



Doctoral Thesis

Solution-processed kesterite absorbers for thin film solar cells

Author(s):

Sutter-Fella, Carolin M.

Publication Date:

2014

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010180262> →

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. 21883

Solution-processed kesterite absorbers for thin film solar cells

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

presented by
CAROLIN MARIA SUTTER-FELLA
Dipl.-Phys. Univ.
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
born on 29.11.1982
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. N. Tiwari, examiner
Prof. Dr. R. Nesper, co-examiner
Dr. P. J. Dale, co-examiner
Dr. Y. E. Romanyuk, co-examiner

2014

Abstract

The direct conversion of sunlight into electricity by photovoltaic (PV) devices as a sustainable and clean energy source has a very high potential to cover a big share of the world's electricity demand. Most of the currently installed PV systems are based on crystalline silicon solar cells. However, there exists a large variety of other PV technologies based for example on organic dyes or inorganic materials, such as $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), CdTe, amorphous silicon, and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (perovskite). All mentioned materials belong to the category of thin film solar cells which can be about 100 times thinner than crystalline silicon wafers, to efficiently absorb most of the sun light because of their higher absorption coefficient. The CIGS technology reaches conversion efficiencies above 20 % that are comparable with the market-leading crystalline silicon technology. However, due to the use of non-abundant and costly In and Ga the search for alternative, cheaper and more abundant materials for thin film PV continues.

In this thesis, the alternative chalcogenide material $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe), called kesterite according to its crystal structure, is investigated. This material has attracted enormous research interest in recent years because it consists only of earth-abundant or readily available and non-toxic elements. Recently, CZTSSe solar cells with efficiencies of 12.6 % were reported by IBM employing a non-vacuum deposition process. The main drawback of this approach is the use of highly toxic and explosive hydrazine as solvent. Although non-vacuum solution processes already exhibit low equipment cost, high material utilization and high throughput, the development of simple deposition techniques using only non-toxic chemicals is desirable.

Consequently, the goal of this thesis is to establish a robust non-vacuum process from non-toxic precursor solutions omitting the use of explosive or toxic H_2Se or H_2S gases. Deposition methods should be simple and potentially scalable to large areas. To address these challenges, two different precursor chemistries are studied: (A) precursor

solutions containing metal salts and binder material, and (B) precursor solutions with metal salts and thiourea as sulfur source but without organic binder. The precursor is knife- or spin-coated onto the substrate and then crystallized into $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) or $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ at temperatures between $\sim 400\text{-}550$ °C. On the way towards highly efficient CZTSSe cells several challenges have to be overcome: suppression of secondary phase formation during growth of CZTSSe, minimization of recombination losses, controlled doping, avoiding the formation of voids, rough morphology, and poor crystallinity when using non-toxic organic solvents.

To grow kesterite absorbers for the first time in our laboratory, alcohol solvent with metal salts and organic binder material (A) is used, where the binder material helps to adjust the rheology of the precursor solution and to avoid film cracking. The CZTSe formation is kinetically driven and starts with the fast formation of Cu-Se and subsequent incorporation of Sn and Zn. Despite a high surface roughness and a residual carbon-rich layer between the back contact and the absorber, working devices with conversion efficiency up to 4.3 % are demonstrated, which represented at that time (2011) a new approach with one of the highest efficiencies achieved with a non-hydrazine solution precursor. The intermediate carbon-rich layer however, is not desirable for efficient carrier collection and therefore should be avoided.

In order to prevent the formation of the carbon-rich layer, the precursor chemistry is changed to metal salt solutions in dimethyl sulfoxide without binder material, and with thiourea as sulfur source (B). The precursor layer already contains fine-grained CZTS phase with randomly distributed cations and transforms into crystalline CZTS at ~ 500 °C. In absence of sulfur it decomposes into CuS, ZnS, Sn_xS_y , and MoS_2 . The unambiguous identification and quantification of secondary phases such as ZnSe in CZTSe is very challenging. It is demonstrated that ZnSe can be detected and quantified by the use of synchrotron radiation techniques. This study indicates that plotting the total absorber bulk composition into the ternary $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{ZnSe}$ phase diagram can provide a reliable estimate for the presence of ZnSe.

