

Spray ILGAR Growth and Raman Spectroscopy of CuInS₂ Thin Films

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte
Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

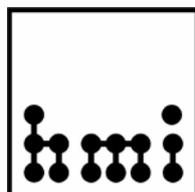
von

Christian Camus

aus Kriftel

angefertigt am
Hahn-Meitner-Institut Berlin /
Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie

August 2008



Supervisors:

Prof. Dr. M. Ch. Lux-Steiner

Prof. W. D. Brewer, PhD

Thesis submitted at: August 18th 2008

Date of disputation: October 22nd 2008

This work has been carried out at the Hahn-Meitner-Institut Berlin GmbH (now: Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) in Berlin, Germany during the period from August 2005 to August 2008.

Kurzreferat

In dieser Arbeit wurde ein neuer Spray ILGAR Prozess für die vakuumfreie Herstellung von CuInS₂-Dünnschichten für photovoltaische Anwendungen entwickelt:

In diesem zyklischen Prozess erfolgt die Abscheidung der CuInS₂-Dünnschichten in vier Stufen:

1. Abscheidung einer Vorläuferschicht aus In₂O₃ und metallischem Cu durch Sprühen einer InCl₃/Cu(II)hexafluoroacetylacetonat Hydrat/Aceton Lösung.
2. Vollständige Sulfurisierung des Cu zu Cu_{2-x}S ($0 \leq x \leq 0.2$) sowie partielle Sulfurisierung des In₂O₃ zu In₂S₃ mittels H₂S. Hierbei reagiert In₂S₃ vollständig mit Cu_{2-x}S zu CuInS₂.
3. Zyklische Wiederholung der Schritte 1.-3.
4. Vollständige Sulfurisierung durch Tempern des Films in Ar/H₂S Atmosphäre.

Die CuInS₂-Dünnschichten bestehen aus zwei Bereichen unterschiedlicher Kristallinität. Der am Substrat befindliche untere Teil besteht aus einer Vielzahl von ca. 30 nm dünnen CuInS₂-Schichten. Diese werden durch kohlenstoffhaltige Zwischenschichten getrennt. Den oberen Teil der Filme bildet eine polykristalline CuInS₂-Schicht mit Korngrößen von 100-1000 nm. Die Untersuchung dieser Inhomogenitäten und ihrer Ursache bildete den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Der erste Teil dieser Untersuchung bestand in der Analyse des Wachstumsprozesses. Hierzu wurden die Phasen, die sich während der einzelnen Teilschritte des Spray ILGAR Prozesses bilden, sowie deren Verteilung in den Filmen, separat untersucht. Dies erfolgte durch die Kombination verschiedener oberflächen- und volumen-sensitiver sowie lokal aufgelöster und integraler Analysemethoden (Photo- und Augerelektronen Spektroskopie, Röntgenfluoreszenz Spektroskopie, Elastische Rückstreuungsanalyse, Transmissions- und Rasterelektronenmikroskopie). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden zu einem Wachstumsmodell kombiniert. Dieses Modell, erklärt die Existenz der kohlenstoffhaltigen Zwischenschichten durch den Einbau von Hexafluoroacetylacetonat-Gruppen in die Filmmatrix. Die Ausbildung der oberen CuInS₂-Schicht mit Korngrößen von 100-1000 nm wird durch die Eindiffusion von Indium in Cu_{2-x}S-Agglomerate auf der Filmoberfläche während des Temperns in Ar/H₂S Atmosphäre erklärt. Diese Agglomerate bilden sich zuvor während des Spray ILGAR Prozesses aufgrund der schnellen Diffusion von Cu in Cu_{2-x}S und CuInS₂. Basierend auf diesem Modell wurde das Zufügen von H₂O zur Sprühlösung als zukünftige Prozessmodifikation vorgeschlagen, um die beobachteten Inhomogenitäten zu verhindern. In ersten Versuchen wurde beobachtet, dass dies zur Abscheidung von homogen kristallisierten Filmen führt, was für die Gültigkeit des vorgeschlagenen Modells spricht.

