *vast afval* dient zo klein mogelijk te zijn. Bij de chemische bad depositie (CVD) van CdS is het gedeelte dat op het substraat en dus in de CIS PV modules terecht komt nog erg laag en verdient de nodige aandacht. Volgens (Ampenberger, 1998) (p. 37 en 38) is de yield van de cadmium depositie via een chemisch bad proces maar liefst 0.2%. Op labschaal is een technologie ontwikkeld voor de terugwinning van meer dan 99,999 % van het cadmium en produceert alleen vast zwavel en een vloeistof met sporen cadmium (<10 $\mu\text{g Cd/l}$) (Durand, 2000; Malinowska, 2001; Malinowska, 2002).

³ WEEE article 13: **Adaptation to scientific and technical progress**

Any amendments which are necessary in order to adapt Article 7(3), Annex IB, (in particular with a view to possibly adding luminaires in households, filament bulbs and photovoltaic products, i.e. solar panels), Annex II (in particular taking into account new technical developments for the treatment of WEEE), and Annexes III and IV to scientific and technical progress shall be adopted in accordance with the procedure referred to in Article 14(2). Before the Annexes are amended the Commission shall inter alia consult producers of electrical and electronic equipment, recyclers, treatment operators and environmental organisations and employees' and consumer associations.

(Hynes, 2004) geeft een overzicht van de schadelijke stoffen die worden gebruikt bij het produceren van CIGS dunne film zonnecellen. Zie de tabel 3.

Table 3 Properties of main materials used in alternative processing techniques for CuInS₂ cells

Processing Technique	Material	Hazardous Properties
TiO₂ Deposition (ETA Cells)	Hydrogen Peroxide	Corrosive, Low OEL, Carcinogenic
	Ammonia Solution	Irritant to eyes, Corrosive, Toxic
	Nitrogen	Asphyxiant
	Oxygen	Enhances Combustion
	Peroxo-titanium Complex	No data available to date
	Titanium Metal	Non hazardous material
	Titanium Dioxide	Harmful to human health and the environment
CuInS₂ (Spray Pyrolysis)	Copper Chloride Dihydrate	Toxic, Strong solutions are corrosive
	Indium III Chloride	Toxic, Causes burns
	Sodium Thiosulphate Pentahydrate	Irritant to the eyes and skin
	Nitrogen	Asphyxiant
ZnS (Chemical Bath Deposition)	Zinc Sulphate	Irritant, Harmful to the aquatic environment
	Thiourea	Carcinogen, Highly toxic – especially in the aquatic environment
	Ammonium Hydroxide	Corrosive, Irritant
	Tri-sodium Citrate	Non hazardous material
	Ethanol	Highly Flammable
	Decon 75	Irritant to the eyes and skin
ZnS/ZnSe/ZnO (Spraying, Thermal Evaporation)	Zinc Acetate	Evidence of Carcinogenicity in animals
	Zinc Chloride	Irritant, Can cause burns
	Thiourea	Carcinogen, Highly toxic – especially in the aquatic environment
	Selenourea	Highly Toxic
	Gallium Trichloride	No data available to date
	Isopropyl Alcohol	Highly Flammable
Sulphidisation (Various Methods)	Hydrogen Sulphide	Extremely Flammable, Very Toxic – especially in the aquatic environment, Explosive mixtures may form
	Sulphur	Mild Irritant, Combustible
	Sodium Sulphide	Toxic
	Ethylene Glycol	Highly Flammable, Irritant, Evidence of Reproductive Effects
	Hydrogen	Extremely Flammable, Asphyxiant

REFERENTIES

Ampenberger, A., E. Hellriegel and D. Köhler (1998): *Massen- und Energiebilanzen für die Herstellung von CIS-Dünnschichtsolarmodulen. Teilprojekt im Rahmen des Bayerischen Forschungsverbundes Solarenergie (FORSOL)*; Forschungsstelle für Energiewirtschaft (FfE), München, Germany (availability: wmauch@ffe.de), **-63 p.**

Corradini, R., S. Richter, D. Gürzenich and R. Tryfonidou (2004): *Ganzheitliche Untersuchung von zukünftigen Photovoltaik-Systemen*; **VDI-Expertenforum "Entwicklungslinien der Energietechnik"**, Bochum, **8 September 2004** ;
http://www.ier.uni-stuttgart.de/public/de/organisation/abt/esa/projekte/lci_bmw/

