



Doctoral Thesis

Vacuum evaporated In_2S_3 buffer layer for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cell

Author(s):

Verma, Rajneesh

Publication Date:

2010

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006315905> →

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 Nr. 19283

Vacuum Evaporated In_2S_3 Buffer Layer for $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ Thin-Film Solar Cell

A dissertation submitted to the
EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE (ETH)
ZÜRICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCE

presented by
RAJNEESH VERMA
M.Tech., IIT Kanpur
born 27 September 1979
citizen of India

Accepted on the recommendation of:
Prof. Dr. Danilo Pescia, examiner
Prof. Dr. Ayodhya N. Tiwari, co-examiner
Dr. Friedrich Kessler, co-examiner

Zurich, 2010

Abstract

The high efficiency Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) based thin-film solar cells have been demonstrated by various groups across the globe. These high efficiency solar cells consist of chemical bath deposited (CBD) CdS buffer layer which in turn causes some concerns, ecological one being at the top, when it comes to industrial production of solar modules. In_2S_3 is one of the most promising candidates for substituting CdS in CIGS solar cell technology. With the prime focus on vacuum based deposition of In_2S_3 as an alternative to CBD buffer layer in CIGS solar cells, the research was aimed at the characterization of solar cells and In_2S_3 buffer layer grown by employing different deposition techniques.

The approach towards the set targets of current work began with the investigation of chemical and structural properties of In_2S_3 source materials used for depositing In_2S_3 buffer layer on different substrates. In order to ensure the reproducibility of the results, the chemical and microstructural stability of In_2S_3 source materials over extended period of evaporation have been studied. A significant degree of chemical disorder and microstructural inhomogeneity was detected in In_2S_3 source material. The chemical composition of the buffer layers as a function of source materials evaporation periods was determined. As a result of non-stoichiometry in the source material, the layers were found to be sulfur deficient. The effect of evaporation behavior of two different source materials on the solar cell performance was determined.

The growth and properties of thermally evaporated In_2S_3 buffer layer were investigated using various thin-film characterization techniques. Focusing on *in-situ* annealing treatment after buffer deposition step, extensive efforts were made to optimize the process parameters related to buffer layer deposition. As a result of set of optimization experiments, a 14.1% (without antireflection coating) efficient solar cell was realized on soda-lime-glass (SLG) substrate.

A non-vacuum in-line deposition compatible ultrasonic spray pyrolysis (USP) technique was also employed to grow In_2S_3 buffer layer. A direct comparison among the properties of USP- In_2S_3 layers with thermally evaporated layer was performed. The USP layers were found to be contained with impurities originating from precursor solution. The USP-dry technique led to growth of a polycrystalline tetragonal $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ layer whereas, as-deposited Thermal- and USP-wet layer In_2S_3 layer were found to be amorphous. Owing to unoptimized deposition conditions of USP-wet method, the existence of microvoids was detected in the layer.

Our research on thermally evaporated indium sulfide buffer revealed the growth of non-stoichiometry layer. With an objective of growing stoichiometric In_2S_3 layer, the flash evaporation technique was employed. An in-depth investigation of optical, chemical, structural and morphological characteristics of flash evaporated buffer layer was carried out during the course of this work. Based on the studies on layer characteristics, a layer growth model has been successfully proposed. The solar cells were developed with Flash- In_2S_3 buffer layers and their performances were compared with CBD-CdS reference devices. The elemental interdiffusion across window/buffer and buffer/CIGS interfaces giving rise to electronic effects was found to play a key role in determining the solar cell performance.

The scientific knowledge and understanding gained on thermally evaporated In_2S_3 buffer layer was then transferred to development of flexible solar cell on polyimide foils. With an initial aim to raise the conversion efficiency to an appreciable value, the research was primarily directed on the tailoring of the buffer deposition steps by introducing an intermediate CIGS surface

treatment prior to In_2S_3 deposition. A beneficial effect of air annealing of the complete device was observed and a maximum efficiency of 10.1% was achieved.

Zusammenfassung

(Abstract in German)

Mehrere Forschungsgruppen weltweit präsentierten in den letzten Jahren Dünnschichtsolarzellen auf $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ - Basis mit sehr hohen Effizienzen. In diesen hocheffizienten Solarzellen wird eine Pufferschicht aus CdS verwendet, die aus einem chemischen Bad abgeschieden wird (CBD). Allerdings gibt es einige, unter anderem ökologische, Bedenken bezüglich dieser Pufferschicht für die industrielle Produktion von Solarmodulen. In_2S_3 ist einer der grössten Hoffnungsträger für den Ersatz der CdS-Schichten in CIGS- Solarmodulen. Mit dem Hauptaugenmerk auf vakuumbasierten Beschichtungstechnologien für In_2S_3 als Ersatz für CBD- deponierte Pufferschichten war die Forschung auf die Charakterisierung von Solarzellen und In_2S_3 - Pufferschichten aus verschiedenen Depositionstechniken ausgerichtet.

