



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, E. Salza, M. L. Grilli,
F. Menchini, 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, E. Salza¹, M. L. Grilli¹, F. Menchini¹, P. Scardi², A. Mittiga¹

¹ENEA

²Università di Trento, DICAM

³Sapienza - Università di Roma, Dip. di Fisica

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare

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

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI DI FABBRICAZIONE DEI DISPOSITIVI A BASE DI $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	5
1.1 DEPOSIZIONE DI PRECURSORI DA TARGET DI CU-SN-ZNS	5
1.2 DEPOSIZIONE DI PRECURSORI DA TARGET DI CU-SNS-ZNS	7
1.3 CONSIDERAZIONI SULLE RIPRODUCIBILITÀ DEL PROCESSO DI SPUTTERING:	8
2 STUDIO MORFOLOGICO DEI FILM DI CZTS.....	10
2.1 CARATTERIZZAZIONE SEM E XRD DEI FILM DI CZTS.....	10
2.2 INTRODUZIONE DELLO ZOLFO NEI PRECURSORI METALLICI	13
3 ANALISI CRITICA DEL BLISTERING NEI FILM DI CZTS	15
3.1 MISURE DI STRESS NEI FILM DI CZTS	16
3.2 VALUTAZIONE DELLA MASSIMA PRESSIONE DI ARGON NEI BLISTER	18
3.3 VALUTAZIONE DEI DUE MECCANISMI DI BLISTERING: STRESS-DRIVEN E GAS-DRIVEN.....	19
4 IMPLEMENTAZIONE DELLE ATTREZZATURE.....	22
4.1 REALIZZAZIONE DI UN FORNO DI SOLFORIZZAZIONE SPERIMENTALE PER $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	23
5 SIMULAZIONI NUMERICHE DELLE CELLE IN CZTS.....	26
6 STUDIO DELL' OSSIDO DI NICKEL PER GIUNZIONI TUNNEL CON IL SILICIO.....	30
7 CONCLUSIONI.....	32
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	32

Sommario

Il lavoro punta ad ottimizzare la qualità dei film di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) e le prestazioni dei relativi dispositivi fotovoltaici avendo come obiettivo finale più a lungo termine l'uso del CZTS come materiale assorbitore in celle tandem CZTS/silicio.

In questa annualità sono state avviate diverse attività volte soprattutto a migliorare la riproducibilità dei processi di crescita dei film di CZTS. Una ottima riproducibilità infatti è la condizione necessaria, finora non pienamente raggiunta, per poter effettuare degli studi sistematici indispensabili per l'ulteriore miglioramento dell'efficienza dei dispositivi finali.

Una parte importante del lavoro è stata quindi dedicata al miglioramento della riproducibilità della stechiometria dei precursori depositati per co-sputtering. Confrontando i risultati ottenuti con combinazioni diverse di target abbiamo verificato che si può ottenere un sensibile miglioramento passando dall'uso dei tre target di solfuri binari (CuS-SnS-ZnS) a quello della terna Cu-SnS-ZnS .

Anche il successivo processo di solforizzazione (necessario per trasformare il precursore in un film di CZTS con grani grandi e con la stechiometria voluta) non ha mostrato finora la riproducibilità voluta. Descriviamo a tal proposito la progettazione e la realizzazione di un forno di solforizzazione innovativo (attualmente in fase di collaudo) che consente di controllare meglio il processo stesso.

Un altro argomento affrontato è stato lo studio delle cause del blistering nei film di CZTS. Questo fenomeno si presenta con modalità abbastanza variabili e limita fortemente l'efficienza delle celle solari. La nostra analisi, supportata anche da misure dello stress meccanico nei film precursori di CZTS, suggerisce appunto un ruolo fondamentale dello stress compressivo dei precursori fornendo le basi per il superamento di questo problema.

Abbiamo inoltre utilizzato delle simulazioni numeriche delle celle in CZTS per valutare il peso relativo dei diversi fattori che limitano l'efficienza delle celle solari in CZTS. È emerso che le limitazioni maggiori derivano da una eccessiva ricombinazione all'interfaccia tra il CZTS ed il buffer layer di CdS. Questa ricombinazione può in parte essere ridotta modificando i processi attuali ma le simulazioni hanno mostrato che per ottenere efficienze superiori al 10-12 % bisogna sostituire il CdS con un materiale diverso che abbia un migliore allineamento di bande con il CZTS. A tal fine è stata avviata una collaborazione con l'Università di Milano-Bicocca i cui primi risultati sono descritti in una relazione separata.

Infine sono state effettuate delle misure elettriche per valutare le potenzialità dell'ossido di Nickel come materiale per la costruzione della giunzione tunnel necessaria a connettere le due celle nei dispositivi tandem CZTS/c-Si. Le misure hanno confermato che l'ossido di Nickel ha delle proprietà elettroniche ottimali per questo scopo, ma si dovrà ovviamente anche trovare un processo in grado di preservarle durante la fabbricazione del dispositivo completo.

Introduzione

L'utilizzo del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) per la realizzazione di celle fotovoltaiche a film sottile è un argomento di grande 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.

Lo sviluppo dei dispositivi in CZTS si sta dimostrando però una sfida particolarmente impegnativa tanto che il record mondiale di efficienza delle celle in CZTS [1] è fermo al 9.2% dal 2012 rimanendo quindi ben lontano sia dal limite teorico di circa il 30% che dalle efficienze raggiunte dalle celle in CIGS (21.7%). Anche le efficienze dei dispositivi realizzati nell'ambito di questo progetto sono arrivate al 5.6% su area totale (oltre il 6% su area attiva) nel 2013 e da allora non ci sono stati miglioramenti.

Quali sono i problemi che riducono l'efficienza delle attuali celle in CZTS, qual è il loro peso relativo e come si può fare per eliminarli? Alcune risposte a queste domande possono provenire da una analisi approfondita delle misure elettriche ed ottiche dei dispositivi attuali. In questa relazione c'è appunto un capitolo dedicato a questo argomento e basato sull'uso di simulazioni numeriche. L'approccio empirico-sperimentale rimane però la strada maestra per ottenere in tempi ragionevoli dei risultati utili dal punto di vista pratico. Essa si scontra con una notevole mancanza di riproducibilità dei risultati sperimentali. La cosa non è sorprendente vista la natura quaternaria del materiale e le forti interazioni con tutti gli altri layer che costituiscono il dispositivo. Il grosso del lavoro di questa annualità è stato perciò dedicato a cercare di migliorare il nostro controllo sui processi di crescita dei film di CZTS in maniera da rendere possibile una buona ottimizzazione dello strato assorbitore.

1 Ottimizzazione dei processi di fabbricazione dei dispositivi a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Nell'annualità precedente gli strati assorbitori di CZTS erano stati prodotti tramite solforizzazione di precursori ottenuti tramite co-sputtering dei tre target di solfuri binari: CuS, SnS e ZnS. Le celle solari a singola giunzione ottenute da questi campioni hanno mostrato prestazioni molto promettenti, raggiungendo efficienze di circa il 6%. Ulteriori miglioramenti sono stati impediti da due fattori fondamentali:

- la formazione di blister durante la fase di solforizzazione, con conseguente formazione di shunt nelle celle finali;
- progressivo cambiamento dello stato del target di CuS, con conseguente calo di riproducibilità del processo di sputtering in termini di composizione dei precursori finali.

Durante questa annualità abbiamo quindi ottimizzato altre due famiglie di precursori ottenute sostituendo il target di CuS con un target di rame metallico oppure sostituendo anche il target di SnS con un target di stagno metallico. Per ogni famiglia di precursori, è stata valutata sia la riproducibilità di processo che le proprietà dei film finali di CZTS, ottenuti dopo la solforizzazione. In particolare è stato affrontato uno studio morfologico dei campioni di kesterite ottenuti a partire da precursori di diversa natura, che ha mostrato interessanti risultati relativi sia alla formazione del blistering che alla crescita dei grani.

1.1 Deposizione di precursori da target di Cu-Sn-ZnS

Un primo set di esperimenti è stato condotto sostituendo entrambi i target di CuS ed SnS con i relativi target metallici (Cu e Sn). L'idea alla base di questo tentativo è che mentre il sistema binario Zn-S ha una

sola fase stabile, i sistemi binari Cu-S e Sn-S hanno diverse fasi possibili (p.es. SnS, SnS₂ ed Sn₂S₃) e i target quindi possono più facilmente formare strati superficiali con stechiometria diversa. La sostituzione del target di CuS con quello di rame metallico è stata anche forzata da problemi di fragilità riscontrati nel target binario. Nonostante le potenze applicate tipicamente al CuS nei nostri processi siano sempre piuttosto basse (inferiori a 140W), si è osservato periodicamente un surriscaldamento eccessivo del target, rivelato sia dalla fusione dello strato posteriore di indio (utilizzato come collante tra target e il suo supporto di rame) che dalla formazione di fratture del target (Figura 1). Viceversa, questi problemi non sono mai stati riscontrati nel target di ZnS, nonostante venga alimentato con potenze di sputtering maggiori (fino a 200W). La sostituzione del CuS con il Cu permette di ridurre notevolmente la potenza di sputtering e di eliminare lo strato di indio sul retro (poiché il target è costituito da un unico blocco di rame e non necessita più di un supporto).

L'utilizzo del target di stagno metallico si è invece rivelato più difficoltoso poiché la superficie del target può raggiungere facilmente la temperatura di fusione, generando un brusca e incontrollata variazione del rate di sputtering. Riducendo al minimo la potenza applicata, la frequenza di questi eventi si è molto ridotta permettendo di ottenere una serie di precursori con una stechiometria controllata.

Una lista di questi precursori è riportata in Tabella 1, dove vengono anche riportate le condizioni di deposizione e la corrispondente composizione chimica misurata tramite EDX.



Figura 1: Fratture formate nel target di CuS durante il suo utilizzo

Tabella 1: Condizioni di deposizione dei precursori co-sputterati da target di Cu, Sn e ZnS. Per ogni campioni sono riportati i dati EDX (con i metalli normalizzati a 50at%) e i corrispondenti rapporti.

Prec. #	t min	P _{RF} (Cu) W	P _{RF} (ZnS) W	P _{DC} (Sn) W	(M=50%)			EDX - Metal - Ratio			
					Cu	Zn	Sn	$\frac{Cu}{Sn+Zn}$	$\frac{Cu}{Sn}$	$\frac{Zn}{Sn}$	$\frac{Cu}{Zn}$
optimal					22.2-23.7	15.1-14.4	12.6-12	0.8-0.9	1.76-1.98	1.20	1.46-1.64
SP153a	40	105	180	30[32]	21.70	15.01	13.28	0.77	1.63	1.13	1.45
SP155a	40	105	180	30[32]	21.48	14.76	13.76	0.75	1.56	1.07	1.45
SP160a	25	105	180	28[30]	21.81	14.80	13.39	0.77	1.63	1.11	1.47
SP162a	16	108	180	27[29]	22.89	14.68	12.43	0.84	1.84	1.18	1.56
SP194a	16	108	180	27[29]	23.68	15.71	10.60	0.90	2.23	1.48	1.51
SP175b	20	105	175	28[30]	22.33	15.05	12.62	0.81	1.77	1.19	1.48
SP176b	20	105	170	27[29]	23.04	14.57	12.39	0.85	1.86	1.18	1.58
SP184a	30	105	175	28[30]	22.79	14.33	12.88	0.84	1.77	1.11	1.59

Come mostrato anche dal grafico in Figura 2, sono stati ottenuti diversi campioni con una stechiometria simile a quella ottimale (nota dalla letteratura e anch'essa riportata in Tabella 1) con una riproducibilità abbastanza buona nei limiti dell'errore tipico della microanalisi (± 0.5 at% sui dati grezzi e $\pm 5\%$ sui rapporti tra i metalli, stimato empiricamente valutando una serie di misure ripetute più volte sullo stesso campione).

Tuttavia vediamo che l'affidabilità di questo processo non è assoluta. Ad esempio, il campione SP194 depositato con le stesse potenze del SP162 mostra una stechiometria completamente diversa. Evidentemente, pur lavorando a bassa potenza di sputtering, piccole oscillazioni di potenza possono generare forti variazioni nel rate di deposizione dello stagno, facendo perdere saltuariamente ogni controllo sul processo. Per risolvere questo problema, è stato quindi valutato e ottimizzato un altro processo in cui il target di Sn è stato sostituito con quello di SnS.

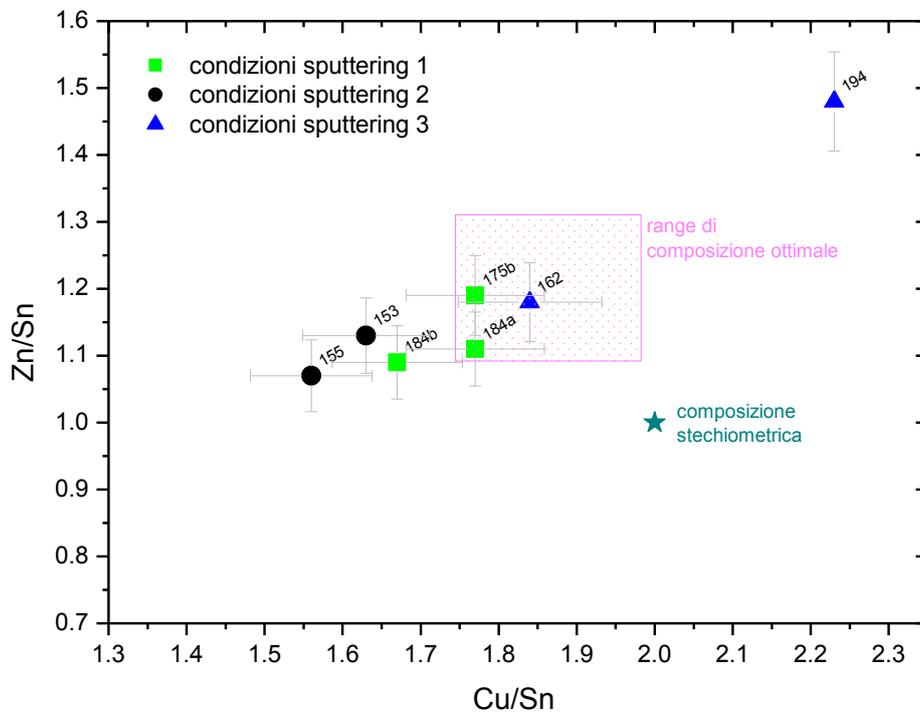


Figura 2: Dati EDX dei precursori ottenuti dal co-sputtering di Cu-Sn-ZnS. Simboli uguali corrispondono alle stesse condizioni di sputtering.

1.2 Deposizione di precursori da target di Cu-SnS-ZnS

In Tabella 2 è riportata una lista di nuovi precursori depositati per co-sputtering di Cu, SnS e ZnS. Per ogni campione sono riportate le condizioni di deposizione e i corrispondenti dati EDX, rappresentati anche in Figura 3. Rispetto al processo precedente in cui veniva utilizzato lo stagno metallico, è stato ottenuto un netto miglioramento dell'affidabilità della deposizione, che ha permesso di ottenere campioni con la stechiometria desiderata e ben riproducibile.

