



Ricerca di Sistema elettrico

## Ottimizzazione di celle solari a film sottile di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ e sviluppo del processo per la loro realizzazione su wafer di silicio

C. Malerba, M. Valentini, E. Salza,  
F. Menchini, A. Mittiga

OTTIMIZZAZIONE DI CELLE SOLARI A FILM SOTTILE DI  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  E SVILUPPO DEL PROCESSO PER LA LORO REALIZZAZIONE SU WAFER DI SILICIO

C. Malerba<sup>2,1</sup>, M. Valentini<sup>3,1</sup>, E. Salza<sup>1</sup>, F. Menchini<sup>1</sup>, A. Mittiga<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ENEA, <sup>2</sup> Università di Trento, DICAM, <sup>3</sup> Sapienza - Università di Roma, Dipartimento di Fisica,

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – Subtask a.2 “Celle a singola giunzione a base di  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



## Indice

|   |    |
|---|----|
| SOMMARIO.....   | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....   | 5  |
| 2 RECENTI SVILUPPI NELLA FABBRICAZIONE DEI DISPOSITIVI A BASE DI $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....  | 6  |
| 3 ATTIVITÀ SPERIMENTALE SVOLTA IN ENEA .....  | 7  |
| 3.1 EFFETTI DEI TRATTAMENTI TERMICI SULLE CELLE SOLARI IN CZTS.....                                 | 7  |
| 3.1.1 <i>Trattamenti termici ad alta e bassa temperatura</i> .....                                  | 7  |
| 3.1.2 <i>Variazioni reversibili dei dispositivi</i> .....   | 7  |
| 3.1.3 <i>Effetti non reversibili: aging</i> .....   | 8  |
| 3.1.4 <i>Effetti dei trattamenti termici sulle proprietà ottiche dell'assorbitore in CZTS</i> ..... | 10 |
| 3.1.5 <i>Analisi della risposta spettrale</i> .....   | 11 |
| 3.1.6 <i>Analisi della S-shape: giunzione parassita sul retro del dispositivo</i> .....             | 13 |
| 3.1.7 <i>Ottimizzazione del contatto sul retro: presolforizzazione del molibdeno</i> .....          | 16 |
| 3.1 RUOLO DEL SODIO NEI FILM E NELLE CELLE IN CZTS .....  | 19 |
| 3.1.1 <i>Effetto del sodio sui film di CZTS cresciuti nel forno a tubo</i> .....                    | 19 |
| 3.1.2 <i>Effetti del sodio sui film di CZTS cresciuti nel forno IONVAC</i> .....                    | 21 |
| 3.2 CRESCITA DI CELLE IN CZTS SU SILICIO .....  | 26 |
| 4 CONCLUSIONI.....  | 29 |
| 5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....   | 30 |

## Sommario

L'obiettivo di questa linea di attività è quello di sviluppare il  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) come semiconduttore innovativo per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici, avendo come obiettivo finale a lungo termine l'uso del CZTS come materiale assorbitore in celle tandem CZTS/silicio.

Per migliorare ulteriormente le prestazioni del materiale come strato assorbitore, e di conseguenza le prestazioni della componente frontale delle future strutture tandem, abbiamo continuato a studiare diversi aspetti delle celle in CZTS a singola giunzione depositate su vetro.

Un primo punto è stato l'esame degli effetti dell'annealing sui dispositivi finiti. Questo passo di processo, introdotto nella passata annualità, aveva già permesso di migliorare i nostri record di efficienza ma il suo studio è proseguito quest'anno, distinguendo i fenomeni irreversibili da quelli reversibili, e quantificando i suoi effetti su alcuni parametri fondamentali del CZTS (*energy gap* e lunghezza di diffusione) e sulle interfacce. In particolare gli esperimenti hanno indirizzato la nostra attenzione verso i cambiamenti che l'annealing causa nelle proprietà del contatto posteriore che tende ad essere influenzato negativamente da una barriera di potenziale nello stato ordinato del CZTS, limitando l'iniezione dei portatori e riducendo il FF delle celle. Uno dei fattori principali del miglioramento delle prestazioni delle celle sembra perciò essere il miglioramento del contatto posteriore a seguito di un annealing ad alta temperatura, che porta il CZTS nel suo stato di massimo disordine cationico e di minima *energy gap* ( $E_g$ ). Poiché siamo interessati ad avere alte prestazioni anche per celle con il CZTS nello stato ordinato (caratterizzato da una  $E_g$  maggiore e più adatta per la realizzazione di celle tandem) abbiamo cercato di modificare il contatto posteriore in maniera da eliminare questa barriera di potenziale. L'obiettivo è stato parzialmente raggiunto pre-solforizzando il film di molibdeno su cui viene cresciuto il dispositivo: questa modifica di processo ha effettivamente eliminato gli effetti negativi della barriera (alzando Voc e FF delle celle) ma ha contemporaneamente peggiorato la morfologia del CZTS riducendo la Jsc dei dispositivi.

È stato quindi affrontato il problema di come ottenere un materiale finale con grani di dimensioni maggiori e di conseguenza dispositivi con correnti ed efficienze migliori. A tal fine è stato investigato il ruolo del sodio, una impurezza che, in concentrazioni opportune, aiuta a migliorare la morfologia dei film di CZTS e ad ottenere prestazioni migliori. Si è quindi provato ad introdurre il sodio in maniera controllata ed in diverse concentrazioni depositandolo sui precursori prima della loro solforizzazione. Questo approccio non ha portato a miglioramenti nella nostra efficienza record indicando che l'apporto di sodio dato dal substrato di vetro è già sufficiente, ma ha mostrato che in questo modo si possono ottenere buoni risultati anche usando substrati privi di sodio.

È questo il caso della crescita del CZTS sul silicio in vista del suo utilizzo per la realizzazione di celle tandem. Oltre all'assenza del sodio proveniente dal substrato l'altro problema che potrebbe emergere è la possibile scarsa adesione dei film di CZTS cresciuti su silicio a causa della differenza nei coefficienti di espansione termica dei due materiali. L'adesione dipende però anche dalle proprietà degli strati da interporre tra silicio e CZTS, che devono essere trasparenti nell'infrarosso e capaci di realizzare una buona connessione elettrica tra le due celle. A questo scopo abbiamo iniziato a provare l'uso di film interfacciali in solfuro di molibdeno ottenendo una buona adesione e celle con efficienze fino al 3.5 %.

Infine si è lavorato al miglioramento del *buffer layer* di CdS. Sappiamo infatti che il tipo di *buffer layer* e la qualità dell'interfaccia *buffer layer*/CZTS sono al momento i punti più critici del dispositivo su cui intervenire per aumentare la sua Voc. È stato perciò avviato lo studio di un buffer alternativo al CdS tramite una collaborazione con il Dipartimento di Chimica dell'Università "Sapienza" di Roma. Il lavoro ha già dato risultati incoraggianti e viene descritto in una relazione parallela a questa.

## 1 Introduzione

Il grande interesse della comunità scientifica per il  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) è stato inizialmente motivato dalla necessità di superare il problema della scarsa disponibilità di indio contenuto nei moduli in CIS attualmente in produzione (efficienza su moduli industriali fino al 13.8 % ed efficienza su celle di piccola area superiore al 22% ). Il CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ha infatti la stessa struttura cristallografica del CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ) con la differenza che l'indio è sostituito dalla coppia zinco-stagno ed il selenio è sostituito dallo zolfo: l'utilizzo dello zolfo porta ad un aumento della energy gap da 1 eV a circa 1.5 eV.

In realtà il vero analogo del CIS è il  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  (CZTSSe) dove la maggior parte dello zolfo è rimpiazzato dal selenio. Questo materiale ha la stessa  $E_g$  del CIS (circa 1.1 eV) e sembra dare celle con buone efficienze più facilmente rispetto al CZTS puro. Per questo motivo molti gruppi sono passati dallo studio del CZTS a quello del CZTSSe. Il record di efficienza di una cella di piccola area ( $0.181 \text{ cm}^2$ ) basata sul CZTSSe è il 13.8% presentato alla PVSEC-26 del 2016 da un gruppo di ricerca del DGIST (Sud-Corea).

