



Doctoral Thesis

Investigation of compound semiconductors as buffer-layer in thin film solar cells

Author(s):

Bücheler, Stephan Friedrich

Publication Date:

2010

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006246496> →

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](#).

DISS. ETH No. 19239

**INVESTIGATION OF COMPOUND SEMICONDUCTORS AS
BUFFER-LAYER IN THIN FILM SOLAR CELLS**

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by
STEPHAN FRIEDRICH BUECHELER
Dipl. Phys. ETH Zurich
born on May 12th, 1977
citizen of Germany

Accepted on the recommendation of:
Prof. Dr. Danilo Pescia, examiner
Prof. Dr. Ayodhya N. Tiwari, coexaminer
Prof. Dr. Marc Burgelman, coexaminer

Zürich, 2010

Abstract

In the scope of this thesis the substitution of suitable compound semiconductors for the commonly used CdS as buffer layer in Cu(In,Ga)Se₂ based thin film solar cells is studied. An ultrasonic spray pyrolysis (USP) method is developed which allows conformal coverage of complex surfaces with compact thin layers. This is a low-cost and large area deposition method, applicable for in-line roll-to-roll manufacturing.

The growth mechanism and layer properties of USP-In₂S₃ layers is presented in dependence of the deposition parameters. A chemical reaction equation and a possible mechanism for the formation of In₂S₃ layers from solution droplets containing InCl₃ and thiourea precursors is proposed. The mechanism can be described as a mixture of particle deposition with subsequent chemical conversion into In₂S₃ (indirect process) and chemical vapor deposition (direct process). From analyzing the deposition process versus time it can be concluded that particle deposition is the dominant growth mechanism.

The growth kinetics for a given solvent are mainly influence by the substrate temperature and the relative and absolute precursor concentration. Homogeneous and compact In₂S₃ layers with continuous substrate coverage are obtained from methanol or acetone based solutions with InCl₃ and TU precursors at a deposition temperature of 200 °C. Polycrystalline layers are grown from solutions with sulfur excess whereas sulfur deficient solutions yield amorphous or nanocrystalline films. Impurities of extrinsic elements such as chlorine and oxygen can be minimized by increasing the temperature and amount of sulfur excess in the solution.

An indirect energy band gap of 2.01 eV is found for USP-In₂S₃ layers on silicon and SLG substrate. Even though the derived band gap of the USP-In₂S₃ layer is smaller than band gap of CdS, a gain in the current density can be expected due to the lower absorption coefficient.

The application of USP-In₂S₃ as buffer layer is investigated on Cu(In,Ga)Se₂ absorbers grown by a 3-stage co-evaporation process. With ultrasonic spray pyrolysis it is possible to grow stoichiometric tetragonal-In₂S₃ layers with low impurity concentration on CIGS absorbers with conformal substrate coverage. A microcrystalline In₂S₃ structure is favorable for buffer layer application to avoid spikes which could lead to deteriorate ZnO.

With increasing deposition temperature an increased copper concentration in the buffer layer was found and simultaneously an upwards shift of the valence band maximum was observed. This confirms that copper incorporation rather than sodium incorporation dominates the modifications of the electronic properties of In₂S₃ deposited on CIGS absorbers. The application of the spray deposition temperature profile to the absorber layer before

CBD-CdS deposition showed that the elevated temperature necessary for the deposition of USP-In₂S₃ amplifies oxygenation of the CIGS surface, i.e. selenium vacancies are filled with oxygen and the type inversion of the CIGS surface is reduced. Minimizing the oxygenation of the CIGS surface is mandatory in order to achieve highly efficient solar cells. The degree of copper excess in the 2nd stage of the absorber deposition has a direct influence on the performance of the CIGS solar cells with USP-In₂S₃ buffer layer. The copper excess affects predominantly the fill factor. For CIGS samples with 20% or higher copper excess a fill factor higher than 65% was not achieved. Decreasing the copper excess to 10% and below resulted in a significant increase of the fill factor. Modifications of absorber finishing showed that copper-poor grow conditions are necessary in order to minimize recombination losses of CIGS solar cells with USP-In₂S₃ buffer layers. Also the reduction of gallium concentration towards the surface of the absorber proved to be necessary for good device performance.