Tabella 2: Condizioni di deposizione dei precursori co-sputterati da target di Cu, SnS e ZnS. Per ogni campioni sono riportati i dati EDX (con i metalli normalizzati a 50at%) e i corrispondenti rapporti.

Prec.	tempo	P _{RF} (Cu)	P _{RF} (Zn)	P _{DC} (Sn)	(M=50%)			EDX - Metal - Ratio			
#	min	W	W	W	Cu	Zn	Sn	$\frac{Cu}{Sn+Zn}$	$\frac{Cu}{Sn}$	$\frac{Zn}{Sn}$	$\frac{Cu}{Zn}$
optimal								0.8-0.9	1.76-1.98	1.20	1.46-1.64
SP198	30	45	160	95	23.32	14.09	12.59	0.87	1.85	1.12	1.65
SP199	30	45	170	95	22.41	14.69	12.90	0.81	1.74	1.14	1.53
SP206	40	45	170	95	22.75	14.78	12.48	0.83	1.82	1.18	1.54
SP207	40	45	170	95	22.13	14.82	13.05	0.79	1.70	1.14	1.49

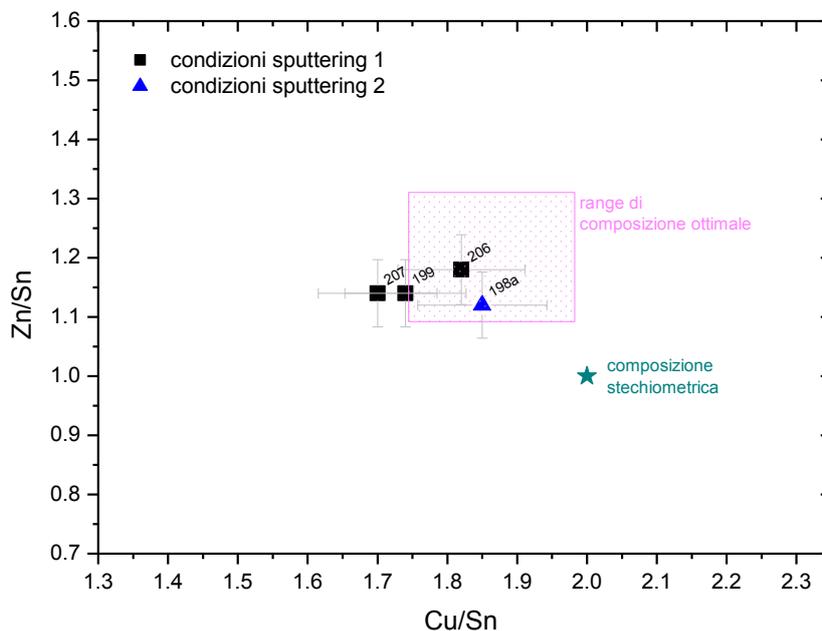


Figura 3: Dati EDX dei precursori ottenuti dal co-sputtering di Cu-SnS-ZnS.

1.3 Considerazioni sulle riproducibilità del processo di sputtering:

Nel grafico in Figura 4 riportiamo i dati di composizioni relativi ai due diversi tipi di precursori (Cu-Sn-ZnS e Cu-SnS-ZnS) dopo l'ottimizzazione delle potenze di sputtering. Per confronto, vengono anche riportati i dati EDX di altri tre campioni depositati utilizzando il vecchio metodo in cui vengono utilizzati target dei tre solfuri binari (CuS-SnS-ZnS), tutti nelle stesse condizioni di sputtering (vedi Tabella 3).

Tabella 3: Condizioni di deposizione dei precursori co-sputterati da target di CuS, SnS e ZnS. Per ogni campioni sono riportati i dati EDX (con i metalli normalizzati a 50at%) e i corrispondenti rapporti.

Prec.	t	P _{RF} (CuS)	P _{RF} (ZnS)	P _{DC} (SnS)	(M=50%)			EDX - Metal - Ratio			
#	min	W	W	W	Cu	Zn	Sn	$\frac{Cu}{Sn+Zn}$	$\frac{Cu}{Sn}$	$\frac{Zn}{Sn}$	$\frac{Cu}{Zn}$
ottimale					22.2-23.7	15.1-14.4	12.6-12	0.8-0.9	1.76-1.98	1.20	1.46-1.64
SP202	30	139	160	70	19.49	17.85	12.66	0.64	1.54	1.41	1.09
SP203	30	139	160	70	21.69	16.33	11.97	0.77	1.81	1.36	1.33
SP204	30	139	160	70	19.58	17.74	12.67	0.64	1.55	1.40	1.10

Per i precursori depositati a partire dai tre solfuri binari (dati in nero) si osserva una evidente fluttuazione di composizione, legata chiaramente a uno scarso controllo del contenuto di rame (come suggerito dalla variazione del rapporto Cu/Sn e dal valore costante, entro l'errore sperimentale, del rapporto Zn/Sn).

Notiamo comunque che i dati EDX si riferiscono a precursori ottenuti da tre deposizioni successive ed è pertanto improbabile imputare queste variazioni di stechiometria al cambiamento dello stato dei target nel tempo. Come discusso in precedenza, è più ragionevole ipotizzare che queste oscillazioni siano dovute a problemi intrinseci del target di CuS, come difetti di fabbricazione, assemblaggio o a un surriscaldamento non uniforme del sistema durante il processo. Quest'ultima ipotesi è rafforzata dal fatto che, al momento della rimozione del target (dopo sole 6 deposizioni), si è rilevata la fusione dello strato di indio usato per saldare il target al back-plate.

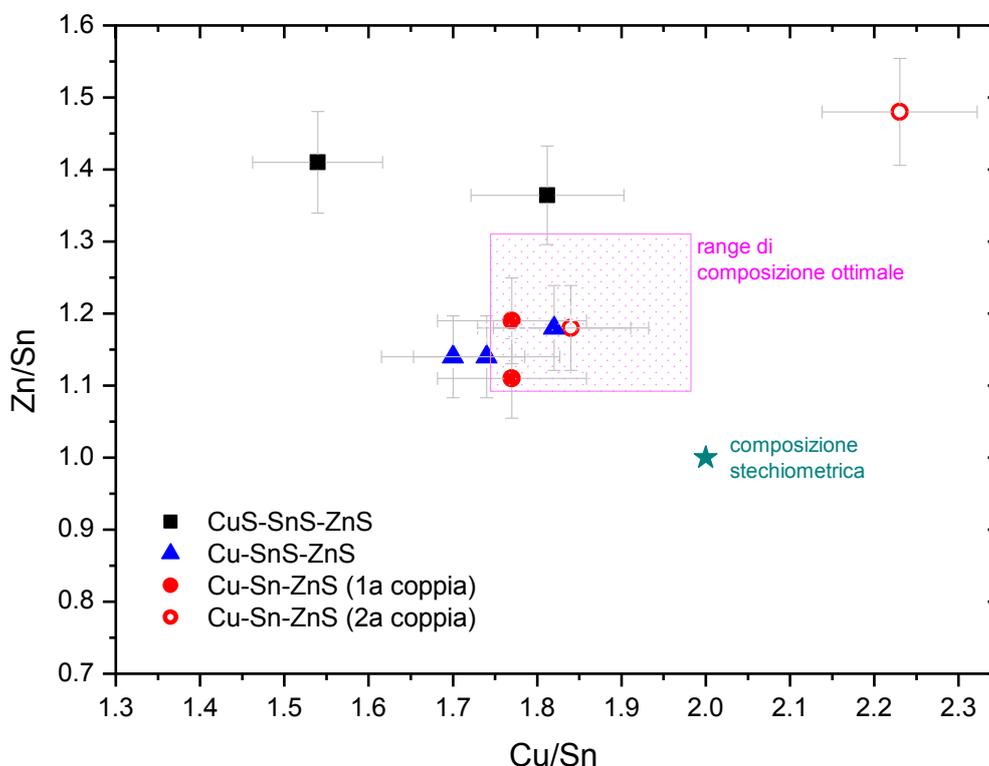


Figura 4: Composizione di tre famiglie di precursori ottenuti dal cosputtering di Cu-Sn-ZnS, Cu-SnS-ZnS e Cu-SnS-ZnS. Simboli uguali corrispondono a campioni depositati nelle stesse condizioni di sputtering.

La sostituzione del target di CuS con quello di Cu ha permesso di eliminare, oltre ai problemi di fragilità, anche quelli di surriscaldamento del target, permettendo di ridurre notevolmente la potenza di sputtering. Questo ha portato a un netto miglioramento dell'affidabilità di processo: i dati in blu riportati in Figura 4 per i precursori di tipo Cu-SnS-ZnS evidenziano il buon controllo della stechiometria e l'elevata riproducibilità della deposizione.

L'utilizzo del target di stagno metallico si è invece rivelato più difficoltoso poiché la superficie del target può raggiungere facilmente la temperatura di fusione, generando un brusca e incontrollata variazione del rate di sputtering. Come detto in precedenza la frequenza di questi eventi è molto ridotta permettendo di ottenere precursori con la stechiometria voluta (come quelli riportati in Figura 4, 1a coppia ma saltuariamente si può comunque perdere il controllo del processo: un esempio è dato dalla seconda coppia di campioni in Figura 4, dove, a parità di condizioni, si trova una brusca variazione di composizione legata a un forte deficit di Sn.

In conclusione vediamo che il processo basato sul co-sputtering di Cu-SnS-ZnS è quello che garantisce la migliore riproducibilità della composizione.

2 Studio morfologico dei film di CZTS

Oltre all'obiettivo principale di ottenere una buona riproducibilità del processo di sputtering, e quindi un buon controllo della stechiometria, bisogna considerare il comportamento dei diversi tipi di precursori durante il processo di solforizzazione.

Abbiamo osservato che, partendo da precursori ottenuti dal co-sputtering dei solfuri binari è relativamente facile ottenere film di CZTS con grani grandi e omogeneamente distribuiti. Tuttavia, a seguito del processo di solforizzazione, si ottengono campioni di CZTS che in molti casi presentano blistering. Questo fenomeno è chiaramente molto dannoso per lo sviluppo dei dispositivi perché da origine a problemi di shunt.

E' quindi particolarmente soddisfacente che utilizzando i nuovi precursori depositati a partire da uno o due target metallici (Cu-SnS-ZnS o Cu-Sn-ZnS) si ottengano film di CZTS privi di blistering. Come mostreremo nel paragrafo 2.2, questo risultato positivo è correlato al contenuto sottostechiometrico di zolfo di questi precursori.

Oltre alla rimozione del blistering, è ovviamente necessario ottenere dei campioni con una buona morfologia in termini di dimensioni dei grani. Nel paragrafo seguente mostreremo la caratterizzazione al SEM e ai raggi-X dei nuovi materiali e i risultati ottenuti finora sull'ottimizzazione del processo di solforizzazione.

2.1 Caratterizzazione SEM e XRD dei film di CZTS

Uno dei principali vantaggi ottenuti con i nuovi precursori depositati a partire da uno o due target metallici (Cu-SnS-ZnS o Cu-Sn-ZnS) è che è stato possibile ottenere film di CZTS privi di bolle. Tuttavia, i nuovi campioni richiedono una ulteriore ottimizzazione del processo di solforizzazione per migliorare la qualità del materiale in termini di dimensione dei grani. Mantenendo invariato il processo di solforizzazione utilizzato nelle passate annualità, infatti, abbiamo osservato che i film finali di CZTS mostrano tipicamente una distribuzione dei grani disomogenea lungo lo spessore, con dimensioni minori rispetto a quelle dei campioni cresciuti a partire dai precursori co-sputterati dai tre solfuri binari. In particolare, i nuovi materiali mostrano una sorta di doppia struttura morfologica (che chiameremo "doppio strato") con uno strato superficiale di grani grandi e uno strato con grani molto piccoli sul retro. Un esempio è riportato in Figura 5, dove sono mostrate, nell'ordine, le sezioni di tre film di CZTS ottenuti rispettivamente da precursori di tipo CuS-SnS-ZnS, Cu-SnS-ZnS e Cu-Sn-ZnS.

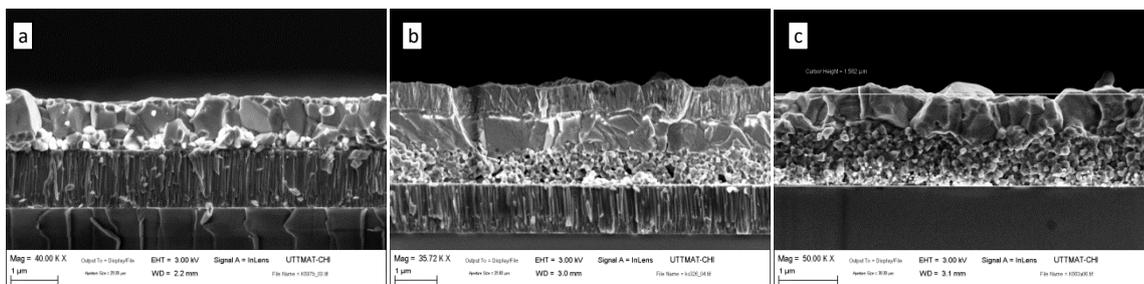


Figura 5: Sezioni SEM di tre campioni di CZTS ottenuti da precursori di diversa natura: cosputtering di CuS/SnS/ZnS (SP202) (a); CuS/SnS/ZnS (SP199) (b); CuS/SnS/ZnS (SP184) (c).

Una possibile spiegazione per questa differenza morfologica può essere ricercata nel fatto che nel caso dei precursori cresciuti dai tre solfuri binari, tutti gli elementi necessari per la formazione del CZTS sono già omogeneamente distribuiti all'interno del precursore, mentre i precursori ottenuti con target metallici, avendo un deficit di zolfo rispetto alla quantità stechiometrica, devono incorporare lo zolfo mancante durante la solforizzazione. È quindi necessario che i metalli diffondano verso la superficie e/o lo zolfo verso l'interno, per formare la fase finale di CZTS. Questo processo è chiaramente influenzato dal coefficiente di diffusione dei vari elementi e la sua velocità dipende quindi fortemente dalla temperatura. Ad esempio, poiché i grani crescono dall'alto, si potrebbe ipotizzare che il doppio strato sia dovuto a una solforizzazione ancora incompleta del materiale. Tuttavia l'analisi EDX mostra che anche nei campioni con il doppio strato si trova il 50% di zolfo. Anche gli spettri XRD non evidenziano particolari segregazioni di fasi spurie, che ci aspetteremmo nel caso di una reazione incompleta del materiale. In Figura 6 sono riportati, come esempio, gli spettri XRD di tre film di CZTS cresciuti da un vecchio precursore di tipo CuS-SnS-ZnS (K393) e da due nuovi precursori di tipo Cu-SnS-ZnS (K575) e Cu-Sn-ZnS (K564). Per tutti i campioni gli spettri mostrano solo i picchi principali del CZTS. La maggiore larghezza dei picchi negli spettri del K575 e K564 è dovuta alle minori dimensioni dei grani, in accordo con le foto SEM.