Im zweiten Teil der Untersuchung der CuInS₂-Dünnschichten wurden die strukturellen Eigenschaften der unterschiedlich kristallisierten Bereiche der Filme separat mittels Mikro-Raman Spektroskopie untersucht, um deren Einfluss auf die photovoltaischen Eigenschaften der Absorberfilme zu beurteilen. Es konnte gezeigt werden, dass die CuInS₂-Schichten im unteren Teil der Filme ein Phasengemisch aus zwei Modifikationen des CuInS₂ darstellen: Der stabilen Chalkopyrit-Phase und der metastabilen Kationenüberstruktur vom Typ CuAuI. Im Gegensatz dazu besteht die obere CuInS₂-Schicht mit Korngrößen von 100-1000 nm ausschließlich aus Chalkopyrit-CuInS₂. Weiterhin konnte erstmals eine Abhängigkeit der Intensität der Chalkopyrit-CuInS₂ Raman-Moden E_{LO}¹ und B_{LO}¹ von der Phasenreinheit des CuInS₂ beobachtet werden.

Durch Raman-Messungen an der Rückseite der CuInS₂-Dünnschichten konnten die kohlenstoffhaltigen Zwischenschichten im unteren Teil der Filme als ein Gemisch aus (nanokristallinem) Graphit und amorphem Kohlenstoff identifiziert werden.

Zuletzt wurde die spektrale Form der A₁ Raman-Mode von Chalkopyrit-CuInS₂ untersucht. Diese Mode war asymmetrisch verbreitert. Die Spektrale Form dieser Mode wurde basierend auf dem *Phonon Confinement Model* numerisch simuliert. Aus diesen Simulationen ergaben

sich mittlere Defektabstände, die ein *Confinement* der Phononen in nanokristalline Domänen beschreiben. Des Weiteren wurde das Modell erweitert, sodass mögliche Verspannungen in den Filmen berücksichtigt werden, die ebenfalls aus den Simulationen bestimmt wurden. Aus dem Vergleich der sich aus den Simulationen ergebenden Domänengrößen mit transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen der CuInS_2 -Dünnschichten, wurde die Hypothese abgeleitet, dass das *Confinement* durch planare Defekte im CuInS_2 hervorgerufen wird.

Abschließend konnten die mit dem Spray ILGAR Prozess hergestellten CuInS_2 -Dünnschichten erfolgreich als Absorber in $\text{CuInS}_2/\text{CdS}/\text{ZnO}$ Dünnschicht-Solarzellen eingesetzt werden. Es wurden Wirkungsgrade von bis zu 4.1 % erreicht. Die Analyse der photovoltaischen Eigenschaften dieser Solarzellen deutete an, dass der Wirkungsgrad durch Inhomogenitäten in den CuInS_2 -Absorberfilmen limitiert ist.

Contents

1. Introduction	5
2. Material Properties and Deposition Methods	9
2.1. Material Properties	9
2.1.1. Structural Properties of CuInS ₂	9
2.1.2. Phase Relations and Defects	11
2.1.3. Secondary Phases	13
2.2. Deposition Methods for Chalcopyrite Thin Films	15
2.3. The “Ion Layer Gas Reaction”	17
3. Process Design	25
3.1. Deposition of Spray ILGAR Copper Sulfide Thin Films	26
3.1.1. Choice of a Copper-Containing Precursor Compound	26
3.1.2. Choice of a Solvent	28
3.1.3. Modifications of the Spray ILGAR Setup	30
3.1.4. Characterization of Spray ILGAR Copper Sulfide Thin Films	33
3.2. Deposition of Spray ILGAR Indium Oxide Sulfide Thin Films	35
3.3. The Spray ILGAR Deposition Process for CuInS ₂ Thin Films	36
3.3.1. Sequential Deposition of Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	36
3.3.2. Simultaneous Deposition of Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	40
3.4. Summary of Chapter 3	45
4. Growth Mechanism Analysis	47
4.1. Chemical Reactions and Phase Transformations in Solids	48
4.2. Precursor Layer Deposition	51
4.2.1. Deposition of a Copper-Containing Precursor Compound	51
4.2.2. Deposition of an Indium-Containing Precursor Compound	55
4.2.3. Interactions between the Deposition Processes of Copper and In ₂ O ₃	57

