



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di celle solari a film sottili policristallini di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

M. Valentini, C. Malerba, C. Azanza,
R. Chierchia, E. Salza, M. Capizzi, P. Scardi, A. Mittiga

REALIZZAZIONE DI CELLE SOLARI A FILM SOTTILI POLICRISTALLINI DI $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

M. Valentini^{3,1}, C. Malerba^{2,1}, C. Azanza², R. Chierchia¹, E. Salza¹, M. Capizzi³, P. Scardi², A. Mittiga¹

1. ENEA

2. Università di Trento, DICAM

3. Sapienza - Università di Roma, Dipartimento di Fisica

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: ENERGIA ELETTRICA DA FONTE SOLARE – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Obiettivo: Celle a film sottili policristallini a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Responsabile del Progetto: Paola delli Veneri, ENEA



Si ringrazia il dott. Luciano Pilloni (ENEA, UTTMAT-CHI) per la collaborazione nelle misure SEM usate per la caratterizzazione morfologica dei campioni. Si ringraziano inoltre la dott.ssa Maria Luisa Grilli e la dott.ssa Francesca Menchini (ENEA, UTTMAT-OTT) per la collaborazione nella deposizione degli strati di Ossido di Nichel.

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 SVILUPPO DEI DISPOSITIVI A SINGOLA GIUNZIONE A BASE DI $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	6
1.1 EFFETTO DEL CONTENUTO DI ZINCO.....	6
1.2 STUDIO DELL'EFFETTO DELLA STECHIOMETRIA MEDIANTE CAMPIONI A COMPOSIZIONE VARIABILE.....	8
1.3 BLISTERING NEI FILM DI CZTS	13
1.4 DEPOSIZIONE DI PRECURSORI A PRESSIONE MAGGIORE	15
1.5 MIGLIORAMENTO DELL'INTERFACCIA CZTS/MO.	16
1.5.1 Effetto di uno strato di ZnS all'interfaccia CZTS/Mo	16
1.5.2 Effetto di uno strato di ZnO all'interfaccia CZTS/Mo	17
1.6 TENTATIVI DI MIGLIORAMENTO DEL BUFFER LAYER DI CdS.	18
1.7 OTTIMIZZAZIONE DELLO STRATO DI Al:ZnO.....	21
1.8 REALIZZAZIONE DI UN FORNO DI SOLFORIZZAZIONE SPERIMENTALE PER $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	23
2 MATERIALI PER IL CONTATTO SUL RETRO E SVILUPPO DI DISPOSITIVI TANDEM c-Si/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	27
2.1 DROGAGGIO DI TIPO P DEL CZTS.....	28
2.2 UTILIZZO DI UNO STRATO DI MoO_3 COME BUFFER "P-TYPE"	29
2.3 UTILIZZO DI UNO STRATO DI NiO COME "BUFFER P-TYPE"	31
3 CONCLUSIONI.....	33
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	33

Sommario

Il lavoro svolto durante l'ultimo anno di attività riguarda due linee di attività parallele.

La prima linea (Subtask c.1) era relativa allo sviluppo dei dispositivi a singola giunzione a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con l'obiettivo di ottimizzarli ulteriormente rispetto ai risultati ottenuti nelle annualità precedenti. Durante il 2013 era stato messo a punto un processo di crescita del CZTS basato sulla deposizione per co-sputtering di tre solfuri metallici ZnS, CuS e SnS, con cui è stata raggiunta un'efficienza massima pari al 5.7%. Alla fine dell'annualità precedente si era ritenuto che il punto chiave per aumentare ulteriormente l'efficienza delle celle fosse una ottimizzazione più fine della stechiometria. Perciò gran parte del lavoro di quest'anno è stato dedicato a cercare di identificare questa stechiometria ottimale utilizzando dei particolari campioni a composizione variabile nel piano. I risultati mostrano però che, al livello attuale di sviluppo dei dispositivi, non ci si possono aspettare miglioramenti rilevanti dalla sola ottimizzazione della stechiometria e che altri fattori giocano un ruolo altrettanto rilevante. Per esempio lo stress meccanico sembra fondamentale per determinare le proprietà d'interfaccia tra CZTS e substrato di vetro ricoperto di molibdeno. Questa interfaccia determina criticamente non solo l'adesione del film di CZTS ma anche la sua morfologia microscopica e le proprietà elettriche del contatto posteriore. Si è cercato perciò di modificare questa interfaccia provando a depositare sul molibdeno, prima dei precursori, film nanometrici di altri materiali (ZnS , i:ZnO , MoO_x) con risultati soddisfacenti nel caso dello ZnO . Un altro approccio tentato è stato quello di aumentare la pressione di sputtering per ridurre lo stress meccanico nei precursori: questo ha risolto i problemi di adesione, ma sembra portare a una peggiore ricristallizzazione dei film di CZTS. Per lo sviluppo e il miglioramento dei dispositivi, parte dell'attività è stata inoltre rivolta all'ottimizzazione degli altri materiali che compongono la cella. In particolare si è lavorato per migliorare il *buffer layer* di CdS in termini di omogeneità e conducibilità. È stata inoltre ulteriormente migliorata la conducibilità dello *strato-finestra* di ZnO/Al:ZnO .

La seconda attività (Subtask c.2) è stata dedicata allo studio di materiali per dispositivi tandem CZTS/c-Si, che potrebbero in teoria raggiungere efficienze ben superiori al 30%. In particolare si è cercato di valutare quali materiali possano essere utilizzati per la costruzione della giunzione tunnel necessaria a connettere le due celle. Sono stati provati l'ossido di molibdeno (MoO_3) e l'ossido di Nichel (NiO). Questi due ossidi, molto usati come contatti p nelle celle di ultima generazione (basate su polimeri e/o perovskiti), hanno in teoria le proprietà elettroniche giuste per i nostri scopi, ma queste primissime prove hanno mostrato che sarà necessario molto lavoro per renderli capaci di sopportare gli stress connessi con il processo di crescita del CZTS.

Infine dopo aver individuato nel processo di solforizzazione la causa della scarsa riproducibilità dei nostri campioni, è stata avviata la progettazione di un nuovo forno specifico per il trattamento termico dei precursori in atmosfera controllata di zolfo.

Introduzione

L'utilizzo del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) per la realizzazione di celle fotovoltaiche a film sottile è un argomento che sta raccogliendo un grandissimo interesse sia per la possibilità di sviluppare celle a film sottile con prestazioni analoghe a quelle del CIGS ($\text{Eff} > 20\%$), ma senza utilizzare elementi rari, sia per la possibilità di realizzare celle *tandem* che possano superare il limite termodinamico del 30% imposto ai dispositivi basati su una singola giunzione. Per esempio l'efficienza limite imposta dalla termodinamica a una cella tandem CZTS/c-Si è del 42.5 %.

Negli ultimi due anni la ricerca mondiale sul CZTS non ha prodotto aumenti di efficienza, ma ha iniziato ad indagare in profondità su alcuni importanti aspetti della fisica e della tecnologia di questo materiale: il ruolo della interfaccia tra CZTS e substrato, l'importanza delle code di banda (indotte dal disordine o da fluttuazioni di potenziale), il livello di compensazione del materiale, la rilevanza o meno della ricombinazione all'interfaccia col CdS etc. Solo dei progressi in questioni di questo tipo potranno portare ai sostanziali miglioramenti necessari per dare a questo materiale un ruolo significativo per le applicazioni.

Passando alle attività in ENEA diciamo subito che l'ottimizzazione della stechiometria del CZTS, che alla fine dell'annualità precedente sembrava il punto centrale da cui ottenere i miglioramenti di efficienza, ha assorbito la maggior parte del lavoro di quest'anno. Tuttavia i problemi incontrati nell'anno appena trascorso ci hanno portato ad indagare più o meno sugli stessi argomenti degli altri. L'interazione del CZTS col substrato di molibdeno ha preso nel nostro caso una importanza ancora maggiore a causa di alcuni problemi di *blistering* finora non riportati da altri gruppi. Oltre ai problemi di adesione si sono poi evidenziati ancora dei problemi di riproducibilità che, anche se di minore entità rispetto a quelli degli anni passati, rendono i processi di ottimizzazione fine molto difficili. L'analisi di questi problemi ci ha portato a ritenere che il maggiore responsabile sia il processo di solforizzazione che attualmente viene effettuato in un normale forno a tubo con uno scarso controllo dell'apporto dei vapori di zolfo. Sono state perciò definite accuratamente le specifiche di un nuovo forno progettato *ad hoc* e si è proceduto ad effettuare l'ordine. Nel frattempo alcuni piccoli aggiustamenti nel processo di crescita del CdS hanno eliminato gli ultimi fattori di non-riproducibilità di questo processo.

L'attività di ricerca è stata svolta in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Civile Ambientale e Meccanica (DICAM) dell'Università di Trento e con il Dipartimento di Fisica dell'Università "Sapienza" di Roma.

La collaborazione con le università è stata molto stretta ed ha riguardato anche tutte le attività sperimentali svolte nei laboratori ENEA. In particolare però il Dipartimento di Fisica dell'Università "Sapienza" di Roma ha svolto gran parte della caratterizzazione ottica dei materiali e soprattutto ha provveduto ad effettuare nei propri laboratori le misure di fotoluminescenza e di spettroscopia Raman. L'Università di Trento (DICAM) ha invece svolto le attività di caratterizzazione strutturale tramite XRD di tutti i materiali utilizzati e in più ha portato avanti autonomamente l'attività sulla deposizione da fase liquida. Una descrizione dettagliata di queste due ulteriori attività è contenuta in due relazioni separate emesse in parallelo a questa.

1 Sviluppo dei dispositivi a singola giunzione a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

1.1 Effetto del contenuto di zinco

I precursori vengono cresciuti tramite co-sputtering dei tre solfuri metallici (CuS , SnS e ZnS), utilizzando il sistema Oerlikon-UNIVEX 450B acquisito nelle scorse annualità. La correzione empirica delle condizioni di sputtering (pressione di Argon, tempo di deposizione, potenza applicata) ha permesso, nel 2013, una prima ottimizzazione della stechiometria dei film di CZTS, che ha portato a un record di efficienza del 5.7%. Le misure di composizione hanno suggerito l'importanza di mantenere il rapporto rame/stagno vicino e leggermente inferiore al valore stechiometrico di 2, mantenendo una composizione ricca in zinco. Tuttavia, il film di CZTS utilizzato nella cella record aveva un contenuto di zinco eccessivo ($\text{Zn/Sn}=1.8$) rispetto al valore ottimale tipicamente riportato in letteratura ($\text{Zn/Sn}=1.2$). La composizione del materiale record è riportata in Tabella 1.

Tabella 1 Dati di composizione chimica del precursore della cella record misurati su vetro e molibdeno

prec #	P_{ZnS} (W)	P_{CuS} (W)	P_{SnS} (W)	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn} + \text{Zn}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$	CZTS #	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn} + \text{Zn}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$	Cell	Eff (%)
SP36/MoK50	200	107	66	0.67	1.95	1.91	K422	0.71	1.97	1.79	KC192	5.7

Durante l'ultimo anno di attività la stechiometria dei film di CZTS è stata ulteriormente ottimizzata riducendo progressivamente la potenza di sputtering applicata al target di zinco (da 200 W a 160 W), in modo da ridurre il rapporto Zn/Sn rispetto ai vecchi campioni e cercando di mantenere invariato il rapporto Cu/Sn . La lista di tre campioni realizzati a questo scopo è riportata in Tabella 2. Il tempo di deposizione è stato leggermente cambiato per ottenere campioni con lo stesso spessore (circa 700 nm).

Tabella 2 Condizioni di Sputtering , spessore e composizione di tre precursori con diversi contenuti di zinco. I dati EDX sono normalizzati per dare un contenuto totale di metalli del 50%.

Prec #	P_{ZnS} (W)	P_{CuS} (W)	P_{SnS} (W)	t min	Cu (at.%)	Zn (at.%)	Sn (at.%)	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn} + \text{Zn}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$
SP41	200	107	66	20	19.05	19.07	11.88	0.62	1.60	1.60
SP42	180	107	66	21	20.23	17.56	12.21	0.68	1.66	1.43
SP43	160	107	66	22	20.79	16.14	13.07	0.71	1.60	1.23

L'inaspettata riduzione del rapporto Cu/Sn osservato in questa nuova serie di precursori rispetto al precursore SP36 è probabilmente dovuta ad un periodo di inattività del sistema di sputtering di quasi 3 mesi, che potrebbe aver alterato lo stato della superficie dei target.

I film di CZTS cresciuti da questi precursori hanno comunque mostrato un evidente miglioramento della morfologia al diminuire del contenuto di zinco. Un esempio è mostrato nella Figura 1, dove le due sezioni dei film di CZTS prodotti dal precursore SP41 ($P(\text{ZnS})=200\text{W}$) e SP43 ($P(\text{ZnS})=160\text{W}$) sono messi a confronto. Nonostante si osservi una distribuzione delle dimensioni dei grani, appare chiaro che il campione con meno zinco ha grani mediamente più grandi e parecchi grani che riempiono completamente lo spessore del film.

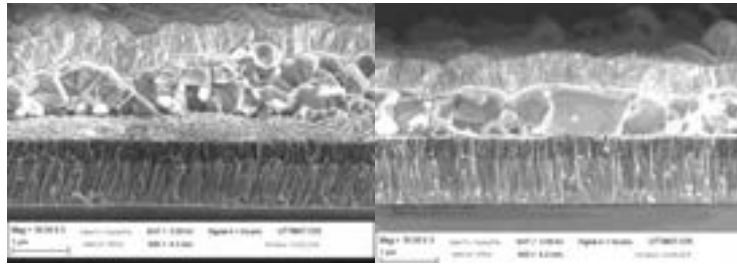


Figura 1 Immagine SEM della sezione di due film di CZTS prodotti dal precursore SP41 ($P(\text{ZnS})=200\text{W}$, a sinistra) e SP43 ($P(\text{ZnS})=160\text{W}$, a destra)

I parametri delle celle ottenute da precursori con diversi contenuti di zinco sono riportati in Tabella 3. Il miglioramento della morfologia con la riduzione di zinco si riflette in un aumento della J_{sc} dei dispositivi (fino a circa $18\text{mA}/\text{cm}^2$ nella cella fatta con l'SP43-160W) e anche le misure di efficienza quantica, riportate in Figura 2, mostrano un miglioramento nella raccolta di carica nella regione dell'infrarosso, suggerendo una maggiore lunghezza di diffusione dei portatori minoritari.

Tabella 3 Parametri fotovoltaici dei dispositivi ottenuti da precursori con diverso contenuto di zinco

prec	P_{ZnS} (W)	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn} + \text{Zn}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$	CZTS	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn} + \text{Zn}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Sn}}$	$\frac{\text{Zn}}{\text{Sn}}$	Cell	V_o (mV)	J_{sc} ($\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$)	FF (%)	J_0 ($\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$)	n	R_s (Ωcm^2)	R_{sh} (Ωcm^2)	Eff (%)
SP36	200	0.67	1.95	1.91	K422	0.71	1.97	1.79	KC192	629	15.2	59	0.12	2.2	1.5	$1.9\text{E}4$	5.7
SP41	200	0.62	1.60	1.60	K440	0.65	1.77	1.72	KC202	574	16.6	52	2.8	2.8	1.5	$1.9\text{E}3$	5.0
SP43	160	0.71	1.59	1.23	K442	0.74	1.69	1.30	KC204	583	18.0	51	6.8	3.1	1.8	$5\text{E}2$	5.3

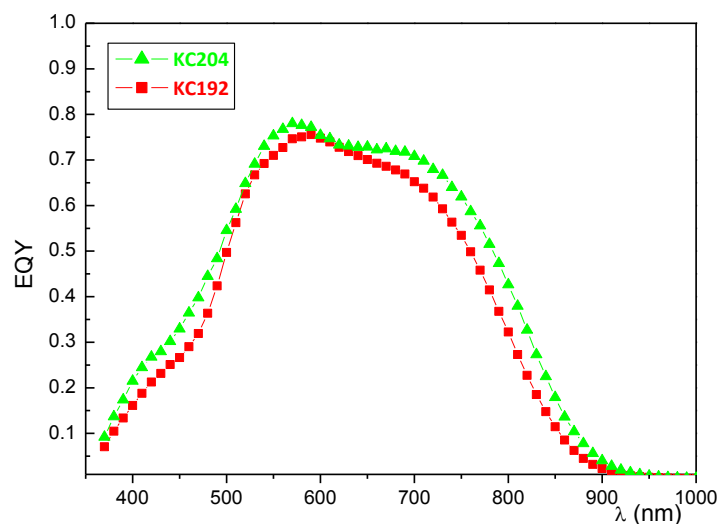


Figura 2 Efficienza quantica del dispositivo record KC192, confrontato con la cella KC204 prodotta abbassando il rapporto Zn/Sn nel CZTS.