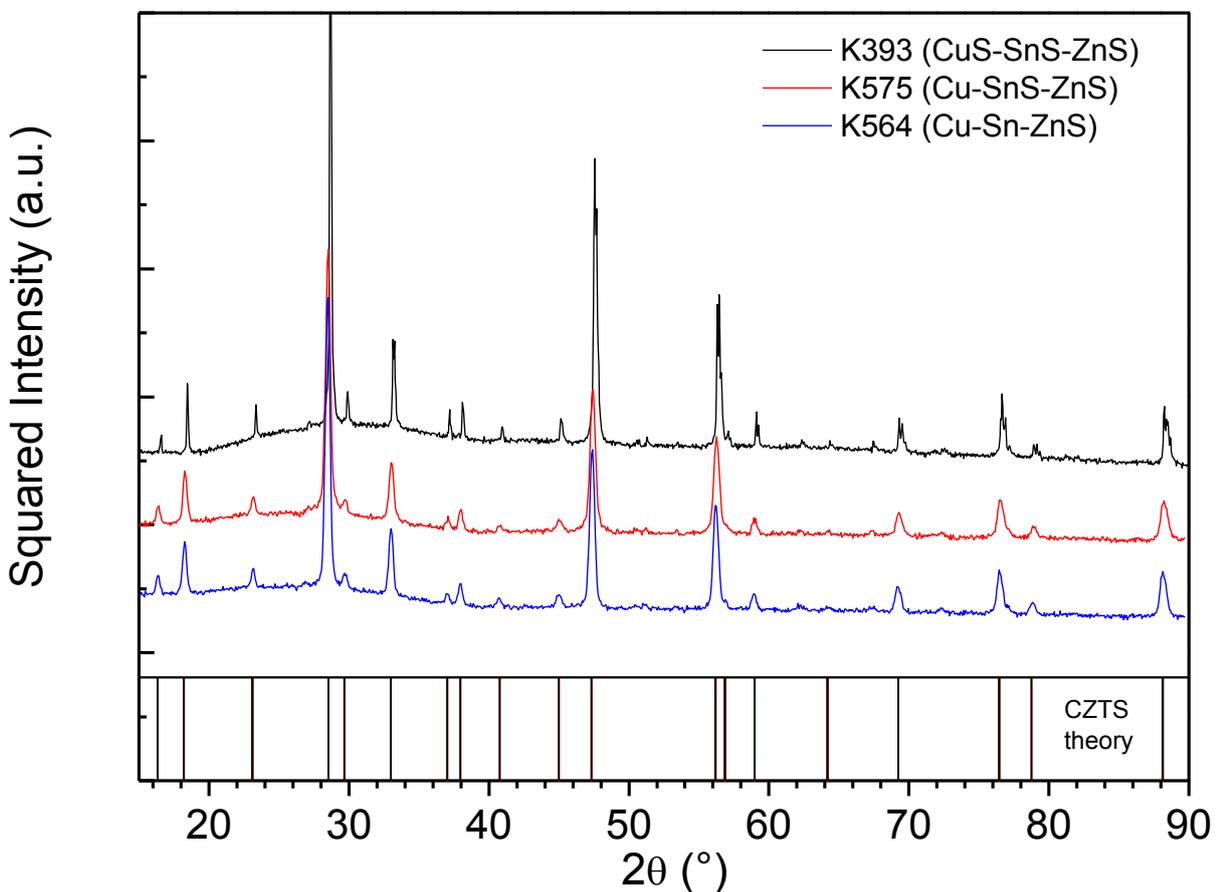


Figura 6: Spettri XRD di tre campioni di CZTS ottenuti da tre precursori di diversa natura.

Un altro fatto da tener presente per spiegare la diversa morfologia dei campioni è il diverso cammino di reazione nella formazione del CZTS a seconda che si parta da un precursore stechiometrico (CuS-SnS-ZnS) o da un precursore con un deficit di zolfo (uno o due target metallici). Come mostrato dagli spettri XRD misurati sui precursori (riportati in Figura 7), infatti, nel primo caso il materiale di partenza mostra già una fase nanocristallina di tipo cubico/tetragonale altamente disordinata, indicando che tutti gli elementi hanno già reagito per formare una fase simile al CZTS. In questo caso il trattamento di solforizzazione serve essenzialmente a riordinare il materiale e a permettere la crescita dei grani. Viceversa, i precursori

sottostechiometrici in zolfo mostrano una struttura quasi amorfa, mostrando dei picchi molto larghi riconducibili a una fase di Cu_6Sn_5 . La crescita del CZTS procede quindi attraverso la formazione di fasi intermedie, che potrebbero essere distribuite non omogeneamente lungo lo spessore del film, poichè anche in questo processo interviene ovviamente la diffusione dei vari elementi. Questo diverso processo di crescita può quindi influenzare la morfologia finale del film, che può mantenere il ricordo di una possibile morfologia disomogenea nella fase intermedia della crescita.

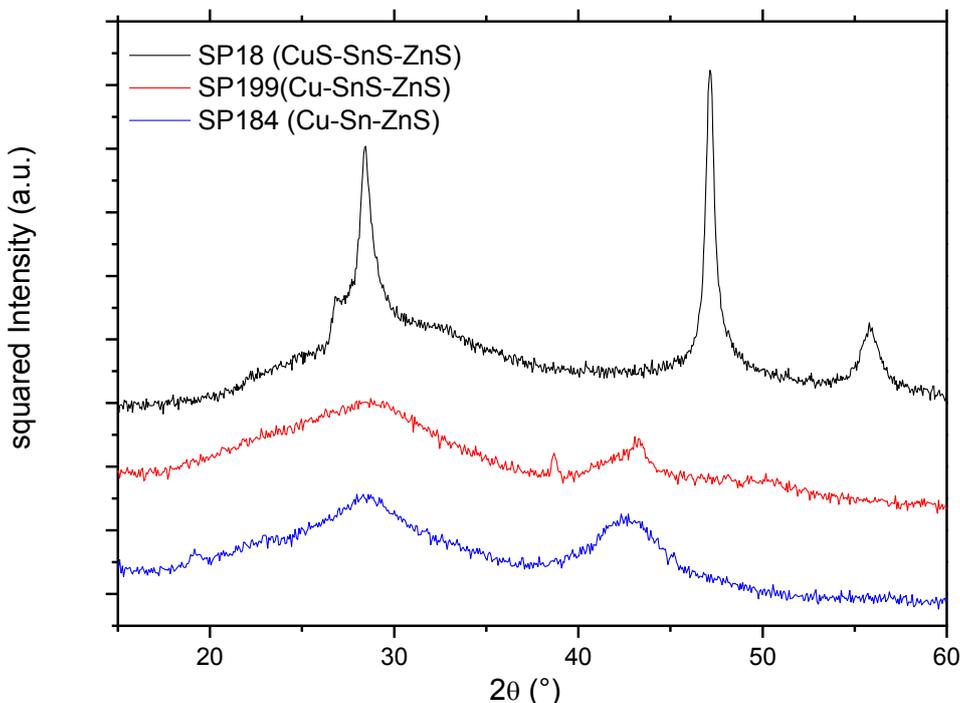


Figura 7: Spettri XRD di tre precursori co-sputterati da: CuS-SnS-ZnS , Cu-SnS-ZnS , Cu-Sn-ZnS .

Alcuni esperimenti preliminari effettuati alzando la temperatura di solforizzazione da 550 a 570°C hanno mostrato un netto aumento della dimensione dei grani, confermando che la diffusione può giocare un ruolo fondamentale nel processo di crescita. Un chiaro esempio è riportato in Figura 8, dove vengono confrontate le sezioni SEM di due campioni cresciuti a partire dallo stesso precursore (SP199), usando una temperatura di solforizzazione di 550°C (K575) e 570°C (K604).

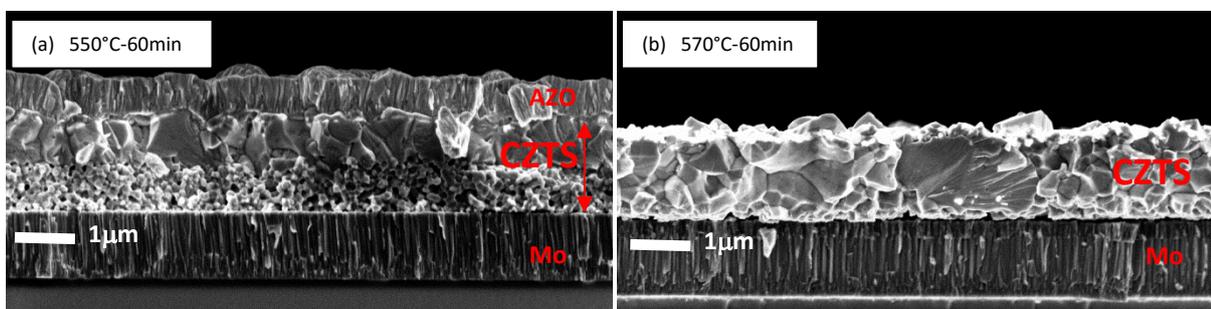


Figura 8: Foto sem di due campioni di CZTS cresciuti da un precursore di tipo Cu-SnS-ZnS (sp199) solforizzato a 550°C (a) e 570°C (b).

Per indagare sui meccanismi di crescita del materiale sarà interessante analizzare dei campioni raffreddati rapidamente a diversi step del processo di solforizzazione. Questo sarà possibile grazie al nuovo forno di solforizzazione che è stato consegnato solo nelle ultime settimane.

Anche se le condizioni di processo devono ancora essere ottimizzate, alcuni esperimenti preliminari hanno mostrato che “congelando” il processo di solforizzazione dopo soli 5 minuti ad alta temperatura ($T > 570^{\circ}\text{C}$) si ottiene un primo strato superficiale di $\text{Cu}_{2-x}\text{S}_x$ con grani piuttosto grandi, indicando il Cu come la specie maggiormente mobile. È quindi possibile che “il doppio strato” osservato nei campioni solforizzati a più bassa temperatura sia legato a questa disomogeneità che si genera nella prima fase della crescita.

2.2 Introduzione dello zolfo nei precursori metallici

Per indagare sulla possibile correlazione tra quantità di zolfo nel precursore e la morfologia finale dei film di CZTS abbiamo preparato una serie di precursori depositati tutti nelle stesse condizioni di sputtering, variando solo la quantità di zolfo incorporata nel precursore. A tale scopo, abbiamo scelto di utilizzare il processo con due target metallici (Cu-Sn-ZnS) e di aggiungere, nella camera di sputtering, una sorgente per l’evaporazione dello zolfo durante la deposizione. La sorgente è stata realizzata semplicemente appoggiando sulla faccia superiore del portacampioni riscaldato a 150°C un paio di vetrini da microscopio su cui erano state in precedenza depositate un certo numero di goccioline di zolfo. Variando il numero delle goccioline abbiamo ottenuto una serie di precursori con una quantità di zolfo progressivamente crescente, fino a raggiungere il 50% stechiometrico. La quantità di zolfo evaporata durante il processo (da 0 fino a 750mg) è stata determinata pesando i vetrini prima e dopo il processo. La lista di questi campioni è riportata in Tabella 4. Le concentrazioni dei quattro elementi sono state ricavate da misure EDX.

Tabella 4: condizioni di sputtering dei precursori e dati EDX

	t (min)	$P_{\text{DC}}(\text{Sn})$	$P_{\text{RF}}(\text{ZnS})$	$P_{\text{RF}}(\text{Cu})$	T (C)	S (mg)	Cu	Zn	Sn	S	CZTS
SP184a	30	28[30]	175	105	amb	0	34.37	21.60	19.42	24.60	K564
SP181a	30	28[30]	175	105	150	0	33.30	22.00	19.30	24.50	K561
SP180a	30	28[30]	175	105	150	350	29.86	19.62	16.86	33.65	K560
SP182a	30	28[30]	175	105	150	650	24.70	15.32	15.05	44.92	K562
SP188a	30	28[30]	175	105	150	750	22.73	12.85	13.73	50.69	K565

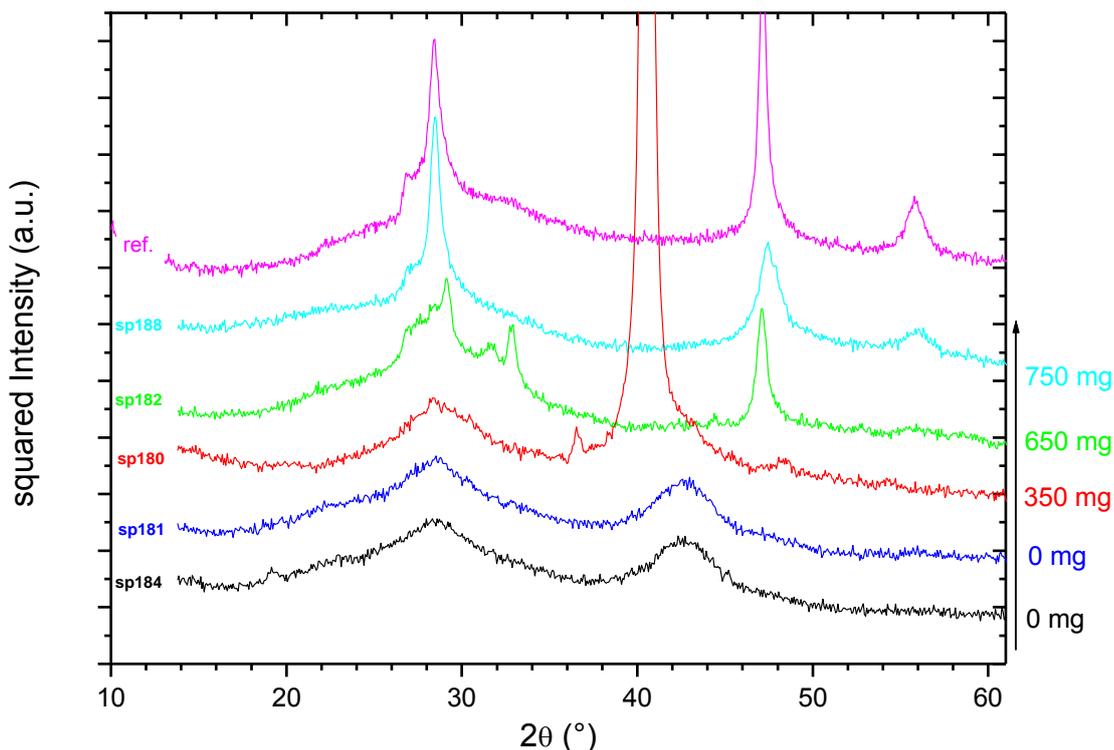


Figura 9: Spettri XRD di precursori cresciuti tramite co-sputtering di Cu-Sn-ZnS, incorporando una quantità crescente di zolfo tramite evaporazione durante la fase di sputtering.

Il riscaldamento del porta-campioni a 150°C non sembra avere una particolare influenza visto che non si osservano differenze apprezzabili tra gli spettri XRD dei due precursori senza zolfo depositati a temperatura ambiente o a 150 °C.

I riflessi osservati negli spettri corrispondenti a 0 e a 350 mg di zolfo sono probabilmente dovuti ad una fase nano cristallina di Cu_6Sn_5 .

