

Diss. ETH No. 30487

Group-I-alloyed kesterite thin film solar cells with high process robustness

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Simon Moser

M.Sc. in Materials Science,

ETH Zurich

born on 29.06.1995

Accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Maksym V. Kovalenko, examiner

Dr. Romain Carron, co-examiner

Prof. Dr. Maarja Grossberg-Kuusik, co-examiner

Abstract

The increasing CO₂ concentration in the atmosphere contributes to global warming, which eventually leads to heavy weather events, loss of biodiversity and food insecurity. As the worldwide energy demand is rising, an environmental friendly energy source is required, which does not release greenhouse gases to the atmosphere. Converting solar energy into electric power using solar cells can be a viable alternative to fossil and nuclear fuels. As of today, ~ 2.3 % of the global energy consumption is covered by photovoltaics and the majority stems from silicon-based solar modules. The biggest selling point of thin film solar cells is their high absorption coefficient, which drastically reduces material consumption and enables solar cell fabrication on flexible substrates.

The most common thin film absorber materials such as Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) or CdTe contain scarce or toxic elements, which negatively impact the prospects for large-scale and low-cost production. Cu₂ZnSn(S, Se)₄, also referred to as kesterite due to its crystal structure, is an alternative material only consisting of earth-abundant and non-toxic elements. However, the power conversion efficiency of kesterite solar cells has barely reached 15 % and is therefore lagging behind more mature technologies such as CIGS or CdTe. The main limitation is the large V_{OC} -deficit as a consequence of short minority carrier lifetime and band tails.

Due to narrow phase stability region and low defect formation energy, parasitic phases and electronic defects easily form in kesterite absorber material. In addition, compensation of defects in so-called defect cluster further contributes to their thermodynamic stability. Especially the defect clusters $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ and $[\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}]$ have been investigated and are believed to contribute to short minority carrier lifetime and band tails. A strategy to improve the PV performance of kesterite solar cells has been group-I-alloying, which is the substitution of group-I elements for at least part of Cu. By replacing Cu, the formation energy of the defects and defect clusters can be tuned, affecting the occurrence of band tailing and non-radiative recombination. Consequently, there have been promising reports in the literature implementing group-I-alloying, mainly based on the elements Li and Ag.

Chapter 3 exclusively focuses on Li-alloying. So far, Li addition via the precursor solution has been limited to minor amounts due to a trade-off between positive effects on PV performance and morphology deterioration. Here, two approaches were explored to achieve higher Li concentration in the kesterite absorber without deteriorating the morphology: LiF post-deposition treatment (LiF-PDT) and electrochemical lithiation. Based on various characterization techniques including

secondary ion mass spectrometry (SIMS), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), it is demonstrated that both strategies are capable of decoupling absorber synthesis and Li incorporation. However, the addition of Li after synthesis did not improve the absorber material. On the one hand, deterioration of the material was observed due to the additional heat treatment of LiF-PDT and a presumable reaction between absorber and electrolyte manifesting in fill factor degradation. On the other hand, post-deposition Li incorporation did not have the same positive effects as the presence of Li during absorber synthesis.

In chapter 4, the influence of Na-containing substrates such as soda lime glass (SLG) on group-I alloying is investigated. Na is found in the absorber, even if a SiO_x diffusion barrier is employed. By artificially tuning the Na concentration and characterizing the absorber layers by SEM, SIMS and XRD, a mutual dependency between Li and Na was found depending on the corresponding element abundance in the system. Li-alloying - and possibly group-I-alloying in general - is thus affected by slight composition variations of the substrate and reproducible absorber fabrication requires control of all alkali sources, whether intentional or unintentional. Yet, some Na supply, e.g., from the SLG substrate, is crucial to fabricate absorber layers with large grains.

Chapter 5 aims to eliminate uniformity issues of solution-processing of kesterite absorber layers. Various metal salts with different counterions were investigated and their effect on precursor and absorber layer fabrication was studied using thermogravimetric analysis (TGA), X-ray fluorescence (XRF) and XRD. High abundance of chloride anions in the precursor solution led to formation of $\text{Sn}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_4$ complex, which decomposes into volatile products at elevated temperature. Accommodating for the corresponding Sn loss by fabricating Sn-rich precursor solutions resulted in the formation of SnSe_2 phases, which accumulate and thereby negatively impact the uniformity of the absorber. Partial substitution of acetates for chlorides suppressed the formation of this specific complex and hence Sn loss, which makes the process more ideal. Consequently, more uniform performance levels over large scale of the absorber are achieved by using both, chloride and acetate counterions.