Tuttavia, pur mostrando efficienze superiori al 5%, le prestazioni dei nuovi dispositivi con basso contenuto di zinco potrebbero essere limitate dal basso valore della resistenza di shunt ($500 \Omega\text{cm}^2$), che riduce sia la V_{oc} che il FF. Questo risultato è dovuto a gravi problemi di adesione dei nuovi materiali sui substrati di molibdeno: un esempio è mostrato in Figura 3 che mostra chiaramente un effetto di *blistering* nel film di

CZTS. A causa della formazione di bolle, la maggior parte dei dispositivi realizzati usando questi materiali sono *shuntati* ed è molto difficile trovare delle zone “buone” per la cella. Su una piccola area di 0.1 cm^2 siamo riusciti ad ottenere un’efficienza di 5.3% senza antiriflesso.

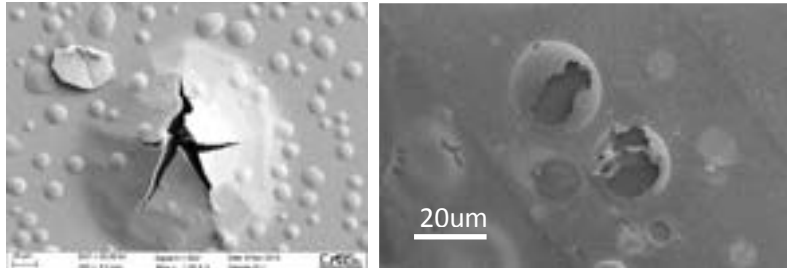


Figura 3 Immagine SEM della superficie di un tipico campione di CZTS affetto da *blistering*.

Nei paragrafi successivi discuteremo l’origine del *blistering* e descriveremo due possibili strategie per ridurre questo fenomeno.

1.2 Studio dell’effetto della stechiometria mediante campioni a composizione variabile

Per un’indagine più dettagliata dell’effetto della stechiometria sulle prestazioni delle celle fotovoltaiche, abbiamo effettuato delle misure su delle matrici di dispositivi realizzati utilizzando campioni di CZTS a composizione variabile su un ampio intervallo del diagramma di fase CuS-ZnS-SnS.

In genere si cerca di crescere dei film il più omogenei possibile depositando CuS, SnS, e ZnS per sputtering simultaneo su un substrato rotante. Questi film invece sono stati cresciuti bloccando la rotazione del substrato: in questo modo si ottengono facilmente dei film con composizione graduale conseguente all’arricchimento vicino a ogni target del metallo corrispondente. I campioni sono di forma quadrata e riportiamo le immagini relative ad essi tenendo sempre l’angolo vicino al SnS in alto a sinistra, quello vicino allo ZnS in alto a destra e quello vicino al CuS in basso a destra. Questi film a composizione variabile sono stati processati in maniera da ottenere una matrice 24×24 di dispositivi fotovoltaici di area $3 \times 3 \text{ mm}^2$ e di stechiometria diversa.

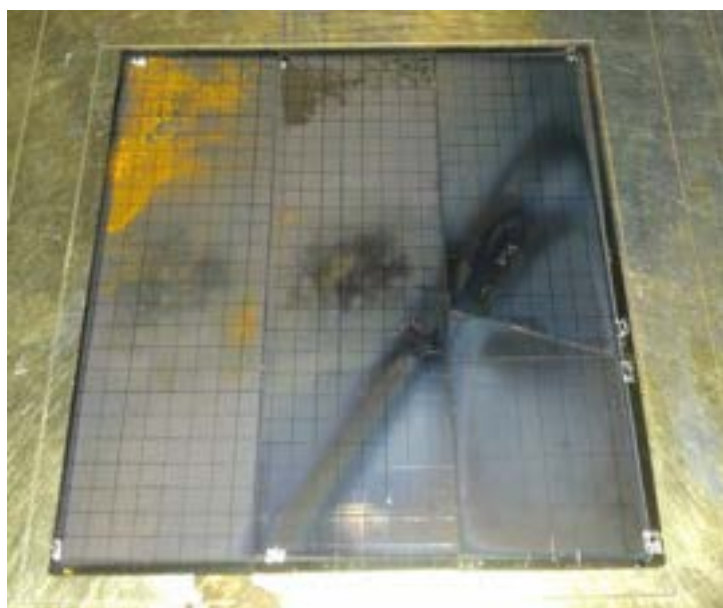


Figura 4 matrice 24×24 di celle solari in CZTS con area $3 \times 3 \text{ mm}^2$ e con stechiometria diversa (KC255). La striscia diagonale più scura corrisponde alla zona in cui $[\text{Cu}]/[\text{Sn}] = 2$. La colorazione gialla nell’angolo in alto a sinistra è dovuta alla crescita di CdS colloidale nella regione ricca in stagno.

Sono state realizzate e misurate 8 mappe statiche nel tentativo di comprendere il ruolo delle potenze di sputtering, della pressione, della temperatura e del tipo di superficie del substrato. La lista dei campioni è riportata in Tabella 4.

Tabella 4 Potenze di sputtering, pressione e temperatura del substrato utilizzate per la realizzazione degli 8 campioni a composizione variabile.

			P(Cu)	P(Zn)	P(Sn)	T	P (mbar)	note
1	KC225	SP55	107	160	66	amb	$3 \cdot 10^{-3}$	
2	KC226	SP59	107	160	66	110 °C	$3 \cdot 10^{-3}$	
3	KC227	SP61	116	160	66	amb	$3 \cdot 10^{-3}$	
4	KC228	SP62	122	160	66	amb	$3 \cdot 10^{-3}$	
5	KC229	SP64	116	160	64	amb	$3 \cdot 10^{-3}$	
6	KC230	SP66	116	200	64	amb	$3 \cdot 10^{-3}$	
7	KC244	SP83	89	200	70	amb	10^{-2}	
8	KC255	SP85	107	160	66	amb	$3 \cdot 10^{-3}$	Mo + ZnO

Ovviamente non era possibile misurare le curve IV di tutte le 576 celle di tutte ed otto le mappe. Ci siamo limitati a misurare le V_{oc} e le J_{sc} delle celle appartenenti a delle zone in cui il funzionamento era accettabile. Per alcune celle in ogni mappa sono state effettuate anche misure dettagliate di IV sotto illuminazione AM1.5 e al buio. In alcuni casi sono state anche effettuate misure di risposta spettrale, anche se lo spot luminoso di minima dimensione ottenibile con il nostro *setup* per la misura di risposta spettrale entra a fatica nelle piccole celle da 3x3 mm. Infine su alcuni di questi dispositivi sono state effettuate delle misure di PL per verificare una correlazione recentemente suggerita [1] tra la posizione in energia del picco principale dello spettro e le prestazioni del dispositivo. Secondo questi ricercatori del gruppo dell'IBM, l'energia del picco si muove da circa 1.23 eV verso 1.18 eV all'aumentare dell'efficienza della cella da circa il 5% fino al 7.5%. I risultati di questo studio sono descritti nella relazione separata dell'Università di Roma "Sapienza".

Iniziamo discutendo i risultati ottenuti sulla mappa n.1 (KC225). Questo campione è stato cresciuto bloccando la rotazione del substrato, utilizzando condizioni di crescita simili a quelle del materiale record, ma riducendo il contenuto di zinco ($P(Ar)=3 \cdot 10^{-3}$ mbar, $P_{DC}(CuS)=107$ W, $P_{RF}(ZnS)=160$ W, $P_{RF}(SnS)=66$ W, $t_{dep}=20$ min, nessun riscaldamento intenzionale del substrato). Abbiamo innanzitutto campionato (in 36 punti diversi) la composizione chimica del precursore tramite delle misure EDX (Figura 5). Da questi dati abbiamo avuto la conferma che la striscia diagonale, ben visibile nel campione in Figura 4 per il colore più scuro, corrisponde al materiale con un rapporto $[Cu]/[Sn]$ vicino a 2. Questa zona generalmente presenta anche una migliore morfologia nel senso di una minore probabilità di avere *blistering*, e quindi buchi. La zona immediatamente adiacente alla diagonale è invece una zona critica, in cui questi effetti di *blistering* e di scarsa adesione sembrano più probabili.

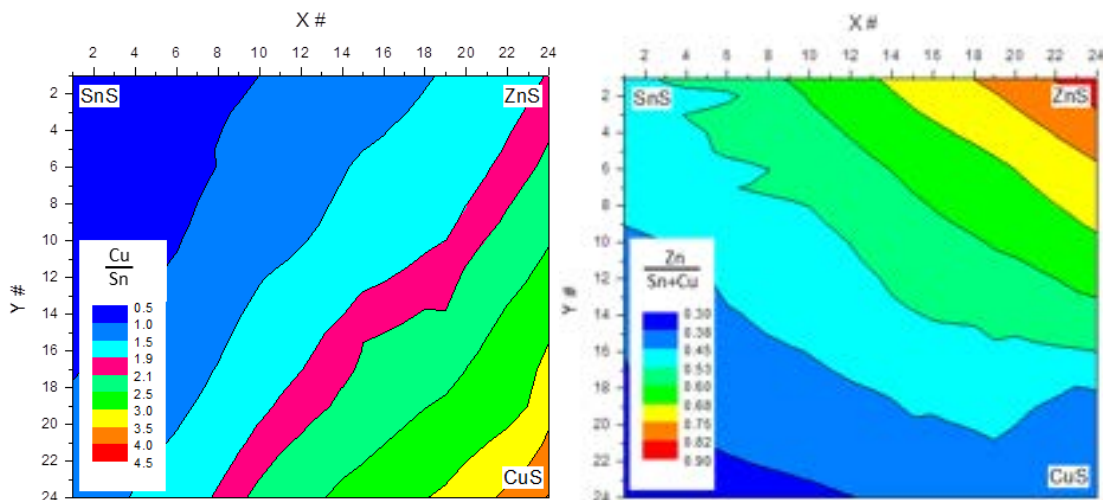


Figura 5 Rapporti tra le concentrazioni dei metalli nella mappa n.1 (KC225) ottenuti da misure di EDX

Sebbene le variazioni di composizione siano molto ampie, vediamo anche che la composizione rimane “Zn-rich” ($[Zn]/[Cu+Sn] > 0.33$) su tutta la superficie del campione. I vetri con il precursore sono stati poi processati seguendo le procedure standard per la realizzazione delle celle. Purtroppo le dimensioni della camera di solforizzazione e del sistema di deposizione del CdS non erano sufficienti ad ospitare l’intero campione da 7.5 cm di lato che è stato quindi suddiviso in diverse sottosezioni. La mancanza di continuità e gli effetti di bordo dovuti a questo fatto dimostrano che la riproducibilità e l’omogeneità del processo di solforizzazione sono insufficienti. Questo ci ha portato a commissionare un nuovo forno di solforizzazione dotato di caratteristiche specifiche per risolvere questo problema (vedi paragrafo 1.8). Anche il processo di deposizione del CdS ha contribuito a queste variazioni, ma in questo caso il problema alla fine è stato risolto “in casa” costruendo un portacampione in teflon, che assicura la perfetta riproducibilità di posizionamento dei vetri nel bagno.

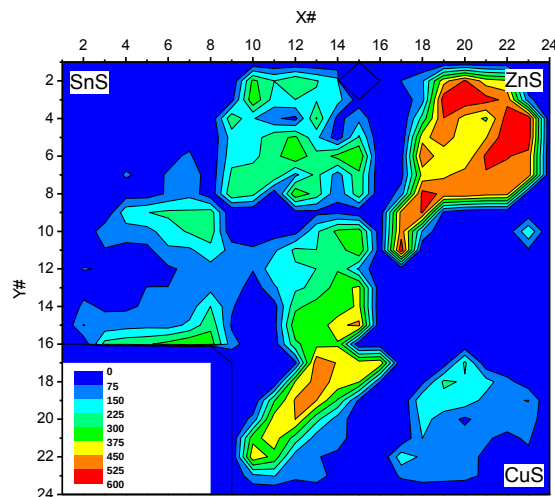


Figura 6 Mappa delle tensioni a circuito aperto (V_{oc} in mV) delle celle nel campione KC225

In Figura 6 è riportata la mappa delle tensioni a circuito aperto (V_{oc} in mV) delle celle nel campione KC225. Si vede che, allontanandosi dalla diagonale verso la regione con $[Cu]/[Sn] > 2$, si osservano dei dispositivi con V_{oc} vicina a zero (nonostante i dispositivi appaiano morfologicamente perfetti). Questo comportamento viene osservato sistematicamente in tutte e otto le mappe. I valori più alti di V_{oc} vengono misurati vicino alla diagonale con $[Cu]/[Sn] = 2$. La stessa figura suggerisce anche che un grande eccesso di zinco sia utile ma come vedremo questa correlazione non è sempre rispettata (vedi Figura 10).

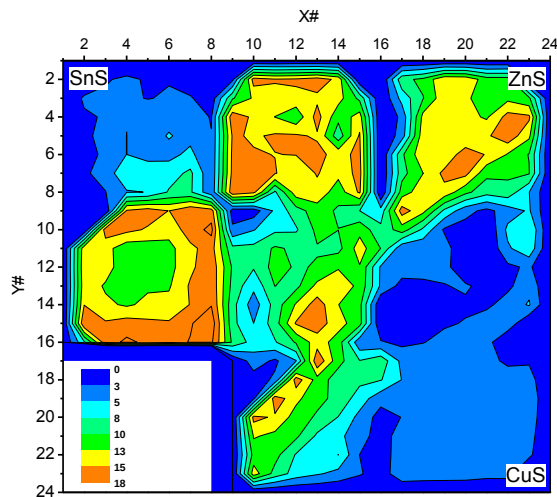


Figura 7 Mappa delle correnti di cortocircuito (J_{sc} in mA/cm^2) delle celle nel campione KC225

Buoni valori di J_{sc} sono invece ottenuti non solo vicino alla diagonale con $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]=2$, ma anche nella regione ricca in stagno (vedi Figura 7), dove tuttavia i valori di V_{oc} sono generalmente bassi (<400 mV).

Per escludere la possibilità che gli alti valori di J_{sc} siano dovuti alla presenza e all'assorbimento ottico di fasi spurie di SnS_x , abbiamo confrontato l'efficienza quantica esterna (EQE) di alcune celle posizionate ben sopra la diagonale con $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]=2$ con la EQE della nostra migliore cella (realizzata con un materiale con $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]=1.98$ (vedi Figura 8).

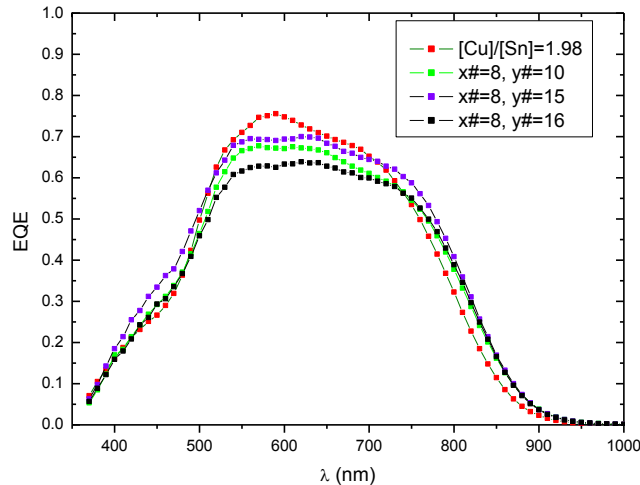


Figura 8 Efficienza Quantica Esterna di 3 celle nella regione Sn-rich confrontate con quella del nostro miglior dispositivo (con $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]=1.98$).

Gli andamenti alle grandi lunghezze d'onda sono molto simili, il che esclude ogni contributo da parte di fasi spurie con gap diverse dal CZTS. Tenendo conto della mancanza sulle celle della mappa di qualsiasi strato antiriflesso e del fatto che lo spot di probe sicuramente fuoriesce in parte dalla cella, sembra che queste celle abbiano una corrente migliore del nostro record. Le curve IV al buio misurate su queste stesse cellette mostrano che le loro prestazioni sono limitate da una alta J_0 ed una bassa resistenza di shunt. Una peggiore qualità dell'interfaccia con il buffer di CdS potrebbe spiegare entrambi questi problemi.