Aumentando lo zolfo evaporato fino a 750mg si ottiene un precursore con contenuto di zolfo stechiometrico che ha una struttura simile a quella tetragonale del CZTS ma che a causa dell'alto disordine dei cationi viene ridotta ad una struttura più simmetrica di tipo cubico. Lo spettro è analogo a quello misurato sui precursori co-sputterati dai tre solfuri binari, anch'esso riportato in Figura 9 come riferimento. Il campione ottenuto con 650mg di zolfo è un caso intermedio in cui oltre al CZTS disordinato si rivela anche una fase Cu_2Sn_3 .

Tutti i precursori sono stati poi solforizzati con lo stesso processo, all'interno di un forno a tubo a 550°C per 60 minuti, inserendo il precursore in una piccola camera di solforizzazione (chiusa, ma non sigillata) insieme a 200mg di zolfo. Le osservazioni al SEM dei campioni ottenuti dopo la solforizzazione hanno evidenziato che per valori della concentrazione di zolfo superiore a circa il 40 at% si ottengono campioni di CZTS con una dimensione dei grani omogenea e piuttosto grande (paragonabile allo spessore del film), con la scomparsa del doppio strato. Questo risultato mostra che, almeno nelle condizioni sperimentali del nostro processo di solforizzazione, la crescita dei grani è favorita nel caso in cui i metalli nei precursori abbiano già parzialmente reagito con lo zolfo per formare, seppure in forma nano cristallina, una fase tetragonale.

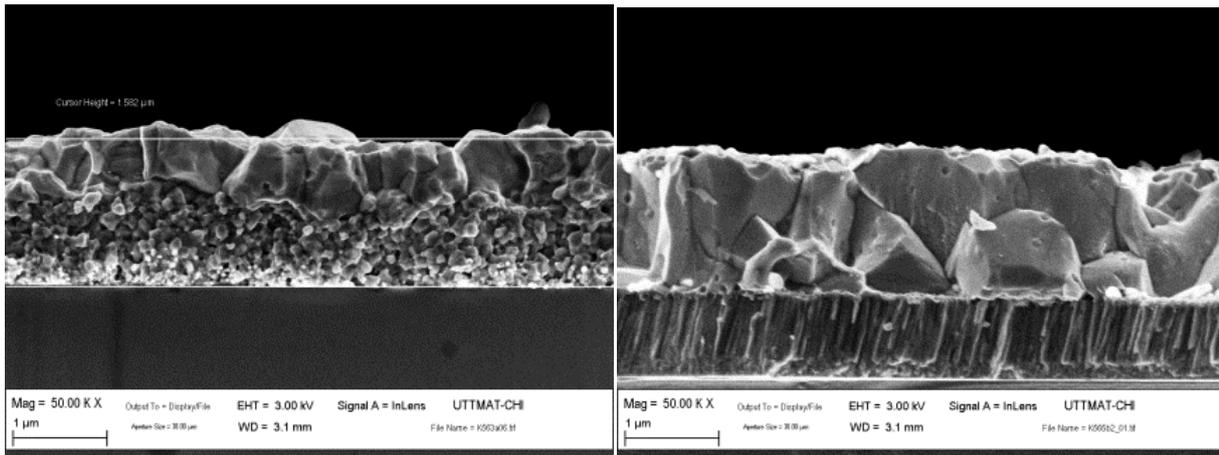


Figura 10: confronto di due campioni di CZTS ottenuti dai precursori SP184 (a sinistra) e SP188 (a destra)

L'uso dello zolfo in fase di sputtering ha però una controindicazione visto che si osserva un progressivo aumento degli effetti di blistering all'aumentare del contenuto di zolfo. Considerando sempre la serie di campioni descritta nella Tabella 4 abbiamo osservato che non si forma nessun blister quando non si introduce zolfo aggiuntivo nel precursore. Per una quantità di zolfo evaporato pari a 350mg si osservano solo pochissimi gruppetti di blister ben separati uno dall'altro. I campioni con più zolfo evaporato e con una quantità di zolfo stechiometrica mostrano invece una concentrazione di bolle molto alta tanto che l'ultimo (con 750 mg evaporati) ha ampie zone in cui il campione è assente essendosi completamente delaminato dal substrato. Si conferma quindi la correlazione sfavorevole che lega una buona crescita dei grani alla presenza del blistering.

3 Analisi critica del blistering nei film di CZTS

Come discusso in precedenza, uno dei principali problemi che ha limitato lo sviluppo dei dispositivi in CZTS nella passata annualità è il fenomeno del blistering, ovvero la formazione di bolle nei nostri campioni di kesterite a seguito del trattamento di solforizzazione. Queste bolle tendono a rompersi negli step successivi di processo riducendo la resistenza di shunt e quindi l'efficienza dei dispositivi finali. La caratterizzazione al SEM dei campioni di CZTS che mostrano il blistering ha evidenziato che la delaminazione del film avviene all'interfaccia tra il film e il substrato. Il diametro delle bolle varia tipicamente da 20 a 60 µm, con un'altezza di 3÷6 µm. Un esempio tipico è mostrato nelle foto in Figura 11.

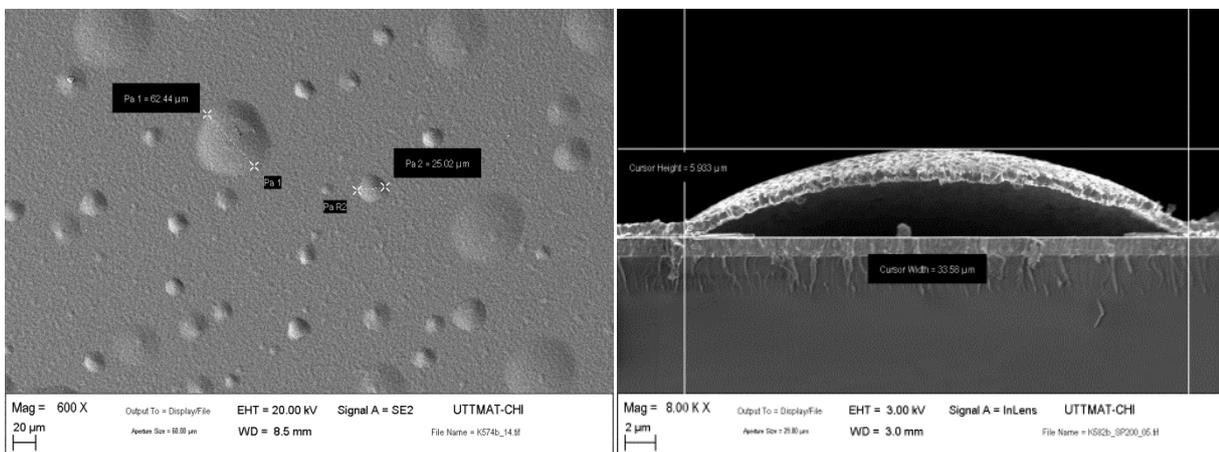


Figura 11: Foto SEM di tipici campioni di CZTS che mostrano blistering.

Questo problema è stato osservato in molti materiali (metalli, semiconduttori e altri composti) tipicamente quando vengono sottoposti a trattamenti termici ad alta temperatura dopo un processo di sputtering (come nel caso del TaSi₂ [2]) o di impiantazione ionica (Au:H [3], Mo/Si:H [4]), Si:H [5, 6], GaAs:H [7], GaAs:N [8], GaN:H[9], InP:H [10]). Nonostante sia un argomento ampiamente discusso in letteratura, il fenomeno del blistering resta ancora non del tutto chiarito. Finora sono stati proposti due meccanismi principali. Il primo prevede che il blistering sia generato dal rilascio dello stress compressivo del materiale [11], mentre l'altro è basato sulla formazione, e successiva evoluzione, di microbolle di gas intrappolato in sovrappressione [12, 2].

Già nella scorsa annualità avevamo analizzato il fenomeno valutando il ruolo dei diversi fattori (come lo stress termico, stress intrinseci derivanti dai processi di crescita, pressione di gas generati durante la solforizzazione) concludendo che il modello più probabile fosse quello del rilascio dello stress compressivo.

Recentemente, un fenomeno di blistering in film di CZTS, simile a quello osservato nei nostri campioni, è stato riportato in letteratura anche da un gruppo svedese leader del settore, che attribuisce questo fenomeno all'evoluzione dell'argon intrappolato nel precursore durante il processo di sputtering [13]. A sostegno della loro ipotesi gli autori mostrano una correlazione tra il blistering e la quantità di argon rilevata nei loro campioni: all'aumentare della pressione di sputtering (e cioè con una deposizione meno energetica) si riduce il segnale dell'Ar nello spettro EDX e allo stesso tempo si riduce l'effetto del blistering nei campioni finali.

Tuttavia, non viene presentato un chiaro modello che permetta di spiegare l'evoluzione dell'argon intrappolato fino alla formazione del blistering, né una valutazione della quantità di argon e/o della pressione di gas necessaria a generare un rigonfiamento del film delle dimensioni osservate.

Data l'importanza del problema, durante questa annualità abbiamo proseguito lo studio di questo fenomeno valutando in modo dettagliato i possibili meccanismi di blistering e la loro applicazione nel caso dei nostri campioni, considerando sia il possibile ruolo dell'argon che approfondendo la caratterizzazione dello stress dei nostri film.

Come mostreremo nel seguito, questi studi hanno evidenziato che il meccanismo più probabile nei nostri film è quello basato sul rilascio dello stress compressivo.

3.1 Misure di stress nei film di CZTS

Per poter valutare meglio il ruolo dello stress nel fenomeno del blistering, durante questa annualità è stata messa a punto una tecnica sperimentale che permette di ricavare lo stress residuo di un materiale direttamente dalla misura al profilometro della deformazione (raggio di curvatura residuo) indotta sul substrato da un film in stress tensile o compressivo, utilizzando la formula di Stoney:

$$\sigma = \frac{E_{sub}}{6(1 - \nu_{sub})} \cdot \frac{t_{sub}^2}{t_{film}} \cdot \frac{1}{R}$$

dove E_{sub} , ν_{sub} e t_{sub} sono rispettivamente il modulo di Young, il coefficiente di Poisson e lo spessore del substrato, t_{film} è lo spessore del film depositato e R è il raggio di curvatura indotto dal film (vedi Figura 12). Questo viene ricavato dal profilo che si ottiene dalla differenza tra il profilo del campione totale (film + substrato) e quello del substrato iniziale (misurato prima della deposizione), usando l'espressione approssimata

$$R = \frac{L^2}{8h}$$

dove L è la lunghezza della corda (lunghezza di scansione) e h è distanza massima fra la traccia e la sua corda (vedi Figura 13). Questa espressione è valida nell'approssimazione $L \gg h$ (come avviene tipicamente).

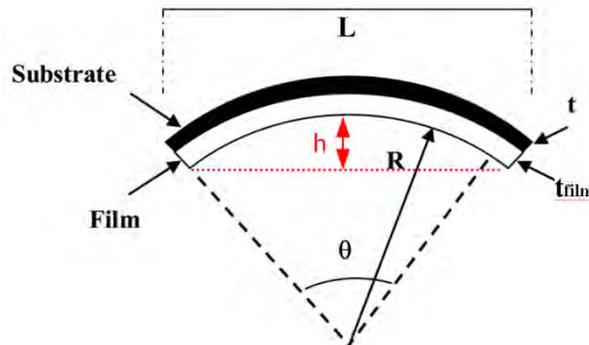


Figura 12: Schema della deformazione indotta sul substrato da un film in stress compressivo.

Le misure sono state effettuate con un profilometro Tencor P10, utilizzando come substrati o dei wafer di silicio (con $E_{sub} = 169\text{GPa}$, $\nu_{sub} = 0.3$) di spessore $250\mu\text{m}$ (attaccati chimicamente con HF per rimuovere l'ossido) oppure dei wafer ricoperti di Mo (Si/Mo) identico a quello usato per i nostri dispositivi per verificare che lo stress misurato nei campioni non risenta delle diverse proprietà dell'interfaccia con il substrato. Un esempio tipico di misura è riportato in Figura 13.

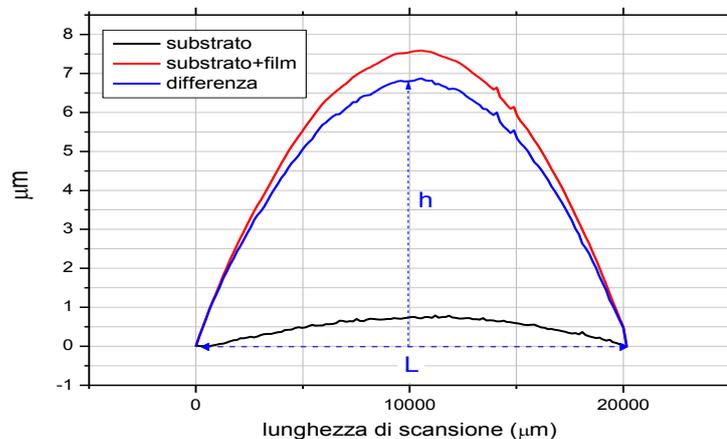


Figura 13: Schema della misura di stress residuo con la tecnica del raggio di curvatura.

Questa tecnica è stata applicata su una serie di precursori depositati a diverse pressioni di sputtering (vedi *Tabella 5*). Le misure hanno mostrato che i precursori depositati a più bassa pressione di sputtering hanno uno stress compressivo di circa 400MPa e danno poi origine a campioni che presentano blistering.

Sia a 10^{-2} mbar che a $6.5 \cdot 10^{-3}$ mbar i precursori mostrano invece uno stress residuo praticamente nullo (inferiore a 50Mpa) e danno origine a campioni di CZTS privi di bolle (vedi Figura 14).

Non si osservano differenze apprezzabili tra i campioni depositati su Si o su Si/Mo.

Tabella 5: Condizione di deposizione dei precursori co-sputterati

Prec. #	Pressione (mbar)	P _{RF} (ZnS) (W)	P _{DC} (CuS) (W)	P _{RF} (SnS) (W)	t (min)	d (nm)
SP118,SP120	3 · 10 ⁻³	160	106	66	22	800
SP122	6.5 · 10 ⁻³	160	98	68	29	950
SP119,SP121	10 ⁻²	160	89	70	35	850

La validità di queste misure è stata verificata dal confronto con le misure di stress fatte all’Università di Trento utilizzando la diffrazione dei raggi X, che ha fornito risultati in ottimo accordo con le misure fatte in ENEA.