Tuttavia l'interesse per il CZTS, investigato in questo progetto, rimane alto in quanto esso può essere utilizzato per realizzare celle tandem insieme a delle celle bottom basate sul silicio o su film sottili di bassa  $E_g$ . In questo modo si potrebbe superare la barriera del 33% di efficienza imposta dalla termodinamica ai dispositivi basati su una singola giunzione. In questa relazione descriveremo perciò anche delle prove preliminari di crescita di celle in CZTS su wafer di silicio.

Ovviamente però per realizzare dei dispositivi di interesse pratico l'efficienza delle celle in CZTS deve essere notevolmente aumentata ed in particolare la loro  $V_{oc}$  deve arrivare a valori superiori ad 1 V. Si è reso quindi necessario continuare a studiare diversi aspetti delle celle in CZTS a singola giunzione.

Un fattore che secondo molti ricercatori potrebbe essere alla base dei bassi valori di  $V_{oc}$  misurati nelle celle in CZTS è la presenza di un sostanziale livello di disordine cationico. Questo disordine viene rivelato da una transizione ordine-disordine a  $270^\circ\text{C}$  e può essere modificato tramite dei trattamenti termici dei dispositivi finiti a temperature intorno a questa temperatura critica. Questi trattamenti avevano già permesso di migliorare i nostri record di efficienza ma il loro studio è proseguito quest'anno cercando di distinguere i fenomeni irreversibili da quelli reversibili, e di quantificare gli effetti del disordine cationico su alcuni parametri fondamentali del CZTS ( $E_g$  e lunghezza di diffusione) e sulle interfacce.

Affronteremo inoltre il problema di come ottenere un materiale finale con grani di dimensioni maggiori e quindi dispositivi con correnti ed efficienze migliori. A tal fine investigheremo il ruolo del sodio che notoriamente è una impurezza che in concentrazioni opportune aiuta proprio a migliorare la morfologia dei film di CZTS e ad ottenere prestazioni migliori.

## 2 Recenti sviluppi nella fabbricazione dei dispositivi a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

Iniziamo riportando alcuni recenti miglioramenti nell'efficienza dei dispositivi basati sul puro solfuro CZTS. In Tabella 1 riportiamo i migliori risultati di efficienza ottenuti finora che mostrano alcune interessanti novità.

**Tabella 1. Elenco dei migliori risultati riportati per celle fotovoltaiche in CZTS .**

| Gruppo                         | Tecnica di crescita   | buffer                             | Eff % | Voc mV | Jsc $\text{mA}/\text{cm}^2$ | FF   | Area $\text{cm}^2$ | Ref Anno  |
|--------------------------------|---|------------------------------------|-------|--------|-----------------------------|------|--------------------|-----------|
| <b>UNSW</b>                    | Co-sputt. di Cu, ZnS, SnS + solforizzazione in S  | (Zn,Cd)S                           | 11    | 731    | 21.74                       | 69.3 | 0.234              | [1] 2017  |
| <b>UNSW</b>                    | Co-sputt. di Cu, ZnS, SnS + solforizzazione in S  | (Zn,Cd)S                           | 10    | 708    | 21.77                       | 65.1 | 1.113              | [1] 2017  |
| <b>Toyota</b>                  | Evaporazione/sputtering a strati + solforizzazione (doppio strato CZTS)                               | CdS sottile                        | 9.4   | 700    | 21.3                        | 63   | 0.57               | [2] 2016  |
| <b>Solar Frontier</b>          | Evaporazione a strati + solforizzazione (minimodulo)  | $\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ | 9.2   | 708    | 21.6                        | 60.1 | 14.9               | [3] 2011  |
| <b>UNSW</b>                    | Co-sputt. di Cu, ZnS, SnS + solforizzazione in S  | (Zn,Cd)S                           | 9.2   | 748    | 19.5                        | 63.2 | 0.4                | [4] 2016  |
| <b>Uppsala</b>                 | Co-sputt. di CuS, ZnS, SnS + solforizzazione in S   | (Zn,Sn)O                           | 9.0   | 679    | 21.6                        | 61.4 | 0.5                | [5] 2017  |
| <b>Shenzhen Inst. Adv.Tec.</b> | co-sputt. di Cu-SnS <sub>2</sub> -ZnS + solforizzazione in H <sub>2</sub> S/N <sub>2</sub> a 300 Torr | CdS                                | 8.6   | 625    | 21.1                        | 65.1 | 0.5                | [6] 2016  |
| <b>IBM</b>                     | Co-evaporazione di Cu, Zn, Sn, S + hot plate 570°C per 5 min in S <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>        | CdS                                | 8.4   | 661    | 19.5                        | 65.8 | n. d.              | [7] 2011  |
| <b>Osaka Univ.</b>             | Elettrodep stack Cu-Sn-Zn + Solf. Capsula sigillata con S   | CdS                                | 8.1   | 705    | 18.0                        | 63.2 | 0.05               | [8] 2015  |
| <b>ENEA</b>                    | Co-sputt. di Cu, ZnS, SnS + solforizzazione in S  | CdS                                | 7.94  | 642    | 19.3                        | 64   | 0.1                | [9] 2017  |
| <b>DGIST (Korea)</b>           | Sputtering stack Mo/ZnS/SnS/Cu + solforizzazione in S   | CdS                                | 7.5   | 632    | 19.2                        | 61.6 |                    | [10] 2015 |
| <b>Katagiri group</b>          | Co-sputt. di Cu, ZnS, SnS + solforizzazione in H <sub>2</sub> S/N <sub>2</sub>                        | CdS                                | 6.8   | 610    | 17.9                        | 62.0 | 0.15               | [11] 2008 |

I due risultati migliori, ottenuti dal gruppo della UNSW, non sono stati pubblicati in un articolo dettagliato ma solo riportati nell'ultima versione delle tabelle di tutti i record fotovoltaici [1]. Questi risultati così promettenti sono stati ottenuti utilizzando un buffer layer di  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  (diverso dal CdS usato tipicamente nelle celle in CZTS)[4]. La più alta efficienza ottenuta finora utilizzando un buffer layer standard di CdS, pari al 9.4% su area attiva, è stata pubblicata dalla Toyota [2] su un dispositivo composto da due strati di CZTS (senza selenio) con diversi contenuti di rame, sottoposto a un annealing a 330°C effettuato dopo la deposizione del buffer (particolarmente sottile, circa 40 nm). Segue il vecchio record assoluto di efficienza (9.2 %) della Solar Frontier [3] realizzato usando un buffer ibrido InS/CdS [12]. Anche il record europeo (Eff=9%) per celle in CZTS [13] finora pubblicato è stato realizzato dal gruppo dell'Università di Uppsala usando un buffer di  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ .

## 3 Attività sperimentale svolta in ENEA

### 3.1 Effetti dei trattamenti termici sulle celle solari in CZTS

Una delle tematiche su cui si è concentrata l'attività sperimentale di quest'anno è quella relativa all'effetto dei trattamenti termici sulle celle solari in CZTS. Questo passo di processo, già introdotto nella passata annualità, aveva permesso di migliorare i nostri record di efficienza, anche se non si era ancora raggiunta una completa comprensione dei fenomeni fisici responsabili del miglioramento dei dispositivi. Per proseguire l'ottimizzazione del materiale e delle tecnologia delle celle in CZTS è stato dunque necessario un ulteriore approfondimento di questi esperimenti, avendo innanzi tutto come obiettivo quello di distinguere i fenomeni reversibili da quelli irreversibili.