Nella mappa KC225 le celle con le migliori prestazioni sono perciò ottenute vicino alla diagonale con $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]=2$, come mostrato dalla Figura 9 dove è riportata la mappa del prodotto $V_{oc} \times J_{sc}$ che ci sembra il parametro più significativo. Infatti questo parametro, se espresso in mW/cm^2 , coincide numericamente con il limite superiore ($\text{Fill Factor}=1$) dell'efficienza di conversione sotto illuminazione standard AM1.5 ($100 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

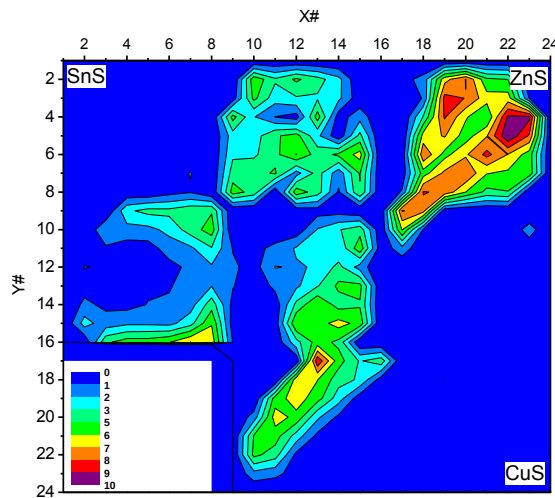


Figura 9 Mappa del prodotto $V_{oc} \times J_{sc}$ (in mW/cm^2) delle celle nel campione KC255

Bisogna però notare che i bassi valori di V_{oc} nella regione ricca in stagno non sono inevitabili: un esempio è mostrato in Figura 10 dove sono riportate le mappe delle V_{oc} e delle J_{sc} del campione KC255. Queste due mappe confermano anche che i migliori valori di J_{sc} sono vicino alla diagonale con $[Cu]/[Sn]=2$ ma nella zona caratterizzata da un basso contenuto di zinco ($[Zn]/([Cu]+[Sn]) \approx 0.35$) mentre i valori migliori di V_{oc} si trovano sempre vicino alla diagonale ma nella zona caratterizzata da un alto contenuto di zinco ($[Zn]/([Cu]+[Sn]) \approx 0.7$).

Questo suggerisce che fattori diversi dalla stechiometria possono contribuire al calo della V_{oc} . Nel caso specifico il campione KC255 differisce dal campione KC225 solo per il fatto che il substrato di molibdeno è stato ricoperto di un sottile film di ZnO prima della deposizione del precursore del CZTS. Questo dimostra l'importanza dell'interfaccia CZTS/Molibdeno.

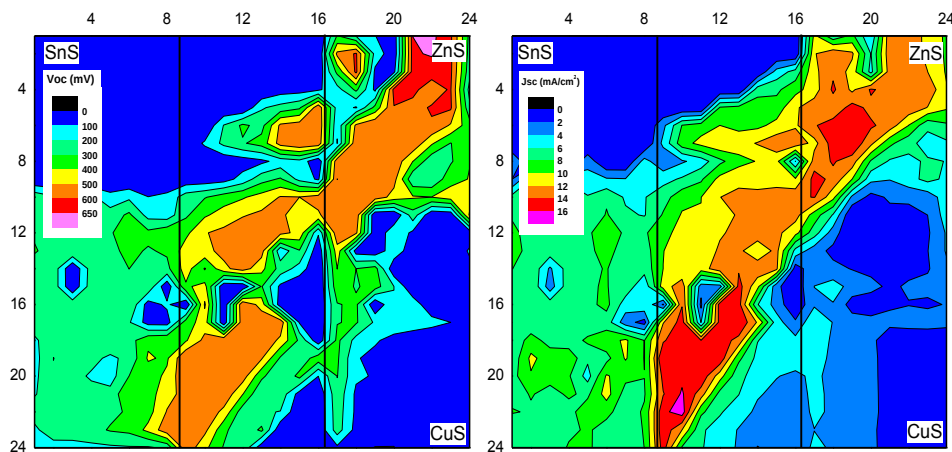


Figura 10 Mappa delle tensioni a circuito aperto (V_{oc} in mV) e della corrente di cortocircuito (J_{sc} in mA/cm^2) delle celle nel campione KC255.

Ma anche l'interfaccia CdS/CZST è importante. Per esempio è stato riportato che in celle basate su materiali ricchi in stagno la deposizione del CdS spesso produce film "colloidal" che riducono le prestazioni delle celle [2]. Questo è stato spesso, ma non sempre, osservato nelle nostre mappe e la sua comprensione richiederebbe ulteriori studi: una possibilità ovvia è che la presenza di fasi spurie di SnS_x sulla superficie del CZTS possa favorire l'adesione di cluster di CdS nella fase finale del processo di CBD.

In definitiva la correlazione tra la stechiometria del CZTS e le prestazioni del dispositivo non è dovuta solo alla qualità dei grani che costituiscono il materiale. Lo stress meccanico, la morfologia e la composizione

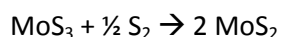
chimica delle due interfacce del film sono altrettanto importanti. Una migliore comprensione del loro ruolo ed un migliore controllo possono sicuramente ampliare molto il *range* delle composizioni adatte per realizzare dispositivi di alta efficienza.

1.3 *Blistering nei film di CZTS*

Il fenomeno del *blistering* è stato riportato spesso in letteratura ed è stato attribuito principalmente ad un forte stress compressivo del film, accoppiato ad una adesione al substrato non sufficientemente forte [3]. In altri casi invece si è invocata la formazione di gas all'interfaccia film/substrato [4].

Alcune considerazioni e un esperimento mostrano però che questa seconda ipotesi è abbastanza improbabile. Infatti le bolle non potrebbero essere generate dall' SnS perché la sua pressione di vapore a 550°C è troppo bassa. Bisognerebbe quindi ipotizzare che le bolle siano formate dallo zolfo, che a 550°C ha una pressione di vapore sufficientemente alta.

Una possibile reazione chimica che potrebbe spiegare la formazione di zolfo all'interfaccia CZTS/Mo sarebbe la seguente:



Questa reazione avviene quando si ha una solforizzazione eccessiva del molibdeno, che porta alla formazione di MoS_3 . Questa fase è amorfa ed è stabile fino a 275°C, dopo di che si decompone.

Lo zolfo bolle a 444°C, quindi secondo questa ipotesi le bolle si formerebbero a temperature maggiori.

Abbiamo allora provato ad evitare la formazione del MoS_3 nella prima fase della solforizzazione, facendo in modo che lo zolfo sia presente in camera solo ad alte temperature, superiori a quella di stabilità del MoS_3 (275°C) [5]. Abbiamo a tale scopo utilizzato una doppia camera di solforizzazione, inserendo nel cappuccio che contiene i campioni, un secondo piccolo contenitore con un coperchietto che contiene lo zolfo. In questo modo lo zolfo entra in camera di solforizzazione solo quando la pressione di vapore è sufficiente ad alzare il coperchietto interno e cioè per temperature superiori a circa 450°C. Il risultato è stato che le bolle sono state anche più numerose del solito mostrando che il MoS_3 non è coinvolto. Un'ulteriore prova fatta solforizzando il precursore a circa 430 °C (temperatura inferiore a quella di ebollizione dello zolfo) ha comunque prodotto un film con bolle sul molibdeno.

Sembra perciò appurato che le bolle si formino come conseguenza di una scarsa adesione sul substrato e dello stress compressivo del film. La causa di questo stress non è chiara, forse potrebbe dipendere dalla crescita di grani particolarmente grandi che comprimono il film nel loro intorno. Visto che le foto SEM hanno evidenziato una maggiore crescita dei grani al diminuire del contenuto di zinco, questo spiegherebbe il maggior contenuto di bolle nei film con meno zinco.

Una seconda spiegazione potrebbe essere la differenza del coefficiente di espansione termica tra CZTS e molibdeno. Durante il raffreddamento si potrebbe creare uno stress all'interfaccia, che diminuisce verso la superficie del CZTS. Questo gradiente di stress potrebbe anche spiegare il "curling" del film, le zone saltate del film tendono infatti ad arricciarsi, formando una specie di ricciolo ("*curl*"). Per valutare questa ipotesi bisogna sapere l'entità dello stress che induce il *blistering* e quello derivante dai diversi coefficienti di espansione termica.

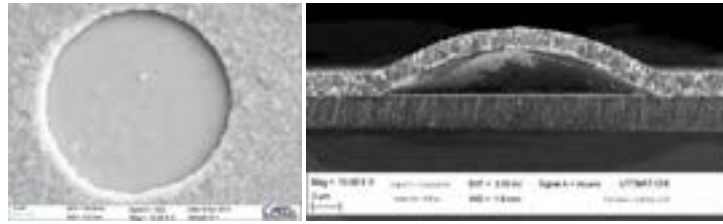


Figura 11 Dettagli della superficie e della sezione di una bolla in un film di CZTS.

Seguendo la ref. [3], lo stress intrinseco ($|\sigma|$) di un film che mostra *blistering* può essere calcolato dall'equazione:

$$|\sigma| = 4.88 \cdot E \left[k \left(\frac{h}{c} \right)^2 - \left(\frac{t}{c} \right)^2 \right],$$

dove, h è l'altezza della bolla, c il suo diametro, E è il modulo di Young, t è lo spessore del film e k è data da

$$k = 0.2473 [(1 + \nu) + 0.2331(1 - \nu^2)],$$

dove ν è il "Poisson ratio" del film. Una stima delle costanti elastiche del CZTS proviene dai calcoli ab-initio di He et al. [6], che predicono un Poisson ratio $\nu = 0.308$ (corrispondente a $k = 0.3756$) e un modulo di Young $E = 77.8$ GPa.

Dalle foto SEM si vede che le bolle hanno un diametro tipico di circa $20 \mu\text{m}$. L'altezza può essere stimata guardando alle foto SEM in sezione anche se questa valutazione può risentire del fatto che la frattura non passi per il centro della bolla. Comunque dalla foto mostrata in Figura 11 (a destra), possiamo stimare $c=19 \mu\text{m}$, $h=3.3 \mu\text{m}$ e $t=1.6 \mu\text{m}$ ottenendo in definitiva $|\sigma| = 1.6$ GPa. In un campione più sottile (non mostrato qui) si ha invece $t=0.8 \mu\text{m}$, $c \approx 19 \mu\text{m}$ e $h \approx 4.4 \mu\text{m}$, che danno $|\sigma| \approx 7$ GPa.

Passiamo ora alla valutazione dello stress termico. Si tratta di un fattore comunque non trascurabile visto che, anche nel caso delle celle in CIGS, è stato riportato che l'uso di un vetro con un coefficiente di espansione termica basso riduce l'efficienza dei dispositivi [7].

Il coefficiente di espansione termica del CZTS è più alto di quello del CIGS visto che le misure riportate in [8] e [9] danno $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ed $1.3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ rispettivamente. I coefficienti di espansione termica del CZTS e degli altri layer sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5 coefficienti di espansione termica di alcuni materiali rilevanti per le celle in CZTS

Materiale	$\alpha \text{ (K}^{-1}\text{)}$
CZTS	$13 \cdot 10^{-6}$
Mo	$5 \cdot 10^{-6}$
SLG	$9 \cdot 10^{-6}$
BSG	$3.3 \cdot 10^{-6}$
ZnS	$6.5 \cdot 10^{-6}$
CuInS2 c	$9 \cdot 10^{-6}$
CuInS2 $\perp$ c	$1.1 \cdot 10^{-5}$
c-Si	$2.6 \cdot 10^{-6}$

Il vetro utilizzato per i nostri campioni è il Corning (product #2947), che è un *soda-lime* con un coefficiente di espansione di $9.3 \cdot 10^{-6}$.

Se un film è cresciuto a una temperatura T_1 e poi raffreddato a una temperatura differente T_2 , lo *strain* biassiale ε nel film è dato da [10]:

$$\varepsilon = -(\alpha_{film} - \alpha_{sub})(T_2 - T_1),$$

dove α_{film} e α_{sub} sono i coefficienti di espansione termica del film e del substrato rispettivamente. Per uno stack di film ben adesi su un substrato spesso questa equazione vale per ogni film, indipendentemente dagli altri, se lo spessore totale dello stack è piccolo rispetto a quello del substrato. Inserendo i numeri si ottiene $\varepsilon = 4 \cdot 10^{-6} \cdot 525 = 2.1 \cdot 10^{-3}$

Il calcolo dello stress termico può essere fatto moltiplicando lo strain per il modulo biassiale $E/(1-\nu)$ dove E è il modulo di Young e ν il Poisson ratio [11]. Una stima del "bulk modulus" $B = E/(3(1-\nu)) = 83.6$ GPa è data nell'articolo di Nagaoka [12]. Altri valori delle costanti elastiche del CZTS sono state derivate da calcoli *ab-initio* in [He_2011] e danno un bulk modulus $B = 67.8$ GPa, $E = 77.8$ GPa, $\nu = 0.308$. Da questi numeri si ottiene un *biaxial-modulus* di 112 GPa e quindi uno stress termico $\sigma = 0.24$ GPa.

Queste valutazioni mostrano che lo stress meccanico nei nostri film (e quindi il *blistering*) non può derivare solamente dall'espansione termica. E' probabile che lo stress sia in larga parte già presente nel precursore e derivi dalle condizioni in cui viene svolto il processo di cosputtering. Questa ipotesi è supportata dal fatto che spesso il precursore si delamina dai substrati di vetro non ricoperti di molibdeno poco dopo la loro estrazione dal sistema di deposizione.

Da queste considerazioni deriva che ci sono due strade per eliminare il fenomeno del *blistering*. La prima consiste nel ridurre lo stress compressivo nel precursore e la seconda nel migliorare l'adesione col substrato interponendo un opportuno layer tra CZTS e molibdeno.

1.4 Deposizione di precursori a pressione maggiore

Uno dei modi per ridurre lo stress compressivo nel precursore è di depositarlo a una pressione maggiore. Infatti, il cammino libero medio delle specie in fase gassosa è inversamente proporzionale alla pressione. La sua riduzione porta a una riduzione dell'energia media delle specie incidenti e quindi nella maggior parte dei casi ad una riduzione dello stress compressivo. Abbiamo quindi provato a utilizzare una pressione di Ar di 10^{-2} mbar invece dei soliti $3 \cdot 10^{-3}$ mbar (con conseguente riduzione del cammino libero medio dell'argon da 24 mm a 7.2 mm). Come aspettato, i campioni di CZTS ottenuti da questi precursori hanno mostrato una buona adesione sia su vetro che su molibdeno, dove non si è più osservato il fenomeno del *blistering*. La stechiometria dei nuovi materiali è stata ottimizzata sulla base delle prestazioni finali dei dispositivi. Per il momento abbiamo provato sei combinazioni di potenze di sputtering che hanno dato i precursori descritti in Tabella 6.

Tabella 6 Condizioni di crescita e concentrazioni degli elementi misurati con EDX dei precursori depositati ad alta pressione.

Prec.	$P_{DC} CuS$ (W)	$P_{RF} ZnS$ (W)	$P_{RF} SnS$ (W)	t_{dep} (min)	Cu (at.%)	Zn (at.%)	Sn (at.%)	$P_{DC} CuS / P_{RF} SnS$	[Cu]/[Sn]
SP82	89	200	70	32	20.1	19.3	10.5	1.27	1.9
SP95	120	200	99	32	20.7	15.8	13.6	1.21	1.5
SP101	107	200	85	32	20.4	17.6	12.1	1.26	1.7
SP105	89	160	70	35	21.3	15.6	13.1	1.27	1.6
SP106	89	200	70	32	19.1	19.3	11.5	1.27	1.7
SP107	103	170	70	34	22.7	16.2	11.1	1.47	2.0

Da questi precursori abbiamo ottenuto i campioni di CZTS, e i relativi dispositivi, descritti in Tabella 7.

