

DISS. ETH No. 29154

**High performance bifacial Cu(In,Ga)Se₂
solar cells with silver promoted
low-temperature process**

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

presented by

Shih-Chi Yang

M.Sc. in Electronics Engineering, National Taiwan University
born on 28.12.1989
citizen of Taiwan

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. A. N. Tiwari, examiner
Prof. Dr. Marika Edoff, co-examiner
Prof. Dr. Jürg Leuthold, co-examiner
Dr. Romain Carron, co-examiner

2023

Abstract

The objective of this thesis is to develop high efficiency bifacial $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) thin film solar cells. Bifacial photovoltaics have a great potential to obtain higher annual energy yield by capturing the extra light reflected or diffused to the rear side. In addition, bifacial devices are attractive for a wide range of applications such as building-integrated photovoltaics (BIPV), vertically mounted bifacial PV (VBPV), and agrivoltaics. However, despite their potential, efficient bifacial CIGS devices have not yet been demonstrated, leaving their many applications in a state of stagnation, particularly in comparison to c-Si solar cells. Therefore, the development of efficient bifacial CIGS solar cells is critical for the advancement of these applications.

For CIGS solar cells in the monofacial configuration, opaque Mo back electrical contacts are commonly used. In a bifacial configuration, a transparent conducting oxide (TCO) is required to replace the Mo contact in order to collect the sunlight from the rear side. As a consequence, two major issues result in low efficiency in bifacial CIGS devices: first, the formation of the detrimental GaO_x interlayer at the CIGS/TCO interface during the high-temperature growth process of CIGS leads to a deterioration especially of the fill factor (FF). Second, the combination of the short diffusion length of carriers in CIGS absorbers and high recombination rate at the CIGS/TCO interface results in poor carrier collection under rear illumination, and therefore, low short circuit current density (J_{SC}). In this thesis, we develop a silver-promoted low-temperature growth process to tackle those long-standing challenges in bifacial CIGS devices.

Chapter 3 focuses on understanding the influence of $[\text{Ga}]/([\text{Ga}] + [\text{In}])$ (GGI) back grading height (ΔGGI) on open circuit voltage (V_{OC}) deficit and device performance of

the CIGS solar cells. We intentionally modified the Ga and In evaporation rates during the first stage of the multi-stage CIGS deposition process to tailor back grading profiles. Time-resolved photoluminescence (TRPL) carrier lifetime and V_{OC} deficit present a high dependency on ΔGGI . A ΔGGI value of around 0.5 is required to effectively suppress the back interface recombination, highlighting the importance of the grading control in high-performance CIGS solar cells.

Chapter 4 aims to reveal the influence of alloying Ag into CIGS on the absorber quality and device performance. The Ag precursor layer method was chosen for its simplicity and potential for easy implementation into existing CIGS co-evaporation equipment in research labs or in the industry. The thickness of Ag precursor layer is optimized based on the device performance. Different material characterization techniques were performed to correlate the device performance and the material properties of absorbers, including scanning electron microscopy (SEM), TRPL, secondary ion mass spectrometry (SIMS) and x-ray diffraction (XRD). By adding a small amount of Ag (less than 5% in $[Ag]/([Ag] + [Cu])$), larger grain size and enhanced inter-diffusion of group-III elements in CIGS absorbers were observed.

Chapter 5 focuses on reducing the absorber deposition temperature while maintaining high material quality of the CIGS absorbers. By adding a small amount of Ag (about 4% - 5% in AAC) with the precursor layer method, the process temperature window of high-quality absorber depositions is widened by around 50 °C. Power conversion efficiencies (PCEs) of 19.6% and 18.5% were achieved with nominal substrate temperatures (T_{sub}) of 353 °C and 303 °C, respectively (baseline T_{sub} in 450-600 °C range delivering efficiencies of about 20%). High PCEs for such low-temperature grown CIGS devices are mainly driven by less V_{OC} degradation. The role of Ag in widening deposition process window is investigated by characterization techniques such as TRPL, capacitance-voltage (CV), and SIMS.

Chapter 6 aims at the development of high performance bifacial CIGS solar cells. With the help of Ag alloying, an optimal T_{sub} of around 350 °C strikes a good balance between ITO/CIGS interface properties, absorber quality, suitable GGI gradient, and better optical

properties in ITO back contact. A record cell was obtained with efficiencies of 19.77% and 10.89% under front and rear one sun illumination, as independently certified by Fraunhofer ISE. Moreover, direct fabrication of bifacial CIGS solar cells on flexible substrates is demonstrated for the first time. The long-term impact of this work is illustrated by the demonstration of the first bifacial perovskite/CIGS tandem solar cell in a 4-terminal configuration, achieving a power generation density of 28.0 mW/cm² BiFi₃₀₀ with a gain of 8.9 mW/cm² as compared to the performance of the stand-alone CIGS cell.