The variation of the gallium content in CIGS layers grown with minimum copper excess and copper-poor finish revealed a change of the dominant recombination mechanism for a [Ga]/[III] ratio between 0.22 and 0.23. Since the change from SCR dominated to interface dominated recombination happens between [Ga]/[III] ratio between 0.22-0.23 it can be concluded that a cliff in the conduction band forms for $[Ga]/[III] \geq 0.23$.

A significant increase of the V_{OC} and the FF is observed for CIGS solar cells with USP-In₂S₃ buffer layer after device annealing at 200 °C in air. This improvement results from an increase of the activation energy caused by a band gap widening of the surface region of the absorber due to copper depletion.

Highest total area efficiency of 13.4% was achieved with USP-In₂S₃ buffer layer on a CIGS absorber with [Ga]/[III] ratio of 0.14 and a gallium finish. However, the procedure of the gallium finish failed in terms of reproducibility. Minimum copper excess, copper-poor finish and gallium reduction in the 3rd stage proved to be a CIGS absorber deposition procedure yielding reproducible results with USP-In₂S₃ buffer layer. With this process highest total area efficiency of 13.1% was achieved corresponding to 13.7% of the CBD-CdS reference device. With the application of a MgF₂ anti-reflection coating, the total area efficiency of this CIGS solar cells is increased to 14.2% and the active area efficiency is 15.0%.

Sulfur containing Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGSSe) absorbers grown by rapid thermal processing are also investigated for possible application of USP-In₂S₃ as buffer layer. Those absorbers have a higher surface roughness. With the USP method is possible to cover those rough surfaces with a compact In₂S₃ layer. Even though the CIGSSe absorbers are extremely copper-poor, copper diffusion from the absorber into the buffer layer is detected with XPS depth profiling. After device annealing at 200 °C for 5 min the width of the In₂S₃ region in the XPS depth profile is decreased indicating a reconstruction of the interface region due to provided thermal energy during the annealing treatment.

Variation of sulfur deficiency in the precursor solution is a tool for the optical absorption properties of the In₂S₃ buffer layer by introducing chlorine. Furthermore, reflection losses can be reduced with this parameter. Sulfur excess variation mainly influences the layer growth and absorber surface by adding more sulfur. Best cell efficiency of 12.4% was obtained with a CIGSSe absorber and USP-In₂S₃ buffer layer sprayed with sulfur excess.

With USP method stoichiometric ZnS layers can be grown from zinc chloride and thiorea precursors dissolved in acetone. Chlorine impurities are found in the sprayed ZnS layers. The amount of chlorine impurity decreases with increasing deposition temperature and increasing amount of sulfur available during reaction. The same behavior was also observed for chlorine impurities in USP-In₂S₃ layers.

A significant increase of all PV parameters of CIGSSe solar cells with USP-ZnS buffer layer is observed after device annealing in air at 200 °C. The effect of device annealing on the PV performance can be divided into two steps irrespective of the ZnS deposition temperature and layer thickness. In a first step the V_{OC} and FF considerably increase after 20 min of accumulated annealing time. In a second step a further increase in the V_{OC} is observed along with a significant increase in the J_{SC} after 60 min of accumulated annealing time caused by a modification of the optical properties of the ZnO-ZnS layer stack.

Highest total area efficiency of 10.8% is obtained with USP-ZnS buffer layer on CIGSSe absorbers, however with major losses in V_{OC} and FF compared to the CdS reference with and efficiency of 11.4%. The losses result from an unfavorable band alignment of the ZnO/ZnS/CIGSSe stack. Partial substitution of oxygen for the sulfur in ZnS should yield an optimized band alignment and thus improve the device performance.

Zusammenfassung (Abstract in German)

Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Verwendung von geeigneten Verbindungshalbleitern als n-Typ Pufferschichten, allen voran In_2S_3 , in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ basierten Dünnschicht-solarzellen untersucht. Ziel ist es nicht nur das üblicherweise verwendete CdS als Pufferschicht zu ersetzen, sondern auch eine alternative zum Abscheideverfahren im chemischen Bad zu finden. Hierfür wurde ein Methode der Ultraschall Sprühpyrolyse (USP) entwickelt, die es erlaubt kompakte dünne Schichten auf komplexen Oberflächen abzuscheiden. Die Entwickelte USP Methode ist kostengünstig, anwendbar auf grossen Flächen und geeignet für lineare Rollendeposition.

