

DISS. ETH No. 23024

Transparent Conductive Oxides by Magnetron Sputtering for Solar Energy Applications

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

presented by
Timo Adrian Jäger
MSc ETH Physics, ETH Zürich
born on 28.01.1985
citizen of Sur GR, Switzerland

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ayodhya N. Tiwari, examiner
Prof. Dr. Bernd Rech, co-examiner
Prof. Dr. Jürg Leuthold, co-examiner
Dr. Yaroslav E. Romanyuk, co-examiner

2015

Abstract

Transparent conductive oxides (TCOs) are a unique class of materials that combine electrical conductivity and optical transparency in the visible to near infrared (IR) region. Technological implementations range from flat-panel displays, low-emittance coatings, and light-emitting diodes to solar cells. For depositing TCOs, magnetron sputtering using glow discharges in reactive atmospheres is one of the most relevant industrial methods. Although the metal-oxide research has continued since several decades, the necessity for a better understanding and improved performance of TCOs is driven by a growing number of requirements for each specific application. In particular, the relation between sputter-plasma conditions and film properties is far from being completely understood and very challenging from a scientific point of view.

The aim of this thesis is the investigation of transparent conductive oxides by reactive magnetron sputtering for solar energy applications. The first part of the thesis deals with fluorine doped tin oxide (FTO) to be used as low-emittance coatings in fenestration because this material exhibits, among all TCOs, the highest chemical inertness, hardness, one of the highest work functions, and is composed of earth-abundant constituent elements. The performance of FTO by low-temperature sputtering is mainly limited by the low activation of fluorine as dopant and high-energetic particle bombardment yielding a significantly lower conductivity than those deposited by chemical vapor deposition (CVD). FTO layers were deposited by reactive DC magnetron sputtering of metallic Sn targets where the process window for optimal deposition condition changes relatively fast with the target usage/thickness. The maximum F dopant activation can be achieved by rapid-thermal post-annealing within a few min-

utes but does not exceed 4%, indicating an inefficient incorporation of F into the SnO₂ lattice during film growth in magnetron sputtering. This limitation yielding charge carrier densities $N < 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ marks the significant difference to CVD deposition techniques with $N > 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and electron mobilities μ of $\sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1]. Additionally, the dopant activation in sputtered FTO is found to be independent on the chosen doping approach, which included different process gases, CF₄ or CHF₃, and several inlet positions. State-of-the-art FTO material has been achieved using room temperature deposition and subsequent post-annealing in N₂ atmosphere yielding an electrical conductivity of 530 S/cm and an average visible transmittance of $> 80\%$.

Ion fluxes during reactive sputtering of FTO are controlled by two approaches, namely a *plasma lens* formed by a DC powered solenoid and a *plasma trap* consisting of permanent magnets perpendicular to the target normal direction. The magnetic field of the plasma lens enhances ionization resulting in a transversal electric field that focuses the plasma along the solenoid axis. The flux of positive ions can be varied by several orders of magnitude as a function of the applied current through the solenoid enabling the deposition of transparent SnO₂ films in the metallic sputtering mode, whereas the high-energy ($>100 \text{ eV}$) negative O⁻ and F⁻ ions are not notably deflected. By using the plasma trap with the **B**-field orthogonal to the ion trajectory, the flux of high-energetic negative ions could be substantially suppressed leading to an improvement of the resistivity by 20% as compared to the conventional deposition, which was mainly attributed to an enhanced mobility.

In the second part, film properties of TiO₂ deposited by reactive sputtering are discussed in view of their functionality as electron-selective layers in inverted cyanine dye-based solar cells. The donor-acceptor heterointerface in simple fullerene/cyanine dye bilayer solar cells must be placed in close proximity to the bottom electrode due to the small exciton diffusion length of a few tens nm in organic materials. The requirement for the mean roughness of TiO₂ layers was found to be less than 1 nm in order to prevent electrical shunting in the device stack consisting of indium tin oxide (ITO)/TiO₂/C₆₀/cyanine dye/MoO₃/Ag. A further condition for the device performance is the high-electron mobility anatase phase of TiO₂ which has been promoted

by introduction of the ITO seed layer, yielding a maximum solar cell efficiency of 2.9%.