È infatti noto che i trattamenti termici sui film di CZTS generano variazioni reversibili dello stato di disordine cationico, connesso a variazioni della Eg del materiale. Questo si riflette in una variazione dell'allineamento di banda tra i diversi materiali coinvolti nella fabbricazione delle celle solari, che mostrano così variazioni reversibili delle prestazioni.

Per affrontare questi studi abbiamo utilizzato principalmente i film sottili in CZTS realizzati a partire da precursori co-sputterati da target di Cu, SnS e ZnS (ovvero il processo ottimizzato in passato e che ha mostrato la migliore riproducibilità in termini di composizione). I precursori sono stati solforizzati utilizzando il forno IONVAC realizzato nelle passate annualità, che ha permesso di raggiungere i risultati migliori in termini di efficienza dei dispositivi finali. Per la fabbricazione dei dispositivi i film sono stati cresciuti su substrati di vetro ricoperto da molibdeno mentre la giunzione e il contatto superiore sono stati realizzati rispettivamente con un buffer layer di CdS e con uno strato di TCO (Transparent Conductive Oxide) costituito da un bilayer i:ZnO/Al:ZnO oppure i:ZnO/ITO.

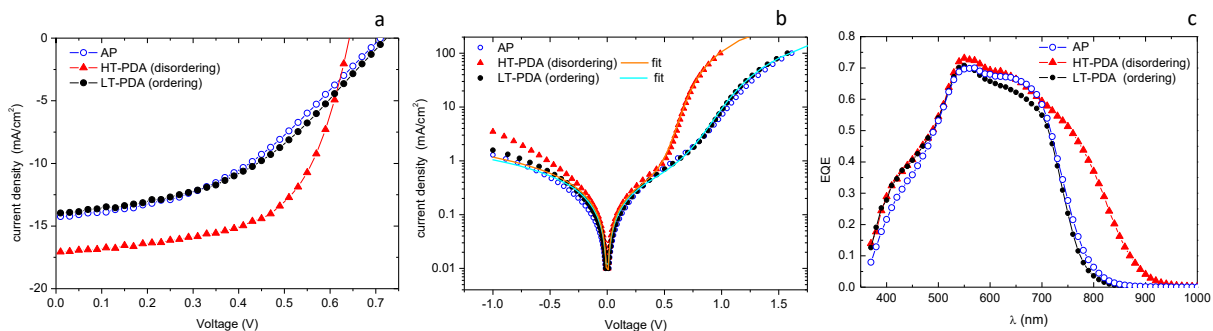
#### 3.1.1 Trattamenti termici ad alta e bassa temperatura

I trattamenti termici (anche detti Post Deposition Annealing, PDA) sono stati effettuati sui dispositivi completi utilizzando due diverse procedure al fine di modificare il livello di ordine dei cationi nel CZTS. In particolare per produrre un materiale con alto grado di disordine cationico, i dispositivi o i film sono stati trattati con un PDA a 300°C (High Temperature PDA, HT-PDA) su un *hot-plate* in aria per 15 minuti e poi raffreddati a temperatura ambiente in pochi secondi mettendoli a contatto con una piastra metallica.

Per aumentare il livello di ordine nello strato assorbitore invece è stato utilizzato un trattamento a bassa temperatura (Low-Temperature PDA, LT-PDA) effettuato a 160°C (quindi al di sotto della temperatura critica per la transizione ordine disordine). A causa della lenta cinetica di ordinamento a queste temperature, i campioni sono stati trattati termicamente per almeno 24 ore a 160°C e raffreddati lentamente con una rampa di 1-2°C/h. Per evitare esposizioni prolungate all'ossigeno a 160°C, questi trattamenti sono stati eseguiti in un forno a tubo in atmosfera inerte di azoto. Campioni di CZTS analoghi a quelli usati per i dispositivi sono stati prodotti depositandoli direttamente su vetro e sottoposti agli stessi trattamenti termici in modo da poter effettuare caratterizzazioni ottiche.

#### 3.1.2 Variazioni reversibili dei dispositivi

Un primo risultato interessante è che gran parte degli effetti dei trattamenti termici sono reversibili nel senso che la cella migliora in quasi tutti i suoi parametri dopo il trattamento rapido a 300°C (HT-PDA) che induce uno stato di massimo disordine nel CZTS, ma torna praticamente allo stato "*as produced*" (AP) dopo un successivo trattamento a 160°C (LT-PDA). Questo dimostra che il raffreddamento dei nostri campioni dopo la solforizzazione è sufficientemente lento da portare il materiale in uno stato poco disordinato.



**Figura 1:** curve JV di una cella in CZTS (KC363) misurata nello stato “As-Produced” (AP), dopo un HT-PDA e un successivo LT-PDA sotto illuminazione AM1.5 (a) e al buio (b). Nel pannello c, sono riportati gli spettri EQE di un altro dispositivo (KC357) negli stati AP, HT-PDA e LT-PDA.

Dalla Figura 1 e dalla Tabella 2 vediamo che i dispositivi disordinati (HT-PDA) hanno valori migliori di  $J_{sc}$ , FF,  $J_0$ , n ed  $R_s$  mentre mostrano una  $V_{oc}$  più bassa di quelli meno disordinati (LT-PDA).

**Tabella 2: Parametri di alcune celle solari in CZTS dopo diversi trattamenti termici PDA.**

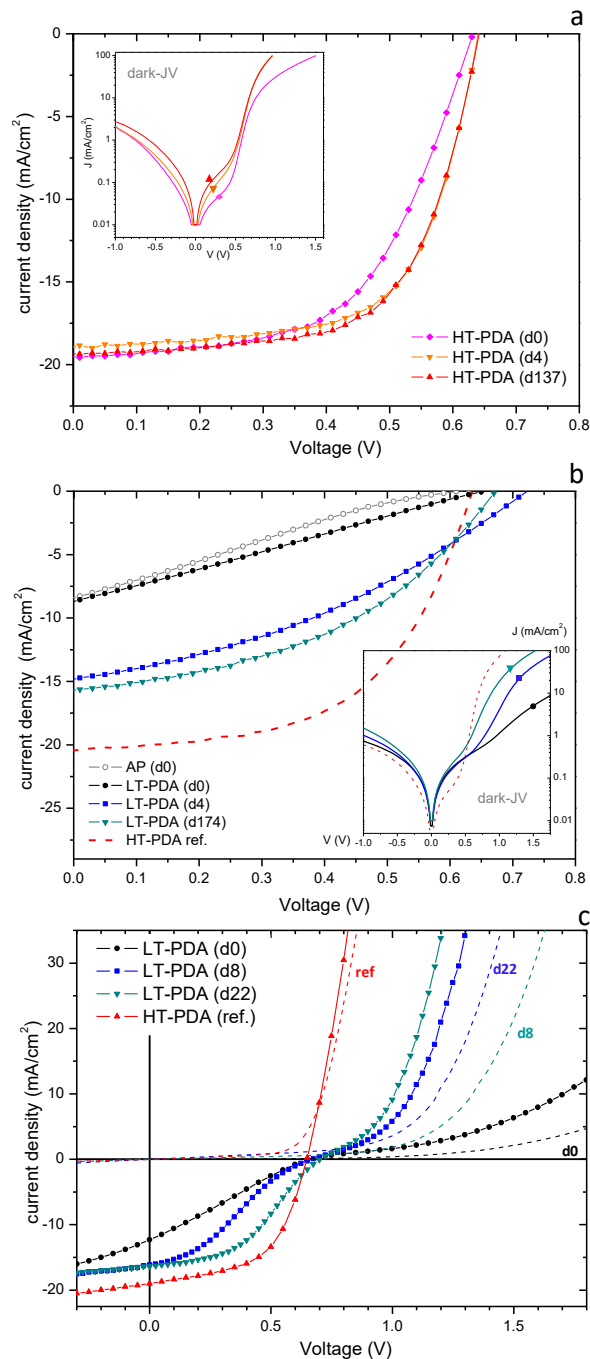
| Device | TCO         | State  | $V_{oc}$<br>(mV) | $J_{sc}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | FF<br>(%) | Eff<br>(%) | $J_0$<br>(A/cm <sup>2</sup> ) | n   | $R_s$<br>(Ωcm <sup>2</sup> ) |
|--------|-------------|--------|------------------|-----------------------------------|-----------|------------|-------------------------------|-----|------------------------------|
| KC357  | Al:ZnO      | HT-PDA | 649              | 19.00                             | 56.9      | 7.01       | 1.7 E-7                       | 2.4 | 3.5                          |
|        |             | LT-PDA | 658              | 15.09                             | 29.1      | 2.89       | 2.9 E-6                       | 7.8 | 6.0                          |
| KC363  | Al:ZnO      | HT-PDA | 642              | 17.08                             | 60.1      | 6.60       | 5.9 E-8                       | 2.1 | 2.0                          |
|        |             | LT-PDA | 732              | 14.50                             | 44.1      | 4.68       | 2.4 E-6                       | 4.2 | 2.5                          |
| KC397  | Al:ZnO + AR | HT-PDA | 636              | 20.44                             | 55.1      | 7.17       | 5.4 E-9                       | 1.8 | 3.5                          |
|        |             | LT-PDA | 715              | 15.14                             | 41.8      | 4.52       | 1.7 E-7                       | 3.1 | 4.5                          |
| KC400  | ITO + AR    | HT-PDA | 642              | 19.30                             | 64.0      | 7.94       | 1.0 E-8                       | 1.8 | 2                            |
|        |             | LT-PDA | 702              | 16.3                              | 43.1      | 4.94       | 6.9 E-6                       | 6.1 | 3                            |
| KC401  | ITO + AR    | HT-PDA | 644              | 19.34                             | 60.7      | 7.56       | 1.0 E-7                       | 2.3 | 2.0                          |
|        |             | LT-PDA | 725              | 15.50                             | 34.7      | 3.90       | 4.5 E-7                       | 4.2 | 3.0                          |