Tabella 7 Composizione chimica dei campioni ottenuti solforizzando i precursori depositati ad alta pressione

Campione CZTS	(Prec.)	Cu (at.%)	Zn (at.%)	Sn (at.%)	Cu Sn	Zn Sn	cella	Vo (mV)	Jsc mA cm ²	FF (%)	J ₀ μA cm ²	Rs Ωcm ²	Rsh Ωcm ²	Eff (%)
K486-180	(SP82)	20.4	19.3	10.3	1.98	1.87	KC242	662	12.5	51.7	0.18	3.5	2.4E3	4.3
K505-90	(SP95)	21.4	15.2	13.4	1.60	1.14	KC273	585	11.4	48.3	0.73	3.5	1.7E3	3.2
K512-90	(SP101)	20.6	17.6	11.9	1.74	1.48	KC281	641	11.1	44.8	-	-	-	3.2
K520-90	(SP105)	22.0	16.3	11.7	1.90	1.40	KC288	600	13.6	44.0	8.3	5	1.0E3	3.6
K523-90	(SP106)	19.7	20.0	10.3	1.91	1.94	KC292	567	9.7	58.4	0.71	1.8	1.5E3	3.2
K524--90	(SP107)	22.6	15.8	11.6	1.94	1.35	KC293	500	6.8	57.7	0.57	1.5	1.0E3	2.0

Tutte le celle ottenute a partire da precursori depositati a 10^{-2} mbar mostrano J_{sc} più basse rispetto a quelle dei migliori dispositivi ottenuti da precursori depositati a bassa pressione (3×10^{-3} mbar). Uno dei valori migliori di corrente ($J_{sc}=12.5$ mA/cm² senza antiriflesso) è stato ottenuto dalla cella KC242 (Eff=4.3%). La foto SEM della sezione di questo dispositivo è riportata in Figura 12, dove si osserva una dimensione dei grani simile a quella dei campioni cresciuti a bassa pressione. Tuttavia, a parità di solforizzazione, le dimensioni dei grani nei campioni ad alta pressione risultano tipicamente inferiori a quelle dei campioni depositati a 3×10^{-3} mbar.

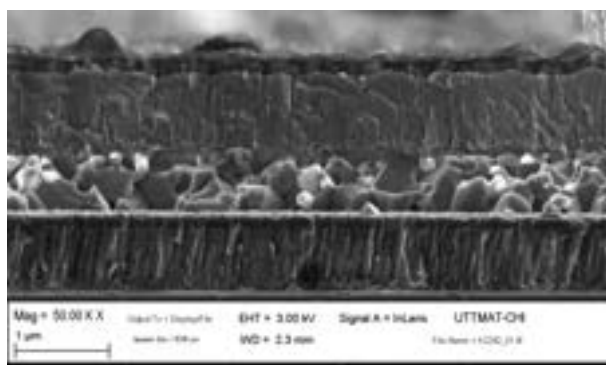


Figura 12 Immagine SEM della sezione della cella KC242 ottenuta dal precursore SP82

Al momento stiamo investigando sulla possibilità di migliorare la morfologia del materiale aumentando in maniera controllata il contenuto di sodio che, come noto dalla letteratura [13], favorisce la crescita dei grani.

1.5 Miglioramento dell'interfaccia CZTS/Mo.

Per evitare il fenomeno del *blistering* abbiamo provato a introdurre all'interfaccia tra Mo e CZTS, un sottile strato di un altro materiale. I materiali provati sono stati lo ZnS e lo ZnO.

1.5.1 Effetto di uno strato di ZnS all'interfaccia CZTS/Mo

Un primo tentativo per evitare la formazione di bolle nei campioni con basso contenuto di zinco è stato quello di introdurre un buffer di ZnS all'interfaccia tra CZTS e molibdeno. L'idea di base è che lo ZnS è un materiale con la stessa struttura del CZTS ma con un'energia di formazione sufficientemente alta da essere perfettamente stabile a contatto con il molibdeno. La speranza è quindi che impedisca al molibdeno di sottrarre lo zolfo al CZTS nelle fasi iniziali della solforizzazione per poi trasformarsi in CZTS grazie all'interdiffusione dei metalli. Questa minore reattività interfacciale potrebbe ridurre la formazione di *voids* e fasi spurie all'interfaccia migliorando l'adesione.

Nelle foto SEM in Figura 13 è riportato un confronto tra i due campioni di CZTS ottenuti dai precursori SP43, omogeneo con 160W di ZnS, e SP44, analogo all'SP43, ma con un buffer di ZnS iniziale di 2 minuti. Il film di CZTS corrispondente a questo precursore è privo di bolle. Entrambi i campioni mostrano grani molto grandi, che si estendono lungo tutto lo spessore del film.

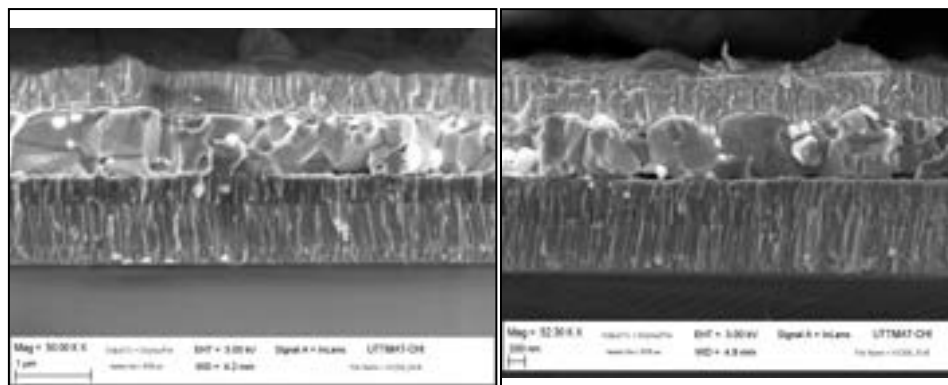


Figura 13 Confronto tra due film di CZTS cresciuti da un precursore omogeneo (a sinistra) e un precursore analogo, ma con uno strato iniziale di ZnS (a destra).

La cella fatta introducendo il buffer di ZnS (KC206) ha mostrato un peggioramento dell'efficienza (4.1%) rispetto a quella ottenuta senza buffer layer (5.3%). Il peggioramento dipende da una riduzione del Fill Factor (da 51% a 44%). La resistenza serie rimane bassa (R_s circa 2 ohm cm^2), ma il fit della curva J-V di buio suggerisce la presenza di una giunzione parassita sul contatto posteriore.

Per evitare questo problema sono stati cresciuti altri campioni riducendo lo spessore del buffer di ZnS, dimezzando il tempo di deposizione di questo strato (da 2 a 1 minuto). In questo modo, tuttavia, si sono ottenuti film di CZTS che mostrano nuovamente il *blistering*.

Alla luce di questi risultati, abbiamo provato a sostituire lo ZnS con nuovi materiali da utilizzare come buffer per il contatto sul retro.

1.5.2 Effetto di uno strato di ZnO all'interfaccia CZTS/Mo

Visto che lo ZnS peggiora in maniera sensibile il contatto ohmico sul retro abbiamo provato, seguendo i risultati presentati in [14] ad utilizzare invece uno strato di ZnO intrinseco di circa 10 nm. Questo sottile strato si è dimostrato molto efficiente nel prevenire i problemi di adesione all'interfaccia CZTS/Mo.

I campioni di CZTS depositati in condizioni analoghe a quelle del materiale record ($P_{\text{ZnS}}=200\text{W}$), ma utilizzando il buffer di ZnO, hanno permesso di uguagliare le stesse efficienze (superiori al 5.6%, Tabella 8 - celle KC192 e KC240), dimostrando così che lo strato di ZnO non peggiora le prestazioni del dispositivo.

Tabella 8. Confronto tra due coppie di celle che differiscono per la presenza dello strato di ZnO.

cella #	substrato	$P_{\text{RF}}[\text{ZnS}]$ (W)	V_o (mV)	J_{sc} $\left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}\right)$	FF (%)	J_0 $\left(\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}\right)$	n	R_s (Ωcm^2)	R_{sh} (Ωcm^2)	Eff (%)
KC192	SLG/Mo	200	629	15.23	59.2	0.12	2.2	1.5	$1.9\text{E}4$	5.68
KC240	SLG/Mo/ZnO	200	645	15.26	57.2	0.07	2.2	2.5	$6.7\text{E}3$	5.62
KC204	SLG/Mo	160	583	17.87	50.7	6.8	3.15	1.8	$5.0\text{E}2$	5.28
KC275	SLG/Mo/ZnO	160	591	16.23	49.4	0.14	2.16	3	$1.8\text{E}4$	4.74

Sui campioni depositati riducendo la potenza di zinco (160W), l'introduzione del buffer di ZnO ha permesso un notevole miglioramento dell'adesione dei film sul contatto posteriore, eliminando i fenomeni di *blistering*. In Figura 14 è riportato un confronto tra due celle ottenute a partire da molibdeni analoghi e dallo stesso precursore (depositato con potenza di zinco ridotta), ma che differiscono per la presenza di ZnO nella cella KC275 (a destra). Nonostante sia presente una certa distribuzione delle dimensioni dei grani, in entrambi i casi i campioni di CZTS mostrano grani molto grandi, che si estendono lungo tutto lo spessore del film, dimostrando che lo ZnO non ha effetti dannosi sulla crescita del materiale finale.

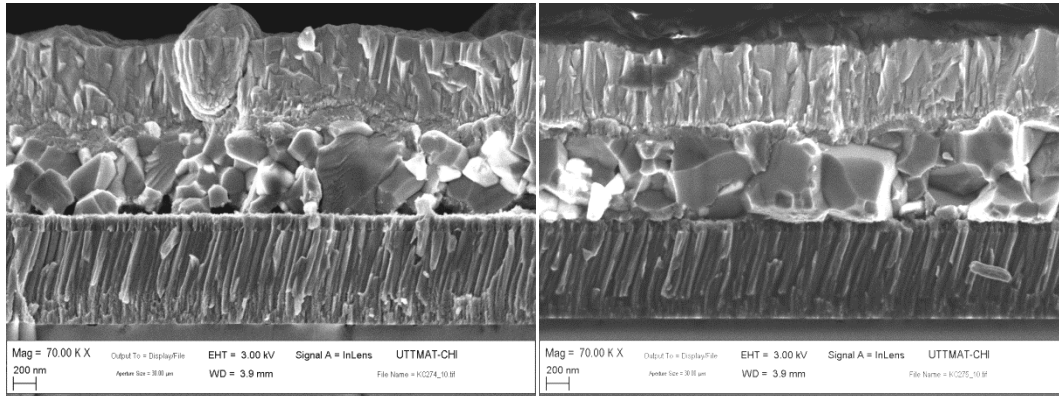


Figura 14: A sinistra la sezione della cella KC274 senza lo strato di ZnO su molibdeno, a destra la cella KC275, con lo stesso precursore e con ZnO depositato su molibdeno.

Tuttavia, in termini di prestazioni dei dispositivi, l'introduzione di questo *buffer* non ha permesso di ottenere i miglioramenti aspettati utilizzando i campioni con contenuto di zinco ridotto. Infatti, pur migliorando l'adesione dei film, non sono mai stati ottenuti dispositivi con efficienza superiore al 5%. Questo risultato potrebbe essere legato a un effetto di doppio diodo, ad un aumento della resistenza serie, o semplicemente a piccole variazioni casuali legate alla non-riproducibilità del processo di crescita (in particolare del trattamento di solforizzazione).

Bisogna inoltre notare che l'eventuale diffusione di tutto lo zinco contenuto nel buffer di ZnO all'interno del film di CZTS darebbe una significativa variazione della stechiometria. Infatti, considerando i volumi molari $V_m(\text{CZTS}) = 96.36 \text{ cm}^3/\text{mol}$ e $V_m(\text{ZnO}) = 14.52 \text{ cm}^3/\text{mol}$, un film di 700 nm di CZTS contiene 7.26×10^{-7} moli di Zn e 10 nm di ZnO ne contengono 0.7×10^{-7} . Vediamo quindi che per ottenere campioni di composizione confrontabile sui due tipi di substrato bisogna ridurre la potenza di sputtering dello ZnS di quasi il 10%.

Sono attualmente in corso nuovi esperimenti per produrre campioni di CZTS su substrati di Mo/ZnO, riducendo ulteriormente la potenza di zinco.

1.6 Tentativi di miglioramento del buffer layer di CdS.

La difficoltà nel migliorare l'efficienza dei dispositivi ottimizzando solo la stechiometria dell'assorbitore e la scarsa riproducibilità dei risultati indicano che molte delle limitazioni sono legate alla qualità delle due interfacce del CZTS con gli altri strati della cella. E' perciò importante migliorare la qualità del *buffer layer* di CdS e della sua interfaccia con il CZTS. Purtroppo quest'attività non può essere supportata da una comprensione profonda dei meccanismi di conduzione e ricombinazione attivi a tale interfaccia: per esempio, nonostante decenni di ricerche in tutto il mondo, non è ancora chiaro se il *buffer layer* debba essere uno strato drogato n-type per creare un alto *band-bending* nel CZTS o se debba essere un materiale isolante per ridurre la ricombinazione all'interfaccia.

Abbiamo perciò cercato di valutare la conducibilità del *buffer layer* utilizzato finora e di comprendere da quali parametri di deposizione fosse controllata, in modo da poterla variare e trovare così il valore di

conducibilità ottimale per i dispositivi. Le misure elettriche a quattro punte in configurazione lineare sui nostri film non permettono di misurare la resistività perché troppo elevata per il nostro strumento. Abbiamo quindi preparato dei contatti lunghi circa un centimetro e spazati di un millimetro usando dell'eutettico In-Ga o della vernice d'argento. I risultati con i due tipi di contatti sono gli stessi: i film hanno una resistività molto alta ($>10^7 \Omega \text{ cm}$) e poco stabile.

La conducibilità del film di CdS dovrebbe essere, in effetti, uno dei parametri più importanti per le prestazioni fotovoltaiche dell'eterogiunzione CdS/CZTS essendo direttamente collegata alla posizione del livello di Fermi e quindi al potenziale di *built-in* dell'eterogiunzione CdS/CZTS. Il film di CdS appena depositato ha in genere una resistività dell'ordine di $10^6 \Omega \text{ cm}$ [15] [16]. La mobilità degli elettroni varia molto (da 1 a $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) a seconda del numero di difetti e quindi non è possibile dedurre n dalla conducibilità se non in modo molto approssimato. Dalla concentrazione di elettroni si potrebbe poi risalire alla posizione del livello di Fermi usando $N_c = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Usando $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ per la mobilità e $10^7 \Omega \text{ cm}$ per la resistività si otterrebbe una concentrazione stimata di elettroni di $6.2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ e infine un livello di Fermi posizionato 0.45 eV sotto la banda di conduzione.

Considerando l'allineamento di banda stimato in un nostro lavoro da misure di XPS [17] (vedi Figura 15) e considerando un livello di Fermi nel CZTS posizionato 0.25 eV sopra la banda di valenza, si otterrebbe un potenziale di *built-in* di soli 0.45 eV. Non è escluso però che sia poi lo strato di ZnO:Al a dare un *band-bending* maggiore.

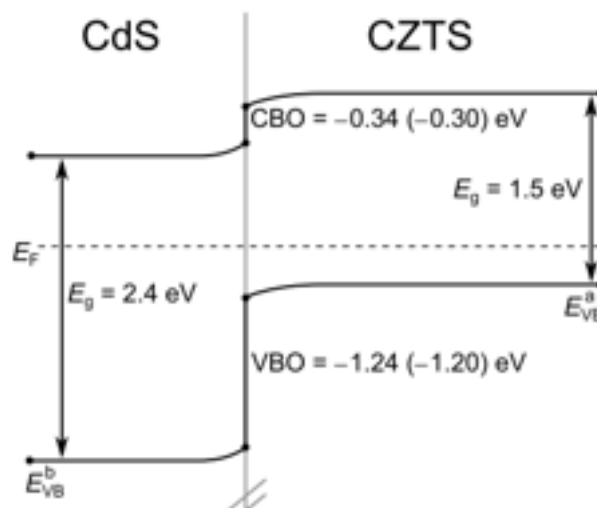


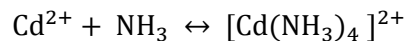
Figura 15 Allineamento di banda in un'eterogiunzione CdS/CZTS

Per ottenere valori di V_{oc} maggiori sembrerebbe dunque naturale utilizzare un *buffer layer* più drogato *n-type*, per avere un'affinità elettronica inferiore del CdS ed un potenziale di *built-in* maggiore. Ovviamente lo svantaggio potrebbe essere una maggiore ricombinazione all'interfaccia indotta dal maggior numero di difetti probabilmente presenti in un materiale più drogato.