One drawback of non-vacuum solution processing is poor crystallinity, very high surface roughness, high porosity, and the presence of microscopic voids in sintered layers. Two different sintering approaches are explored to circumvent this obstacle. Large grains can be obtained when the precursor composition is initially Sn-rich (i.e. $\text{Zn}/\text{Sn} < 1$) and if the annealing atmosphere does not suppress Sn loss. A possible mechanism responsible for massive grain growth involves the mobile and low melting element Sn

which acts as a flux for example along the grain boundaries while moving out of the CZTS layer. The solar cell performance of such devices is however, limited by poor carrier collection.

To overcome low crystallinity and poor carrier collection, a novel approach for controlled grain growth is presented, where a NaF top-coating of the precursor is applied prior to the selenization. The proposed fluxing mechanism involves three steps: i) enhanced chemisorption of Se molecules, ii) formation of a liquid or quasi-liquid Na_2Se_x phase, and iii) crystallization of solid CZTSSe. Besides the massively improved sintering of kesterite layers, the electronic properties are modified by the presence of Na depending on its concentration and location in the absorber. A decrease in the defect activation energy upon Na doping could explain open-circuit voltage and fill factor improvements in solar cells. There are several ways in which Na could influence the electronic properties of CZTSSe. It can either accumulate at grain boundaries or in the CZTSSe bulk to passivate recombination centers, as well as donors and deep defects.

A highest conversion efficiency of 6.04 % is achieved through this thesis work. The device performance is limited by different recombination mechanisms. One of them is the interface recombination, which seems to be a major obstacle and therefore, future efforts should be directed at the elimination of the buffer/absorber interface recombination. Controlling the surface composition by the annealing atmosphere or tailoring the conduction band for example by the surface Sn content could improve the electron transport across the pn-junction. To avoid the surface kesterite decomposition, annealing in a closed system, for example in a graphite box or in a rapid thermal annealing furnace, should be beneficial. Furthermore, intentional Na impurity doping can be directly applied via the precursor solution to remove or introduce electronically active defect states. These developments should lead to further efficiency improvements that would ultimately translate into low-cost, non-vacuum processed kesterite thin film solar cells.

Zusammenfassung (In German)

Die direkte Umwandlung von Sonnenlicht in elektrischen Strom durch Photovoltaik (PV) als eine nachhaltige und saubere Energiequelle hat ein hohes Potential einen grossen Anteil des weltweiten Strombedarfs zu decken. Die Mehrheit der gegenwärtig installierten PV Anlagen basiert auf kristallinen Silizium Solarzellen. Daneben gibt es eine grosse Vielfalt anderer PV Technologien, z.B. aus organischen Farbstoffen oder aus anorganischen Materialien wie z.B. Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS), CdTe, amorphes Silizium und $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (Perowskit). Alle genannten Materialien gehören zur Kategorie der Dünnschicht Solarzellen, die ungefähr 100 mal dünner als kristalline Silizium Wafer sind, und wegen ihres hohen Absorptionskoeffizienten trotzdem einen Grossteil des Sonnenlichts absorbieren können. Die CIGS Technologie erreicht Wirkungsgrade von über 20 % und ist damit vergleichbar mit der marktbeherrschenden kristallinen Silizium Technologie. Wegen der Verwendung von seltenen und teuren Elementen wie In und Ga geht die Suche nach alternativen, günstigeren und weniger seltenen Materialien für Dünnschicht PV weiter.