Il principale effetto dei due diversi PDA sulla  $J_{sc}$  è principalmente dovuto alla variazione di  $E_g$  collegata alla transizione ordine/disordine. Ciò è ben visibile nella Figura 1c che mostra per il dispositivo disordinato una EQE più estesa compatibile con il restringimento della  $E_g$  con il disordine. Questi cambiamenti della EQE sono reversibili come verificato ripetendo due volte i trattamenti HT e LT-PDA sullo stesso dispositivo). Oltre ai cambiamenti reversibile nella soglia della EQE alle grandi lunghezze d’onda si può anche osservare un leggero e permanente miglioramento della efficienza quantica alle basse lunghezze d’onda ( $\lambda < 500$ ) dopo il primo HT-PDA che suggerisce un miglioramento o del TCO del contatto frontale o dell’interfaccia CdS/CZTS, che viene mantenuto anche dopo i successivi trattamenti termici (LT-PDA). Un miglioramento simile della EQE a basse lunghezze d’onda dopo un air-annealing a 200°C è stato riportato in [14]. Misure spettrofotometriche effettuate su campioni TCO/vetro e TCO/CdS/vetro processati in parallelo con le celle confermano un aumento della trasparenza del contatto frontale dopo lo HT-PDA, in accordo con altri lavori [15]. In aggiunta a questo effetto è possibile che ci sia anche un miglioramento dell’interfaccia CdS/CZTS dovuto alla formazione di una eterogiunzione epitassiale CdS/CZTS [16] o all’interdiffusione dei metalli.

### 3.1.3 Effetti non reversibili: aging

Il confronto tre le curve J-V misurate in stati differenti dei dispositivi richiede particolare attenzione a causa degli effetti di invecchiamento osservati nelle nostre celle in CZTS. Infatti, in tutti gli stati del dispositivo (AP, HT o LT-PDA) si osserva un aumento dell’efficienza e in particolare del FF con l’aumentare del tempo

trascorso dall'ultimo trattamento termico. La scala dei tempi di questo miglioramento va da alcuni giorni ad alcuni mesi. Osserviamo comunque che l'effetto dei due tipi di trattamento termico è immediato e più evidente delle variazioni dovute all'invecchiamento dei dispositivi permettendo di identificare il grosso degli effetti dei PDA sulle celle solari. I dati riportati in precedenza in Tabella 2 e Figura 1 sono i migliori risultati disponibili (cioè dopo un opportuno invecchiamento) misurati negli stati HT e LT-PDA.

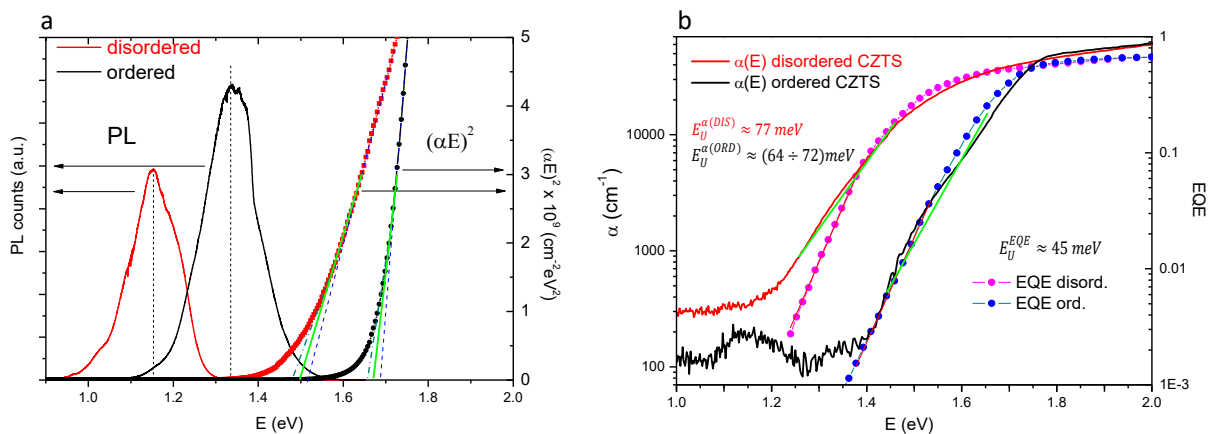


**Figura 2** Effetto dell'invecchiamento sulle curve J-V di celle in CZTS nello stato HT-PDA (pannello a, KC400) e LT-PDA (pannello b, KC397) : d0,...,dn indicano i giorni trascorsi dopo ogni trattamento PDA. Il pannello c mostra le curve J-V di luce S-shaped dei dispositivi ordinati.

È da notare che questi effetti di invecchiamento non inducono cambiamenti significativi nella risposta spettrale. L'effetto sulle curve JV è invece mostrato in Figura 2 per due dispositivi con diversi livelli di ordinamento dell'assorbitore misurati a diversi stadi di invecchiamento. Le curve JV subito dopo il HT-PDA (Figura 2a) mostrano una forma regolare (con  $FF \approx 55\%$ ) ed i cambiamenti con l'invecchiamento sono principalmente dovuti ad una diminuzione della resistenza serie che porta ad un miglioramento del FF fino al 64%. Variazioni più evidenti delle curve JV sono invece osservate nei campioni ordinati (Figura 2b) con il FF che varia da valori vicini al 25% subito dopo il LT-PDA fino a oltre il 40% con l'invecchiamento. Valori di FF anche inferiori al 25% vengono spesso misurati nei primi giorni seguenti al trattamento di ordinamento e sono ovviamente associati a curve JV sotto luce anomala "S-shaped" (Figura 2c). Curve con una simile forma ad S sono talvolta osservate nelle celle solari in CIGS e CZTSe sotto illuminazione con luce rossa (il cosiddetto "red-kink effect" [17, 18, 19]), ma nei nostri dispositivi questa distorsione della curva JV viene osservata anche sotto illuminazione standard AM1.5. Il meccanismo che produce questo effetto verrà discusso in seguito.