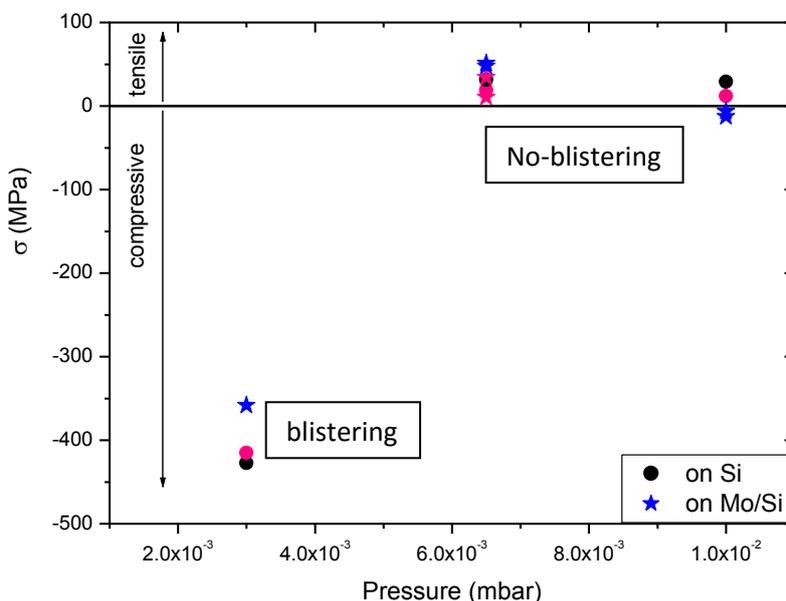


Figura 14 stress residuo misurato in precursori depositati a diversa pressione di sputtering

E’ ovviamente molto interessante capire se, nei campioni che presentano blistering, lo stress aumenta dopo la solforizzazione. Questi campioni hanno però una superficie molto irregolare e le misure al profilometro non sono più analizzabili. Lo stress di questi campioni è stato quindi misurato tramite XRD all’Università di Trento. I risultati hanno mostrato che i film di CZTS dopo la solforizzazione non mostrano alcuno stress residuo (la misura fornisce valori dell’ordine di 30MPa), mostrando quindi che lo stress iniziale del precursore (o qualsiasi eventuale stress aggiuntivo che si genera durante la solforizzazione, o su tutto il film o solo in alcune zone localizzate) viene comunque rilasciato completamente attraverso la formazione dei blister.

3.2 Valutazione della massima pressione di Argon nei blister

Per facilitare la successiva valutazione del modello del blistering basato sulla evoluzione dell’argon diamo ora una prima stima della massima pressione che questo gas potrebbe avere all’interno dei blister osservati nei nostri campioni.

Innanzitutto notiamo che, a differenza dei risultati presentati dal gruppo svedese [13], gli spettri EDX misurati sui nostri campioni non rivelano alcuna traccia del gas di sputtering. Per tale motivo, la quantità di Ar eventualmente intrappolata nei precursori durante il processo di sputtering deve essere inferiore al 1%at, che corrisponde a una densità di Argon di circa $8 \cdot 10^{-16}$ moli/ μm^3 (calcolato considerando una densità molare del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ di $1.03 \cdot 10^{-14}$ moli/ μm^3)

Consideriamo ora il campione di CZTS mostrato in Figura 15, in cui si osserva una distribuzione abbastanza omogenea di bolle, con diametro dai 20 ai 50 micron e una densità di circa $1.5 \cdot 10^4$ blister/ cm^2 (stimata approssimativamente dalla foto SEM, considerando circa 450 blister su un'area di $3 \cdot 10^{-2}$ cm^2).

Stimando il volume medio dei blister con un cilindro di diametro $30\mu\text{m}$ e altezza $4\mu\text{m}$ (come quello in Figura 11) si ottiene un volume di $2800 \mu\text{m}^3$, che corrisponde a un volume totale di Ar di $1.3 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ su tutta l'area di campione osservata.

Con la quantità di Ar trovata in precedenza ($8 \cdot 10^{-16}$ moli/ μm^3) e un volume del campione di $4.5 \cdot 10^6 \mu\text{m}^3$ (calcolato usando uno spessore di $1.5 \mu\text{m}$) si ottengono $0.36 \cdot 10^{-8}$ moli di argon nell'area di campione osservata.

Supponendo in prima approssimazione di poter applicare l'equazione dei gas ideali $PV=nRT$, a 550°C (823K) si ottiene una pressione di argon di 19 Mpa, che corrisponde a 190 atm. Questo è un valore massimo ottenuto supponendo che tutto l'Argon si concentri nelle bolle e non riesca ad uscire dalla superficie.

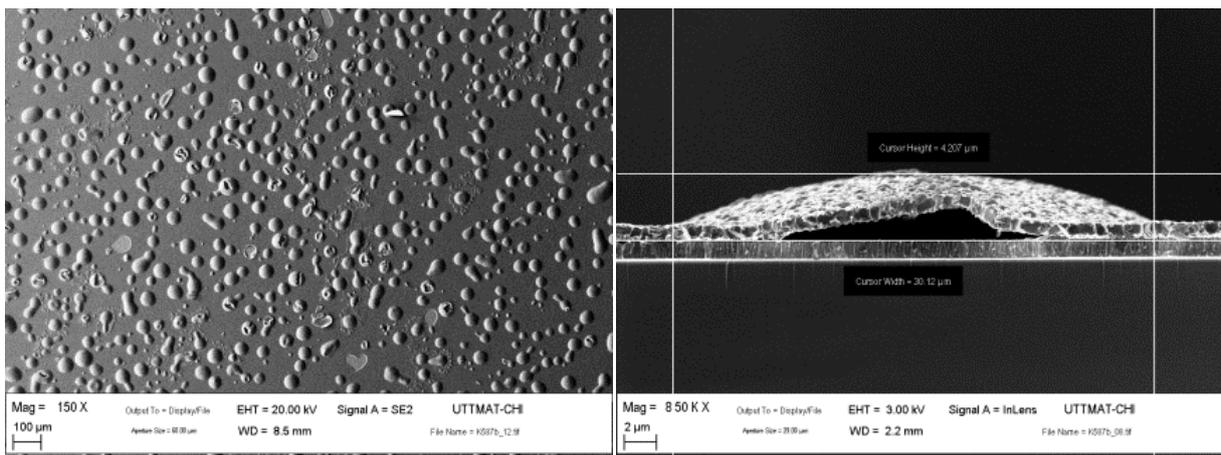


Figura 15: Superficie di una campione di CZTS con blistering uniforme. L'immagine corrisponde a un'area totale di $2.66 \cdot 10^{-2}$ cm^2 .

3.3 Valutazione dei due meccanismi di blistering: stress-driven e gas-driven

Per valutare il ruolo dei possibili meccanismi di blistering nei nostri campioni sarebbe necessario valutare quali valori di stress e di pressione di gas sarebbero necessari per formare le bolle osservate.

Per entrambi i modelli è possibile trovare in letteratura delle espressioni che consentono di stimare, nel limite di deformazioni elastiche del materiale, i valori di stress/pressione necessari a generare una bolla di date dimensioni in un film di un dato spessore (t).

Nel caso di un gas che si accumula all'interfaccia, la pressione necessaria a generare una bolla di altezza h e diametro c è data da [14]:

$$p = \frac{16th}{c^2} \sigma + \frac{128 E t h^3}{3c^4(1 - \nu)}$$

dove E e ν sono rispettivamente il modulo di Young e il "Poisson ratio" del materiale, mentre σ è lo stress che può eventualmente essere presente nel film (notiamo che in questa formula si adotta il segno negativo per uno stress compressivo). Una stima delle costanti elastiche del CZTS proviene dai calcoli ab-initio di He et al. [15], che predicono un *Poisson ratio* $\nu = 0.308$ e un modulo di Young $E = 77.8$ GPa.

Supponendo che lo stress del materiale sia nullo e si attribuisca il blistering esclusivamente all'effetto del gas, con i parametri tipici dei nostri blister ($h=3\mu\text{m}$ e $c=20\mu\text{m}$) si ottiene una pressione di circa 2GPa, pari a 2×10^4 atm.

Nel caso dello stress, invece, l'espressione è data da [3]:

$$|\sigma| = 4.88 \cdot \frac{E}{1-\nu^2} \left[k \left(\frac{h}{c} \right)^2 + \left(\frac{t}{c} \right)^2 \right],$$

dove $k = 0.2473 [(1 + \nu) + 0.2231(1 - \nu^2)]$ che nel CZTS corrisponde a un valore di 0.373 (con la stima di $\nu = 0.308$ [15]).

Considerando, come nel calcolo precedente una bolla di diametro $c=20$ um e altezza $h=3.3$, si ottiene che lo stress deve essere dell'ordine di 8GPa.

Sia nel caso dello stress che nel caso della pressione di gas, queste formule forniscono dei valori eccessivamente alti, che non sembrano ragionevoli né compatibili con i valori di stress misurati nei precursori (400Mpa) , né con la quantità di argon aspettata nei nostri campioni (che raggiunge una pressione massima dell'ordine di 190atm).

Una motivazione evidente è che le espressioni utilizzate valgono nel regime di deformazione elastica. Tuttavia, le dimensioni tipiche dei nostri blister corrispondono a uno strain ($L-L_0/L_0$, vedi Figura 16) di circa l'8% (o maggiore), che è al di fuori del tipico *range* di deformazione elastica. Questo suggerisce che le deformazioni siano plastiche, come è ragionevole aspettarsi per temperature maggiori di $0.5 T_{\text{melting}}$, come nel caso dei nostri trattamenti termici ($T=823$ K ; $T_{\text{melting}}(\text{CZTS})=1253$ K). Questa conclusione è anche in accordo con le deformazioni permanenti dei frammenti di bolle osservati al SEM (vedi Figura 16).

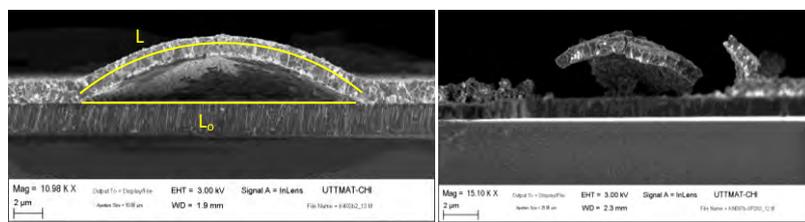


Figura 16: Dettaglio della sezione di un blister usato per stimare lo strain e frammento di bolla con deformazione permanente.

Alla luce di queste considerazioni è necessario rivalutare i valori sia di stress che di pressione necessari per generare il blistering.

Un primo fattore che bisogna considerare è che, come è noto dalla letteratura, il modulo di Young diminuisce al crescere della temperatura e perciò il valore di E utilizzato nelle espressioni precedenti è

sovrastimato. Un secondo fatto, ben più importante, è che a temperature maggiori di $0.4/0.5 T_{\text{melting}}$ diventa molto più facile deformare plasticamente il materiale per la maggiore mobilità delle dislocazioni. Questo corrisponde a una diminuzione della tensione di snervamento (Yield stress), come rappresentato schematicamente nel grafico in Figura 17. È dunque ragionevole assumere che i valori di stress e pressione necessari a generare una bolla delle dimensioni osservate siano molto minori di quelli ottenuti in precedenza, perché una volta raggiunta la tensione di snervamento, si ha un grande aumento della deformazione (ϵ) senza un aumento apprezzabile dello sforzo (σ).

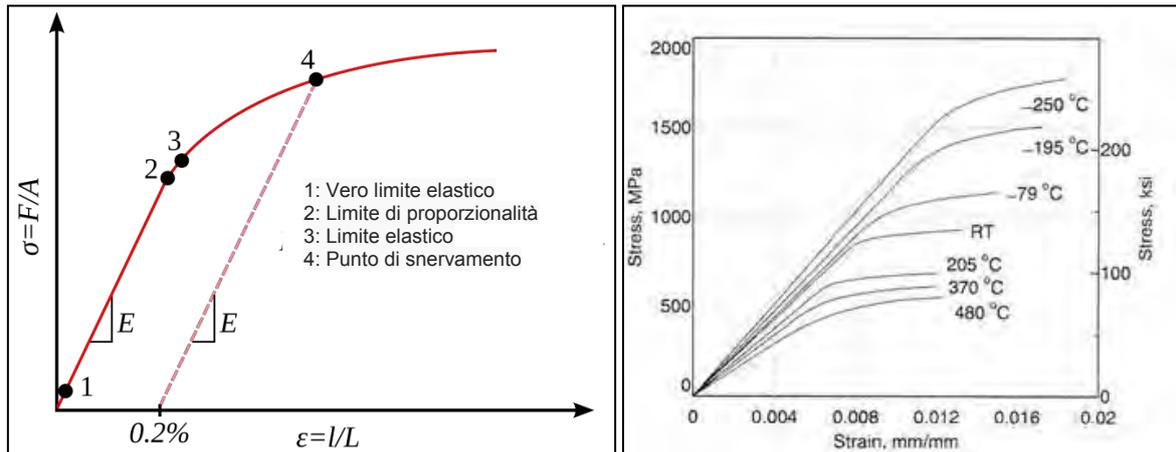


Figura 17: Schema della riduzione dei parametri elastici (modulo di Young E e tensione di snervamento con la temperatura)

In assenza di una misura sperimentale della tensione di snervamento del CZTS ad alta temperatura dobbiamo chiaramente basarci solo su delle valutazioni qualitative.

Recenti misure effettuate nel CIGS [16] hanno riportato valori della tensione di snervamento dai 600 a 1200 MPa a temperatura ambiente. Possiamo supporre un valore simile anche per il CZTS.

Se alle temperature dei nostri esperimenti si assume che lo yield stress si riduca anche solo di un fattore 2 (e quindi si abbiano valori di circa 500MPa), i valori di stress dei nostri precursori sarebbero già sufficienti a spiegare il blistering osservato. Osserviamo anche che con questi valori diventa rilevante anche lo stress compressivo derivante dalla differenza dei coefficienti di espansione termica tra CZTS e substrato di vetro soda lime. Questo stress aggiuntivo era stato valutato l'anno scorso in circa 240 MPa ed era stato considerato irrilevante rispetto agli 8 GPa derivanti dal calcolo nel limite elastico.

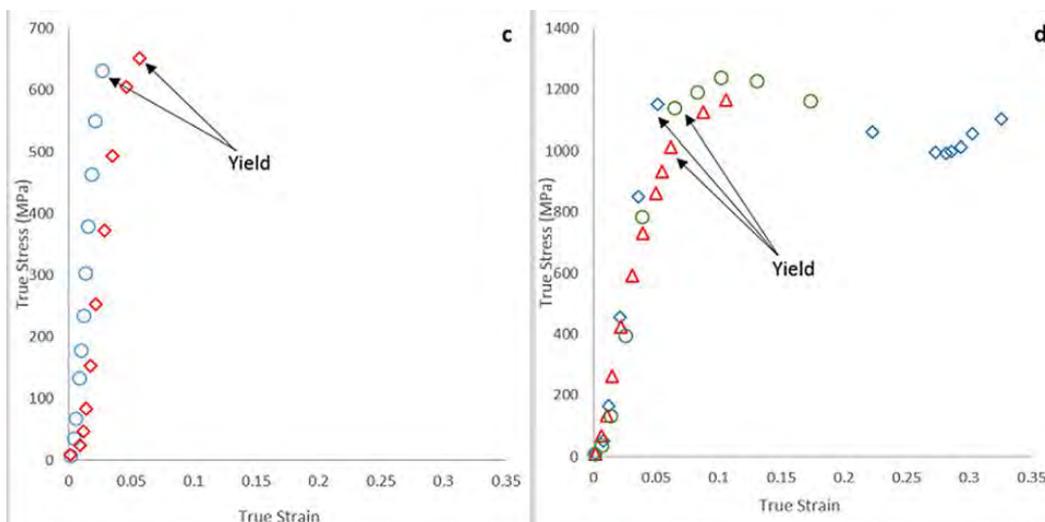


Figura 18 Curva Stress-Strain in film di CIGS riportate in [16]

Riguardando ora l'espressione per la pressione necessaria a generare una bolla data in precedenza, vediamo che l'effetto della pressione di gas è equivalente a quella di uno stress compressivo, a meno di un fattore $(16th/c^2)$, che nel nostro caso vale circa 0.18.

