



## Doctoral Thesis

# Effects of sodium on growth and properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and solar cells

**Author(s):**

Rudmann, Dominik

**Publication Date:**

2004

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004796411> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

**Effects of sodium on growth and properties of  
Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films and solar cells**

A dissertation submitted to the  
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY (ETH)  
ZÜRICH

for the degree of  
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

**Dominik Rudmann**

Dipl. Phys., University of Basel

born 07 February 1973  
citizen of Basel, Switzerland

Accepted on the recommendation of  
Prof. Dr. G. Kostorz, examiner  
Prof. Dr. L. Stolt, co-examiner  
Prof. Dr. A.N. Tiwari, co-examiner

# Summary

Thin-film solar cells have the potential to convert (sun-)light into electricity at low cost. To date, the most efficient thin-film solar cells are based on polycrystalline  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS) absorber layers. Very important for the achievement of maximum cell efficiencies is the incorporation of a small amount of Na into CIGS, typical concentrations are of the order of 0.1 at%. The most widely used and probably simplest method to incorporate Na is to let it diffuse from soda-lime glass (SLG) substrates through the Mo back contact into the growing CIGS layer.

A large variety of electronic and structural Na effects have been observed in experiments in many laboratories, and a corresponding wealth of models for the actions of Na have been proposed. However, none of these models has become generally accepted so far. Typical, widely observed electronic Na effects on CIGS are enhancements of net carrier concentration and of film conductivity, and finally improved conversion efficiencies of the devices. Structural Na effects may contribute to these improvements, often mentioned are increased grain size and texture due to the presence of Na during growth. However, these structural effects seem to depend on the details of the processing conditions, since conflicting results have been obtained in various research laboratories.

In this work, the consequences of Na incorporation on electronic and structural properties of CIGS absorber films grown by evaporation of the constituent elements were investigated. Different Na incorporation techniques were used, such that Na was supplied before (diffusion from SLG or from NaF precursors), during (NaF coevaporation), or after (Na in-diffusion) deposition of CIGS. As long as the sodium was present during CIGS growth, the amount of incorporated Na had a stronger influence on structural and electronic properties of the absorber films than the incorporation method. With post-deposition Na in-diffusion, on the other hand, no modifications of absorber growth kinetics were

possible, and therefore, microstructural properties were comparable to those of Na-free films. Nevertheless, electronic absorber properties were also enhanced in a way characteristic for Na effects with post-deposition Na incorporation relative to Na-free samples. This indicates that *generally* the Na-induced cell efficiency improvements are dominated by electronic effects, probably at grain boundaries, rather than by structural effects.

The microstructural effects of Na diffusing from SLG substrates were also found to depend on the CIGS-deposition process: With the 3-stage process, where interdiffusion of the constituent atoms is particularly important, smaller grain sizes resulted, provided the film contained Ga. With other growth processes, no clear change in grain size was detectable.

Absorbers with post-deposition-incorporated Na performed particularly well at lower substrate temperatures, where they were superior to absorbers grown in the presence of Na. This is probably due to Na-induced retardation of CIGS phase formation during growth, which may become a severe hindrance at sufficiently low substrate temperatures (below about 450 °C, depending on the [Ga]/[In] concentration ratio and the deposition conditions). At higher substrate temperatures, however, the presence of Na during CIGS growth led to enhanced cell performance, although grain sizes were smaller. Since the application of post-deposition Na incorporation for the processing of solar cells has been used for the first time in the course of this thesis, this technique presents a potential step towards further improvement of the efficiencies of flexible solar cells especially on (Na-free) polyimide substrates, where low substrate temperatures have to be used. Promising cell efficiencies of 13.8 % and 14.4 % with maximum substrate temperatures of 400 and 450 °C, respectively, have been achieved on SLG substrates with alkali-diffusion barriers.

A mechanism for the action of Na that can explain most of the observed Na effects is proposed. Two basic assumptions, for which there are experimental validations, were used: (i) Na passivates grain boundaries and surfaces; (ii) the solubility of Na in CIGS single crystals is very low, such that Na resides at grain boundaries. It is shown that Na acting at grain boundaries *only* can induce most of the known Na effects, while further contributions, for example from intragranular sodium, are not required (although it cannot be excluded that they exist). In particular, the results of post-deposition-treated CIGS layers can be explained with the proposed mechanism.

# Zusammenfassung (Summary in German)

Dünnschichtsolarzellen haben das Potential zur kostengünstigen Konvertierung von (Sonnen-)Licht in Elektrizität. Die zur Zeit effizientesten Dünnschichtsolarzellen basieren auf polykristallinen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (CIGS)-Absorberschichten, welche für die Erzielung von höchsten Wirkungsgraden den Einbau von Na erfordern. Typische Na-Konzentrationen sind in der Grössenordnung von 0.1 at%. Die oft angewandte und vermutlich einfachste Methode zum Na-Einbau besteht darin, Na während des CIGS-Wachstums von Substraten aus Kalk-Natron Glas (SLG) durch den Mo-Rückkontakt in die CIGS-Schicht diffundieren zu lassen.