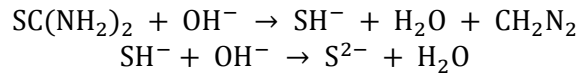
La conducibilità dei film di CdS dipende sicuramente da molti fattori: difetti intrinseci di punto (vacanze o interstiziali di cadmio e/o di zolfo), impurezze, difetti estesi (dislocazioni, *stacking faults*, bordi di grano) e disordine in genere. Il primo fattore sembra però il più importante e potrebbe essere influenzato dalla stechiometria del film (rapporto $[\text{Cd}]/[\text{S}]$) che a sua volta potrebbe essere regolata cambiando la disponibilità dei due ioni nel bagno usato per la *Chemical Bath Deposition* (CBD).

Per la CBD del CdS viene sfruttata l'idrolisi della tiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) in una soluzione alcalina contenente un sale di cadmio (per esempio CdSO_4 o CdI_2). Le reazioni per la deposizione eterogenea sulla superficie del substrato sono complesse e non perfettamente note ma si può pensare che siano comunque grossolanamente riconducibili a una precipitazione del CdS a partire dagli ioni Cd^{2+} e S^{2-} . La concentrazione del primo ione viene controllata da opportuni agenti complessanti. In genere si usa l'ammonica che stabilisce la concentrazione del Cd^{2+} secondo la costante di dissociazione dei complessi coinvolti nel

seguente equilibrio:



L'ammoniaca agisce inoltre come sorgente di ioni OH^- per l'idrolisi della tiourea



E' da notare che l'ammoniaca è una base debole e che il pH della soluzione è dato da:

$$\text{pH} = 14 + \log((1.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}(\text{NH}_3))^{1/2})$$

dove $1.8 \cdot 10^{-5}$ è la costante di dissociazione dell'idrossido di ammonio. Questo vuol dire che in una soluzione 1M di NH_3 (con $\text{pH}=11.6$) la concentrazione degli ioni OH^- è solo 4.2 mM.

La formazione del complesso $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4$ previene la precipitazione del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e limita la crescita del CdS. Quindi un aumento della concentrazione dell'ammoniaca porta ad un calo della velocità di crescita del CdS nonostante induca un aumento del pH che andrebbe nella direzione opposta fornendo OH^- utili all'idrolisi della tiourea. Infatti lo ione Cd^{2+} precipita grazie all'azione dello ione S^{2-} generato dalla lenta idrolisi della tiourea. La nucleazione del CdS inizia quando il prodotto $[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ supera il prodotto di solubilità del CdS ($K_{\text{sp}}^{(\text{CdS})} = 10^{-25}$ [18]). All'inizio della deposizione il prodotto $[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}]$ non è molto superiore al prodotto di solubilità del CdS e si avrà una nucleazione eterogenea del CdS sulle pareti del contenitore e sul substrato con la crescita di un film compatto. Dopo alcuni minuti però comincerà ad avvenire la nucleazione omogenea nella soluzione [19]. Finché i cluster di CdS sono sufficientemente piccoli possono decomporsi e contribuire alla crescita di un film compatto (ed anche epitassiale in opportune condizioni) mentre a tempi più lunghi diventano più grossi e portano alla deposizione di film porosi e infine al consumo dei reagenti tramite la precipitazione di particolato.

Dato che l'ammoniaca è una base debole, il pH della soluzione può facilmente essere modificato anche da piccole aggiunte di sali d'ammonio che portano a una riduzione del pH, una minore idrolisi della tiourea e quindi del rate di crescita del film.

Visto che le vacanze di cadmio sono degli accettori e quelle di zolfo dei donori (e che il CdS necessario per la nostra eterogiunzione deve essere di tipo n), una diminuzione del complessante (ovvero del rapporto $[\text{NH}_3]/[\text{Cd}^{2+}]$), del rapporto $[\text{Tu}]/[\text{Cd}^{2+}]$ o del pH dovrebbero dare film più conduttivi.

In effetti secondo Oladeji et al. [20] la reazione in fase omogenea può essere minimizzata introducendo nel bagno dei sali d'ammonio (che fornendo ioni NH_4^+ riducono la dissociazione dell'idrossido d'ammonio e portano ad una riduzione del pH) e riducendo il rapporto molare $[\text{Tu}]/[\text{Cd}^{2+}]$ tra Tiourea e sali di Cadmio. Secondo questi autori usando $[\text{Tu}]/[\text{Cd}^{2+}]=2$, $[\text{NH}_3]/[\text{Cd}^{2+}]=300$, $[\text{NH}_4^+]/[\text{Cd}^{2+}]>8.3$ si potrebbero ottenere film di migliore qualità e con resistività di buio basse (10^3 - $10^4 \Omega \text{ cm}$) a scapito di una sostanziale riduzione del rate di crescita del film di CdS.

Nelle annualità precedenti si è sempre depositato il CdS usando una ricetta molto simile a quella di Mann [21] descritta nelle relazioni precedenti. Ricordiamo solo che le concentrazioni dei vari reagenti nella soluzione di deposizione sono $M(\text{CdI}_2) = 1.5 \text{ mM}$, $M(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) = 71.6 \text{ mM}$, $M(\text{NH}_3) = 1.83 \text{ M}$.

Con queste concentrazioni molari i rapporti citati prima sono: $[\text{Tu}]/[\text{Cd}^{2+}]=47.7$, $[\text{NH}_3]/[\text{Cd}^{2+}]=1220$, $[\text{NH}_4^+]/[\text{Cd}^{2+}]=0$. Vediamo quindi che tutti e tre i nostri parametri vanno nella direzione di dare film più isolanti (con più zolfo e meno cadmio) e velocità di crescita maggiori.

Abbiamo ovviamente provato a cambiare la soluzione utilizzando le concentrazioni molari suggerite in [20]. La riduzione della velocità di crescita è stata più accentuata del previsto al punto che per ottenere un film visibile su vetro abbiamo dovuto aumentare il tempo di deposizione fino a 2 ore. Tuttavia la conducibilità del film è rimasta sostanzialmente invariata. E' comunque molto difficile correlare le proprietà intrinseche del materiale con le prestazioni delle celle. Per esempio in [22] si fa uno studio delle proprietà del CdS in funzione della concentrazione della tiourea nel bagno e si osserva che le celle migliori si ottengono per concentrazioni alte di Tiourea (100 mM) ma questi film sono quelli con più disordine, più impurezze,

fotoconducibilità più bassa e con decadimento più rapido. Hanno però un *energy gap* un po' più grande e un maggiore stress compressivo.

Tutti questi studi sono stati per il momento condotti su film singoli di CdS depositati su vetro. Nelle ultime prove però è stato aggiunto anche un substrato di silicio per realizzare delle giunzioni di prova su cui effettuare altre misure. Ci siamo così accorti che la crescita su silicio avviene con una velocità e probabilmente anche con una morfologia molto diversa.

Accenniamo inoltre al fatto che in letteratura viene spesso riportato che la conducibilità del CdS può essere molto ridotta con degli opportuni trattamenti termici, sia in aria, che in vuoto, che in atmosfera riducente. Viene addirittura riportato che si può arrivare fino a $10^{-1} \Omega \text{ cm}$ con un annealing di 30 minuti a 350°C in atmosfera di H_2 [15]. Prove effettuate sui nostri film non hanno confermato questo effetto: gli annealing in aria e in vuoto hanno lasciato la conducibilità sostanzialmente invariata.

Infine abbiamo anche effettuato una singola prova in cui il *buffer layer* in CdS è stato sostituito da un sottile strato di a-Si:H depositato su un CZTS standard ($P(\text{ZnS})=200\text{W}$). La cella (KC207) non ha funzionato visto che produceva una V_{oc} di pochi mV. La corrente di buio in diretta era molto bassa, forse indice di un a-Si:H troppo spesso.

1.7 Ottimizzazione dello strato di Al:ZnO

Per ottenere delle celle con un buon *Fill Factor* è necessario avere uno ZnO con buona conducibilità e questo si ottiene drogando il materiale con alluminio (AZO). Nella realizzazione delle celle, la deposizione dell'AZO non avviene direttamente sullo strato buffer di CdS ma si deposita prima un sottile strato di ZnO intrinseco di circa 100 nm per ridurre la resistenza di *shunt* dei dispositivi. Un altro parametro importante dell'AZO è la sua funzione lavoro: un basso valore di questo parametro contribuisce a stabilire un alto valore del potenziale di *built-in* della cella, rendendo maggiormente selettivo il contatto frontale che deve raccogliere gli elettroni.

Nella scorsa annualità si era passati all'utilizzo del nuovo *sputtering* in linea della Kenosistec, nel quale la deposizione dello ZnO intrinseco avviene per RF sputtering mentre quella dell'AZO avviene in DC (utilizzando un target con il 2% di Al_2O_3).

I parametri ottimali di deposizione in un'atmosfera di puro Argon possono essere trovati nella relazione dell'anno precedente ma comunque la resistività non era scesa sotto $1.5 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. Il materiale ottenuto con quel processo ha proprietà ottiche ed elettriche più che sufficienti per poter essere utilizzato come *window layer* in celle a eterogiunzione ed è stato usato in tutte le celle mostrate in questa relazione per non introdurre ulteriori variazioni che avrebbero reso ancora più difficile gli studi sugli altri parametri.

Tuttavia è noto dalla letteratura che è possibile ottenere materiali più conduttivi con ovvi effetti positivi sulla resistenza serie e sul *fill factor* delle celle. Già nella scorsa annualità si era migliorata la conducibilità dell'AZO introducendo nel gas di sputtering il 4% di idrogeno. In questo modo la resistività era scesa fino a circa $8 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$.

In questa annualità, per migliorare ulteriormente le caratteristiche di questo materiale, si è provato ad utilizzare la deposizione in impulsata. In effetti la deposizione per sputtering in DC porta all'accumulo di carica elettrostatica sul target e sulle superfici interne del sistema di deposizione. Queste cariche influenzano profondamente l'energia e il tipo degli ioni che bombardano il film in crescita e nei casi peggiori possono anche creare intense scariche localizzate ("*arcing*") che portano alla formazione di particolato e all'erosione non uniforme del target [23]. L'uso dei plasmi in DC impulsata aiuta a risolvere questi problemi. In Figura 16 è mostrato schematicamente l'andamento temporale della tensione applicata al catodo durante un processo in DC pulsata.

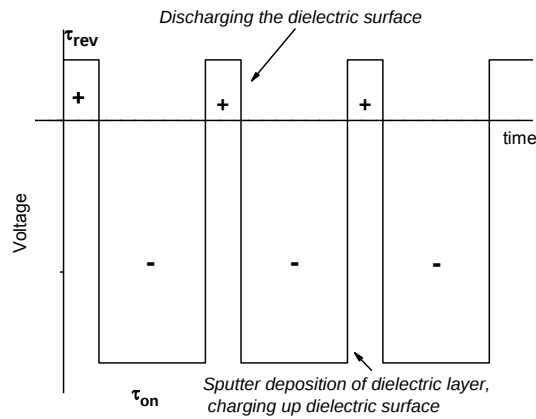


Figura 16 Tensione applicata al catodo durante un processo di sputtering "DC pulsed"

Durante il periodo τ_{on} , ('on-time') al target viene applicato un potenziale negativo di qualche centinaio di volt. Poi, durante il periodo τ_{off} , ('off-time') la tensione viene portata a zero o ad un valore leggermente positivo. Tipicamente, l'*off-time* è circa 1/10 dell'*on-time* [14]. Nel nostro caso abbiamo trovato che i valori ottimali per la deposizione dell'AZO sono $T_{on}=42\text{ ms}$ e $T_{off}=8\text{ ms}$. In Figura 17 è mostrata la differenza tra gli spettri XRD di due film di Al:ZnO cresciuti entrambi con una diluizione di idrogeno $H_2/[Ar+H_2]$ del 4% ma uno in DC e l'altro in DC pulsata: la maggior intensità del picco (002) per il campione cresciuto in modalità DC pulsata indica un miglioramento della microstruttura del film. Anche la resistività del film migliora scendendo a $6.7 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ che è il valore minimo ottenuto col nostro sistema di deposizione.

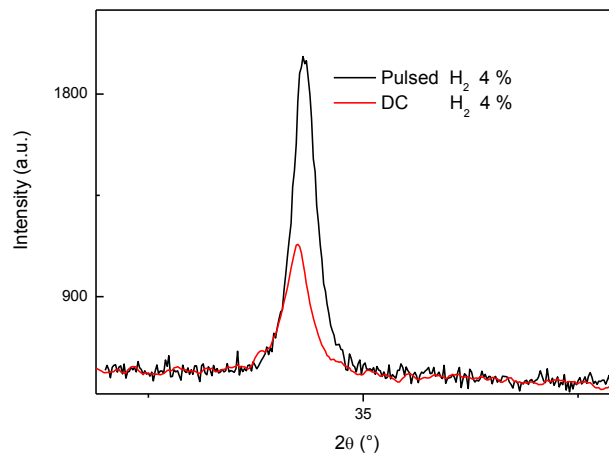


Figura 17 Spettri di XRD di due film di Al:ZnO cresciuti a 200 °C con la stessa diluizione di idrogeno ma in modalità DC e DC pulsata.

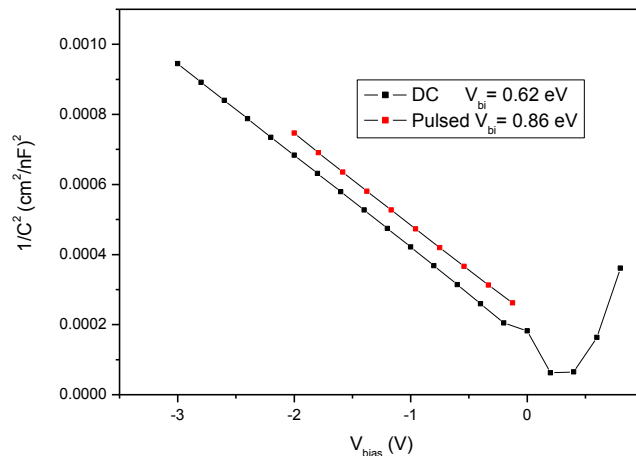


Figura 18 Andamento di $1/C^2$ in funzione della Tensione per due giunzioni AZO/c-Si

Come già detto un altro parametro importante del nostro AZO è la funzione lavoro che deve essere più bassa possibile. Abbiamo perciò cercato di determinarne il valore utilizzando delle misure di Capacità-Tensione (C-V) su delle giunzioni AZO/c-Si (p-type). In prima approssimazione, supponendo valido il modello di Anderson, la funzione lavoro è collegata al *built-in* della giunzione da:

$$W = \chi_{Si} + E_{gSi} - (V_{bi} + E_a)$$

Dove χ è l'affinità elettronica del silicio (4.05 eV), V_{bi} è il potenziale di *built-in* ed $E_a = (E_F - E_V)$ è l'energia di attivazione del silicio (0.158 eV per il nostro wafer p-type). In Figura 18 è riportato l'andamento di $1/C^2$ vs V per due diverse giunzioni Al:ZnO/p-type Si. V_{bi} viene ricavato da queste curve come l'intercetta con l'asse delle ascisse della retta che si adatta alla parte in polarizzazione inversa. La funzione lavoro per il film Al:ZnO cresciuto con un rapporto $H_2/[Ar+H_2]$ del 4% in DC risulta essere 4.39 eV, mentre quella del film di Al:ZnO cresciuto con la stessa diluizione di idrogeno ma in DC pulsata risulta essere 4.15 eV. La spiegazione dettagliata del perché l'uso della DC pulsata dia risultati migliori in termini di conducibilità e funzione lavoro non è semplice e richiederebbe una investigazione dettagliata delle specie incidenti sul campione in fase di crescita.

1.8 Realizzazione di un forno di solforizzazione sperimentale per Cu_2ZnSnS_4

Come abbiamo visto in precedenza, l'ottimizzazione dei dispositivi viene fortemente rallentata da una mancanza di riproducibilità, molto probabilmente legata al processo di solforizzazione. Attualmente tale processo viene effettuato inserendo i campioni insieme allo zolfo in polvere sotto una capsula di vetro e poi inserendo il tutto in un forno a tubo.