Per avere quindi un effetto della pressione di Ar equivalente a quello di uno stress compressivo di 500MPa, è necessario che essa abbia un valore dato da:

$$p_{Ar} = \frac{16th}{c^2} |\sigma| = 0.18 \cdot 500MPa = 90 MPa$$

Questo valore è quasi 4 volte superiore al valore massimo stimato in precedenza e concludiamo quindi che, almeno nei nostri film, il modello basato sullo stress sia più adatto di quello basato sull'intrappolamento dell'Argon a spiegare gli effetti osservati.

Questa conclusione spiega direttamente la correlazione tra blistering e stress dei precursori mostrata in Figura 14. La correlazione tra blistering e contenuto di zolfo nei precursori citata nel paragrafo 2.2 potrà invece essere ricondotta all'interno di questa interpretazione se, effettuando misure di stress sui precursori, si verificherà che quelli con un maggior contenuto di zolfo presentano anche un maggiore stress residuo compressivo.

4 Implementazione delle attrezzature.

Il miglioramento delle attrezzature e delle tecniche sperimentali a disposizione è un punto fondamentale per conseguire dei risultati migliori ma vista la complessità delle procedure di acquisto e la limitazione dei fondi a disposizione richiede una particolare attenzione.

Per esempio la prevista introduzione di una sorgente di zolfo all'interno del sistema di sputtering è stata rimandata (e probabilmente cancellata definitivamente) a valle degli esperimenti preliminari descritti nel paragrafo 2.2.

Un altro punto importante che avevamo previsto di affrontare era il miglioramento delle tecniche utilizzate per la valutazione della stechiometria dei campioni. L'acquisto di uno spettrometro per la "X-Ray Fluorescence" (XRF) è stato però rimandato per effettuare delle valutazioni preventive della utilità di tale tecnica anche grazie ad una collaborazione con FBK. Pur essendo di più semplice utilizzo rispetto al SEM-EDX, non è infatti ovvio che questa tecnica fornisca una migliore precisione nella determinazione della stechiometria. Stiamo considerando delle possibili alternative come l'implementazione del software di analisi dei dati di SEM-EDX per tenere conto degli affetti di disomogeneità nella distribuzione degli elementi o addirittura l'acquisto di una macchina per la misura di profili di composizione tramite la tecnica GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy).

Questa tecnica sperimentale sarebbe infatti utilissima anche per il futuro lavoro sull'altro filone relativo alle giunzioni tunnel per le celle tandem CZTS/silicio. E' infatti evidente che durante la realizzazione di questi dispositivi si verificheranno processi di interdizione degli elementi alle varie interfacce e che questi fenomeni saranno di importanza fondamentale nel determinare le prestazioni dei dispositivi stessi. Le tecniche di caratterizzazione a nostra disposizione per le analisi di routine (SEM con EDX e XRD) non sono sufficienti a controllare questi aspetti. Servono tecniche di indagine con maggiore risoluzione spaziale e la GDOES sembra nettamente più rapida e meno costosa delle alternative classiche come XPS e SIMS.

In definitiva il grosso degli sforzi sono stati indirizzati verso la realizzazione di un forno di solforizzazione sperimentale descritta nel prossimo paragrafo.

4.1 Realizzazione di un forno di solforizzazione sperimentale per $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Come abbiamo visto in precedenza, l'ottimizzazione dei dispositivi viene fortemente rallentata da una mancanza di riproducibilità. Le cause di questa mancanza di riproducibilità non sono del tutto chiare ma sicuramente alcune sono legate al processo di solforizzazione. Tale processo è stato finora effettuato inserendo i campioni insieme a dello zolfo in polvere sotto una capsula di vetro e poi inserendo il tutto in un forno a tubo.

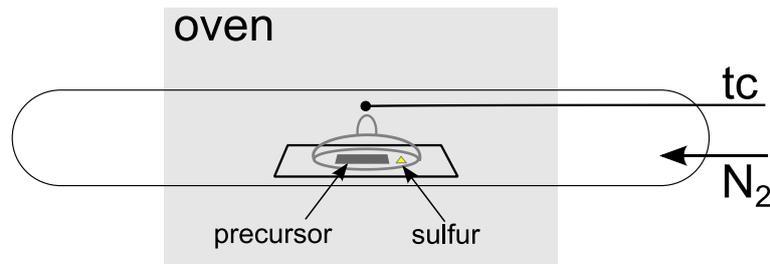


Figura 19: Schema del forno a tubo utilizzato per il trattamento di solforizzazione.

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.

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 si lavora a pressione atmosferica e in presenza di vapori di zolfo. Lo zolfo in eccesso inoltre va a colmare eventuali difetti di zolfo nella stechiometria del precursore.

Questa procedura di solforizzazione presenta almeno due punti deboli e cioè la mancanza di controllo sulla pressione dei vapori di zolfo e la 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.

Il primo punto 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 secondo punto 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*. È anche noto che la velocità con cui si raffredda il campione sotto i 260 C determina il grado di ordine nella disposizione degli atomi di rame e di zinco nel materiale (questo argomento è discusso a fondo in una relazione parallela scritta in collaborazione con l'Università "Sapienza" di Roma) e quindi dobbiamo poter variare a nostro piacimento questa velocità. Per poter fare tutte queste prove dovevamo quindi disporre di un forno progettato appositamente.

L'anno scorso avevamo quindi definito per il forno le seguenti specifiche:

- Camera in grado di alloggiare substrati di vetro o di silicio di piccola spessore (<3mm) e con dimensioni laterali massime 10x10 cm²
- Temperatura massima di 580 °C con uniformità di temperatura sui 10x10 cm² di almeno 5 °C.

- Possibilità di lavorare in atmosfera di gas inerte miscelato con una pressione regolabile di vapori di zolfo.
- 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.

Abbiamo quindi avviato lunghe discussioni e consultazioni con alcune ditte del settore per ottenere delle offerte riguardanti un forno con queste caratteristiche.

Alla fine è stata prescelta la ditta IONVAC S.r.L con cui abbiamo concordato una configurazione costituita da una camera in acciaio (che possa essere svuotata dell'aria e riempita di azoto) dentro la quale è presente una seconda cameretta in grafite riscaldabile in maniera controllata tramite due riscaldatori sempre in grafite sagomati a forma di greca (vedi Figura 20). Il campione è appoggiato su una slitta sempre di grafite inseribile/estraibile nello spazio tra i due riscaldatori mediante un trasferitore "da vuoto". Il trasferitore movimentata anche la parete che chiude il fornello interno e permetterà di fare processi rapidi grazie alla possibilità di inserire ed estrarre il campione nel forno alla temperatura voluta e in atmosfera di gas inerte. Per raffreddare ancora più rapidamente il campione appena estratto sono stati inoltre inseriti due altri accessori e cioè una "doccia" per mandare un flusso di azoto freddo dall'alto e un piattello raffreddato e scorrevole per freddare il portacampioni dal basso. 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. Questa sorgente è in pratica una scatoletta con un coperchio a vite tenuta a una temperatura diversa da quella del fornello. Il flusso di gas inerte porta 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.

L'ordine è stato preparato il 20 giugno 2014 ed è stato spedito alla IONVAC S.r.L il 6/8/2014. A valle della emissione dell'ordine è partita la fase relativa alla progettazione esecutiva del sistema che doveva essere svolta in stretta collaborazione tra ENEA e IONVAC visti i complessi problemi termici e di corrosione. In particolare è risultato particolarmente difficile mantenere la temperatura della sorgente di zolfo indipendente da quella del forno vista la loro prossimità geometrica. All'inizio avevamo previsto solo due riscaldatori separati ma con il forno a 550 C la sorgente di zolfo arrivava a temperature ben superiori ai 100 gradi e non si poteva quindi eliminare il flusso di zolfo alla fine del processo. Inoltre il riscaldatore a filo veniva sistematicamente rotto (per infragilimento e corrosione) dopo un paio di processi. Alla fine si è optato per l'introduzione di un sistema di raffreddamento ad acqua che permette alla sorgente di zolfo di rimanere ben sotto i 100 C anche quando il forno sta a 550 C e il riscaldatore a filo è stato sostituito da tre lampade a quarzo inserite in tre cavità della scatola di grafite. Il sistema così configurato ha mostrato una buona affidabilità.

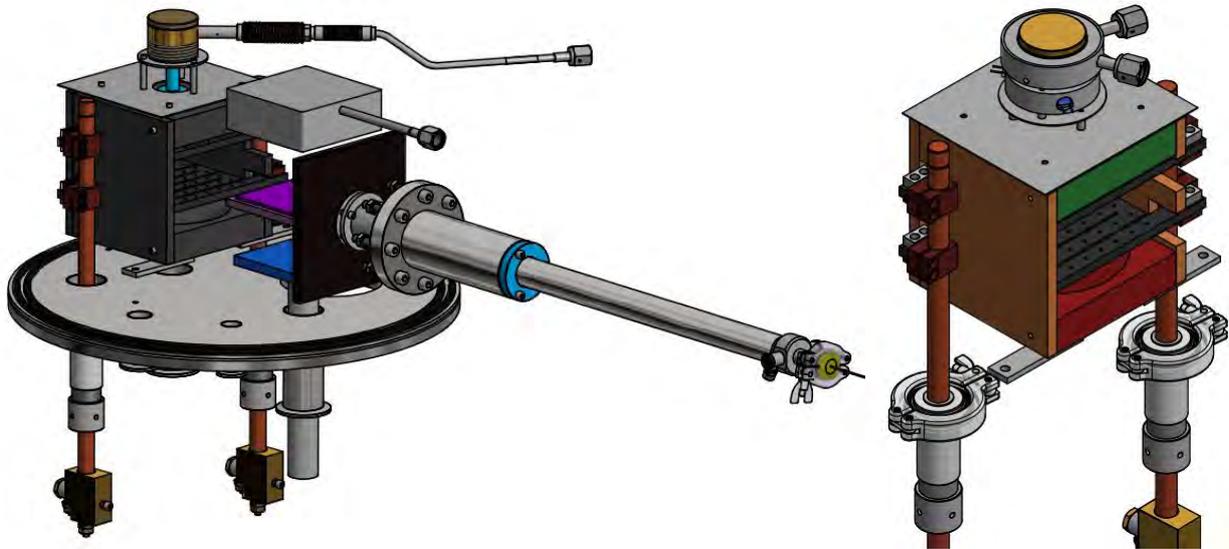


Figura 20 Schema del forno di solforizzazione con la sorgente di zolfo con il solo riscaldatore a filo (a sinistra) e con la versione definitiva munita di raffreddamento ad acqua e riscaldatori a lampade di quarzo (a destra).

Alle difficoltà tecniche si sono aggiunti alcuni gravi problemi di salute che hanno ritardato la progettazione e la realizzazione del sistema che è stato trasferito in ENEA in una versione ancora non completamente perfezionata il 27 luglio 2015.



Figura 21 Nuovo forno di solforizzazione

Sono attualmente in corso delle rifiniture finali per ottimizzare l'omogeneità di flussi e temperature e per sistemare il software di controllo.

5 Simulazioni numeriche delle celle in CZTS

Una questione fondamentale per chi sviluppa un nuovo tipo di dispositivo fotovoltaico è quella di identificare i fattori che ne limitano l'efficienza. Nel nostro caso è particolarmente importante capire se la V_{oc} è limitata dai difetti di interfaccia o di bulk. Molto spesso questo problema viene affrontato misurando le curve J-V al buio a diverse temperature e interpolando questa famiglia di curve con la semplice equazione del diodo per ottenere la dipendenza dalla temperatura di J_0 e del fattore di qualità n . Questi dati sono tipicamente manipolati per estrarre E_A , l'energia di attivazione di J_0 . L'equazione del diodo usata è della forma [17]:

$$J(V) = J_{00} \exp\left[-\frac{E_A}{nkT}\right] \left[\exp\left[\frac{q(V-R_s J)}{nkT}\right] - 1 \right] + \frac{V}{R_{sh}} , \quad (1)$$

Questo approccio è basato sulla convinzione che il valore dell'energia di attivazione E_A possa aiutare ad identificare il meccanismo di ricombinazione dominante (all'interfaccia o nel bulk). Due fatti rendono questo approccio poco affidabile nel caso del CZTS. Innanzitutto è spesso molto difficile interpolare le curve J-V al buio con la semplice equazione del diodo mostrata sopra. Inoltre il fattore di idealità delle celle in CZTS risulta essere dipendente dalla temperatura e questo non è consistente con le ipotesi su cui si basa l'intera procedura. Infatti la (1) è strettamente valida solo se la corrente è dominata da solo uno dei seguenti tre meccanismi: corrente di diffusione ($n=1$), corrente di generazione-ricombinazione nella SCR ($n=2$) e ricombinazione ad una interfaccia invertita ($n=1/(1-\alpha)$) dove α è la frazione del potenziale applicato che cade sull'assorbitore). L'equazione (1) perde di validità non appena questi meccanismi si sovrappongono o se la concentrazione dei portatori minoritari all'interfaccia non è così alta da giustificare la semplificazione del rate di ricombinazione. Inoltre i fenomeni di tunneling diventano facilmente dominanti a basse temperature complicando ulteriormente la situazione. Un approccio simile [17] è quello di estrarre E_A dalla dipendenza dalla temperatura della V_{oc} utilizzando l'equazione:

$$V_{oc} = \frac{E_A}{q} - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_{00}}{J_L}\right) ,$$

Anche questo approccio è reso inaffidabile dalla dipendenza dalla temperatura del fattore di idealità n , anche se è privo delle ambiguità relative al fit delle curve di J-V al buio, esso è basato sulla ulteriore assunzione della validità del principio di sovrapposizione che non è assolutamente rispettato dalle celle in CZTS.

Una soluzione a tutti questi problemi consiste ovviamente nell'analizzare i dati usando un programma di simulazione numerica accoppiato con una routine di ottimizzazione. I dati sperimentali da fittare devono essere di parecchi tipi diversi in maniera da contenere abbastanza informazioni ed essere perciò in grado di individuare almeno approssimativamente il valore dei numerosi parametri contenuti nel modello. Abbiamo perciò deciso di fittare contemporaneamente le curve J-V al buio e sotto illuminazione, l'efficienza quantica esterna (EQE) e le misure di Capacità-tensione (C-V). Abbiamo raccolto questo set di misure sulle nostre celle ed esse sono state inserite come "target" nel programma di simulazione numerica SCAPS [18]. Abbiamo scelto di usare SCAPS perché è un programma di simulazione semplice, abbastanza completo e liberamente disponibile in rete ed inoltre contiene una eccellente routine di ottimizzazione capace di adattare le curve teoriche fino a 9 curve sperimentali e variando fino a 9 parametri.