In chapter 6, the influence of Ag on kesterite absorbers is studied, both with and without Li. Ag was added as AgNO_3 via the precursor solution and the absorber layers were characterized using SEM, XRD, capacitance-voltage (C-V) and absolute PL. Ag-alloying drastically increased the minority carrier lifetime in kesterite absorbers, but only in the absence of Li. Yet, the absence of Li resulted in poor morphology, so that the PV performance did not improve. Furthermore, the tolerance of the material against slight processing fluctuations improved with Ag: Lower annealing temperatures can be withstood, and the usually narrow process window for Sn concentration is broadened.

In summary, this thesis presents strategies to boost the competitiveness of group-I-alloyed kesterite absorbers. The process robustness was greatly improved via Ag incorporation and a better understanding of the chemistry of solution-processed kesterite absorbers. Although the PV performance was not significantly increased, improvements in terms of minority carrier lifetime and band tailing were found upon

Ag-alloying, suggesting that it is the more promising group-I-alloying strategy than Li-alloying. To further increase the competitiveness of kesterite solar cells, new strategies to effectively reduce band tailing and non-radiative recombination must be found.

Zusammenfassung

Die steigende CO_2 Konzentration in der Atmosphäre trägt zur Klimaerwärmung bei, was extreme Wetterereignisse, Verlust an Biodiversität und Nahrungsunsicherheit zur Folge hat. Aufgrund weltweit steigendem Energiebedarf braucht es eine umweltverträgliche Energiequelle, die keine Treibhausgase in die Atmosphäre ausstösst. Die Umwandlung von Sonnen- in elektrische Energie ist eine mögliche Alternative zu fossilen und nuklearen Brennstoffen. Zurzeit wird ~ 2.3 % des weltweiten Energieverbrauchs durch Photovoltaik gedeckt, wobei die Mehrheit von silizium-basierten Modulen stammt. Der grösste Vorteil von Dünnschichtsolarzellen ist deren grosser Absorptionskoeffizient, wodurch der Materialverbrauch deutlich reduziert wird und die Solarzellen auf flexiblen Substraten fabriziert werden können.

Herkömmliche Dünnschichtsolarzellen basieren auf Materialien wie $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS) oder CdTe , die jedoch seltene oder giftige Elemente beinhalten, was deren Potential für kostengünstige Produktion im grossen Massstab schmälert. Als Alternative gilt $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$, auch bekannt als Kesterit aufgrund der Kristallstruktur, was nur aus reich verfügbaren und ungiftigen Elementen besteht. Der Wirkungsgrad von Kesteritsolarzellen hat bisher jedoch erst knapp 15 % erreicht, deutlich weniger als z.B. CIGS oder CdTe . Das Hauptproblem liegt im grossen V_{OC} -Defizit aufgrund von kurzer Lebenszeiten der Minoritätsladungsträger und Boltzmannschwänzen (*band tails*).

Aufgrund der kleinen Phasenstabilitätsregion und der geringen Bildungsenthalpie von Defekten werden sekundäre Phasen und elektronische Defekte gebildet. Zusätzlich kompensieren sich Punktdefekte gegenseitig, was deren thermodynamische Stabilität weiter erhöht. Insbesondere die Defekt-Cluster $[2\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Sn}_{\text{Zn}}]$ und $[\text{Cu}_{\text{Zn}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}]$ wurden bisher untersucht und es wird vermutet, dass sie zur kürzeren Lebenszeit der Minoritätsladungsträger und zur Bildung von Boltzmannschwänzen beitragen. Die (partielle) Substitution von Cu mit anderen Elementen der Gruppe I ist eine mögliche Strategie um die Solarzellenleistung zu verbessern. Durch eine sogenannte Gruppe-I-Legierung kann die Bildungsenthalpie der Defekte und Defekt-Cluster modifiziert werden, was Auswirkungen auf die Boltzmannschwänze und die nicht-radiative Rekombination hat. In der Literatur existieren deshalb vielversprechende Studien über Gruppe-I-Legierungen mit z.B. Li oder Ag.

In Kapitel 3 gilt der Fokus Li. Bisher wurde Li der Lösung beigegeben, wodurch aber nur kleine Li-Konzentrationen im Absorber realisiert werden konnten, da die positiven Effekte auf die Solarzellenleistung bei zu hohen Konzentrationen durch eine Verschlechterung der Kornstruktur überschattet wurden. Zwei Strategien wurden in

diesem Kapitel untersucht, um die Li-Konzentration im Kesteritabsorber zu erhöhen, ohne die Kornstruktur zu verschlechtern: LiF Nachbehandlungsprozess (LiF-PDT) und elektrochemische Lithiierung. Basierend auf diversen Charakterisierungsmethoden wie Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS), Röntgenbeugung (XRD) und Rasterelektronenmikroskop (REM) wird demonstriert, dass beide Strategien die Absorbersynthese und die Beigabe von Li entkoppeln können. Jedoch resultierte die Beigabe von Li nach der Synthese in keiner Verbesserung des Absorbermaterials. Einerseits degradierte das Material aufgrund der zusätzlichen Wärmebehandlung bei der LiF-PDT und einer vermuteten Reaktion zwischen dem Absorber und dem Elektrolyten, was beides zu einer Reduzierung des Füllfaktors führte. Andererseits zeigte die nachträgliche Zugabe von Li nicht dieselben positiven Effekte wie wenn Li während der Synthese präsent ist.