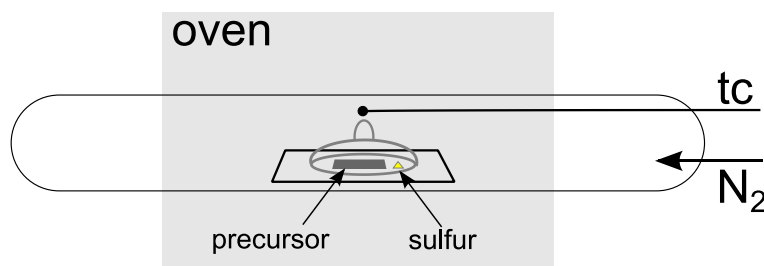


Figura 19: Schema del forno a tubo utilizzato per il trattamento di solforizzazione.

Il forno viene flussato con azoto per rimuovere l'ossigeno e la temperatura viene portata a 550 °C con una rampa di 20 °C/min, mantenuta a 550 °C per 1 ora, e poi fatta calare spegnendo le resistenze. Il tempo di raffreddamento è di ben 15 ore. Questo processo trasforma il precursore nanocristallino in un film policristallino con grani dell'ordine di frazioni di micron o del micron nei casi migliori. Lo zolfo in eccesso inoltre va a colmare eventuali difetti di zolfo nella stechiometria del precursore.

La temperatura massima di processo è limitata a 580 °C dal rammollimento del vetro "soda lime" usato come substrato. Il processo non può avvenire sotto vuoto perché si avrebbe una decomposizione del CZTS con evaporazione di zolfo e di solfuro di stagno dal campione. Per evitare queste perdite di elementi conviene lavorare a pressione atmosferica e in presenza di vapori di zolfo.

La procedura attuale di solforizzazione presenta dei notevoli punti deboli:

- 1- mancato controllo della pressione dello zolfo.
- 2- difficoltà nel fare processi rapidi di riscaldamento e raffreddamento immettendo/estraendo il campione dal forno caldo perché la presenza dell'ossigeno dell'aria potrebbe ossidare il campione.
- 3- eccessiva lunghezza della fase di raffreddamento: se si riuscisse a ridurla a poche ore si potrebbero fare due solforizzazioni al giorno aumentando nettamente la produttività.
- 4- disomogeneità nella disponibilità di zolfo come evidenziato da aloni di colore leggermente diverso nei campioni

Gli ultimi due punti sono i meno importanti ma abbiamo comunque provato ad affrontarli continuando ad utilizzare l'attuale forno a tubo con opportune modifiche.

Per quanto riguarda il punto 4 è ragionevole pensare che gli aloni di colore leggermente diverso nei campioni dipendono dal fatto che lo zolfo necessario è di solito concentrato in tre-quattro granellini che vengono appoggiati vicino ai bordi dei campioni. Il bordo vicino viene quindi solforizzato per primo dai vapori che iniziano a diffondere dalla sorgente. Abbiamo perciò provato a sublimare in anticipo lo zolfo sulla superficie interna della capsula ottenendo una sorgente molto più uniforme sull'intera superficie della cameretta di solforizzazione. Il risultato (campioni k489,490,491,492) è stato però negativo: i campioni sono visivamente omogenei ma le celle hanno correnti di corto circuito molto basse ($1-2 \text{ mA/cm}^2$) e anche le tensioni a circuito aperto sono basse ($<300 \text{ mV}$). Probabilmente lo zolfo omogeneamente distribuito su una grossa superficie si è consumato in tempi troppo rapidi e l'apporto di zolfo è stato insufficiente.

Anche il punto 3 può essere migliorato con piccole modifiche al forno attuale, ma il problema è che tuttora non si conosce quali siano le migliori condizioni di raffreddamento. Per esempio secondo un recente articolo [24] la velocità di raffreddamento determina il grado di ordine nella disposizione degli atomi metallici nella struttura cristallina del CZTS. In particolare si vede che per $T > 260 \text{ C}$ gli atomi metallici (Cu, Zn, Sn) sono disposti in maniera casuale nei siti reticolari intorno allo zolfo: quindi da 550 °C fino a quella temperatura si può freddare velocemente quanto si vuole. Questa fase, che nel nostro forno dura circa 4 ore, può quindi essere velocizzata a piacere (a meno di non temere che gli effetti di stress termico possano peggiorare l'adesione del CZTS sul substrato). Il raffreddamento a temperature inferiori (8-10 ore con il nostro forno) però, secondo questo articolo, determina il grado di ordine nella disposizione degli atomi metallici del semiconduttore e quindi dobbiamo poter sperimentare entrambe le situazioni (raffreddamento lento o veloce).

Il punto 1 è molto importante, poiché avere un controllo sulla pressione dello zolfo permette di fare studi di base, di migliorare la riproducibilità dei processi e di controllare alcune proprietà fisiche del materiale (presenza e distribuzione di eventuali fasi spurie, concentrazione di difetti derivanti da sbilanci stechiometrici etc.). Anche il punto 2 è importante perché di nuovo permette di fare degli studi di base (si possono analizzare le varie fasi del processo bloccandolo ad un certo punto e guardando i risultati intermedi) sia perché un processo breve sarebbe preferibile dal punto di vista industriale. Tra l'altro le migliori celle in CZTS vengono prodotte dall'IBM usando un processo di solforizzazione velocissimo: il campione viene semplicemente appoggiato per 5 minuti su un "hot plate" a 550 °C in presenza di vapori di zolfo. Per evitare i problemi di ossidazione probabilmente l'hot plate è inserito dentro una *glove box*. Per

risolvere il punto 2 e poter provare processi simili a quelli dell' IBM è quindi necessario disporre di un forno progettato appositamente.

Il forno di cui abbiamo bisogno deve quindi possedere le seguenti caratteristiche:

- Camera in grado di alloggiare substrati di vetro o di silicio di piccolo spessore ($<3\text{mm}$) e con dimensioni laterali massime $10 \times 10\text{ cm}^2$
- Temperatura massima di $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ con uniformità di temperatura sui $10 \times 10\text{ cm}^2$ di almeno $5\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Possibilità di lavorare in atmosfera di gas inerte (azoto con contenuto residuo di ossigeno di poche decine di ppm) miscelato con una pressione regolabile di vapori di zolfo tra 0 ed 1 atm.
- Possibilità di lavorare sia in atmosfera statica sia in flusso.
- Possibilità di fare processi rapidi di riscaldamento e raffreddamento immettendo/estraendo il campione dalla camera calda senza esporlo all'aria.
- Finestra di osservazione per le manovre di trasferimento
- PLC e strumenti per il controllo e la registrazione della temperatura del campione, del forno e della sorgente di vapori di zolfo
- Pompa a secco (scroll) per svuotamento fino a pressioni di 10^{-2} mbar
- Vacuometro piezoelettrico per la misura della pressione
- Regolatori di flusso manuali ed elettrovalvole per il controllo dei flussi di N_2 .
- Utilizzo di materiali opportuni per evitare la corrosione da parte dei vapori di zolfo. La nostra esperienza mostra che le parti in acciaio a temperature inferiori a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ non soffrono del contatto con lo zolfo. Ben diversa è la situazione a temperature alte: a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ è necessario l'utilizzo di vetro, grafite e ceramica.

Una possibile configurazione (vedi Figura 20) potrebbe essere costituita da una camera in acciaio che possa essere svuotata dell'aria e riempita di azoto (il processo avviene tipicamente a pressione atmosferica) dentro la quale è presente una seconda cameretta (in quarzo o grafite) riscaldabile in maniera controllata. Il campione dovrebbe essere appoggiato su una slitta sempre di grafite o quarzo inseribile/estraibile dal fornello mediante un manipolatore. Nel funzionamento in atmosfera statica il carrellino portacampione porta anche un piccolo quantitativo di zolfo e la cameretta di solforizzazione viene chiusa dallo stesso carrellino o da uno sportello azionabile separatamente.

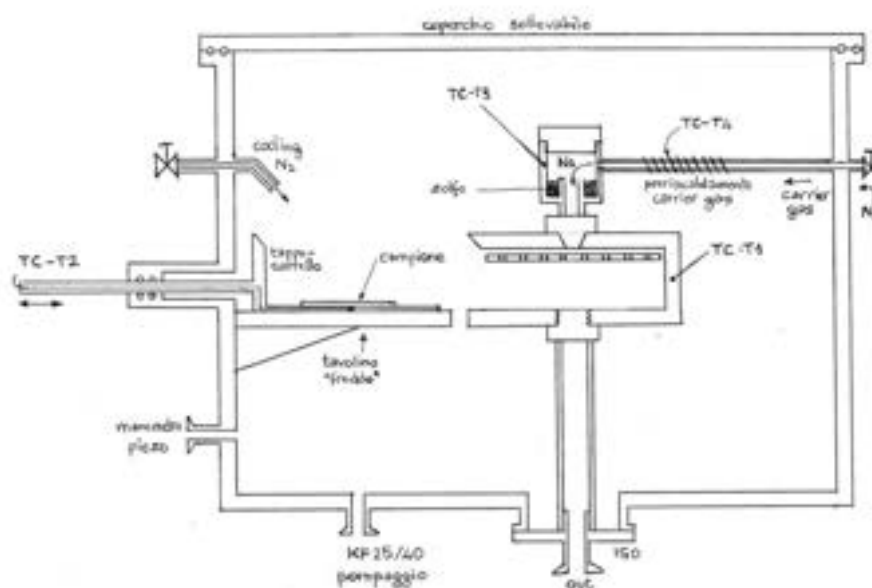


Figura 20 Schema di principio del nuovo forno di solforizzazione

Per poter controllare la pressione di zolfo durante la solforizzazione bisogna lavorare in flusso e bisogna disporre di una sorgente di vapori di zolfo a pressione controllata. Nello schema questa sorgente è rappresentata schematicamente come una scatoletta con un coperchio a vite tenuta a una temperatura T_3 (compresa nell'intervallo 150 - 445 °C) diversa da quella del fornello (T_1). Il flusso di gas inerte porterà poi i vapori di zolfo nella zona ad alta temperatura. Tutto il percorso deve essere mantenuto a una temperatura superiore a quella della sorgente per evitare la condensazione di parte dello zolfo lungo il percorso.

Il generatore di vapori di zolfo deve poter essere smontato o tappato in maniera da poter lavorare (specie all'inizio) nella modalità statica che è più semplice e più simile a quella in uso attualmente. La tenuta della cameretta alla fuoriuscita dei vapori non è critica anche quando non c'è flusso di *carrier gas* e si usa lo zolfo direttamente al suo interno. E' sufficiente che l'azoto che fluisce nella camera esterna non crei flussi rilevanti all'interno di quella piccola. A limite, per evitare che un'eventuale sovrappressione interna causi sforzi meccanici sul trasferitore, si può pensare ad un tappo sulla parete superiore che si alzi durante la sovrappressione e poi ricada a chiudere la cameretta. Quando invece si lavora in flusso sarebbe opportuno avere una sorta di diffusore del gas realizzato per esempio con una parete superiore a doppio fondo e perforata sulla parte interna.

Dopo lunghe discussioni e consultazioni con alcune ditte del settore l'ordine è stato preparato il 20 giugno 2014 ma al momento non è ancora stato emesso dall'ENEA.

Un'ulteriore implementazione delle strumentazioni riguarda lo sputtering in linea della Kenosistec. Questo impianto, utilizzato per la deposizione dello ZnO intrinseco, dello ZnO:Al e del Mo è stato migliorato con l'arrivo (nel marzo del 2014) di un quarto catodo da utilizzare per la deposizione di ITO o di un metallo e di una camera di *load-lock*. Una foto del sistema nella nuova configurazione è riportata in

Figura 21

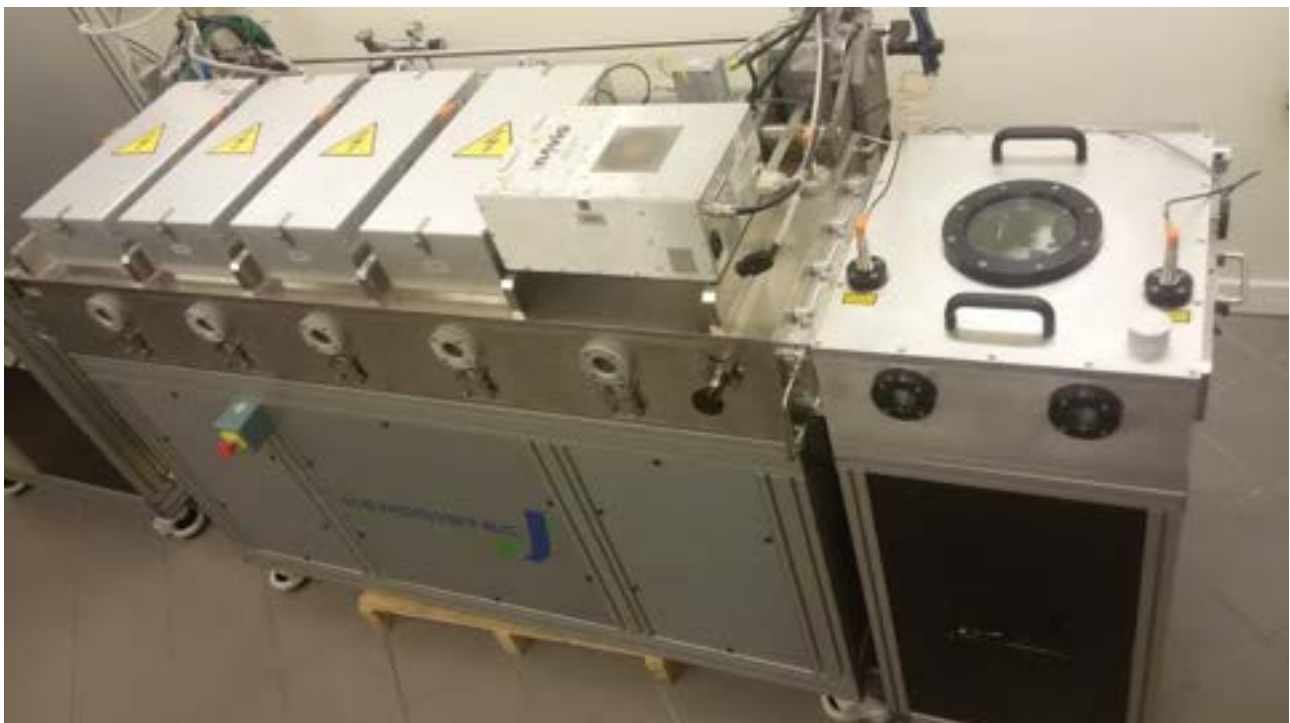


Figura 21 L'impianto di sputtering della Kenosistec dopo l'upgrade

2 Materiali per il contatto sul retro e sviluppo di dispositivi tandem c-Si/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Un punto molto importante per lo sviluppo dei dispositivi in CZTS è quello riguardante la possibilità di trovare qualche materiale in grado di funzionare efficacemente come contatto ohmico sul retro della cella. In effetti, le celle mostrano spesso delle caratteristiche IV che inducono a sospettare la presenza di una barriera al contatto posteriore. Questo potrebbe essere causato da un insufficiente drogaggio p del CZTS, del MoS_2 o di entrambi. La prima possibilità che viene in mente è quella di drogare il CZTS fortemente p-type. Questo sicuramente renderebbe la barriera stretta e fortemente conduttiva anche in inversa e potrebbe inoltre dare un effetto tipo “Back Surface Field”. Alternativamente si potrebbe pensare di realizzare anche sul retro una eterogiunzione con un materiale opportuno (che chiameremo “buffer p-type”) caratterizzato sostanzialmente da una alta *funzione-lavoro* ($W > 5$ eV) e da una sufficiente stabilità chimica per resistere alla solforizzazione a 550°C necessaria per la crescita del CZTS. Altre due proprietà desiderabili del materiale per il “buffer p-type” sarebbero una alta gap (per avere una trasparenza ottica utile ad utilizzare parte della luce trasmessa dal film di CZTS) ed un bordo della banda di conduzione più in alto di quello del CZTS per riflettere gli elettroni che dovessero diffondere verso il contatto posteriore.