In summary, this thesis presents an innovative approach to enhance power generation densities of bifacial CIGS solar cells, achieved through the use of a silver-promoted low-temperature process and a modified multi-stage co-evaporation process. The study delves extensively into the effects of Ga back gradings and Ag alloying on the material properties and device performance of CIGS solar cells. Additionally, it explores various bifacial architectures, including flexible bifacial and bifacial perovskite/CIGS tandem devices, which hold promise for the development of the next generation of bifacial thin-film devices. These findings pave the way for future advancements in the field of solar technology.

Zusammenfassung (Abstract in German)

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung hocheffizienter bifazialer Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) Dünnschichtsolarzellen. Bifaciale Photovoltaik hat ein großes Potenzial, um eine höhere jährliche Energieausbeute zu erzielen, indem sie das zusätzliche Licht einfängt, das auf der Rückseite reflektiert oder gestreut wird. Darüber hinaus sind bifaciale Solarzellen für eine Vielzahl von Anwendungen attraktiv, wie z. B. gebäudeintegrierte Photovoltaik (BIPV), vertikal montierte bifaciale Photovoltaik (VBPV) und Agri-Photovoltaik. Trotz ihres Potenzials konnten effiziente bifaciale CIGS-Solarzellen jedoch noch nicht nachgewiesen werden, so dass ihre zahlreichen Anwendungen, insbesondere im Vergleich zu c-Si-Solarzellen, stagnieren. Daher ist die Entwicklung effizienter bifazialer CIGS-Solarzellen von entscheidender Bedeutung für die Weiterentwicklung dieser Anwendungen.

Für CIGS-Solarzellen in monofacialer Konfiguration werden in der Regel undurchsichtige elektrische Rückseitenkontakte aus Mo verwendet. In einer bifacialen Konfiguration ist ein transparentes leitendes Oxid (TCO) erforderlich, um den Mo-Kontakt zu ersetzen und das Sonnenlicht von der Rückseite zu sammeln. Infolgedessen führen zwei Hauptprobleme zu einem niedrigen Wirkungsgrad in bifacialen CIGS-Bauelementen: Erstens führt die Bildung der schädlichen GaO_x-Zwischenschicht an der CIGS/TCO-Grenzfläche während des Hochtemperatur-Wachstums von CIGS zu einer Verschlechterung insbesondere des Füllfaktors (FF). Zweitens führt die Kombination aus der kurzen Diffusionslänge von Ladungsträgern in CIGS-Absorbern und der hohen Rekombinationsrate an der CIGS/TCO-Grenzfläche zu einer schlechten Ladungsträgersammlung bei rückwärtiger Beleuchtung und damit zu einer niedrigen Kurzschlussstromdichte (J_{SC}). In dieser Arbeit entwickeln wir ein mittels Silber gefördertes Niedertemperatur-Wachstumsverfahren, um

diese seit langem bestehenden Probleme in bifacialen CIGS-Bauelementen zu lösen.

Kapitel 3 konzentriert sich auf Einfluss des $[Ga]/([Ga] + [In])$ (GGI) Gradienten am Rückkontakt (ΔGGI) auf das Leerlaufspannungsdefizit (V_{OC}) und die Bauelementleistung der CIGS-Solarzellen. Wir haben die Ga- und In-Verdampfungsraten während der ersten Stufe des mehrstufigen CIGS-Abscheidungsprozesses absichtlich verändert, um den Gradienten am Rückkontakt anzupassen. Die zeitaufgelöste Photolumineszenz (TRPL), die Lebensdauer der Ladungsträger und das V_{OC} Defizit zeigen eine starke Abhängigkeit von ΔGGI . Ein ΔGGI -Wert von etwa 0,5 ist erforderlich, um die Rekombination an der hinteren Grenzfläche wirksam zu unterdrücken, was die Bedeutung der Gradierungssteuerung in Hochleistungs-CIGS-Solarzellen unterstreicht.