Eine Vielfalt von elektronischen und strukturellen Na-Effekten wurde von mehreren Forschungsgruppen beobachtet, und eine dementsprechend hohe Anzahl an Modellen zur Erklärung der experimentellen Befunde wurde vorgeschlagen. Bis heute gilt aber keines dieser Modelle als allgemein akzeptiert. Typische elektronische Konsequenzen des Na-Einbaus in die Absorber sind Erhöhungen der effektiven Ladungsträgerdichten und der Leitfähigkeit und schliesslich ein verbesserter Wirkungsgrad der Solarzellen. Strukturelle Na-Effekte — oft erwähnt werden grössere Körner und ausgeprägtere Vorzugsorientierungen — mögen zu diesen Verbesserungen beitragen. Die strukturellen Na-Effekte scheinen allerdings von der genauen Prozessführung abzuhängen, da in verschiedenen Forschungslabors unterschiedliche Resultate erhalten wurden.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Auswirkungen des Einbaus von Na auf elektronische und strukturelle Eigenschaften von aufgedampften CIGS-Absorberschichten untersucht. Verschiedene Na-Einbaumethoden wurden verwendet, so dass das Na vor (Diffusion aus SLG-Substraten oder NaF-“Precursor“-Schichten), während (NaF-Simultanverdampfung) oder nach (Na-Eindiffusion) der CIGS-Beschichtung zur Verfügung gestellt wurde. Solange das Na schon während des CIGS-Wachstums zugegen war, hatte die Menge an angebotem Natrium einen grösseren Einfluss auf die strukturellen und elektro-

nischen Absorbereigenschaften als die jeweilige Na-Einbaumethode. Mit der Methode der nachträglichen Na-Eindiffusion hingegen war eine Beeinflussung der CIGS-Wachstumskinetik nicht möglich, so dass die resultierende Mikrostruktur vergleichbar war mit derjenigen von Na-freien Schichten. Dennoch hatten sich elektronische Absorbereigenschaften im Vergleich zu Na-freien Absorbern auf eine für Na-Effekte charakteristische Weise verbessert. Dies weist darauf hin, dass *allgemein* die durch Natriumeinbau hervorgerufenen Verbesserungen der Zellwirkungsgrade von elektronischen Effekten — wahrscheinlich an Korngrenzen — dominiert werden, und nicht von Änderungen in der Mikrostruktur.

Im weiteren konnte festgestellt werden, dass die strukturellen Na-Effekte vom CIGS-Depositionsprozess abhängen: Mit dem Dreistufenprozess, bei dem eine gute Interdiffusion der beteiligten Atome besonders wichtig ist, wurden kleinere Korngrößen erhalten, vorausgesetzt, der Film enthielt Ga. Mit anderen Depositionsprozessen waren keine klaren Änderungen erkennbar.

Natrium, das nach der CIGS-Deposition eindiffundiert wurde, führte zu vorteilhaften Absorbereigenschaften besonders bei tieferen CIGS-Präparationstemperaturen, wo Absorber mit Na aus dem SLG zu weniger guten Zellen führten. Dies kann von einer Verlangsamung der CIGS-Phasenformation in der Gegenwart von Na herrühren, was bei genügend tiefen Wachstumstemperaturen (unterhalb von etwa 450 °C, abhängig von den Depositionsbedingungen und vom [Ga]/[In] Konzentrationsverhältnis) die Phasenbildung schwerwiegend behindern kann. Bei höheren Substrattemperaturen führte die Gegenwart von Na während des CIGS-Wachstums allerdings zu verbesserten Wirkungsgraden, obwohl kleinere Körner entstanden. Da die Methode der nachträglichen Na-Eindiffusion im Verlaufe dieser Arbeit zum ersten Mal für die Prozessierung von Zellen verwendet wurde, stellt sie einen potentiellen Schritt zur weiteren Verbesserung der Wirkungsgrade von flexiblen Solarzellen dar, speziell von denjenigen auf (Na-freien) Polyimidsubstraten, die eine Beschränkung auf tiefe Substrattemperaturen erfordern. Vielversprechende Wirkungsgrade von 13.8 % und 14.4 % wurden auf SLG-Substraten mit Alkali-Diffusionsbarrieren mit Substrattemperaturen von maximal 400 bzw. 450 °C erreicht.

Ein Mechanismus für die Wirkungsweise von Na, anhand dessen die meisten der beobachteten Na-Effekte erklärt werden können, wird vorgeschlagen. Zwei grundlegende Annahmen, für welche es experimentelle Bestätigungen

---

gibt, wurden verwendet: Erstens, Natrium passiviere Korngrenzen und -oberflächen, und zweitens, die Löslichkeit von Na in CIGS-Einkristallen sei sehr tief, so dass Na an Korngrenzen lokalisiert ist. Es wird gezeigt, dass Na, welches *nur* an Korngrenzen wirkt, die meisten bekannten Na-Effekte induzieren kann, ohne dass weitere Beiträge, zum Beispiel von intragranularem Natrium, nötig wären. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass solche existieren. Insbesondere die Resultate, welche mit nachträglich eindiffundiertem Na erhalten wurden, können mit dem vorgeschlagenen Mechanismus erklärt werden.