The third part covers doping studies and implementation of hydrogenated indium oxide (IOH) in chalcopyrite $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) solar cells. Annealed IOH films exhibit Hall mobilities of up to nearly $150 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, which enables low-resistive layers with a rather low carrier concentration and, hence, a high transmission in the near IR range. Hydrogen doping of In_2O_3 thin films is achieved by injection of water vapor or H_2 gas during the sputter process. As-deposited amorphous IOH films exhibit a high electron mobility of $\sim 50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at room temperature, and are successfully implemented as front contacts in CIGS based solar cells. The most significant feature of the IOH containing devices is the open circuit voltage (V_{OC}) enhanced by $\sim 20 \text{ mV}$ as compared to reference ZnO:Al electrodes - regardless of the doping approach, whereas the short circuit current and fill factor remain the same for the H_2O case or slightly decrease for H_2 . Temperature and illumination intensity-dependent current-voltage measurements indicate that the dominant recombination path does not change when AZO is replaced by IOH, and it is mainly limited to the recombination in the space charge region and at the junction interface of the solar cell. The introduction of even a 5 nm-thin IOH layer at the i-ZnO/TCO interface already results in a step-like increase in V_{OC} . Two possible explanations are proposed and verified by one-dimensional simulations using the SCAPS (Solar Cell Capacitance Simulator) software. First, a higher work function of IOH as compared to AZO is simulated to yield an V_{OC} increase by 21 mV. Second, a lower defect density in the i-ZnO layer as a result of the reduced sputter damage during milder sputter-deposition of IOH can also add to a maximum enhanced V_{OC} of 25 mV. For CIGS absorbers with Na PDT, the average power conversion efficiency could be enhanced by absolute 0.5% with IOH (via H_2O) front contacts demonstrating that the proper choice of the front TCO contact can reduce the parasitic recombination and boost the efficiency of CIGS cells.

This work shows that the design of the sputter experiments is important to achieve the lowest bombardment by high-energetic particles during the TCO growth. Innovative concepts to control the ion flux enable a significant reduction of the sputter damage, although they are difficult to implement on an industrial level. The electrical

film properties are governed by extrinsic dopants, and the doping efficiency can be maximized with a rapid-thermal post-annealing.

Zusammenfassung (Abstract in German)

Transparente leitfähige Oxide (TCOs) bilden, aufgrund der Kombination von elektrischer Leitfähigkeit und optischer Transparenz im sichtbaren bis nahen Infrarotbereich, eine einzigartige Materialklasse. Technologische Implementierungen reichen von Flachbildschirmen über niedrig emittierende Beschichtungen und lichtemittierende Dioden bis hin zu Solarzellen. Obwohl die Forschung von Metalloxiden seit mehreren Jahrzehnten voranschreitet, wird die Notwendigkeit für ein tieferes Verständnis und eine bessere Qualität der TCOs durch die wachsende Anzahl an Anforderungen für spezifische Anwendungen angetrieben. Insbesondere der Zusammenhang zwischen den Sputter-Plasmabedingungen und den Schichteigenschaften ist bei weitem nicht vollständig verstanden und aus wissenschaftlicher Sicht sehr anspruchsvoll.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von transparenten leitfähigen Oxiden für die Solarenergienutzung unter Verwendung der Abscheidemethode des reaktiven Magnetronspüterns. Der erste Teil handelt von Fluor-dotiertem Zinnoxid (FTO) zum Zweck von niedrig emittierenden Fensterbeschichtungen, da dieses Material von allen TCOs eine der höchsten chemischen Stabilität, Schichthärte, Austrittsarbeit ausweist und sich aus reichlich vorhandenen Bestandteilen zusammensetzt. Die Qualität von FTO, welches durch sputtern bei niedriger Temperatur hergestellt wird, ist vor allem durch die niedrige Fluordotierstoffaktivierung und den Einfluss von hochenergetischem Teilchenbeschuss beschränkt, wodurch eine deutlich geringere Leitfähigkeit erzielt wird als durch die chemische Gasphasenabscheidung. FTO-Schichten wurden mittels reaktivem Gleichstrom-Magnetronspütern (DC) von metallischen Sn-Kathoden abgeschieden, wobei sich das Prozessfenster für optimales Schichtwachstum