Trovare delle soluzioni di questo tipo sarebbe anche un punto di partenza utile per affrontare la sfida relativa allo sviluppo di celle fotovoltaiche tandem CZTS/silicio che potrebbero raggiungere efficienze ben superiori alle celle in silicio attuali: in effetti il limite teorico di efficienza per una cella solare tandem basata su due assorbitori con $E_g = 1.12$ eV ed $E_g = 1.5$ eV è pari al 42.5 %. Bisogna inoltre considerare che la gap del CZTS potrebbe essere facilmente aggiustata a valori più alti sostituendo il Cu con Ag (E_g fino a 2 eV) o Sn con Si (E_g fino a 3.25 eV). Un altro vantaggio della coppia CZTS/Si è che essi hanno un parametro reticolare molto simile, cosa che rende possibile la crescita epitassiale del CZTS su c-Si. Questo potrebbe aiutare a ridurre ulteriormente gli effetti negativi dei bordi di grano, anche se attualmente sembra accertato che bastano piccole quantità di sodio per renderli sostanzialmente inattivi [13]. La struttura della cella tandem è mostrata nella Figura 22 dove non è specificato se il wafer di silicio è di tipo p oppure di tipo n in quanto entrambe le possibilità sono valide: nel primo caso la giunzione principale è vicino al CZTS mentre nel caso di un wafer di tipo n sarebbe sul retro della cella.

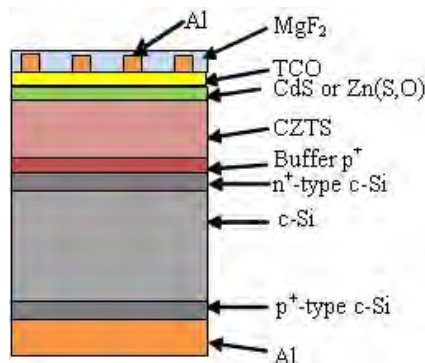


Figura 22 Struttura di una cella tandem CZTS/c-Si

Nel caso in cui si utilizzi un wafer di tipo n si potrebbe pensare di sviluppare una struttura semplificata in cui il CZTS viene cresciuto direttamente sul silicio n nella speranza è che l'alto drogaggio nel CZTS e un certo grado di interdiffusione all'interfaccia producano una giunzione di cattiva qualità capace di condurre la corrente inversa necessaria senza una caduta di tensione troppo alta. Una semplice simulazione del profilo delle bande previsto per un dispositivo di questo genere, senza interdiffusione all'interfaccia CZTS/c-Si e con una concentrazione di lacune nel CZTS tale da dare una cella di buona qualità, mostra (vedi Figura 23) che questa speranza è poco fondata: l'accentuato band bending all'interfaccia CZTS/c-Si e la regione di

carica spaziale molto larga lasciano prevedere che la relativa giunzione non avrà un corrente inversa sufficientemente alta.

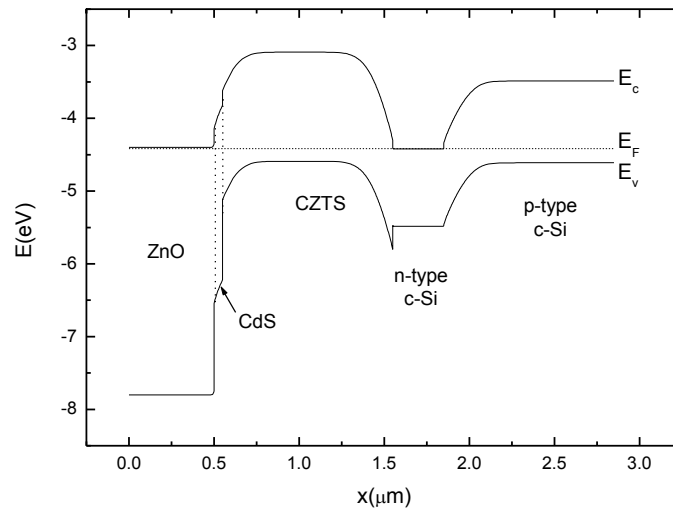


Figura 23 Simulazione del profilo delle bande per una cella tandem CZTS/c-Si senza “buffer p-type”

Ovviamente, oltre alla giunzione tunnel, molti altri punti devono essere affrontati per avere dispositivi competitivi con le celle di silicio a singola giunzione. Un punto particolarmente critico è l’entità e gli effetti della diffusione degli elementi che compongono il CZTS nel silicio. Infine è ovvio che bisogna aumentare la V_{oc} della cella top in CZTS dagli attuali valori record ($V_{oc} = 700$ mV, [25]) a valori maggiori di 800 mV.

2.1 Drogaggio di tipo p del CZTS

Ottenere un CZTS altamente drogato *p* non è particolarmente difficile visto che basta crescere il materiale con un piccolo eccesso di rame per avere conducibilità alte indotte da un’alta densità di antisiti Cu_{Zn} . Il problema è, però, riuscire a confinare l’eccesso di rame in una regione limitata vicino al contatto impedendone la diffusione nel bulk del materiale. Da questo punto di vista si può pensare di usare degli altri metalli monovalenti di grandi dimensioni e minore diffusività: possibili candidati sono Ag, Au, Rb e Cs. L’utilizzo di un sottile strato di Argento è stato già sperimentato con un certo successo in [26] per migliorare le celle singole ma l’articolo non riporta alcun dato che possa chiarire il livello di localizzazione dell’argento vicino al molibdeno.

Sono state effettuate delle prove preliminari di drogaggio inserendo un sottile strato di Argento all’interfaccia tra molibdeno e precursore per analizzare inizialmente il comportamento del dispositivo a singola giunzione. È stato dunque preparato un campione con 20 nm di Ag (K519b2) che ha dato una giunzione funzionante, ma il dispositivo ha mostrato un’efficienza inferiore al 2%. In Figura 24 è riportata la foto SEM in sezione di questa cella (KC286). Il materiale si presenta con grani molto grandi e con un’interfaccia netta priva di segregazioni. L’inserimento dell’argento ha quindi una doppia funzione, in quanto da un lato funge da drogante, dall’altro crea un’interfaccia tra molibdeno e precursore che agisce da *buffer layer* per prevenire il fenomeno del *blistering* (Paragrafo. 1.3). Tuttavia si può osservare che lungo tutta la sezione del CZTS compaiono delle impurezze che suggeriscono delle segregazioni di argento nel bulk del materiale, che quindi non rimane confinato all’interfaccia.

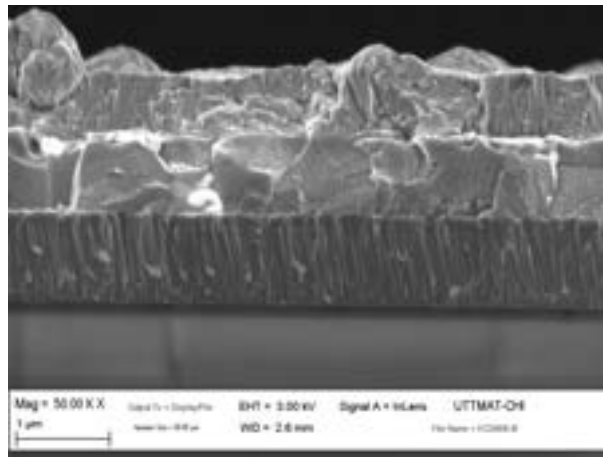


Figura 24 Immagine SEM della sezione della cella KC286 cresciuta su un substrato di Mo ricoperto da 20 nm di Ag.

Verrà quindi preparata una nuova serie di campioni a diversi spessori di Ag (o di altri metalli monovalenti) e con diversi trattamenti termici allo scopo di ottenere un materiale con una buona interfaccia e con una diffusione limitata alla regione vicino al contatto. Su questi campioni saranno poi svolte misure di conducibilità ed effetto Hall per determinare gli effetti del drogaggio.

2.2 Utilizzo di uno strato di MoO_3 come buffer “p-type”

Il primo candidato che viene in mente per il ruolo di “buffer p-type” per la facilità con cui si potrebbe realizzare è l’ossido di Molibdeno.

L’ossido di molibdeno esiste in diverse fasi [27]: alfa- MoO_3 (orthorhombic), beta- MoO_3 (monoclinic), MoO_2 (monoclinic), Mo_4O_{11} (monoclinic, orthorhombic), Mo_9O_{26} (triclinic, monoclinic).

La fase più ossidata è il MoO_3 che è un semiconduttore con gap abbastanza grande (circa 3.1 eV) generalmente di tipo n per vacanze di ossigeno. Il suo indice di rifrazione è circa 1.5 [28].

Una caratteristica fondamentale di questo semiconduttore è la sua alta funzione lavoro a cui però vengono assegnati valori molto diversi nei diversi articoli: da 5.3 in [29] a 6.85 in [30]. Parte di questa variabilità può essere dovuta a un diverso contenuto di ossigeno o anche a un diverso chemisorbimento di ossigeno sulla superficie del MoO_3 [31]. Una simulazione del profilo delle bande per una cella tandem CZTS/c-Si con un “buffer p-type” di MoO_3 ottenuta supponendo che quest’ultimo abbia una work function di 5.7 eV è mostrata in Figura 25. La giunzione tunnel risultante sembra ottimale e anche il contatto con il CZTS presenta caratteristiche favorevoli.

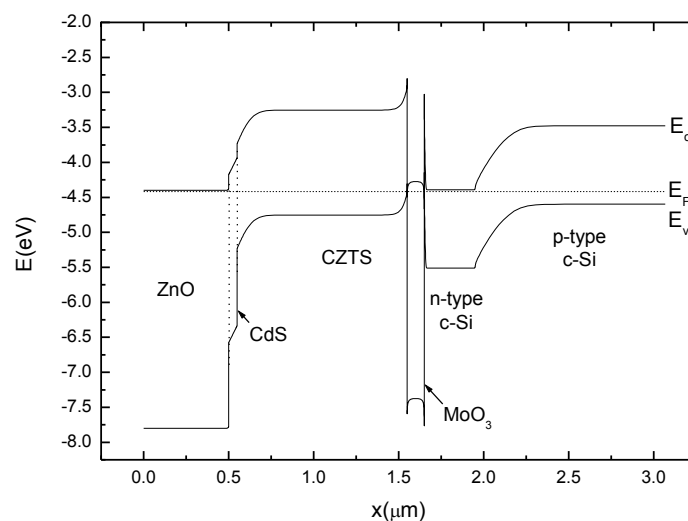


Figura 25 Simulazione del profilo delle bande per una cella tandem CZTS/c-Si con un “buffer p-type” di MoO₃

La struttura a bande degli ossidi di molibdeno dipende fortemente dallo stato di ossidazione del metallo [30]. I difetti dominanti nel MoO₃ sono le vacanze di ossigeno. Queste vacanze portano alla formazione di cationi Mo⁺⁵ e di conseguenza alla formazione di una banda Mo 4d parzialmente occupata nella gap del MoO₃. Questi stati nella gap sono dei donori e perciò portano il livello di Fermi molto vicino alla banda di conduzione. Se si provoca un deficit ancora maggiore di ossigeno l'MoO₃ può essere ridotto alla fase MoO₂ che è praticamente un metallo. Uno schema delle bande di energia nel MoO₃, nell' “O-deficient MoO₃” e nel MoO₂ è riportato in Figura 26. Nel MoO₂ i cationi Mo⁺⁴ producono una banda “d” centrata a circa 1.7 eV sotto E_F. La banda 4d che era presente nel “O-deficient MoO₃” rimane ma si allarga e finisce per contenere il livello di Fermi dando all' MoO₂ un carattere metallico.

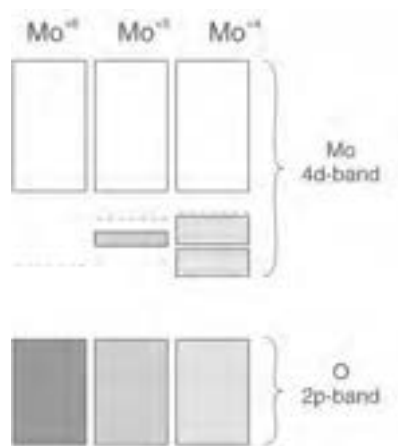


Figura 26 Schema delle bande di energia nel MoO₃ (Mo⁺⁶), O-deficient MoO₃ (Mo⁺⁵) e MoO₂ (Mo⁺⁴).

Il modo più semplice con cui si potrebbe ottenere un layer di ossido di molibdeno interfacciale è quello di ossidare il molibdeno prima della deposizione del precursore.

In effetti in [32] si mostra che l'invecchiamento del Mo migliora la Voc delle celle in CIGSe. Gli stessi autori provano anche ad ossidare il Mo in O₂ a 200 °C per 60 minuti e vedono anche in questo caso un lieve miglioramento della Voc ma non sanno che tipo di ossido si forma. Viceversa in [33] l'ossidazione del molibdeno tramite un “Damp Heat Treatment” (85% umidità ad 85 °C) causa la formazione di un layer di MoO₂ che dopo 50h è spesso quasi 100 nm. Questo layer però peggiora J_{sc} e FF delle celle mentre non peggiora la Voc. Da ciò loro deducono che il MoO₂ fa da barriera elettrica.

Seguendo questi lavori precedenti sul CIGS abbiamo provato anche noi ad ossidare il molibdeno prima della deposizione del precursore. L'ossidazione del molibdeno è abbastanza rapida: in [34] viene riportata la completa ossidazione di un film di circa 1 micron dopo 3h a 300 °C in aria. Dopo qualche test decidiamo di ossidare in un forno a nastro il molibdeno per 30 min in aria a 300 °C: da misure di riflettività stimiamo in maniera estremamente approssimata che in questo modo si ottenga un ossido spesso circa 100 nm. La cella KC213 realizzata su questo molibdeno ossidato presenta una efficienza di poco superiore al 2%. Le basse prestazioni sono dovute essenzialmente ad una J_{sc} molto bassa (sotto 10 mA/cm²). Una foto SEM della sezione di uno di questi dispositivi è mostrata in Figura 27 e suggerisce che la bassa corrente potrebbe essere dovuta alle piccole dimensioni dei grani.

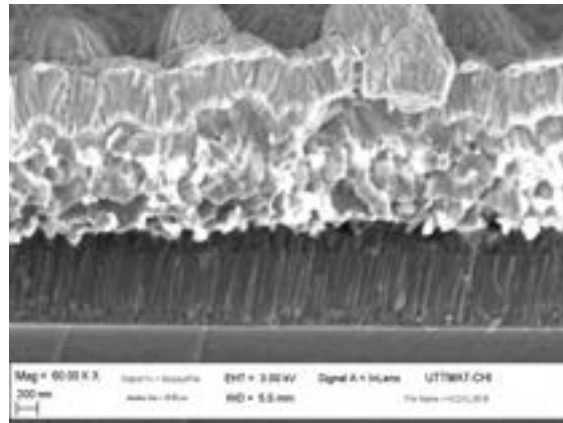


Figura 27 Immagine SEM della sezione della cella KC213 cresciuta su un substrato di Mo ossidato.

Supponendo che il layer di molibdeno ossidato sia abbastanza indefinito come stechiometria e come spessore abbiamo provato a sostituirlo con un layer di ossido di molibdeno evaporato. Questa prova è stata anche stimolata dalla ref [35] in cui l'ossido di molibdeno viene utilizzato con buoni risultati come contatto p-type per delle celle in CdTe fabbricate con un processo che ha molti punti in comune con il nostro (compresa la deposizione del CdS per CBD). In questo lavoro un layer di MoO_x viene depositato per evaporazione termica da polveri di MoO₃ su un substrato di molibdeno/vetro. Il layer evaporato ha una stechiometria molto vicina all'MoO₃ ed è amorfo mentre quello che si trova all'interfaccia con il CdTe (dopo l'evaporazione del CdTe sul MoO_x e il suo annealing a 440 °C) è molto più simile al MoO₂ ed è cristallino. Loro dicono che funziona bene e che il MoO₂ ha una work function di 5.9 eV ma la reference da cui estraggono questa informazione [36] non chiarisce da quale misura ricavano un valore così alto.

Anche noi abbiamo evaporato termicamente l'ossido di molibdeno su uno dei nostri substrati molibdeno/vetro e poi abbiamo provato a proseguire il processo come al solito. Purtroppo il film di CZTS si è completamente staccato dal substrato appena immerso in acqua per la deposizione del CdS.

In effetti il MoO₃ è solubilissimo in acqua come verificato da noi stessi immergendo un film evaporato su silicio in acqua: la sua scomparsa è istantanea. Probabilmente invece il MoO₂ non è solubile e questo potrebbe spiegare il successo riportato in [35]. L'argomento andrà ulteriormente approfondito.

2.3 Utilizzo di uno strato di NiO come "buffer p-type"

Un altro possibile candidato come *buffer p-type* è l'ossido di Nichel (NiO), un semiconduttore a larga gap (3.7 eV) che generalmente è di tipo p.