Um die gesteckten Ziele der Arbeit zu erreichen wurde mit der Untersuchung chemischer und struktureller Eigenschaften des In_2S_3 - Ausgangsmaterials begonnen. Um die Reproduzierbarkeit der Schichten zu sichern wurde die chemische und mikrostrukturelle Stabilität des In_2S_3 - Quellenmaterials über lange Verdampfungszeiten untersucht. Eine signifikante chemische Veränderung und mikrostrukturelle Inhomogenität wurde dabei festgestellt. Die chemische Zusammensetzung der Pufferschichten als Funktion der Verdampfungsdauer des Ausgangsmaterials wurde bestimmt.

Die Abweichung von der Stöchiometrie im Quellenmaterial bewirkte eine Schwefelarmut in den aufgedampften Schichten. Unterschiedliche Eigenschaften während der Verdampfung von

zwei verschiedenen Ausgangsmaterialien und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Solarzellen wurden bestimmt. Das Wachstum und die Eigenschaften von thermisch verdampften In_2S_3 - Pufferschichten wurden mit verschiedenen Dünnschicht-Charakterisierungsmethoden untersucht. Weitreichende Anstrengungen wurden unternommen um die Prozessparameter während der Pufferschicht- Deposition zu optimieren, mit dem Schwerpunkt auf in-situ-annealing. Die Optimierungsexperimente erbrachten eine Solarzelle mit einer Effizienz von 14.1% (ohne Antireflexionsbeschichtung) auf einem Substrat aus Kalk-Natron-Glas.

Neben vakuumbasierten Depositionsmethoden wurden auch In_2S_3 - Schichten mit vakuumfreier, mit in-line-Produktion kompatibler, Ultraschall-Spraypyrolyse (USP) deponiert, die USP-Schichten wurden direkt mit vakuumverdampften Schichten verglichen. In den USP-Schichten wurden Kontaminationen nachgewiesen, deren Ursprung in den Ausgangslösungen der chemischen Reaktion liegen. Der trockene USP-Prozess führte zum Wachstum einer polykristallinen tetragonalen $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ -Schicht, während die Schichten aus thermischer Verdampfung sowie aus dem nassen USP-Prozess amorph waren. Mikroskopische Leerräume in den mit nassem USP-Prozess hergestellten Schichten konnten nachgewiesen werden. Diese haben ihren Ursprung in nichtoptimierten Prozessbedingungen während der Beschichtung.

Unsere Forschung auf dem Gebiet thermisch verdampfter Indiumsulfid- Pufferschichten zeigte das Wachstum nichtstöchiometrischer Schichten. Mit dem Ziel stöchiometrische In_2S_3 - Schichten zu wachsen wurde ein Flash-Verdampfungsprozess eingeführt. Eine tiefgehende Untersuchung der optischen, chemischen, strukturellen und morphologischen Charakteristika der flash- verdampften Pufferschichten wurde im Laufe dieser Arbeit durchgeführt. Basierend auf den genannten Untersuchungen wurde erfolgreich ein Modell des Schichtwachstums eingeführt. CIGS- Solarzellen mit flash-verdampfter In_2S_3 - Pufferschicht wurden entwickelt und mit CBD- CdS-gepufferten Referenzzellen verglichen. Die Interdiffusion von Elementen über die Frontkontakt- Pufferschicht- und Pufferschicht-

Absorbergrenzflächen, resultierend in tiefgehenden elektronischen Effekten, wurde als wichtiges Element für die Leistung der Solarzelle bestimmt.

Das während der Untersuchung von thermisch verdampften In_2S_3 - Schichten gewonnene Wissen und Verständnis wurde dann auf die Entwicklung flexibler Solarzellen auf Polyimidfolien übertragen. Mit dem Ziel, die Effizienz auf einen annehmbaren Wert zu bringen, wurde das Hauptaugenmerk auf die Anpassung des CIGS-Absorbers an die Pufferschichtdeposition gelegt, indem eine Oberflächenbehandlung vor der In_2S_3 - Deposition eingeführt wurde. Ein Annealingschritt in Raumluft zeigte eine Verbesserung der Solarzelle und Effizienzen bis zu 10.1% wurden erreicht.