### 3.1.4 Effetti dei trattamenti termici sulle proprietà ottiche dell'assorbitore in CZTS

Per investigare la correlazione tra i cambiamenti di comportamento delle celle solari indotti dai PDA e le variazioni della  $E_g$  collegate alla transizione ordine-disordine abbiamo effettuato delle misure spettrofotometriche su campioni di CZTS depositati su vetro in parallelo a quelli depositati su molibdeno per le celle e poi sottoposti agli stessi trattamenti termici. I risultati mostrano che dopo il trattamento di ordinamento LT-PDA (ordinamento) i campioni su vetro mostrano una gap ottica circa 170 meV più alta di quella ottenuta dopo il HT-PDA (disordinamento). Nonostante una certa arbitrarietà nella scelta della regione lineare su cui effettuare il fit nel plot di Tauc [20], possiamo stimare che  $E_g$  sia circa 1.67 eV e 1.50 eV per il CZTS ordinato e disordinato rispettivamente (Figura 3a), in accordo con i nostri lavori precedenti [21].



**Figura 3** Pannello a: plot di Tauc di un campione CZTS/vetro insieme agli spettri di PL dei corrispondenti dispositivi nei due diversi stati di ordinamento: dopo HT-PDA (disordinato) e dopo LT-PDA (ordinato). Pannello b: confronto tra gli spettri di assorbimento misurati nei campioni su vetro (linea continua) e le code della EQE misurate sui relative dispositivi.

Le code di Urbach nello spettro di assorbimento  $\alpha(E)$  dei film ordinati e disordinati derivati dalle misure spettrofotometriche sono mostrate in Figura 3b. Nel campione disordinato si osserva una energia caratteristica ( $E_U^{\alpha}$ ) di circa 77 meV mentre nel campione ordinato questo parametro sembrerebbe leggermente inferiore con valori tra 64 e 72 meV, anche se una stima accurata delle code di Urbach è abbastanza complicata sia a causa delle frange di interferenza residue nello spettro di  $\alpha$  (più evidenti nel campione ordinato) che a causa dei difetti profondi che contribuiscono all'assorbimento ottico totale.

Si osserva infatti abbastanza chiaramente un aumento dell'assorbimento sotto gap che suggerisce un aumento della densità dei difetti profondi nei materiali disordinati. Nello stesso grafico le code di Urbach sono confrontate con le code esponenziali osservate a grandi lunghezze d'onda nelle curve di efficienza quantica (EQE) dei rispettivi dispositivi. Le energie caratteristiche di queste code della EQE ( $E_U^{EQE}$ ) sono circa 45 meV indipendentemente dallo stato di ordine. La differenza tra  $E_U^\alpha$  e  $E_U^{EQE}$  è probabilmente dovuta all'assorbimento ottico da parte di stati profondi che non contribuiscono alla fotocorrente.

Gli spettri di fotoluminescenza misurati sui dispositivi finiti nei due diversi stati di ordine (riportati in Figura 3a) mostrano uno *shift* del picco della PL del CZTS di circa 180 meV, solo 10 meV maggiore dello *shift* di  $E_g$ . Questo è in accordo con precedenti risultati sperimentali che mostrano che il "red-shift" del picco della PL rispetto alla gap è praticamente indipendente dallo stato di ordine sia nel CZTS [21] che nel CZTSe [22] che nel CZTSSe [23].

L'integrale del picco della PL del campione ordinato è circa un fattore 2 più alto di quello del campione disordinato, in accordo con la diminuzione della densità dei difetti profondi nei campioni ordinati rivelata dagli spettri di assorbimento mostrati in Figura 3b. Un aumento simile della ricombinazione radiativa (circa un fattore 3) è stato anche visto nei campioni ordinati di CZTSe da misure di catodo-luminescenza [23].

Uno *shift* del picco della PL di circa 140 meV è stato anche osservato in materiali a singolo grano di CZTS (CZTS-MGL) con differenti livelli di ordine [24]. Tuttavia a differenza dei risultati di tutti gli altri, gli stessi autori non rilevano un cambiamento sensibile della  $E_g$  nelle relative celle fotovoltaiche. Questo potrebbe esser dovuto alle differenze tra i due tipi di materiali (film policristallini con grani da centinaia di nanometri rispetto a monograni cristallini con diametro di circa cento micron) cresciuti con tecniche molto diverse ma più probabilmente dipende anche dal diverso metodo usato per stimare la  $E_g$  del materiale (basato sulla spettrofotometria nel nostro caso e solo sulla EQE in [24]).

In particolare, l'estrazione della  $E_g$  da uno pseudo Tauc's plot costruito usando  $(E \cdot \ln(1-EQE))^2$  verso  $E$  [25, 26] vale sotto l'approssimazione  $\alpha L_n \ll 1$ , dove  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento e  $L_n$  la lunghezza di diffusione. In dispositivi di qualità non troppo alta, questa approssimazione è verificata in un intervallo di energie vicino a  $E_g$  e sufficientemente esteso da permettere una analisi corretta. In dispositivi particolarmente buoni con grande lunghezza di diffusione, l'approssimazione vale invece in un intervallo molto più piccolo (vicino o addirittura sotto la gap dove l'assorbimento delle code è dominante) dando così valori sottostimati di  $E_g$ . Un aumento di  $L_n$  nel CZTS ordinato potrebbe perciò mascherare l'aumento della gap rispetto ai materiali disordinati. L'errore su  $E_g$  diventa ancora più significativo se l'analisi viene fatta graficando  $(E \cdot EQE)^2$  verso  $E$ , perché in questo caso è richiesta l'ulteriore condizione  $\alpha W \ll 1$ , restringendo ulteriormente l'intervallo di energie in cui l'approssimazione è valida. Inoltre l'uso della EQE introduce un altro errore perché non si tiene conto della trasmittanza del contatto frontale ( $T^f(\lambda)$ ). L'uso combinato di misure di EQE sulle celle con quelle spettrofotometriche sui corrispondenti assorbitori di CZTS è perciò da preferire per lo studio accurato degli effetti del disordine sui dispositivi fotovoltaici in CZTS.

### 3.1.5 Analisi della risposta spettrale

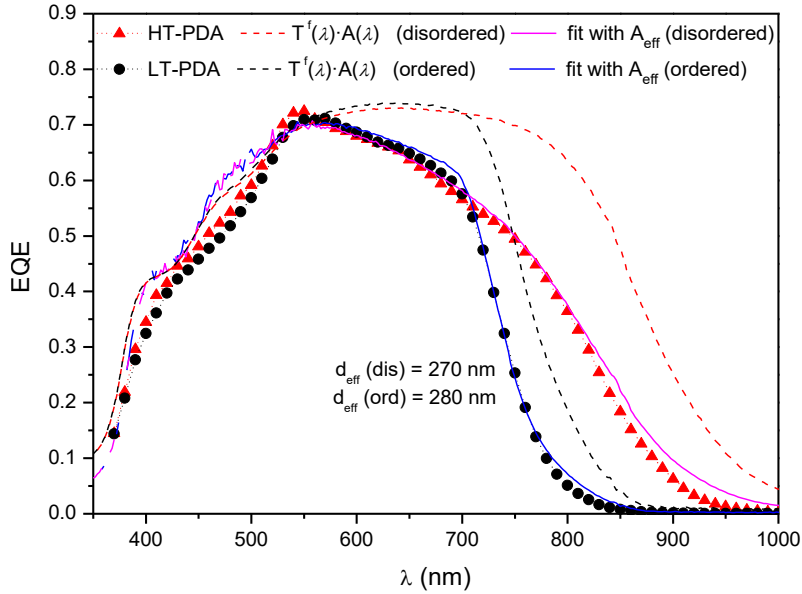
Come primo passo nell'analisi delle EQE di una tipica cella in CZTS dopo gli HT-PDA e LT-PDA abbiamo confrontato la EQE con l'assorbanza del film di CZTS nello stesso stato di ordinamento moltiplicato per la trasmittanza del contatto frontale  $T^f(\lambda)$  (vedi Figura 4). In entrambi i casi  $A(\lambda)T^f(\lambda)$  (che corrisponde alla EQE ideale di un dispositivo con una raccolta di carica perfetta) è molto più estesa della EQE reale, mostrando che la regione attiva della cella è molto più stretta dello spessore dell'assorbitore.

