

# Gallium as an Isovalent Substitution in $\text{CuInS}_2$ Absorber Layers for Photovoltaic Applications

im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

vorgelegt von  
Axel Neisser  
aus Berlin

angefertigt am  
Hahn-Meitner-Institut, Berlin

Juli 2001

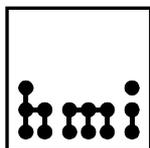
Supervisors:

Prof. M. Ch. Lux-Steiner

Prof. D. Bräunig

Thesis submitted at: 31.07.2001

Date of disputation: 07.11.2001



This work has been carried out at Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH in Berlin, Germany, from July 1998 to July 2001.

## Kurzreferat

Gegenstand dieser Arbeit ist die Verbesserung von  $\text{CuInS}_2$ -Dünnschichtsolarzellen durch den Einbau von Gallium (partielle, isovalente Substitution des Indiums). Dazu wurden mittels Röntgenbeugung (XRD) sowie tiefenaufgelöster Raman- und Massenspektroskopie (SNMS) die strukturellen Eigenschaften der  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$  (CIGS) Schichten und das Schichtwachstum bei sequentieller Herstellung (Reaktives Anlassen von Metall-Vorläuferschichten) untersucht. Die elektronischen Eigenschaften wurden durch Messungen der Spannungs-Strom-Kennlinien und der spektralen Quantenausbeute an Heteroübergängen CIGS/CdS/ZnO untersucht.

Es wird dargestellt, daß das Schichtwachstum in drei Stufen verläuft:

- 1.) Durchmischung der sequentiell abgeschiedenen Metallfilme und Bildung binärer Cu-In und Cu-Ga Phasen,
- 2.) Einbau des Schwefels aus der Gasphase (Schwefeldampf  $S_x$  oder  $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ )
- 3.) Rekristallisation unter dem Einfluß sekundärer Cu-S Binärphasen

Für Vorläuferschichten ohne Gallium ist eine direkte Umsetzung der metallischen Filme zum ternären Chalcopyriten  $\text{CuInS}_2$  charakteristisch. Der Einfluß des Gallium ist in allen drei Stufen zu beobachten. Wie aus Gleichgewichtsbetrachtungen zu erwarten, bildet sich zuerst eine  $\text{CuGaS}_2$  Phase aus, die im weiteren Verlauf von  $\text{CuInS}_2$  bedeckt wird. Anschließend findet durch thermisch aktivierte Diffusion eine unvollständige Durchmischung dieser Phasen statt, und es bildet sich  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{S}_2$  mit in der Tiefe variierendem Ga/In-Verhältnis. Die Ergebnisse werden zu einem Modell des Schichtwachstums zusammengefasst. Die in der Arbeit vorgenommene Kombination eines 2 dimensional Diffusionsmodells unter Einbeziehung von Korngrenzen und der numerischen Berechnung der Röntgenbeugung in Dünnschichten mit in der Tiefe variabler Gitterkonstante ermöglichen eine Quantifizierung der Diffusionskonstanten.

Der Einbau von Gallium auch im oberflächennahen Bereich bewirkt eine in den Spektralmessungen quantifizierbare Aufweitung der Bandlücke. Die Leerlaufspannung der Heterostrukturen wird reproduzierbar und signifikant erhöht. Dies gelingt in dieser Arbeit, ohne daß dadurch eine starke Spannungsabhängigkeit des Photostroms verursacht wird. Dadurch können erstmals hohe Leerlaufspannungen bei gleichzeitig hohem Füllfaktor erreicht werden. Der Zusammenhang zwischen Bandlückenaufweitung und Gewinn an Leerlaufspannung wird anhand von Modellen zur dominierenden Rekombination diskutiert. Aufbauend auf dem bereits erwähnten Diffusionsmodell wird eine lokal stärker ausgeprägte Bandlückenaufweitung an der Heterogrenzfläche postuliert, die eine überproportionalen Anstieg der Leerlaufspannung verursacht.

Die mit dieser Arbeit bereitgestellten Modelle, Werkzeuge und quantitativen Daten bilden eine gute Ausgangsbasis für die weitere Verbesserung der  $\text{CuInS}_2$ -Solarzelle durch optimierte Bandverläufe (band gap engineering).

I hereby declare that this submission is my own work and that, to the best of my knowledge and belief, it contains no material previously published or written by another person, except where due acknowledgment is made in the text.

I also declare that the intellectual content of this thesis is the product of my own work, even though I may have received assistance from others on style, presentation and language expression.

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Die Arbeit enthält, zu meinem besten Wissen und Gewissen, keine bereits von anderen Personen veröffentlichten Materialien noch wurden jegliche Teile dieser Arbeit bereits von einer anderen Universität oder ähnlichen Bildungsstätte zur Erlangung eines Abschlusses oder Titels vorgelegt, außer entsprechendes Material ist als solches gekennzeichnet.

Berlin, den 30. Juli 2001

# Acknowledgments

Throughout this project so many people have generously given their time, so please bear with me while I attempt to thank a few.

I would like to thank Prof. M.Ch. Lux-Steiner for giving me the opportunity to realize this thesis at the Hahn-Meitner-Institut Berlin and for ongoing support and many helpful suggestions.

I would also like to thank Prof. Bräunig for his great interest in this work and for reviewing this thesis.

Special thanks to Dr. Reiner Klenk for his advice and encouragement throughout this project and many, many valuable discussions. Without his guidance and support this thesis would have never been finished.

Many thanks go to Jacobo Álvarez-García and to Lorenzo Calvo-Barrio from the Universitat de Barcelona for analyzing many samples by depth-resolved Raman spectroscopy, to Dr. Axel Eicke from ZSW-Stuttgart for supplying the SNMS depth profiles, and to Wolfgang Becker from GeoLab at the Technische Universität Berlin for ICP-AES measurements.

Many thanks, of course, to the members of the department SE2 at the Hahn-Meitner-Institut, to Encarna Villora, my predecessor in the field of Ga in  $\text{CuInS}_2$ , to Imke Hengel and Joachim Reiss, the experts with respect to current-voltage characteristics, to Dr. Thomas Matthes for his great help regarding the  $\text{H}_2\text{S}$  sulfurization, and to Thomas Riedle for discussing some of the Raman results. Not to mention Carola Kelch for depositing countless CdS buffer layers, Michael Kirsch for supplying the sample substrates and ZnO window layers, Jörg Beckmann and Bernd Mertesacker for their assistance with electrical and mechanical problems in the lab and Tim Münchenberg for his patience fixing the XRD-machine again and again. Thanks also to Dr. Roland Scherr, Christian Pietzker, Jo Klaer, Kai Siemer, Dr. Ilka Luck and Ernst Müller from the department SE3 for the pleasant collaboration regarding precursor sulfurization and the  $\text{CuInS}_2$  solar cell in general. Big thanks to Anne Rumberg, Wolfgang Eisele, Daniel Fischer, Nico Meyer, Hans Muffler, Steffen Schuler, and Axel Werner for all the fun we shared at work and after work.

My deepest thanks for my parents generous support throughout my entire university education and their continuous encouragement and patience.

Finally thanks to friends, to several pounds of Caffè MANARESI<sup>(TM)</sup> and to everyone who made it possible.

