

DISS. ETH NO. 22751

Back contact, doping and stability of CdTe thin film solar cells in substrate configuration

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
CHRISTINA ALEXANDRA GRETENER
MSc ETH Physics, ETH Zurich
born on 14.11.1987
citizen of Dietikon ZH, Switzerland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. N. Tiwari, examiner
Dr. S. Buecheler, co-examiner
Prof. Dr. D. J. Norris, co-examiner
Prof. Dr. S. J. C. Irvine, co-examiner

2015

Abstract

The direct conversion of sunlight into electricity by photovoltaic (PV) devices represents a clean and sustainable way to meet the world's rising demand for energy. CdTe solar cells grown in superstrate configuration are an advanced PV technology with high efficiencies up to 21.5% and contribute to sustainable energy production with over 10 GW_p capacity installed worldwide. The ability to grow efficient CdTe solar cells also in the inverted substrate configuration would allow for the use of non-transparent and flexible substrates compatible with cost-effective roll-to-roll production. Substrate configuration furthermore enables a better control over junction formation and gives the opportunity for a deepened understanding of the chemical and electronic processes and properties of the solar cell. Yet, the problems of barrier formation at the back contact as well as the limited electronic properties of the CdTe layer and p-n junction caused efficiencies of substrate configuration solar cells to remain below 8%.

In this thesis, processes for the growth of CdTe/CdS solar cells in substrate configuration are developed which enable conversion efficiencies up to 13.6% with V_{oc} (~850 mV) and fill factor (~75%) reaching the level of superstrate configuration. An important step was to decouple CdTe recrystallization from heterojunction formation with CdS by applying two separate CdCl₂ treatments to the CdTe and the CdS layers. This leads to a recrystallized CdTe layer, passivation of the CdTe grain boundaries and improved junction quality.

A novel concept for the controlled acceptor doping of CdTe with copper or silver in substrate configuration is presented. The doping is achieved by evaporation of sub-monolayer amounts of copper or silver onto the recrystallized CdTe layer and subsequent annealing. It results in hole densities of $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, enhanced collection of photogenerated carriers as well as a reduction of the barrier height for majority carriers at the back contact from 0.7 eV to 0.5 eV. The electronic properties of the back contact are

further improved by the introduction of a back contact buffer layer between the metallic part of the back contact and the CdTe layer. Efficiencies of 11.4% and 12.6% could be reached using antimony and Sb_2Te_3 back contact buffers, respectively. Highest performance of up to 13.6% is achieved with a MoO_x back contact buffer layer. This material is found to transform from the as deposited MoO_3 to the metal-like, high work function compound MoO_2 upon solar cell processing explaining its suitability as a contact material to CdTe.

Finally, the developed substrate configuration CdTe solar cells are used to study the degradation mechanisms in CdTe solar cells. Such cells exhibit a good performance stability with 90% of the initial power output after 1000 hours of accelerated stress testing at 80 °C and ~1 sun illumination. This is enabled by the use of the novel doping process which allows to prevent two commonly observed degradation mechanisms, namely copper loss at the back contact and copper accumulation in the CdS layer. The remaining performance degradation of substrate configuration solar cells by 10% is found to be caused by a decrease in net acceptor concentration. This mechanism is not limited to substrate configuration but can also explain possible degradation of superstrate configuration CdTe solar cells.

The ability to grow substrate configuration solar cells with high V_{oc} and fill factor offers a new perspective to research on CdTe solar cells and represents a first step towards the industrialization of CdTe solar modules on flexible metal foil. However, further research is required to improve the efficiency of substrate configuration solar cells to the value reached by superstrate configuration. Possible routes are to increase J_{sc} by the use of alternative n-type materials like oxygenated CdS, to further reduce the back contact barrier by changing the properties of the back contact buffer layer or to increase hole densities and minority carrier lifetime by replacing the dopant or changing the dopant properties by alloying CdTe with isovalent elements.

Zusammenfassung (In German)

Die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in Elektrizität mittels Photovoltaik (PV) ist ein sauberer und nachhaltiger Weg um den weltweit steigenden Energiebedarf zu decken. Die in Superstrat-Konfiguration hergestellten CdTe Solarzellen sind eine fortgeschrittene PV-Technologie mit Effizienzen bis zu 21.5%, welche mit aktuell über 10 GW_p installierter Leistung ihren Beitrag zur nachhaltigen Energieproduktion leistet. Könnte man effiziente CdTe Solarzellen auch in der invertierten Struktur - der Substrat-Konfiguration - herstellen, wäre man in der Lage lichtundurchlässige und flexible Substrate zu verwenden, die eine kosteneffiziente Rolle-zu-Rolle Produktion ermöglichen. Die Herstellung in Substrat-Konfiguration ermöglicht zudem eine bessere Kontrolle über die Bildung des p-n Übergangs und erlaubt eine Vertiefung des Verständnisses der chemischen und elektronischen Prozesse und Eigenschaften der Solarzelle. Barrierenbildung am Rückkontakt sowie eine beschränkte elektronische Qualität des CdTe verhinderten jedoch bis anhin Wirkungsgrade über 8%.