Una prima semplice analisi della EQE può essere fatta calcolando una assorbanza efficace  $A_{eff}$  usando il coefficiente di assorbimento misurato  $\alpha$  e uno spessore efficace  $d_{eff}$ :

$$A_{eff} = T^f(\lambda)[1 - \exp(-\alpha d_{eff})] \quad (1)$$

dove  $T^f(\lambda)$  è stato misurato su una struttura vetro/CdS/IZO/AZO depositata in parallelo col dispositivo. Per ottenere una curva  $T^f(\lambda)$  con poche frange di interferenza la trasmittanza è stata ricavata misurando il complemento della assorbanza ( $1-A=R+T$ ) nella configurazione di Edward e sottraendo la riflettanza della interfaccia frontale.

Per tutti i dispositivi che abbiamo analizzato si può ottenere una buona interpolazione della loro EQE sperimentale usando uno spessore efficace  $d_{eff}$  di circa 270 - 280 nm. Un esempio è riportato in Figura 4.



**Figura 4: Confronto tra i dati sperimentali (dot) ed una simulazione della EQE di una cella in CZTS (KC397) negli stati HT e LT-PDA utilizzando l'assorbanza efficace  $A_{eff}$  come descritto nel testo (linea continua). Gli spettri di assorbanza moltiplicati per la trasmittanza del contatto frontale  $A(\lambda)T^f(\lambda)$  sono anche riportati (linee tratteggiate) per mostrare la EQE nel caso di raccolta perfetta dei portatori.**

Una analisi più dettagliata può essere fatta usando l'espressione approssimata della EQE che considera perfetta la raccolta dei portatori fotogenerati nella regione di carica spaziale (SCR) mentre la considera limitata dalla diffusione nella regione quasi-neutra [27]:

$$EQE(\lambda) = T(\lambda) \left[ 1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L_n} \right] \quad (2)$$

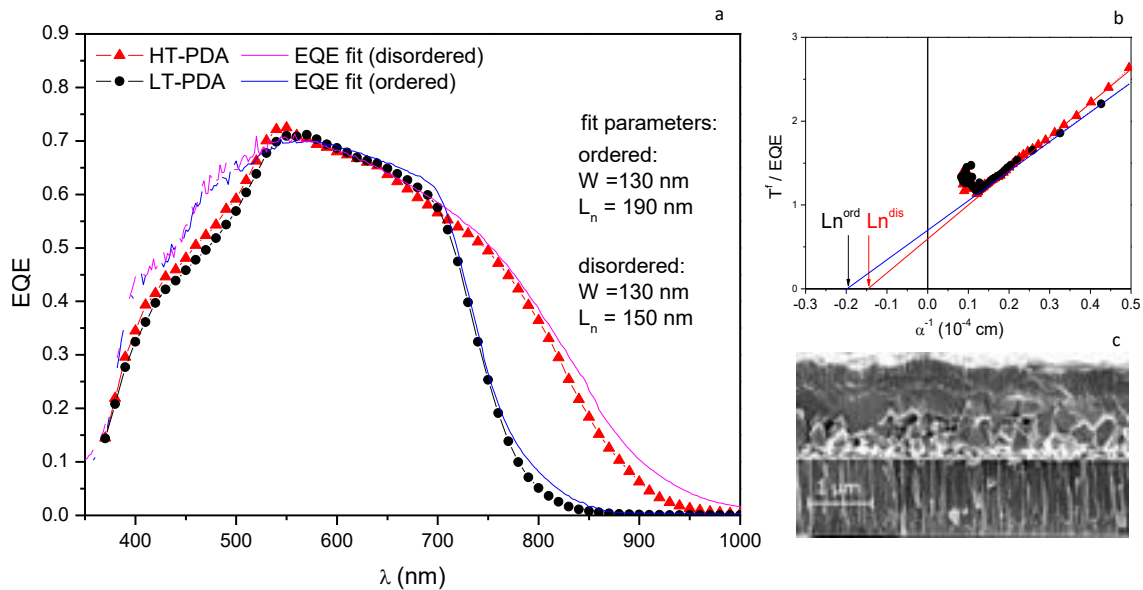
dove  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento,  $W$  è la larghezza della SCR è  $L_n$  la lunghezza di diffusione degli elettroni. Questa espressione è valida se lo spessore dell'assorbitore è molto maggiore di  $W$  ed  $L_n$ .

La lunghezza di diffusione dei minoritari può essere ricavata da un fit lineare della coda della EQE con la seguente espressione ottenuta dalla Eq. 2 per  $\alpha W \ll 1$ :

$$\frac{T^f(\lambda)}{EQE(\lambda)} \approx \left[ \frac{1}{\alpha(L_n + W)} + \frac{L_n}{L_n + W} \right] \quad (3)$$

Per tutti i dispositivi analizzati,  $L_n$  è circa 190 nm quando il CZTS è nello stato ordinato mentre è leggermente minore, circa 150 nm, nello stato disordinato (vedi Figura 5).

Con questa prima stima di  $L_n$ , abbiamo adattato l'Eq. 3 ai dati di EQE usando  $W$  come principale parametro. Un risultato tipico è mostrato in Figura 5 per la cella KC397, ma risultati simili sono stati trovati per gli altri dispositivi.



**Figura 5: Fit delle curve di EQE della cella KC397 con il CZTS nello stato ordinato e disordinato, analizzato con l' Equazione 3 (pannello a). Estrapolazione di  $L_n$  dal fit linear di  $T_f/EQE$  (Equazione 4) (pannello b). Immagine SEM in sezione di un tipico dispositivo in CZTS (pannello c).**

Queste analisi mostrano che la regione attiva delle celle ( $W+L_n$ ) è larga circa 280 e 315 nm nei dispositivi HT e LT-PDA rispettivamente e che in entrambi gli stati la SCR è larga circa 130 nm. Ovviamente  $W$  e  $L_n$  sono correlati e una incertezza di circa 30-40 nm può essere ragionevolmente associata a queste stime. La riduzione di  $L_n$  dopo il HT-PDA può essere attribuita all'aumento della ricombinazione e/o ad un calo della mobilità all'aumentare del disordine. Tuttavia, anche nel caso di CZTS nello stato ordinato, il valore di  $L_n$  è molto basso se confrontato con dispositivi in CZTSe ben ottimizzati ( $L_n > 1 \mu\text{m}$ , [22, 28]), indicando che la qualità del nostro assorbitore in CZTS deve ancora essere migliorata. Dobbiamo comunque notare che la lunghezza di diffusione riportata anche da altri gruppi per dispositivi in CZTS di alta efficienza è sempre minore di quella nel CZTSSe: un valore di circa 350 nm viene stimato in [7] per una cella con efficienza del 8.4% e un valore simile (circa 270 nm) viene riportato in [29]. Nei nostri dispositivi il basso valore di  $L_n$  potrebbe anche essere dovuto alle piccole dimensioni dei grani come mostrato dalla immagine SEM in sezione (Figura 5c) di una tipica cella ottenuta con il nostro processo di solforizzazione nel forno IONVAC.