Durand, G., M. Rakib and B. Malinowska (2000): *CdS-CBD films for industrial production of photovoltaic solar cells. The ammonia and cadmium problem : A recycle solution.*; **16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, United Kingdom, 1-5 May 2000** , **859-861**

EC (2003a): *DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*;
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2003/l_037/l_03720030213en00190023.pdf

EC (2003b): *DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)*;
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2003/l_037/l_03720030213en00240038.pdf

EC (2004): *DRAFT Guidance document. Directive 2002/96/EC on Waste Electrical and Electronic Equipment Directive 2002/95/EC on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment*;
http://leadfree.ipc.org/files/LF_3-0_2.pdf

Fthenakis, V.M. (2004a): *Environmental life cycle assessment of cadmium telluride solar cells: Cd emissions*; **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 7-11 June 2004** ;
http://www.pv.bnl.gov/abs_175.pdf

Fthenakis, V.M. (2004b): *Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production*; **Renewable and Sustainable Energy Reviews 8: 303-334**

Fthenakis, V.M., M. Fuhrmann, J. Heiser and W. Wang (2004c): *Experimental investigation of emissions and redistribution of elements in CdTe PV modules during fires*; **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 7-11 June 2004** ;
http://www.pv.bnl.gov/abs_176.pdf

Hynes, K., I. Forbes, R. Miles, J.D. Painter, D.W. Lane and K.D. Rogers (2004): *An environmental assessment of the manufacture of CIGS based thin film PV cells*; **19th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Paris, France, 7-11 June 2004**

Hynes,K.M., N.M.Pearsall and R.Hill (1991a): *Sensitivity analysis of energy requirements for thin film photovoltaic module production*; **Proceedings of the 10th European PV Solar Energy Conference, Lisbon, Portugal, 8-12 April 1991 , 461-464**

Hynes,K.M., N.M.Pearsall and R.Hill (1991b): *The sensitivity of energy requirements to process parameters for CuInSe₂ module production*; **22nd IEEE PV Specialist Conference Proceedings, Las Vegas, 822-827**

Jansseune,T. (2003): *The indium market and compound semiconductors*; **Compound Semiconductor September**;
<http://compoundsemiconductor.net/articles/magazine/9/9/4/1>

Jäger-Waldau,A. (2004): *PVNET European roadmap for PV R&D. R&D for PV products generating clean electricity*; European Commission, Luxembourg, 92-894-7349-5, **EUR 21087 EN: -52 p.**;
http://paris.fe.uni-lj.si/pvnet/files/Roadmap_Final_1.pdf

Knapp,K. and T.Jester (2001): *Empirical investigation of the energy payback time for photovoltaic modules*; **Solar Energy 71 (3): 165-172**

Malinowska,B., M.Rakib and G.Durand (2001): *Ammonia recycling and cadmium confinement in chemical bath deposition of CdS thin layers*; **Progress in Photovoltaics: Research and Applications 9 (5): 389-404**

Malinowska,B., M.Rakib and G.Durand (2002): *Cadmium recovery and recycling from chemical bath deposition of CdS thin layers*; **Progress in Photovoltaics: Research and Applications 10 (3): 215-228**

McCutcheon,B. (2001): *Canadian Minerals Yearbook: Indium*; National Resources Canada, - **4 p.**;
<http://www.nrcan.gc.ca/mms/cmty/content/2001/31.pdf>

O'Neill,B. (2004): *Indium: supply, demand & flat panel displays*; **Minor Metals 2004, London, June 2004 , -6 p.**

Roskill (2003): *The economics of indium (8th edition)*; ISBN 0 86214 872 3, -**121 p.**;
<http://www.roskill.com/reports/indium>

Tarrant,D.E. and R.R.Gay (2003): *High Yield CIS production - progress&perspectives*; **NCPV and Solar Program Review Meeting 2003, 513-516**;
http://www.nrel.gov/ncpv_prm/pdfs/33586060.pdf

U.S. Geological Survey (2004): *U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries*; U.S. Geological Survey,
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcs04.pdf>