Im Verlauf dieser Arbeit werden verschiedene Prozesse zur Herstellung von CdTe/CdS Solarzellen in Substrat-Konfiguration entwickelt, womit Effizienzen von bis zu 13.6% erreicht werden können. Dabei werden der Superstrat-Konfiguration ebenbürtige V_{oc} (~850 mV) und Füllfaktor (~75%) Werte erzielt. Durch die Anwendung von zwei separaten CdCl₂ Behandlungen von CdTe und CdS kann die Rekristallisation der CdTe Schicht von der Bildung des p-n Übergangs entkoppelt werden. Dieses Vorgehen führt zu einer rekristallisierten CdTe Schicht, Passivierung der CdTe Korngrenzen und einer verbesserten Qualität des p-n Übergangs, jedoch zu keiner erkennbaren Durchmischung von CdTe und CdS.

Ein neuartiges Konzept für die kontrollierte Dotierung der CdTe Schicht mit Kupfer oder Silber in Solarzellen in Substrat-Konfiguration wird vorgestellt. Die Dotierung wird durch die Verdampfung von weniger als einer Monolage Kupfer oder Silber auf die Cd-

Te Schicht und darauffolgendem Tempern erreicht. Dies ermöglicht Lochdichten von $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, eine verbesserte Sammlung von erzeugten Ladungsträgern und eine Reduktion der Rückkontaktbarriere von 0.7 auf 0.5 eV. Der Kupfergehalt am Rückkontakt kann durch diese Methode drastisch reduziert werden. Eine weitere Verbesserung der elektronischen Eigenschaften des Rückkontaktes wird durch die Einführung einer Pufferschicht zwischen dem metallischen Teil des Rückkontaktes und der CdTe Schicht erreicht. Mit Rückkontaktpuffern aus Sb and Sb_2Te_3 konnten Effizienzen von 11.4%, respektive 12.6% erreicht werden. Die beste Effizienz von 13.6% wurde mit einer Pufferschicht aus MoO_x erzielt. Diese wandelt sich während der Prozessierung der Solarzelle von unterstoichiometrischem MoO_3 zu MoO_2 , welches eine metallische Leitfähigkeit und eine hohe Austrittsarbeit aufweist, um.

Schliesslich wurden die entwickelten Solarzellen in Substrat-Konfiguration einem Stress-test unterzogen, um die Degradierung von CdTe Solarzellen zu untersuchen. Die Solarzellen weisen eine gute Stabilität auf und liefern nach 1000 Stunden Stresstest bei 80°C und ~ 1 Sonne Beleuchtung noch 90% ihrer ursprünglichen Leistung. Mit Hilfe der neuartigen Dotiermethode ist es möglich zwei bekannte Degradierungsmechanismen - Verlust von Kupfer am Rückkontakt sowie die Ansammlung von Kupfer in der CdS Schicht - zu vermeiden. Die restliche Degradierung der Substrat-Konfigurationszellen um 10% wird durch eine Verminderung der Netto-Akzeptorkonzentration verursacht. Dieser Mechanismus beschränkt sich nicht nur auf Zellen in Substrat-Konfiguration sondern kann auch mögliche Degradierung von Solarzellen in Superstrat-Konfiguration erklären.

Die Möglichkeit Solarzellen in Substrat-Konfiguration mit hohem V_{oc} und Füllfaktor herzustellen eröffnet der Forschung an CdTe Solarzellen eine neue Perspektive und ist der erste Schritt in Richtung Industrialisierung von CdTe Solarzellen auf flexibler Metallfolie. Jedoch wird weitere Forschung benötigt um die Effizienzen von Substrat-Konfigurationszellen auf das Niveau von Superstrat-Konfiguration zu steigern. Mögliche Wege dies zu erreichen sind die Erhöhung des J_{sc} mit Hilfe von alternativen n-typ Materialien, wie zum Beispiel oxidiertem CdS, sowie die Reduktion der Rückkontaktbarriere durch veränderte Eigenschaften des Rückkontaktpuffers. Des Weiteren, könnten die Lochdichten und Lebensdauern der Ladungsträger erhöht werden, indem entweder der Dotierstoff ausgewechselt wird oder die CdTe Schicht mit einem isovalenten Element legiert wird, wodurch ihre Dotiereigenschaften verbessert werden.