zusammen mit der Targetdicke relativ schnell verändert. Die maximale F-Dotierstoffaktivierung erfolgte durch schnelles thermisches Tempern nach nur wenigen Minuten, vermochte jedoch nicht die 4%-Marke zu überschreiten und zeigt die Ineffizienz der F-Integration in die SnO₂-Struktur während des Schichtwachstums mit der Methode des Magnetronsputterns. Diese Beschränkung ergibt eine Ladungsträgerkonzentration von $< 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und markiert den signifikanten Unterschied zu den CVD-Beschichtungstechniken mit $N > 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und Elektron-Mobilitäten μ von $\sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [1]. Zusätzlich stellte sich heraus, dass die Dotierstoffaktivierung in gesputtertem FTO unabhängig ist vom Dotierungsverfahren einschliesslich des Prozessgases, CF₄ oder CHF₃, und der verschiedenen Positionen des Einlasses. Dem Stand der Technik entsprechende FTO-Schichten mit einer elektrischen Leitfähigkeit von 530 S/cm und einer sichtbaren Transmission von $> 80\%$ wurden mittels Abscheidung bei Raumtemperatur und anschliessendem Tempern in N₂-Atmosphäre erreicht.

Ionenflüsse in reaktiven Sputter-Plasmas werden mit Hilfe von zwei Ansätzen kontrolliert, nämlich mit einer *Plasmalinse*, realisiert mit einer DC-getriebenen Spule, und einer *Plasmafalle*, welche aus Permanentmagneten senkrecht zur Kathoden-Substrat-Richtung bestehen. Das magnetische Feld der Plasmalinse verstärkt die Ionisierung, und daraus resultiert ein transversales elektrisches Feld, welches das Plasma entlang der Spule fokussiert. Der Fluss der positiven Ionen kann in Abhängigkeit des angelegten Stromes über mehrere Grössenordnungen variiert werden, wodurch die Abscheidung von transparenten SnO₂-Schichten im metallischen Sputtermodus ermöglicht wird, jedoch die hochenergetischen ($>100 \text{ eV}$) negativen O⁻- und F⁻-Ionen nicht beachtenswert abgelenkt werden. Durch die Verwendung einer Plasmafalle mit einem **B**-Feld orthogonal zur Ionenbahn kann der Fluss von hochenergetischen negativen Ionen weitgehend unterdrückt werden, was aufgrund der erhöhten Elektronen-Mobilität zu einer Verbesserung des spezifischen Widerstandes von 20% im Vergleich zur herkömmlichen Abscheidung führt.

Im zweiten Teil werden die Schichteigenschaften von reaktiv gesputterten TiO₂ im Hinblick auf die Funktionalität als Elektronen-selektive Schicht in invertierten Cyanin-

farbstoff-Solarzellen diskutiert. Die Hetero-Grenzfläche des Donors-Akzeptors in Fulleren/Cyaninfarbstoff Doppelschicht-Solarzellen müssen, wegen der kleinen Exziton-Diffusionslänge von nur wenigen nm in organischen Materialien, in unmittelbarer Nähe zur Bodenelektrode platziert werden. Die Anforderung an die mittlere Rauigkeit von TiO₂-Schichten, um einen elektrischen Kurzschluss in der Multischicht bestehend aus Indiumtinoxid (ITO)/TiO₂/C₆₀/Cyaninfarbstoff/MoO₃/Ag zu verhindern, wurde auf unter 1 nm bestimmt. Eine weitere Bedingung für die Leistungsfähigkeit der Solarzelle ist die hohe Elektronen-Mobilität der TiO₂-Anatas-Phase, welche durch die ITO-Keimschicht begünstigt wird und zu einem maximalen Wirkungsgrad von 2.9% führt.