In dieser Arbeit wird das alternative chalcogen Material $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S,Se)}_4$ (CZTSSe), welches aufgrund seines Kristallgitters Kesterit genannt wird, untersucht. Dieses Material hat in den letzten Jahren grosses Forschungsinteresse auf sich gezogen, weil es nur auf leicht verfügbaren oder direkt zugänglichen und nicht giftigen Elementen basiert. Kürzlich wurden CZTSSe Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 12.6 % unter Verwendung eines vakuumfreien Prozesses von IBM veröffentlicht. Der Nachteil dieses Prozesses ist die Verwendung des sehr toxischen und explosiven Lösungsmittels Hydrazin. Obwohl vakuumfreie, auf chemischen Lösungen basierte Prozesse bereits niedrige Materialkosten, hohe Werkstoffnutzung und hohen Durchsatz aufweisen, ist die Entwicklung einer einfachen Materialabscheidungsmethode, nur unter Verwendung von nicht toxischen Chemikalien wünschenswert.

Das Ziel dieser Arbeit ist es deshalb, einen robusten vakuumfreien Prozess, basierend auf ungiftigen Präkursorlösungen unter Vermeidung von explosiven oder toxischen Gasen wie H_2Se oder H_2S , zu entwickeln. Die Beschichtungsmethoden sollten einfach und potentiell auf grosse Flächen skalierbar sein. Um diese Herausforderungen anzugehen, werden zwei verschiedene Präkursorchemien untersucht: Chemische Präkursorlösungen mit (A) Metallsalzen und Bindematerial, und (B) Metallsalzen und Thioharnstoff als Schwefellieferant aber ohne organisches Bindematerial. Der chemische Präkursor wird mittels Rakel- oder Schleuderbeschichtung auf dem Substrat aufgebracht und dann bei Temperaturen zwischen $\sim 400\text{-}550\text{ }^\circ\text{C}$ zu $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) oder $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) gesintert. Um hocheffiziente CZTSSe Solarzellen herzustellen, müssen einige Herausforderungen überwunden werden: Unterdrückung sekundärer Phasen während des Wachstums von CZTSSe, Verminderung von Rekombinationsverlusten, kontrolliertes Dotieren, Verhinderung der Hohlräumbildung, rauher Kristallmorphologie und schlechter Kristallinität, wenn ungiftige organische Lösungsmittel verwendet werden.

Um Kesterit Absorber zum ersten Mal in unserem Labor herzustellen, werden alkoholische Lösungsmittel mit Metallsalzen und organischem Bindematerial (A), welches hinzugefügt wird um die Fliesseigenschaften der chemischen Präkursorlösung anzupassen und um Risse in den Schichten zu vermeiden, verwendet. Die Bildung von CZTSe ist kinetisch gesteuert und beginnt mit der schnellen Bildung von Cu-Se und anschliessendem Einbau von Sn und Zn. Trotz einer hohen Oberflächenrauigkeit und einer verbleibenden kohlenstoffhaltigen Schicht zwischen dem Rückkontakt und dem Absorber konnten funktionierende Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von 4.3 % demonstriert werden. Zu diesem Zeitpunkt (2011) war das ein neuartiger Ansatz, der zu einer der höchsten erzielten Wirkungsgrade, basierend auf chemischen Präkursoren ohne Verwendung von Hydrazin, führte. Die kohlestoffhaltige Zwischenschicht ist jedoch für effizienten Ladungsträgertransport unerwünscht und sollte deshalb vermieden werden.

Um die Bildung dieser Schicht zu vermeiden, wird eine Präkursorchemie basierend auf metallsalzhaltigen Lösungen in Dimethylsulfoxid ohne Bindematerial, und mit Thioharnstoff als Schwefellieferant, benutzt (B). Die Präkursorschicht enthält bereits feinkörniges CZTS mit zufälliger Kationenverteilung, welche sich bei $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ zu CZTS auskristallisiert. In Abwesenheit von Schwefel zersetzt sich die Schicht in CuS, ZnS, Sn_xS_y und MoS_2 . Die eindeutige Identifizierung und Quantifizierung von

Sekundärphasen wie z.B. ZnSe in CZTSe ist sehr anspruchsvoll. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass ZnSe mit Hilfe von Techniken, die auf Synchrotronstrahlung basieren, detektiert und quantifiziert werden kann. Diese Studie zeigt weiter, dass das Einzeichnen der totalen Absorberkomposition in das ternäre $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{SnSe}_2 - \text{ZnSe}$ Phasendiagramm eine zuverlässige Abschätzung für die Anwesenheit von ZnSe liefert.