Die Wachstumsmechanismen und Eigenschaften von USP- In_2S_3 Schichten werden in Abhängigkeit zu den Wachstumsparametern dargestellt. Für die Bildung von In_2S_3 Schichten aus Lösungsmitteltröpfchen, die InCl_3 und Thioharnstoff (TU) als Ausgangsstoffe enthalten, wird eine chemische Reaktionsgleichung und ein möglicher Reaktionsmechanismus aufgestellt. Das Wachstum der In_2S_3 Schichten wird hauptsächlich beeinflusst durch die Proben temperatur, das Lösungsmittel und die relative bzw. absolute Konzentration der chemischen Ausgangsstoffe. Homogene und kompakte In_2S_3 Schichten mit kontinuierlicher Probenabdeckung werden erhalten mit InCl_3 und TU gelöst in Methanol oder Aceton bei einer Proben temperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$. Diese Schichten wachsen polykristallin, falls die Lösung Schwefel im Überfluss enthält. Aus Schwefelarmen Lösungen erhält man amorphe oder nanokristalline Schichten. Verunreinigungen durch Fremdatome wie Chlor oder Sauerstoff können minimiert werden indem die Temperatur der Probe und/oder der Schwefelüberschuss erhöht werden.

Für USP- In_2S_3 Schichten sowohl auf Kalknatronglas (Fensterglas) als auch auf Silizium Wafern wurde eine indirekte Bandlücke von 2.01 eV bestimmt. Obwohl diese Bandlücke kleiner ist als die des zu ersetzenden Materials CdS (direkt 2.4 eV), wird eine Steigerung der Stromdichte in der Solarzelle erwartet, da der Absorptionskoeffizient im Material mit indirekter Bandlücke kleiner ist.

Die Anwendung von USP- In_2S_3 als Pufferschicht wurde untersucht auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Absorbermaterial, das mit einem 3-Stufen Koverdampfungsprozess der einzelnen Elemente gewachsen wurde. Mit der entwickelten USP Methode ist es möglich stöchiometrische, tetragonale In_2S_3 Schichten mit geringer Verunreinigung und kompakter Abdeckung auf den CIGS Absorbern zu wachsen. Aufgrund der Proben temperatur von $200\text{ }^\circ\text{C}$ diffundieren geringe Mengen Kupfer aus dem Absorber in die In_2S_3 Schicht. Diese Kupferdiffusion nimmt mit steigender Proben temperatur zu und mit steigender Kupferkonzentration im In_2S_3 wird eine Aufwärtsverschiebung des Valenzbandes beobachtet.

Es hat sich herausgestellt, dass die CIGS Zusammensetzung, welche optimale Ergebnisse mit CdS als Pufferschicht liefert, für die Verwendung von In_2S_3 als Pufferschicht angepasst werden muss. Das Mass des Kupferüberschusses in der 2. Stufe des Absorber Wachstums hat einen direkten Einfluss auf die Leistung der CIGS Solarzellen mit USP- In_2S_3 Pufferschichten. Der Kupferüberschuss beeinflusst besonders den Füllfaktor der Diodenkennlinie. Mit CIGS Proben, die einen Kupferüberschuss von 20% oder mehr in der 2. Stufe hatten, wurde ein maximaler Füllfaktor von nur 65% erreicht. Änderungen in der 3. Stufe zeigten, dass eine kupferarme Endzusammensetzung des CIGS notwendig ist um Rekombinationsverluste in der Solarzelle mit USP- In_2S_3 Pufferschicht zu minimieren. Es hat sich auch herausgestellt, dass der Galliumgehalt in der Oberflächenregion reduziert werden muss um einen hohen Wirkungsgrad zu erzielen.

Eine Variation des Galliumgehalts in CIGS, das mit minimalem Kupferüberschuss und einem kupferarmem Endgehalt gewachsen wurde, zeigt eine Änderung des dominanten Rekombinationsmechanismus ein $[\text{Ga}]/[\text{III}]$ Verhältnis zwischen 0.22 und 0.23. Dies deutet auf die Bildung eines negativen Valenzbandversatzes zwischen Puffer- und Absorberschicht für $[\text{Ga}]/[\text{III}] \geq 0.23$ hin.