Il set di parametri necessari per eseguire una simulazione numerica di una cella solare in CZTS è molto grande e a questo stadio di sviluppo deve essere ridotto per meglio focalizzarsi sui problemi principali. Per esempio sappiamo che all'interfaccia tra il CZTS ed il Molibdeno è presente uno strato di MoS₂. Le misure di fotoemissione sulle celle in CIGS indicano che il band offset tra le bande di valenza del CZTS e del MoS₂ è molto piccolo perciò la banda di conduzione del MoS₂ dovrebbe essere posizionata parecchio più in basso di quella del CZTS. Con questo tipo di allineamento di bande il MoS₂ non dovrebbe contribuire alla fotocorrente della cella e perciò abbiamo schematizzato l'intero back contact semplicemente usando una velocità di ricombinazione superficiale e fissando il livello di Fermi ad un certo valore E_{Fb} che rimane l'unico parametro usato per descrivere il contatto.

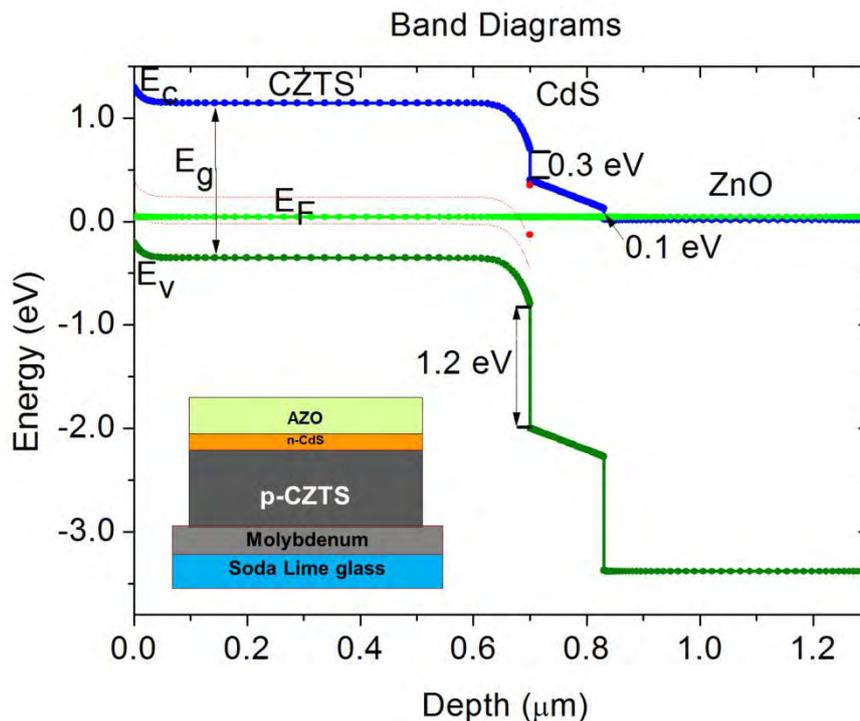


Figura 22 diagramma a bande usato per le simulazioni con SCAPS

Per le simulazioni sono necessari anche i dati delle costanti ottiche dei vari materiali utilizzati. Per il CZTS e per energie maggiori della gap abbiamo utilizzato quelli ottenuti tramite misure ellissometriche effettuate da J.P. Gaston della HORIBA Jobin Yvon (che ringraziamo per averci gentilmente inviato i dati relativi). Per energie vicine o inferiori alla gap però questa tecnica non dà valori affidabili. Abbiamo perciò ricavato il valore di alfa in questa regione proprio a partire dalla curva di risposta spettrale sperimentale della cella usata nelle misure sperimentali utilizzando la formula:

$$\alpha = -\ln \left[1 - \frac{QY}{T} \right] / (W_{SCR} + L_n) ,$$

T è il valore della trasmittanza degli strati ZnO/CdS che non danno contributo alla fotocorrente. Per questo parametro abbiamo assunto un valore leggermente superiore al valore massimo dell'EQE (T=0.8). Non conoscendo il valore di $W_{SCR}+L_n$ il coefficiente di assorbimento α così ottenuto è definito a meno di una costante ed è stato quindi raccordato ai dati ellissometrici intorno ai 700 nm.

Il grafico del coefficiente di assorbimento risultante è mostrato nella Figura 23. Si può vedere che ad energie inferiori alla gap è presente una coda esponenziale ($\alpha = \alpha_0 \exp(E/E_u)$), detta coda di Urbach, con energia caratteristica E_u di circa 44 meV.

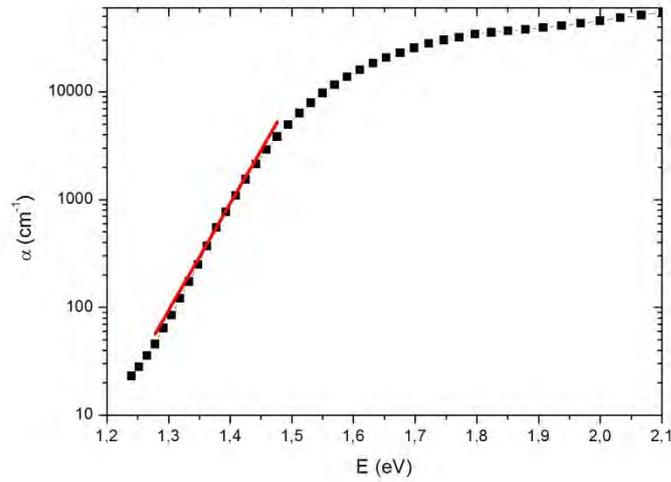


Figura 23 Coefficiente di assorbimento del CZTS. Per valori di energia poco inferiori a quelli della gap è visibile una coda esponenziale (Coda di Urbach)

Il primo obiettivo delle simulazioni effettuate con SCAPS è stato quello di riprodurre le caratteristiche fondamentali (curva IV al buio e sotto illuminazione AM1.5, risposta spettrale e curva capacità-tensione) di una delle nostre migliori celle (Eff=6.4 su area attiva).

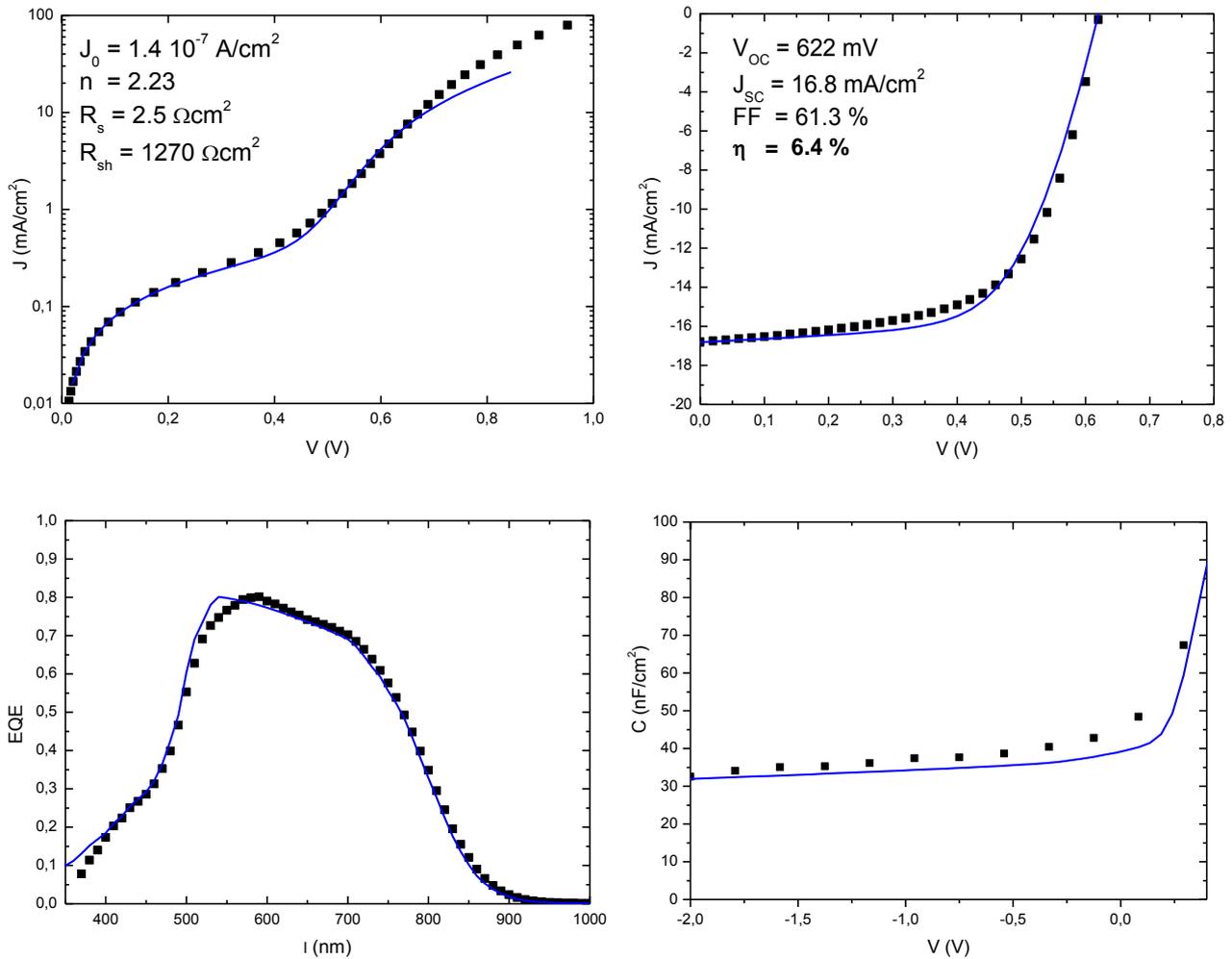


Figura 24 Fit delle curve IV , CV ed EQE di una cella fatta in ENEA (quadrati) con il modello numerico sviluppato con SCAPS (linea continua). I parametri riportati negli inset sono quelli delle curve sperimentali.

Visto il gran numero di parametri contenuti nel modello (quelli importanti sono almeno 50) è impossibile fissare tutti i loro valori basandosi sui dati sperimentali a disposizione.

I fit ottenuti con un set di parametri “buono” sono mostrati in Figura 24 .

Anche se il set di parametri usato per questi fit non può certo essere considerato l’unico, si possono però fare alcune affermazioni generali con una buona confidenza:

- Il CZTS è un materiale compensato con concentrazioni dei donori e degli accettori dell’ordine di 10^{17} cm^{-3} . Il donore è molto profondo ma anche il livello dell’accettore deve essere posizionato a non meno di 0.3 eV dalla banda di valenza.
- Le code di banda pur presenti, non danno un contributo significativo alla ricombinazione. Il ruolo negativo che gli viene spesso attribuito può perciò derivare da altri effetti come la riduzione della mobilità dei portatori.
- Per riprodurre simultaneamente le curve IV al buio e sotto luce bisogna introdurre nel modello un’alta densità di stati all’interfaccia CdS/CZTS (maggiore di 10^{12} cm^{-2}). Senza questi stati di interfaccia il grande offset tra le due bande di valenza (1.2 eV) blocca efficacemente la iniezione di buche nel CdS e produce delle curve J-V che non mostrano un aumento abbastanza rapido della corrente ad alte polarizzazioni dirette. Anche in questo caso i migliori risultati si ottengono introducendo sia un accettore che un donore con $N_A^{\text{int}} \approx N_D^{\text{int}} \approx 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Partendo da questo modello che descrive la situazione attuale abbiamo poi potuto valutare i diversi miglioramenti possibili al variare dei parametri entro limiti ragionevoli.

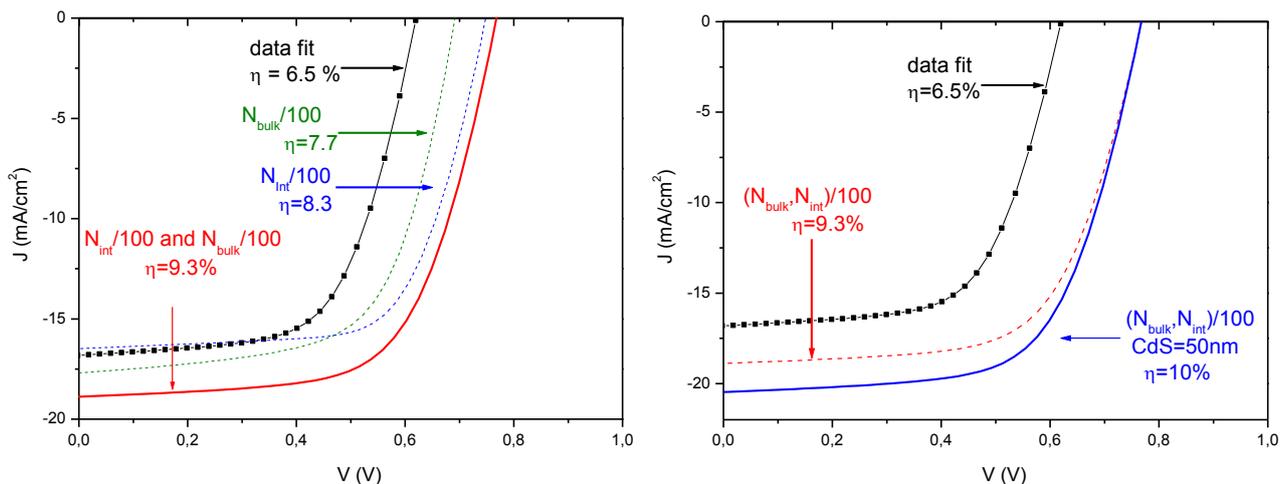


Figura 25 Evoluzione delle curve IV di luce al variare della densità dei difetti nel bulk e all’interfaccia (sinistra) e dello spessore del CdS (a destra)

La riduzione di due ordini di grandezza della densità dei difetti nel bulk del CZTS e all’interfaccia CdS/CZTS porta l’efficienza al 9.3% (Figura 25 a sinistra). Mentre il calo della densità dei difetti di bulk migliora sia la V_{oc} che la J_{sc} , la riduzione dei difetti all’interfaccia migliora sempre la V_{oc} ma può lasciare la J_{sc} immutata o migliorarla a seconda della qualità del bulk e del tipo e della densità di carica immagazzinata nei difetti di interfaccia. La riduzione dello spessore del CdS dal valore di 130 nm usato nelle nostre celle a 50 nm riduce l’assorbimento ottico nel blu e porta l’efficienza al 10% (Figura 25 a sinistra). Le simulazioni non prevedono ulteriori miglioramenti se si aumenta il drogaggio n-type del CdS (da $n=10^{12} \text{ cm}^{-3}$ fino a $n=10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