Der dritte Teil widmet sich der Dotierung und Implementierung von hydriertem Indiumoxid (IOH) in Chalkopyrit-Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) Solarzellen. Getemperte IOH-Schichten weisen Hall-Mobilitäten von nahezu 150 cm²/Vs auf, was hoch-leitfähige Schichten mit einer eher niedrigen Ladungsträgerkonzentration ermöglicht und daher eine hohe Transmission im nahen infraroten Bereich ergibt. Wasserstoffdotierung von In₂O₃-Dünnschichten wird durch Injektion von Wasserdampf oder H₂-Gas während des Sputterprozesses erreicht. Nicht nachbehandelte amorphe IOH-Schichten zeigen eine hohe Elektronen-Mobilität von ~ 50 cm²/Vs bei Raumtemperatur und sind erfolgreich als Frontelektroden in CIGS basierenden Solarzellen implementiert. Das spezielleste Merkmal der IOH-haltigen Zellen ist eine um ~ 20 mV erhöhte Leerlaufspannung (V_{OC}) verglichen mit den Referenz ZnO:Al-Elektroden und scheint unabhängig von der Dotierungsmethode zu sein, wogegen der Kurzschlussstrom und der Füllfaktor konstant bleiben im Falle der H₂O-Dotierung oder leicht abnehmen für H₂-behandelte Schichten. Temperatur- und Beleuchtungsstärke-abhängige Stromspannungs-Messungen weisen darauf hin, dass sich der dominante Rekombinationsweg nicht ändert, wenn AZO durch IOH ersetzt wird und dass die Rekombination hauptsächlich in der Raumladungszone und an der Diodengrenzfläche stattfindet. Die Einbettung von einer nur 5 nm dünnen IOH-Schicht an der i-ZnO/TCO Schnittstelle läuft auf eine stufenähnliche Erhöhung der V_{OC} hinaus. Zwei mögliche Erklärungen werden erläutert und durch eindimensionale Simulationen mit der Software SCAPS

(Simulator der Solarzellen-Kapazität) überprüft. Zunächst simuliert eine höhere Austrittsarbeit von IOH verglichen mit AZO eine Zunahme der V_{OC} von 21 mV. Zweitens kann eine geringere Defektdichte der intrinsischen ZnO-Schicht, hervorgerufen durch reduzierten Schaden während der eher sanften Sputterabscheidung von IOH, zu einer V_{OC} Steigerung von 25 mV führen. Für Na-nachbehandelte CIGS-Absorber konnte der durchschnittliche Wirkungsgrad um absolute 0.5% mittels IOH (via H₂O)-Frontkontakten erhöht werden, was zeigt, dass durch die geeignete Wahl des TCO-Kontaktes die parasitäre Rekombination reduziert und der Wirkungsgrad von CIGS-Solarzellen dadurch gesteigert werden kann.

Zusammenfassend zeigt diese Arbeit, dass das Design der Sputterexperimente wichtig ist um einen möglichst geringen Beschuss von hoch-energetischen Teilchen während des Schichtwachstums der TCOs zu erreichen. Innovative Konzepte für die Kontrolle von Ionenflüssen ermöglichen eine signifikante Verminderung von Sputterschäden, wenn auch eine industrielle Umsetzung schwierig wird. Die elektrischen Schichteigenschaften werden bestimmt durch die extrinsische Dotierung und die Dotierstoffaktivierung kann durch kurzzeitiges Tempern optimiert werden.