4.3. Precursor Layer Sulfurization	62
4.4. Composition and Morphology of Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	68
4.4.1. Compositional Analysis of Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	69
4.4.2. Correlation of Composition and Morphology	73
4.4.2.1. Distribution of Cu _{2-x} S in As-Deposited Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	74
4.4.2.2. Distribution of In ₂ O ₃ in As-Deposited Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	74
4.4.2.3. Surface Composition of Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	75
4.4.2.4. Carbon in the <i>Layered Bottom Layer</i> of Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	76
4.4.2.5. Formation of the <i>Well-Crystallized Top Layer</i> in Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	77
4.5. Growth Mechanism of Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	79
4.5.1. Formation of As-Deposited Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	79
4.5.2. Diffusion Processes during the Post-Deposition H ₂ S annealing	81
4.6. Consequences of the Growth Model for the Spray ILGAR Process	86
4.7. Summary of Chapter 4	87
5. Raman Spectroscopy of Spray ILGAR CuInS₂ Thin Films	89
5.1. Introduction to Raman Spectroscopy	90
5.1.1. Lattice Vibrations in Solids	90
5.1.2. Inelastic Light Scattering by Phonons in Solids	91
5.1.3. Vibrational Properties of CuInS ₂	93
5.1.4. Experimental Setup	95
5.2. CuAu-Order and Secondary Phases in Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	97
5.2.1. Influences of Secondary Phases on the CuInS ₂ Raman Spectrum	97
5.2.2. Raman Spectroscopy of As-Deposited Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	100
5.2.3. Raman Spectroscopy of H ₂ S treated Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	106
5.3. Carbon in Spray ILGAR CuInS ₂ Thin Films	112
5.4. Origin of the Spectral Shape of the Chalcopyrite A ₁ Mode in CuInS ₂ Thin Films	117
5.4.1. Influence of Strain on the A ₁ Mode of CuInS ₂	118
5.4.2. Asymmetry of the A ₁ Mode in CuInS ₂ Thin Films	119
5.4.3. The Phonon Confinement Model	121
5.4.4. Modifications of the Phonon Confinement Model Formalism	123
5.4.5. Modeling of Raman Spectra of the A ₁ Mode of CuInS ₂	126
5.4.6. Correlation of Crystal Structure and Phonon Confinement	132
5.5. Summary of Chapter 5	134

6. Effect of the Absorber Morphology on the Solar Cell Performance	135
6.1. Solar Cells Based on CuInS ₂	135
6.2. Spray ILGAR CuInS ₂ /CdS/i-ZnO/n ⁺ -ZnO Heterojunctions	140
7. Summary and Outlook	151
Appendix	155
I Summary of Preparation Parameters	155
I.i Preparation of the Spraying Solution	155
I.ii Preparation Parameters of the Spray ILGAR Process	156
I.iii Parameters of the Post-Deposition Treatments	157
II List of Abbreviations	159
III List of Symbols	160
IV Phase Diagrams	162
V Diffusion Constants	165
VI Mathcad Fitting Routine	167
VII Analysis Techniques	172
VII.i X-ray Photoelectron and Auger Spectroscopy	172
VII.ii X-ray Diffraction	173
VII.iii X-ray Fluorescence and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	174
VII.iv Scanning and Transmission Electron Microscopy	176
VII.v Elastic Recoil Detection Analysis	176
IIX Input Parameters for <i>QE</i> -Simulations	178
IX AM 1.5 Solar Spectrum	179
X Thermodynamic Data of Relevant Compounds	180
XI Vibrations of the A ₁ , B ₂ ¹ _{LO} and E ¹ _{LO} Modes of Chalcopyrite-Type CuInS ₂	181
XII Publications	182
Bibliography	185
Acknowledgements	199
Curriculum vitae	201
Statement	203