La posizione delle sue bande rispetto a quelle del CZTS non è nota e anche l'allineamento con quelle dello ZnO è abbastanza controverso e sembra dipendere dall'ordine di deposizione. Se lo ZnO viene depositato sul NiO si ottiene un Valence Band Offset (VBO) abbastanza grande: VBO=2.6 eV secondo [37] oppure VBO=2.9 eV secondo [38]. Se invece è lo NiO che viene depositato sullo ZnO si ottiene un VBO minore: VBO=1.47 eV secondo [39]. Questo secondo allineamento sarebbe perfetto: considerando che la banda di

valenza dello ZnO è approssimativamente posizionata a -7.7 eV dal livello di vuoto, la banda di valenza del NiO starebbe a $E_v = -6.23$ eV e quella di conduzione a $E_c = -2.53$ eV. Con questi valori il NiO non solo sarebbe un buon contatto p-type ma può anche fare da electron reflector.

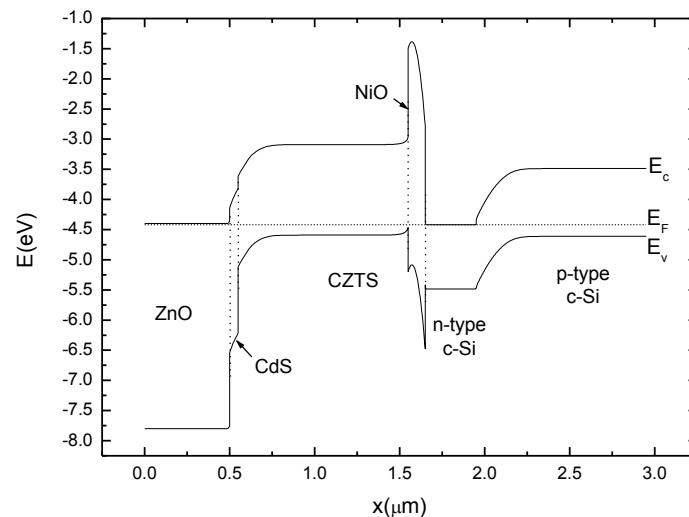


Figura 28 Simulazione del profilo delle bande per una cella tandem CZTS/c-Si con un “buffer p-type” di NiO

Anche nel primo caso ($V_{BO} = 2.6$ eV) l’allineamento non sarebbe pessimo: la banda di valenza del NiO starebbe a $E_v = -5.1$ eV e quella di conduzione a $E_c = -1.4$ eV e quindi continuerebbe ad essere un ottimo electron reflector. In questo caso però le proprietà come contatto ohmico sarebbero molto meno buone.

L’NiO è stato comunque usato con successo come contatto p-type su diversi tipi di celle: polimeriche [40] o basate su perovskiti [41] o su CuO [42].

Grazie alla collaborazione dei colleghi dell’unità UTTMAT-OTT abbiamo recentemente fatto un primissimo tentativo di inserire uno strato di NiO, spesso circa 30 nm, all’interfaccia CZTS/Mo. Il film di NiO è stato depositato sul substrato vetro/molibdeno per sputtering reattivo in RF a partire da un target di Nichel metallico. Su questo campione è stato poi depositato un precursore standard per il CZTS e si è proseguito il processo di fabbricazione della cella con le solite procedure. Purtroppo i dispositivi finali hanno mostrato delle bassissime resistenze di *shunt* e quindi delle V_{oc} di pochi mV. Una foto SEM della sezione di uno di questi dispositivi è mostrata in Figura 29.

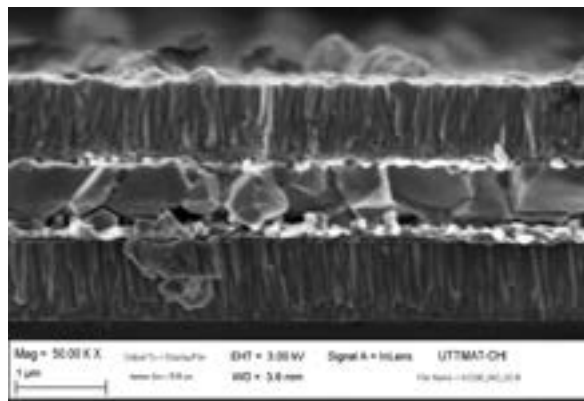


Figura 29 Immagine SEM della sezione della cella KC296 cresciuta su un substrato NiO/Mo/vetro

La foto SEM non chiarisce il motivo di questo primo risultato così negativo. Il CZTS sembra crescere sul NiO ben compatto e con grani grandi e non sono visibili voids o fratture che potrebbero mandare la giunzione in cortocircuito. Una possibile ipotesi è che il Nichel abbia diffuso nel CZTS rendendolo estremamente

conduttivo. Questa ipotesi potrà essere confermata realizzando lo stesso bilayer precursore CZTS/NiO su vetro e misurando la conducibilità del campione finale dopo la solforizzazione.

3 Conclusioni

In questa annualità sono state esplorate diverse strade per aumentare l'efficienza delle celle fotovoltaiche in CZTS: correzione della stechiometria, aumento della pressione di sputtering dei precursori, modifiche dell'interfaccia CZTS/Mo, cambiamenti del processo di deposizione del CdS etc. Nessuna di queste strategie ha portato ad un miglioramento significativo delle prestazioni ma il lavoro svolto quest'anno è stato utilissimo per identificare i problemi più importanti su cui concentrarsi in futuro. Il risultato di questo screening è che i due punti prioritari su cui lavorare sono l'interazione tra il substrato vetro/molibdeno ed il film di CZTS e l'aumento del livello di controllo del processo di solforizzazione. Per quanto riguarda quest'ultimo punto, ci aspettiamo importanti miglioramenti con l'arrivo del nuovo forno di solforizzazione, mentre per quanto riguarda il primo punto si continueranno le sperimentazioni su opportuni layer interfacciali. Si proverà inoltre a migliorare la qualità del materiale controllando in maniera deliberata l'introduzione di sodio nel film di CZTS.

Il lavoro iniziale sull'altro filone relativo alle giunzioni tunnel per le celle tandem CZTS/silicio ha subito mostrato le grandi difficoltà dell'argomento. E' evidente che le tecniche di caratterizzazione a nostra disposizione per le analisi di routine (SEM con EDX e XRD) non sono sufficienti a controllare l'evoluzione dei diversi materiali durante i processi di crescita del CZTS. Servono tecniche di indagine con maggiore risoluzione spaziale come XPS e SIMS: in assenza di una loro disponibilità sistematica questo filone di ricerca è destinato a progredire lentamente.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] T. Gershon, B. Shin, T. Gokmen, S. Lu, N. Bojarczuk, and S. Guha, "Relationship between $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ quasi donor-acceptor pair density and solar cell efficiency," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 193903, 2013.
- [2] H. Katagiri, K. Jimbo, M. Tahara, H. Araki, and K. Oishi, "The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells," in *Proceedings of the European Material Research Society Conference, 2009*, vol. 1165, pp. M04-01, 2009.
- [3] B. Eren, L. Marot, G. Gunzburger, P.-O. Renault, T. Glatzel, R. Steiner, and E. Meyer, "Hydrogen-induced buckling of gold films," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, p. 025302, 2014.
- [4] B. Vermang, H. Goverde, V. Simons, I. De Wolf, J. Meersschaut, S. Tanaka, J. John, J. Poortmans, and R. Mertens, "A study of blister formation in Al_2O_3 grown on silicon," in *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pp. 001135-001138, 2012.
- [5] D. M. Schleich, H. S. Chang, Y. L. Barberio, and K. J. Hanson, "MoS₃ thin film cathodes prepared by chemical vapor deposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, p. 3274, 1989.
- [6] X. He and H. Shen, "First-principles study of elastic and thermo-physical properties of kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Physica B*, vol. 406, pp. 4604-4607, 2011.
- [7] A. Hultqvist, P. M. P. Salomé, V. Fjällström, M. Edoff, B. Aitken, K. Zhang, Y. Shi, K. Fuller, and C. Kosik Williams, "Performance of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells using nominally alkali free glass substrates with varying coefficient of thermal expansion," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, p. 094501, 2013.
- [8] S. Schorr and G. Gonzalez-Aviles, "In-situ investigation of the structural phase transition in kesterite," *Physica status solidi (a)*, vol. 206, pp. 1054-1058, May 2009.
- [9] R. Mainz, A. Singh, S. Levchenko, M. Klaus, C. Genzel, K. M. Ryan, and U. T., "Phase-transition-driven growth of compound semiconductor crystals from ordered metastable nanorods," *Nature Communications*, January 2014.

- [10] J. S. Chen, E. Kolawa, C. M. Garland, M.-A. Nicolet, and R. Ruiz, "Microstructure of polycrystalline $\text{CuInSe}_2/\text{Cd}(\text{Zn})\text{S}$ heterojunction solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 219, p. 183, 1992.
- [11] L. J. Johnson, H. Nukala, A. Bhatia, W. Hlaing Oo, W. R. Loren, M. A. Scarpulla, and E. A. Lund, "Effects of 2nd phases, stress, and na at the mo/cu₂zn₄sn₄ interface," in *Proc. of the 2010 MRS Spring meeting*, vol. 1268, p. 1268-EE03-03, 2010.
- [12] A. Nagaoka, K. Yoshino, K. Aoyagi, T. Minemoto, Y. Nose, T. Taniyama, K. Kakimoto, and H. Miyake, "Thermo-physical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystal," *Journal of Crystal Growth*, vol. 393, pp. 167–170, 2014.
- [13] T. Gershon, B. Shin, N. Bojarczuk, M. Hopstaken, D. B. Mitzi, and S. Guha, "The role of sodium as a surfactant and suppressor of non-radiative recombination at internal surfaces in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Adv. Energy Mater.*, p. 1400849, 2014.
- [14] S. Lopez-Marino, M. Placidi, A. Perez-Tomas, J. Llobet, V. Izquierdo-Roca, X. Fontane, A. Fairbrother, M. Espindola-Rodriguez, D. Sylla, A. Perez-Rodriguez, and E. Saucedo, "Inhibiting the absorber/mo-back contact decomposition reaction in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells: the role of a ZnO intermediate nanolayer," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 8338, 2013.
- [15] G. Sasikala, P. Thilakan, and C. Subramanian, "Modification in the chemical bath deposition apparatus, growth and characterization of cds semiconducting thin films for photovoltaic applications," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 62, p. 275, 2000.
- [16] S. A. Tomás, O. Vigil, J. J. AlvaradoGil, R. LozadaMorales, O. ZelayaAngel, H. Vargas, and A. Ferreira da Silva, "Influence of thermal annealings in different atmospheres on the bandgap shift and resistivity of CdS thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 78, p. 2204, 1995.
- [17] A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia, and A. Mittiga, "Valence band offset at the CdS/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ interface probed by x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 17, p. 175101, 2013.
- [18] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advances in Organic Chemistry*. Wiley Interscience, New York, 4th ed., 1980.
- [19] C. Voss, Y. J. Chang, S. Subramanian, S. O. Ryu, T. J. Lee, and C. H. Chang, "Growth kinetics of thin-film cadmium sulfide by ammonia-thiourea based cbd," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, p. C655, 2004.
- [20] I. O. Oladeji and L. Chow, "Optimization of chemical bath deposited cadmium sulfide thin films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 7, p. 2342, 1997.
- [21] J. R. Mann, N. Vora, and I. L. Repins, "In situ thickness measurements of chemical bath-deposited CdS," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 333–337, Feb. 2010.
- [22] A. Kylner and E. Niemi, "Chemical bath deposited CdS films with different impurity concentrations-film characterization and $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{S}_2$ solar cells results," in *Proc. 14th Europ. Photov. Sol. En. Conf.*, p. 1326, 1997.
- [23] A. Belkind, A. Freilich, J. Lopez, Z. Zhao, W. Zhu, and K. Becker, "Characterization of pulsed DC magnetron sputtering plasmas," *New Journal of Physics*, vol. 7, p. 90, 2005.
- [24] J. J. S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, and C. Platzer-Bjorkman, "A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 041911, 2014.
- [25] T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, and H. Sugimoto, "Characterization of front and back interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells," in *Proc. of the 27th EU-PVSEC*, 2012.
- [26] H. Cui, X. Liu, F. Liu, X. Hao, N. Song, and C. Yan, "Boosting $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells efficiency by a thin Ag intermediate layer between absorber and back contact," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 041115, 2014.
- [27] V. Bhosle, A. Tiwari, and J. Narayan, "Epitaxial growth and properties of MoO_x ($2 < x < 2.75$) films," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 083539, 2005.
- [28] Y. J. Lee, W. T. Nichols, D.-G. Kim, and Y. D. Kim, "Chemical vapour transport synthesis and optical characterization of MoO_3 thin films," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, p. 115419, 2009.
- [29] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C.-W. Chu, and Y. Yang, "Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, p. 073508, 2006.

- [30] M. T. Greiner, L. Chai, M. G. Helander, W.-M. Tang, and Z.-H. Lu, "Metal/metal-oxide interfaces: How metal contacts affect the work function and band structure of MoO₃," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 23, p. 215, 2013.
- [31] Irfan, H. Ding, Y. Gao, C. Small, D. Y. Kim, J. Subbiah, and F. So, "Energy level evolution of air and oxygen exposed molybdenum trioxide films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, p. 243307, 2010.
- [32] P. M. P. Salomé, V. Fjallstrom, A. Hultqvist, P. Szaniawski, U. Zimmermann, and M. Edoff, "The effect of Mo back contact ageing on Cu(In,Ga)Se₂ thin- film solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 22, p. 83, 2014.
- [33] T. Rissom, C. A. Kaufmann, R. Caballero, J. Schniebs, H.-W. Schock, and M. Wiedenbeck, "Influence of Mo back-contact oxidation on properties of CIGSe₂ thin film solar cells on glass substrates," *J. J. Appl. Phys.*, vol. 51, p. 10NC02, 2012.
- [34] V. Madhavi, P. Kondaiah, and O. U. S. Rayudu, S.S.and Hussain, "Properties of MoO₃ films by thermal oxidation: Annealing induced phase transition," *Mater. Express*, vol. 3, p. 135, 2013.
- [35] C. Gretener, J. Perrenoud, L. Kranz, C. Baechler, S. Yoon, Y. Romanyuk, S. Buecheler, and A. N. Tiwari, "Development of MoO_x thin films as back contact buffer for CdTe solar cells in substrate configuration," *Thin Solid Films*, vol. 535, p. 193, 2013.
- [36] C.-I. Wu, C.-T. Lin, G.-R. Lee, T.-Y. Cho, C.-C. Wu, and T.-W. Pi, "Electronic and chemical properties of molybdenum oxide doped hole injection layers in organic light emitting diodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 105, p. 033717, 2009.
- [37] R. Deng, B. Yao, Y. F. Li, Y. M. Zhao, B. H. Li, C. X. Shan, Z. Z. Zhang, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, and X. W. Fan, "X-ray photoelectron spectroscopy measurement of n-ZnO/p-NiO heterostructure valence-band offset," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, p. 022108, 2009.
- [38] Y. Ishida, A. Fujimori, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, "Potential profiling of the nanometer-scale charge-depletion layer in n-ZnO/p-NiO junction using photoemission spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, p. 153502, 2006.
- [39] Z. G. Yang, Z. L. P., Y. M. Guo, W. Tian, Z. Z. Ye, and B. Zhao, "Valence-band offset of p-NiO/n-ZnO heterojunction measured by x-ray photoelectron spectroscopy," *Physics Letters A*, vol. 375, p. 1760, 2011.
- [40] M. D. Irwin, D. B. Buchholz, A. W. Hains, R. P. H. Chang, and T. J. Marks, "p-type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells," *Proc.Nat. Acad.Sc.*, vol. 105, p. 2783, 2008.
- [41] K. C. Wang, P. S. Shen, M. H. Li, S. Chen, M. W. Lin, P. Chen, and T. F. Guo, "Low-temperature sputtered nickel oxide compact thin film as effective electron blocking layer for mesoscopic NiO/CH₃NH₃PbI₃ perovskite heterojunction solar cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, p. 11851, 2014.
- [42] T. Dimopoulos, A. Pei, P. Müllner, M. Neuschitzer, R. Resel, S. Abermann, M. Postl, E. J. W. List, S. Yakunin, W. Heiss, and H. Brückl, "Photovoltaic properties of thin film heterojunctions with cupric oxide absorber," *J. Ren.Sust. En.*, vol. 5, p. 011205, 2013.