Ein deutlicher Anstieg der Leerlaufspannung und des Füllfaktors der CIGS Solarzellen mit USP- In_2S_3 Pufferschichten wird beobachtet nach einem Tempern der fertigen Zelle bei 200 °C in Luft. Diese Leistungsverbesserung basiert auf einem Anstieg der Aktivierungsenergie von der Sättigungsstromdichte, der wiederum auf eine Aufweitung der Bandlücke des Absorbers durch Kupferverarmung in der Oberflächenregion zurückgeführt werden kann. Der höchste Wirkungsgrad von 13.4% einer CIGS Solarzelle mit USP- In_2S_3 Pufferschicht wurde erreicht mit einem $[\text{Ga}]/[\text{III}]$ Verhältnis von 0.14 und einem Gallium "Finish". Die Methode des Gallium "Finish" erwies sich allerdings als nicht reproduzierbar. Mit minimalem Kupferüberschuss in der 2. Stufe, Kupferarmer Endzusammensetzung und reduziertem Gallium Gehalt in der 3. Stufe konnten hingegen reproduzierbare Resultate mit USP- In_2S_3 Pufferschichten erzielt werden. Dieser Prozess ergab einem maximalen Wirkungsgrad von 13.1% (mit der entsprechenden CdS Referenz wurden 13.7% erreicht). Das zusätzliche Aufbringen einer MgF_2 Antireflexionsschicht steigerte den Wirkungsgrad auf 14.2%, was einer Effizienz von 15% der aktiven Fläche entspricht.

USP- In_2S_3 Pufferschichten wurde auch mit schwefelhaltigen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGSSe) Absorbern getestet. Die CIGSSe Absorber werden mithilfe eines beschleunigten thermischen Verfahrens hergestellt, was eine grössere Oberflächenrauigkeit zur Folge hat. Mit der entwickelten USP Methode ist es möglich auch diese rauen Oberflächen mit einer kompakten durchgehenden In_2S_3 Schicht zu bedecken. Obwohl die CIGSSe Absorber extrem kupferarm sind, wurde auch hier Kupferdiffusion vom Absorber in die USP- In_2S_3 Pufferschicht mit XPS Tiefenprofilen nachgewiesen. Mit den schwefelhaltigen CIGSSe Absorbern wurde ein Wirkungsgrad von 12.4% erreicht bei entsprechenden 10.3% der CdS Referenzzelle.

Neben den In_2S_3 Schichten wurden auch ZnS Schichten als mögliche Pufferschichten in CIGSSe Solarzellen untersucht. Stöchiometrische ZnS Schichten können mit der USP Methode aus ZnCl_2 und Thioharnstoff als Ausgangsstoffe gelöst in Azeton gewachsen

werden. Analog zu den Beobachtungen bei In_2S_3 können Chlor Verunreinigungen auch im ZnS durch anheben der Probertemperatur oder des Schwefelgehalts in der Lösung verringert werden.

Die Leistung von CIGSSe Solarzellen mit USP-ZnS Pufferschicht verbessert sich erheblich mit einem Temperprozess der fertigen Zelle bei $200\text{ }^\circ\text{C}$. Dieser Effekt lässt sich unabhängig von der ZnS Depositionstemperatur und Schichtdicke in zwei Schritte unterteilen. In einem ersten Schritt steigen V_{OC} und FF stark an, was auf eine verringerte Elektron-Loch-Recombination hinweist. In einem zweiten Schritt nach 20 min akkumulierter Temperatur wird ein weiterer Anstieg des V_{OC} zusammen mit einem starken Anstieg des J_{SC} beobachtet, was auf Veränderungen der optischen Eigenschaften der ZnS Schicht hindeutet. Mit USP-ZnS Pufferschichten auf CIGSSe Absorbern wurde ein maximaler Wirkungsgrad von 10.8% erreicht, mit einem deutlichen Anstieg in der Stromdichte aber mit bedeutenden Verlusten in V_{OC} und FF im Vergleich zur CdS Referenzsolarzelle (11.4%). Die Verluste ergeben sich durch ein unvorteilhafte Ausrichtungen der Valenz- und Leitungsbänder. Ein teilweises Ersetzen der Schwefelatome durch Sauerstoff im ZnS sollte die Ausrichtungen der Bänder verbessern und damit auch die Leistung der Solarzelle.