Kapitel 4 zielt darauf ab, den Einfluss der Ag-Legierung in CIGS auf die Absorberqualität und die Solarzellenleistung zu untersuchen. Die Ag-Precursor-Schicht-Methode wurde aufgrund ihrer Einfachheit und ihres Potenzials für eine einfache Implementierung in bestehende CIGS-Co-Verdampfungsanlagen in Forschungslaboratorien oder in der Industrie verwendet. Die Dicke der Ag-Precursor-Schicht wird auf der Grundlage der Bauelementleistung optimiert. Es wurden verschiedene Materialcharakterisierungstechniken durchgeführt, um die Geräteleistung und die Materialeigenschaften der Absorber zu korrelieren, einschließlich Rasterelektronenmikroskopie (SEM), TRPL, Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) und Röntgenbeugung (XRD). Durch Zugabe einer geringen Menge Ag (weniger als 5% in $[Ag]/([Ag]+[Cu])$) wurden eine größere Korngröße und eine verbesserte Interdiffusion von Elementen der Gruppe III in CIGS-Absorbern beobachtet.

Kapitel 5 konzentriert sich auf die Senkung der Absorberabscheidungstemperatur unter Beibehaltung der hohen Materialqualität der CIGS-Absorber. Durch die Zugabe einer geringen Menge Ag (ca. 4% - 5% in AAC) mit der Precursor-Schicht-Methode wird das Prozessfenster für hochwertige Absorberabscheidungen um ca. 50 °C vergrößert. Bei nominalen Substrattemperaturen (T_{sub}) von 353 °C bzw. 303 °C wurden Energieumwandlungswirkungsgrade (PCEs) von 19,6% bzw. 18,5% erreicht (Basis- T_{sub} im Bereich von 450-600 °C liefert Wirkungsgrade von etwa 20%). Hohe PCEs für solche bei niedrigen Temperaturen gewachsenen CIGS-Bauelemente sind hauptsächlich auf eine geringere V_{OC} -

Degradation zurückzuführen. Die Rolle von Ag bei der Erweiterung des Abscheidungs-fensters wird durch Charakterisierungstechniken wie TRPL, Kapazitäts-Spannungs (CV) und SIMS untersucht.

Kapitel 6 zielt auf die Entwicklung leistungsstarker bifazialer CIGS-Solarzellen ab. Mit Hilfe einer Ag-Legierung wird mit einem optimalen T_{sub} von etwa 350°C ein gutes Gleichgewicht zwischen ITO/CIGS-Grenzflächeneigenschaften, Absorberqualität, geeignetem GGI-Gradienten und besseren optischen Eigenschaften im ITO-Rückkontakt erreicht. Es wurde eine Rekordzelle mit Wirkungsgraden von 19,77% und 10,89% bei Beleuchtung mit einer Sonne von vorne und hinten erzielt, was vom Fraunhofer ISE unabhängig bestätigt wurde. Darüber hinaus wurde erstmals die direkte Herstellung von bifazialen CIGS-Solarzellen auf flexiblen Substraten zum ersten Mal gezeigt. Die langfristige Auswirkung dieser Arbeit wird veranschaulicht durch die Demonstration der ersten bifazialen Perowskit/CIGS -Tandemsolarzelle in einer 4-Terminal Tandemsolarzelle in einer 4-Terminal-Konfiguration, die eine Stromerzeugungsdichte von $28,0 \text{ mW}/\text{cm}^2$ BiFi₃₀₀ mit einer Verstärkung von $8,9 \text{ mW}/\text{cm}^2$ im Vergleich zur Leistung der eigenständigen CIGS-Zelle.

Zusammenfassend wird in dieser Arbeit ein innovativer Ansatz zur Erhöhung der Stromerzeugungsdichte von bifazialen CIGS-Solarzellen vorgestellt, der durch den Einsatz eines silbergeförderten Niedertemperaturprozesses und eines modifizierten mehrstufigen Co-Verdampfungsprozesses erreicht wird. Die Studie befasst sich eingehend mit den Auswirkungen von unterschiedlichen Ga Rückgradienten und Ag-Legierungen auf die Materialeigenschaften und die Leistung von CIGS-Solarzellen. Darüber hinaus werden verschiedene bifaziale Architekturen untersucht, darunter flexible bifaziale und bifaziale Perowskit/CIGS-Tandem-Bauelemente, die vielversprechend für die Entwicklung der nächsten Generation von bifazialen Dünnschicht-Bauelementen sind. Diese Erkenntnisse ebnen den Weg für künftige Fortschritte im Bereich der Solartechnik.