Abbiamo anche eseguito delle misure di capacità ( $C$ ) a  $V_{bias}=0$  per avere una ulteriore stima della larghezza della SCR. Nei dispositivi disordinati  $C(V=0)$  è circa  $40 \text{ nF/cm}^2$  e usando una costante dielettrica relativa  $\epsilon_r=6.7$  [30] per il CZTS otteniamo una larghezza della SCR di circa 150 nm, in buon accordo con la analisi della EQE. I dispositivi ordinati mostrano invece una capacità inferiore che dipende dallo stadio di invecchiamento del dispositivo. Nei dispositivi appena ordinati con delle curve J-V S-shaped la capacità può scendere fino a  $10 \text{ nF/cm}^2$ . La capacità più alta misurata dopo un lungo invecchiamento è stata di circa  $33 \text{ nF/cm}^2$  corrispondente ad una  $W$  di circa 180 nm. Questi cambiamenti di  $C$  avvengono sulla stessa scala dei tempi di quelli delle J-V e verranno discussi nel prossimo paragrafo.

### 3.1.6 Analisi della S-shape: giunzione parassita sul retro del dispositivo

Il miglioramento delle performance dei nostri dispositivi all'aumentare del disordine è abbastanza sorprendente visto che lo stesso tipo di esperimenti eseguiti su celle solari in CZTSSe [31, 22] e su celle solari in CZTS monogranato danno il risultato opposto [24].

Mentre la diminuzione della  $J_{sc}$  nei dispositivi ordinati è stata facilmente spiegata nel paragrafo precedente con l'aumento della  $E_g$ , la degradazione del FF e della dark J-V è più difficile da spiegare. Abbiamo visto che il basso valore del FF nei dispositivi ordinati è connesso ad una distorsione della curva J-V sotto luce che nei casi peggiori mostra una chiara "S-shape". Questo comportamento è stato talvolta osservato nelle celle solari in CIGS sotto illuminazione con luce rossa e per spiegarlo sono state proposte tre spiegazioni.

La prima è che la S-Shape è dovuta ad un allineamento "spike-like" della banda di conduzione nella eterogiunzione CdS/CIGS [17], analogamente a quanto proposto anche per eterogiunzioni ZTO/CZTS [5] nel caso in cui il buffer ha una  $E_g$  particolarmente alta. Tuttavia, dalle misure XPS effettuate su campioni CdS/CZTS, sembra più probabile che nelle giunzioni CdS/CZTS la banda di conduzione abbia un allineamento di tipo "cliff" [32,33]. Inoltre, se la barriera limitante nei nostri dispositivi fosse dovuta ad uno spike tra CZTS e CdS, il comportamento limitante verrebbe ridotto o al più rimarrebbe identico dopo l'ordinamento (visto che la banda di conduzione del CZTS non potrebbe far altro che salire all'aumentare della  $E_g$ ) in contrasto con i risultati sperimentali.

Una seconda spiegazione suppone che sia presente nella regione dell'assorbitore adiacente al CdS un sottile layer contenente un alta concentrazione di accettori [34, 35]. La carica negativa contenuta in questo strato  $p^+$  produrrebbe una significativa caduta di potenziale e quindi ridurrebbe il campo elettrico nella restante parte dell'assorbitore diminuendo di conseguenza anche il FF. Se la densità degli accettori è sufficientemente alta e per tensioni applicate vicine alla  $V_{oc}$ , il potenziale nello strato  $p^+$  finisce per formare una vera e propria barriera per la raccolta degli elettroni riducendo la fotocorrente. Per bias maggiori della  $V_{oc}$  questa barriera verrebbe abbassata fino a scomparire e la curva J-V recupererebbe il suo andamento esponenziale crescente. Questo meccanismo sembrerebbe perciò in grado di spiegare le curve sotto luce "S-shaped". E' stato anche proposto che questo strato  $p^+$  non sia una porzione dell'assorbitore cresciuta con un contenuto particolarmente alto di difetti, ma che il suo drogaggio p-type aumenti spontaneamente grazie al rilassamento di qualche particolare tipo di donori ( $V_{Se}$  [36] o  $In_{Cu}$  [37] in CIGS) verso uno stato di carica neutra indotto dall'innalzamento del livello di Fermi vicino all'interfaccia col CdS [38]. Una interessante caratteristica di questo modello sarebbe perciò la capacità di spiegare gli effetti di invecchiamento supponendo che questo rilassamento dei donori sia molto lento. Tuttavia il modello è in contrasto con le nostre misure di capacità visto che prevedrebbe un alto valore di capacità per i dispositivi ordinati con JV "S-shaped" che invece mostrano valori di C più bassi di quelli delle celle disordinate con J-V regolari. Inoltre le simulazioni numeriche di dispositivi contenenti uno strato  $p^+$  producono delle J-V di luce "S-Shaped", ma il punto di flesso più in alto è situato a tensioni minori della  $V_{oc}$  [38, 39] e non alla  $V_{oc}$  come negli esperimenti. Alcune simulazioni preliminari eseguite da noi usando SCAPS 3.3.02 [40] danno gli stessi risultati insoddisfacenti: il flesso superiore posto a  $V < V_{oc}$ , alti valori della capacità e anche curve J-V al buio che salgono velocemente col bias mentre quelle sperimentali mostrano un aumento della corrente più graduale. Ovviamente non pretendiamo di aver esplorato in maniera esaustiva l'enorme numero di parametri coinvolti nelle simulazioni e perciò la validità di questo modello potrebbe essere rivalutata da ulteriori investigazioni.

Il terzo modello è basato sulla presenza di una seconda giunzione parassita (con polarità opposta a quella della giunzione principale CZTS/CdS) alla interfaccia posteriore CZTS/MoS<sub>2</sub>, che agisce come barriera per la iniezione delle buche [41]. Per spiegare le curve J-V "S-shaped" (vedi Figura 6a), la corrente di saturazione inversa del diodo posteriore ("controdiodo") deve essere nettamente inferiore alla  $J_{sc}$  della cella, in maniera da essere in grado di bloccare la corrente appena il bias supera la  $V_{oc}$ . Aumentando ulteriormente il bias, il controdiodo entrerà nel regime di breakdown e determinando un rapido aumento della corrente. Nell'esempio riportato in Figura 6a la caratteristica J-V del controdiodo è stata calcolata usando una semplice espressione analitica ottenuta per una giunzione Schottky considerando anche gli effetti del tunneling [42]:

$$J(V_b) = -J_{0b} \exp\left(-\frac{qV_b}{n_b k_B T}\right) \left[ 1 - \exp\left(+\frac{qV_b}{k_B T}\right) \right] \quad (4)$$

Questa espressione da una densità di corrente in polarizzazione inversa che non satura a  $J_{0b}$ , ma cresce

esponenzialmente con un fattore di idealità dato da  $(1-1/n_b)^{-1}$ . La curva in Figura 6a è stata calcolata usando  $J_{0b} = 1 \text{ mA/cm}^2$  e  $n_b=1.3$ .

Per avere una prima rozza stima dell'altezza di barriera ( $\phi_B$ ) necessaria per spiegare i nostri dati sperimentali possiamo usare l'espressione standard della corrente di saturazione inversa di una giunzione Schottky:

$$J_{0b} = A \frac{m_h^*}{m_0} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \quad (5)$$

dove  $A=120 \text{ A/cm}^2\text{K}^2$  è la costante di Richardson. Usando per il CZTS una massa efficace delle buche  $m_h^* = 0.48m_0$  abbiamo che per ottenere una  $J_{0b}$  minore di  $1 \text{ mA/cm}^2$  a temperature ambiente dovremmo avere  $\phi_B > 0.58 \text{ eV}$ .

Inoltre per spiegare i nostri risultati l'alto valore di questa barriera (definita come la differenza in energia tra il quasi-livello di Fermi delle buche e la cima della banda di valenza del CZTS all'interfaccia CZTS/MoS<sub>2</sub>) dovrebbe diminuire nello stato disordinato. Questa ipotesi è in accordo con i risultati dei calcoli *ab-initio* [43], secondo i quali la riduzione della  $E_g$  del CZTS nello stato disordinato è dovuta principalmente ad uno *shift* verso l'alto della cima della banda di valenza (VBM).