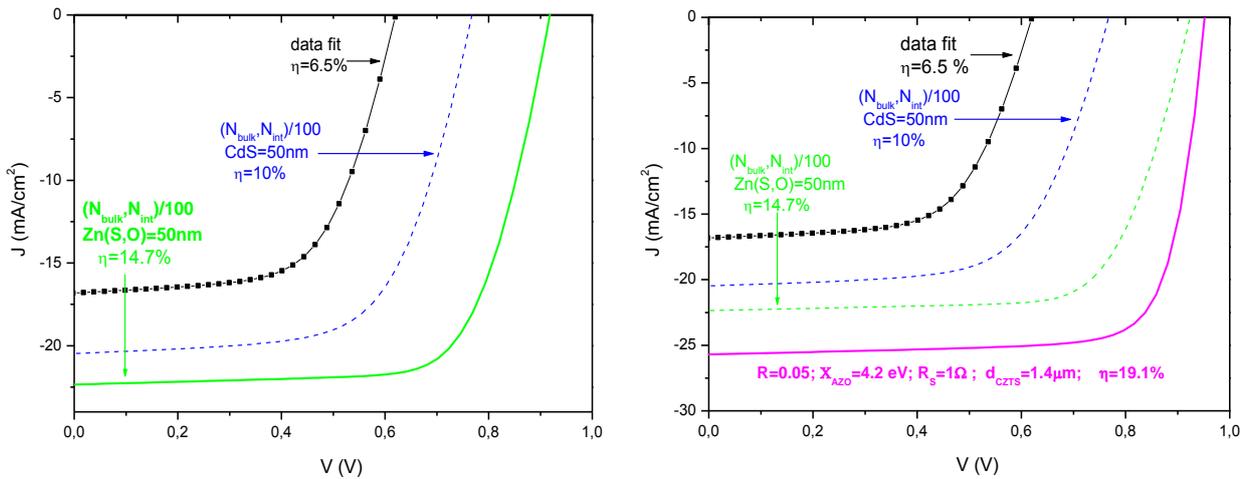


Figura 26 Effetto della sostituzione del CdS con un buffer di Zn(S,O) “ideale” (sinistra) e del cambiamento di altri parametri collaterali (a destra)

Si potrebbe invece ottenere un grande miglioramento sostituendo il CdS con un buffer “ideale” (p.es. di Zn(S,O)) caratterizzato da una grande gap (riducendo così le perdite nel blu) e soprattutto da una banda di conduzione più allineata con quella del CZTS. Usando nella simulazione $\chi(\text{CZTS}) = \chi(\text{Zn(S,O)})$ si ottiene una forte riduzione della concentrazione di elettroni nella regione del buffer vicino all’interfaccia con conseguente riduzione della ricombinazione. Il risultato è un aumento dell’efficienza fino al 14.7% (Figura 26 a sinistra).

L’efficienza può essere ulteriormente aumentata dando ad altri parametri valori realisticamente possibili. Per esempio si può arrivare ad una efficienza del 19.1% così (Figura 26 a destra):

- Riducendo la work function dello ZnO:Al da $\chi=4.4 \text{ eV}$ to $\chi=4.2 \text{ eV}$;
- abbassando la resistenza serie (da 2.5 a $1\Omega\text{cm}^2$) la riflettività frontale (da $R=10\%$ a $R=5\%$);
- aumentando lo spessore del CZTS (ad 0.7 a $1.4 \mu\text{m}$)

6 Studio dell’ ossido di Nickel per giunzioni tunnel con il silicio

In attesa di avere dei film di CZTS di qualità buona e riproducibile per poter fabbricare delle strutture di prova (cella in CZTS)/(giunzione tunnel)/(cella in silicio), abbiamo effettuato uno studio preliminare delle caratteristiche di una eterogiunzione tra NiO e silicio n-type. Lo scorso anno avevamo valutato le possibili proprietà del contatto NiO/c-Si considerando per la posizione della bande di valenza dell’NiO sotto al livello di vuoto un valore compreso tra 5.1 e 6.23 eV. Questa posizione era stata dedotta a partire dai dati di letteratura. Quest’anno abbiamo cercato di ottenere una conferma sperimentale di questo valore mediante delle misure I-V e C-V su eterogiunzioni NiO/c-Si (n-type). Le eterogiunzioni sono state realizzate depositando un film di NiO spesso circa 200 nm su wafer di silicio n-type con resistività 1-5 Ωcm . La resistività di questo substrato in silicio è molto maggiore di quella dell’emitter che verrà poi usato nelle celle tandem ma è quella necessaria per poter ottenere le informazioni che cerchiamo. La deposizione dell’NiO è stata effettuata per sputtering reattivo RF da un target di Nickel metallico in un atmosfera mista Ar/O₂ (34% / 66%). Il film così depositato ha una resistività di circa 0.05 Ωcm e le misure di effetto Hall mostrano che il materiale è sicuramente degenere. Supponendo per la banda di valenza dell’NiO una posizione a 6.23 eV sotto il livello di vuoto si otterrebbe il diagramma a bande mostrato nella Figura 27

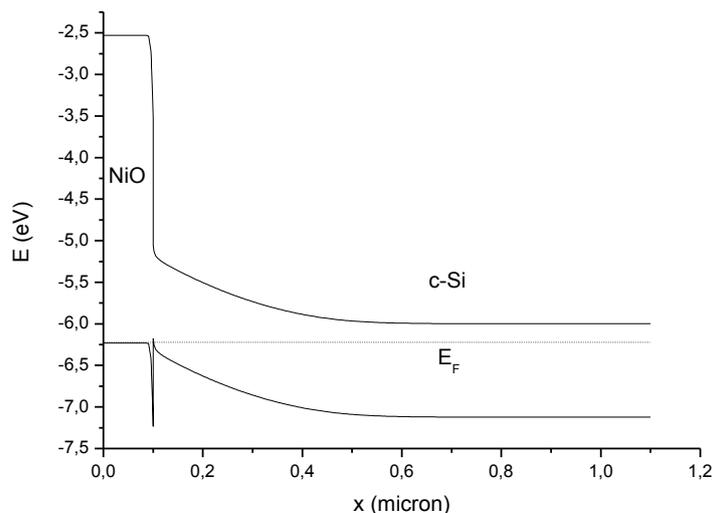


Figura 27 struttura a bande di una eterogiunzione NiO/ c-Si

La curvatura delle bande nel silicio rimane quella mostrata finché la banda di valenza dell’NiO rimane sotto la banda di valenza del silicio ($E_V(\text{c-Si}) = -5.17 \text{ eV}$). Questa situazione è favorevole per i nostri scopi in quanto garantirebbe, oltre ad una buona giunzione tunnel col silicio, anche un buon contatto ohmico col CZTS. In queste condizioni ci aspettiamo un potenziale di built-in della eterogiunzione molto simile al valore della gap del silicio.

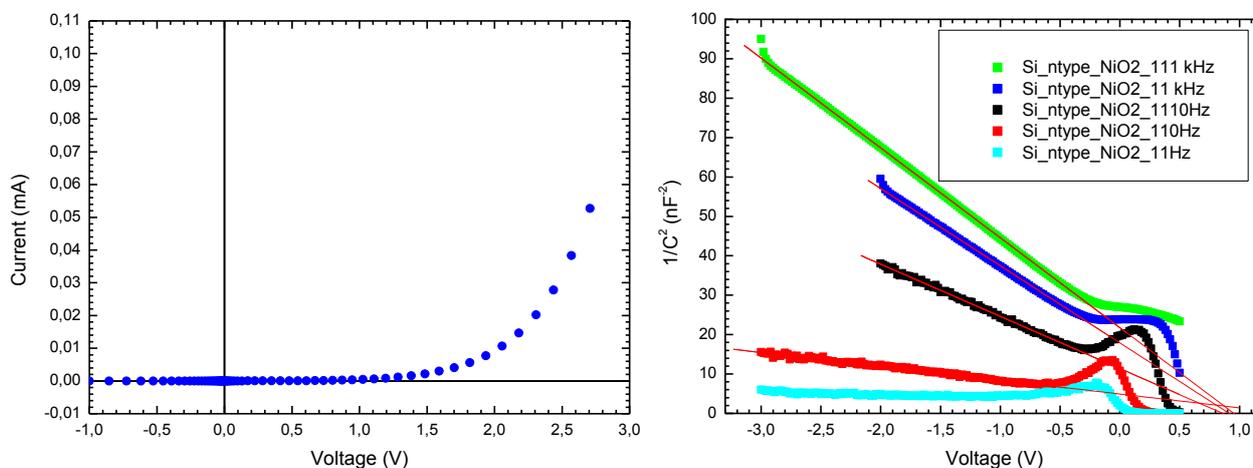


Figura 28 Curva I-V (a sinistra) e curve C-V (a destra) per una eterogiunzione NiO/c-Si

Nella Figura 28 mostriamo sia la caratteristica I-V che quelle C-V misurate a diverse frequenze. La curva IV conferma la formazione di una giunzione mentre l’interpretazione delle C-V è meno ovvia. Ci si aspetterebbe infatti che le curve fossero praticamente indipendenti dalla frequenza e che la loro pendenza fornisca un valore di carica uguale alla concentrazione dei donori nel silicio (circa $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$). La dipendenza dalla frequenza può essere spiegata come la conseguenza della presenza di difetti all’interfaccia tra i due materiali. Ipotizzando verosimilmente che questi stati abbiano una risposta relativamente lenta rispetto agli elettroni nel silicio ci si aspetta che sia la curva a frequenza più alta quella più rappresentativa delle caratteristiche della regione di svuotamento formata nel silicio. In effetti le pendenze delle varie curve forniscono dei valori di drogaggio che tendono a diminuire con la frequenza verso il valore corretto. Il risultato importante però è che il potenziale di built-in estrapolato dalla curva a più alta frequenza è di ben 0.95 eV in perfetto accordo con le previsioni iniziali.

Concludiamo perciò che l'NiO è un semiconduttore degenero con la banda di valenza posizionata ad energie inferiori a quella del silicio ed è perciò un ottimo candidato per la realizzazione delle giunzioni tunnel.

7 Conclusioni

In questa annualità la maggior parte del lavoro è stato dedicato al miglioramento della riproducibilità dei processi di crescita dei film di CZTS. Abbiamo innanzitutto fatto un lungo lavoro per aumentare la riproducibilità della stechiometria dei precursori depositati per co-sputtering. Abbiamo così accertato che è possibile migliorare questo aspetto utilizzando i tre target di Cu-SnS-ZnS invece dei tre target di solfuri binari (CuS-SnS-ZnS). I precursori ottenuti in questo modo richiedono però una nuova ottimizzazione del processo di solforizzazione in quanto l'utilizzo del processo precedente porta a campioni di CZTS con uno strato superficiale di grani grandi e uno strato con grani molto piccoli sul retro. Questa ottimizzazione è ancora in corso e potrà giovare anche di un nuovo forno di solforizzazione (attualmente nelle fasi finali di collaudo) che permetterà di avere un controllo molto migliore di tutti i parametri del processo ed in particolare della pressione dei vapori di zolfo durante il processo.

Parallelamente a questo lavoro empirico sui precursori, abbiamo anche effettuato uno studio delle cause del blistering nei film di CZTS. Questo fenomeno si presenta con modalità abbastanza variabili e ha finora limitato fortemente l'efficienza delle nostre celle solari. La nostra analisi, supportata anche da misure dello stress meccanico nei film precursori di CZTS, suggerisce appunto un ruolo fondamentale dello stress compressivo dei precursori. Bisogna inoltre notare che i nuovi precursori depositati da Cu-SnS-ZnS non mostrano il blistering. Se la loro ottimizzazione produrrà campioni di CZTS e celle di buona qualità la questione potrà dirsi risolta. Se invece si rivelasse necessario tornare ad utilizzare precursori con contenuto di zolfo stechiometrico potremo affrontare nuovamente la questione del blistering con una ben maggiore comprensione delle sue cause.

Infine, utilizzando delle simulazioni numeriche delle celle in CZTS abbiamo individuato nell'interfaccia tra il CZTS ed il buffer layer di CdS il punto critico che limita l'efficienza delle nostre celle. L'eccessiva ricombinazione a questa interfaccia può in parte essere ridotta modificando la preparazione della superficie del CZTS prima della crescita del CdS ma le simulazioni suggeriscono che sia impossibile in questo modo ottenere efficienze superiori al 10-12 %. Stiamo perciò iniziando a valutare anche grazie ad una collaborazione con l'Università di Milano-Bicocca, l'utilizzo di materiali diversi dal CdS per la realizzazione del buffer layer.

8 Riferimenti bibliografici

- [1] 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.
- [2] R. A. Levy and P. K. Gallagher, "Argon entrapment and evolution in sputtered TaSi_2 films", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 132, p. 1986, 1986.
- [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] A. S. Kuznetsov, M. A. Gleeson, and F. Bijkerk, "Hydrogen-induced blistering mechanisms in thin film coatings", *J. Phys.: Condens. Matter* 24, vol. 24, p. 052203, 2012.
- [5] B. Terreault, "Hydrogen blistering of silicon: Progress in fundamental understanding", *phys. stat. sol. (a)*, vol. 204, no. 7, pp. 2129–2184, 2007.

- [6] W. Primak and J. Luttra, "Radiation blistering: Interferometric and microscopic observations of oxides, silicon, and metals", *J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 6, 1966.
- [7] A. Giguère, N. Desrosiers, and B. Terreault, "Blistering of GaAs by low keV H, D, and He ions", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p. 211911, 2005.
- [8] R. R. Collino, "*Blister formation and layer transfer of N-implanted GaAs*", PhD thesis, University of Michigan, 2010.
- [9] S. O. Kucheyev, J. S. Williams, and C. Jagadish, "Blistering of h-implanted GaN", *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 6, 2002.
- [10] P. Chen, Z. Di, M. Nastasi, E. Bruno, M. G. Grimaldi, N. D. Theodore, and S. S. Lau, "Effects of hydrogen implantation temperature on InP surface blistering", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, p. 202107, 2008.
- [11] E. P. EerNisse and S. Picraux, "Role of integrated lateral stress in surface deformation of He-implanted surfaces", *J. Appl. Phys.*, vol. 48, p. 9, 1977.
- [12] J. H. Evans, "The role of implanted gas and lateral stress in blister formation mechanisms", *J. Nuclear. Mater.*, vol. 76 & 77, p. 228, 1978.
- [13] P. Bras, J. Sterner, and C. Platzer-Björkman, "Investigation of blister formation in sputtered $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorbers for thin film solar cells", *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 33, p. 061201, 2015.
- [14] M. K. Small and W. D. Nix, "Analysis of the accuracy of the bulge test in determining the mechanical properties of thin films", *J. Mater. Res.*, vol. 7, p. 1553, 1992.
- [15] 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.
- [16] S. Luo, J. H. Lee, C. W. Liu, J. M. Shieh, C. H. Shen, T. T. Wu, D. Jang, and J. R. Greer, "Strength, stiffness, and microstructure of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films deposited via sputtering and co-evaporation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 011907, 2014.
- [17] V. Nadenau, U. Rau, A. Jasenek, and H. Schoch, "Electronic properties of CuGaSe_2 -based heterojunction solar cells. Part I: transport analysis", *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 1, p. 584, 2000.
- [18] M. Burgelman, K. Decock, S. Khelifi, and A. Abass, "Advanced electrical simulation of thin film solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 535, p. 296, 2013.