Nachteile vakuumfreier, auf chemischen Lösungen basierender Prozesse sind schlechte Kristallinität, hohe Oberflächenrauigkeit, hohe Porosität und Bildung von mikroskopischen Hohlräumen in gesinterten Schichten. Um dieses Hindernis zu umgehen werden zwei verschiedene Sinter-Ansätze erforscht. Sehr grosse Körner resultieren, wenn der anfängliche Präkursor Sn-reich (d.h. $\text{Zn}/\text{Sn} < 1$) ist und die Sinteratmosphäre den Sn Verlust nicht unterdrückt. Ein möglicher Mechanismus, der das extreme Kornwachstum erklären könnte, basiert auf dem Element Sn mit niedriger Schmelztemperatur, welches als Schmiermittel entlang der Korngrenzen agiert während es die CZTS Schicht verlässt. Die Effizienz von Solarzellen mit diesen Schichten ist jedoch durch unzureichende Ladungsträgersammlung limitiert.

Um die Kristallinität und die Ladungsträgersammlung zu verbessern, wird ein neuer Ansatz für kontrolliertes Kornwachstum präsentiert, indem der Präkursor vor der Selenisierung mit NaF beschichtet wird. Der vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet drei Schritte: i) erhöhte Chemisorption von Se Molekülen, ii) Bildung einer flüssigen oder quasi-flüssigen Na_2Se_x Phase, und iii) Kristallisierung von CZTSSe. Neben der stark verbesserten Sinterung der Kesteritschichten, werden auch die elektronischen Eigenschaften durch Anwesenheit von Na in Abhängigkeit von Konzentration und Position im Absorber modifiziert. Eine Reduktion der Defektaktivierungsenergie durch Na Dotierung könnte die Verbesserung von Leerlaufspannung und Füllfaktor in den Solarzellen erklären. Es gibt verschiedene Wege, wie Na die elektronischen Eigenschaften von CZTSSe beeinflussen könnte. Es kann sich entweder an Korngrenzen oder im CZTSSe Bulk ansammeln um Rekombinationszentren, aber auch Donatoren und tiefe Defekte zu passivieren.

Die höchste erzielte Umwandlungseffizienz, die während dieser Arbeit erreicht wurde, ist 6.04 %. Die Leistung der Solarzelle ist limitiert durch verschiedene Rekombinationsmechanismen. Einer davon ist die Grenzflächenrekombination, welche ein wesentliches Hindernis darstellt. Zukünftige Bemühungen sollten deshalb darauf gerichtet werden Rekombination an der Puffer/Absorber Grenzfläche zu unterdrücken. Die Beeinflussung der Oberflächenkomposition durch die Sinteratmosphäre oder An-

passung des Leitungsbands z.B. durch den oberflächennahen Zinngehalt könnte den Elektronentransport über den pn-Übergang verbessern. Zur Vermeidung von Oberflächenzersetzung, sollte das Sintern in einem geschlossenen System, z.B. in einer Graphitbox oder in einem schnellen thermischen Ofen hilfreich sein. Darüber hinaus kann bewusstes Dotieren mit Na direkt über die chemische Präkursorlösung erfolgen, um elektronisch aktive Defekte zu beseitigen oder einzubauen. Durch diese Maßnahmen lassen sich möglicherweise weitere Effizienzsteigerungen erzielen, die letztendlich zu günstigen, vakuumfrei hergestellten Kesterit Dünnschicht Solarzellen führen.