In Kapitel 4 wird der Einfluss von Na-haltigen Substraten wie Kalk-Natron-Glas auf Gruppe-I-Legierungen untersucht. Der Absorber enthält Na trotz der Verwendung einer SiO_x Diffusionsbarriere. Durch Beigabe verschiedener Na-Mengen zur Lösung und Charakterisierungsmethoden wie REM, SIMS und XRD konnte gezeigt werden, dass die Konzentrationen von Li und Na im Absorber voneinander abhängen. Daraus folgt, dass geringe Schwankungen der chemischen Substratzusammensetzung einen Einfluss auf die Substitution von Cu mit Li - oder allgemein mit Elementen der Gruppe I - hat. Eine reproduzierbare Absorberherstellung benötigt demzufolge gründliche Kontrolle aller Alkaliquellen. Ausserdem wurde gezeigt, dass Na, z.B. aus dem Kalk-Natron-Glas, einen wesentlichen Beitrag zur Ausbildung von grossen Kristallkörnern leistet, was gewünscht ist.

In Kapitel 5 sollen Inhomogenitäten von lösungsbasierten Absorbern eliminiert werden. Verschiedene Metallsalze mit unterschiedlichen Gegenionen wurden verwendet und deren Einfluss auf die Herstellung von Vorläuferschicht (*precursor*) und Absorber wurde mithilfe von thermogravimetrischer Analyse (TGA), Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) und XRD untersucht. Es zeigte sich, dass eine hohe Chloridkonzentration in der Lösung zur Bildung eines $\text{Sn}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_4$ Komplexes führte, der bei erhöhten Temperaturen volatile Zersetzungsprodukte bildet. Um den entsprechenden Zinnverlust auszugleichen, können zinnreiche Lösungen verwendet werden, die jedoch in der Bildung von SnSe_2 resultieren. Die sekundären Phasen akkumulierten und wirken sich negativ auf die Homogenität des Absorbers aus. Partielle Substitution von Chloriden mit Acetaten hingegen unterdrückte die Bildung des Komplexes und dadurch den Sn-Verlust, was zu einem idealeren Herstellungsprozess führt. Durch die Verwendung von Chlorid- und Acetatsalzen wurden homogenere Leistungsniveaus über die gesamte Probenfläche erreicht.

In Kapitel 6 wird der Einfluss von Ag auf Kesteritabsorber untersucht, sowohl mit als auch ohne Li. Ag wurde als AgNO_3 zur Lösung hinzugefügt und die Absorberschichten wurden mit SEM, XRD, Kapazität-Spannungs-Messungen (C-V) und absoluter Photolumineszenz charakterisiert. Substitution von Cu durch Ag resultierte in einer drastischen Erhöhung der Lebenszeit der Minoritätsladungsträger in Kesteritabsorbern, aber nur in der Abwesenheit von Li. Jedoch führte die Abwesenheit von Li zu unvorteilhafter Kornstruktur, sodass die Solarzellenleistung sich

trotzdem nicht verbesserte. Zusätzlich stieg bei Silberzugabe aber die Toleranz des Materials gegenüber geringen Prozessfluktuationen wie tiefere Wärmbehandlungstemperaturen oder Abweichungen in der Sn-Konzentration. Das, normalerweise, schmale Prozessfenster für die Kesteritabsorberherstellung wurde dadurch geweitet.

Zusammenfassend präsentiert diese Dissertation Strategien um die Wettbewerbsfähigkeit von gruppe-I-legierten Kesteritabsorbern zu erhöhen. Die Prozessstabilität wurde durch die Zugabe von Ag und einem besseren chemischen Verständnis von lösungsbasierten Kesteritabsorbern stark verbessert. Obwohl der Wirkungsgrad nicht signifikant erhöht werden konnte, zeigten sich durch die Zugabe von Ag Verbesserungen bzgl. der Lebenszeit der Minoritätsladungsträger und dem Auftreten von Boltzmannschwänzen, was auf ein höheres Potential von Ag gegenüber Li schliessen lässt. Um die Wettbewerbsfähigkeit der Technologie weiter zu erhöhen müssen neue Strategien gefunden, oder bestehende Strategien verbessert werden, um Boltzmannschwänze und nicht-radiative Rekombination effektiv zu unterbinden.