Possiamo costruire uno schema del diagramma delle bande della giunzione Mo/MoS<sub>2</sub>/CZTS usando i valori di alcuni parametri del Mo e del MoS<sub>2</sub> riportati in letteratura:

Mo (011) funzione lavoro =4.9 eV [44],

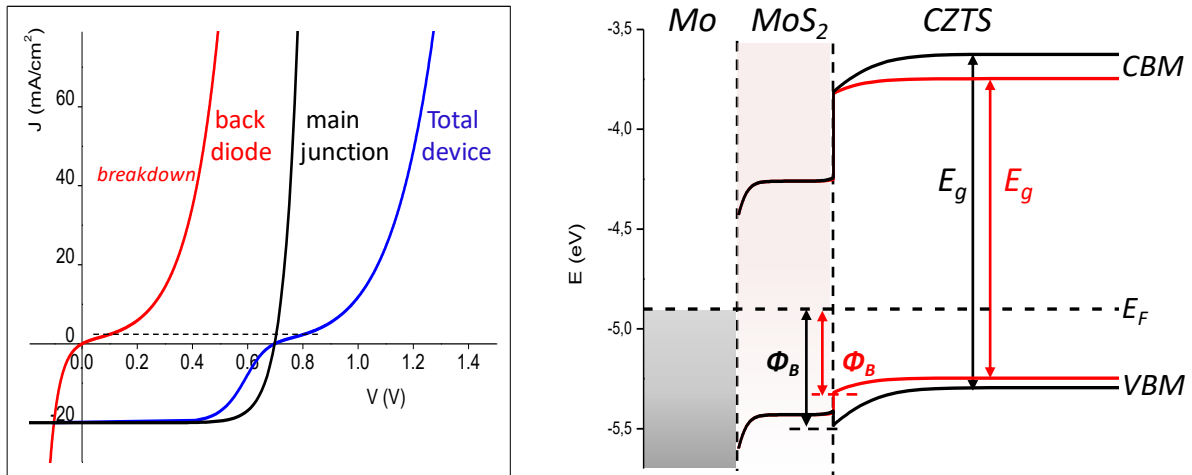
$E_g(\text{MoS}_2) = 1.17 \text{ eV}$  [45],

Energia di ionizzazione  $E_{\text{vac}}-E_v(\text{MoS}_2) = 5.6 \text{ eV}$  [46].

Non sono invece disponibili dati sperimentali sulla discontinuità in banda di valenza alla interfaccia CZTS/MoS<sub>2</sub>. Siccome i calcoli *ab-initio* suggeriscono che le bande di valenza del CZTS e del CIGS sono allineate [47], possiamo riferirci al caso simile della giunzione CIG(S,Se)/Mo(S,Se)<sub>2</sub> dove le misure UPS hanno trovato un VBM (CIGSSe) circa 0.1 eV sopra il VBM (Mo(S,Se)<sub>2</sub>) [48]. Supponendo che la stessa discontinuità sia presente all'interfaccia tra CZTS disordinato e MoS<sub>2</sub> e che l'aumento della  $E_g$  del CZTS ordinato sia tutto dovuto ad un abbassamento del suo VBM *shift*, possiamo assumere un valore costante per l'affinità elettronica del CZTS di circa 4 eV, ed utilizzare  $E_g(\text{CZTS}_{\text{dis}}) = 1.5 \text{ eV}$  e  $E_g(\text{CZTS}_{\text{ord}}) = 1.67 \text{ eV}$ .

A questo punto per ottenere una barriera posteriore sufficientemente alta da spiegare il grande effetto del controdiode nei dispositivi ordinati (circa 0.58 eV) dobbiamo ipotizzare che il p-type MoS<sub>2</sub> sia poco drogato ed abbia un livello di Fermi molto distante dalla banda di valenza ( $E_F-E_v=0.53 \text{ eV}$  come schematizzato in Figura 6b). La piccola differenza nell'energia di attivazione del CZTS in Figura 6.b è stata introdotta solo per mostrare visivamente il leggero aumento di conducibilità che tipicamente viene riscontrato nel CZTS disordinato.

In definitiva tutte queste ipotesi porterebbero ad ipotizzare un diagramma a bande in cui il dispositivo nello stato disordinato avrebbe una barriera al contatto posteriore di circa 0.42 eV che salirebbe a circa 0.58 eV dopo il processo di ordinamento dando luogo così alle curve J-V sotto luce "*S-shaped*".



**Figura 6:** Pannello a: effetto di un controdiodo sulla caratteristica JV sotto luce di una cella solare. Le curve della giunzione posteriore (rosso) e frontale (nero) sono riportate insieme alla curva JV totale del dispositivo. Pannello b: schema del profilo delle bande al contatto posteriore Mo/MoS<sub>2</sub>/CZTS nel caso di assorbitore disordinato (linea rossa) e ordinato (linea nera): notare l'aumento della barriera per l'iniezione delle buche nel caso ordinato.

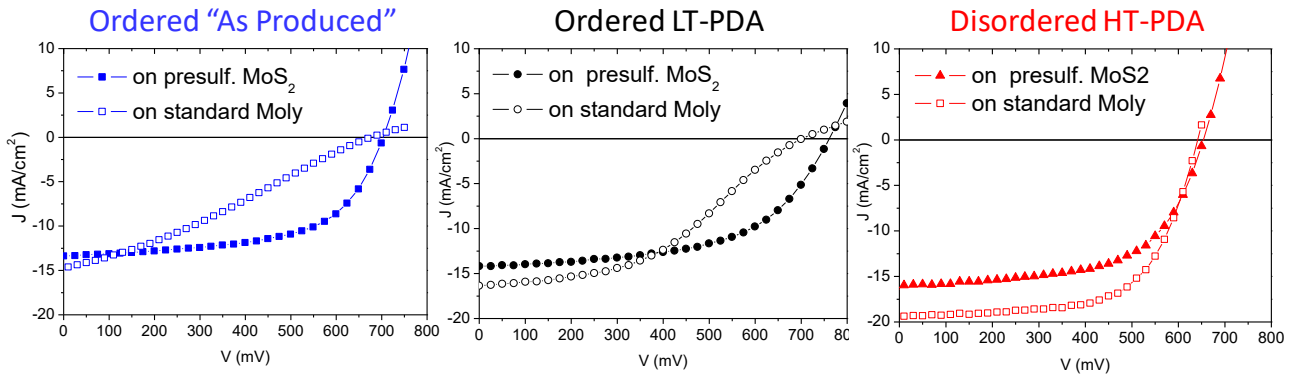
Da questo diagramma a bande risulta anche chiaro che una quantità molto importante nel determinare la barriera di potenziale per le buche è la posizione del livello di Fermi nel MoS<sub>2</sub>: le curve *S-shaped* potrebbero essere associate ad un MoS<sub>2</sub> poco drogato mentre un MoS<sub>2</sub> con un alto drogaggio *p-type* dovrebbe essere in grado di evitare ogni limitazione nella iniezione delle buche [49]. Parte delle grandi differenze nel comportamento delle celle fabbricate con diverse procedure potrebbero perciò essere dovute alla dipendenza del drogaggio del MoS<sub>2</sub> dai dettagli del processo di fabbricazione dei dispositivi. Per esempio la formazione di un MoS<sub>2</sub> *n-type* è stata rilevata da misure XPS/UPS [50] effettuate su una interfaccia Mo/MoS<sub>2</sub> prodotta tramite la solforizzazione di un film di Mo. D'altro canto un forte drogaggio *p-type* del Mo(S,Se)<sub>2</sub> è stato trovato da misure di Kelvin Probe Force Microscopy eseguite su sezioni fortemente inclinate di celle solari in CZTSSe [51].

### 3.1.7 Ottimizzazione del contatto sul retro: presolforizzazione del molibdeno

Il ruolo del contatto posteriore sulle prestazioni dei dispositivi è stato investigato cambiando le proprietà dello strato di MoS<sub>2</sub> che si forma di solito spontaneamente all'interfaccia CZTS/Mo durante il processo di solforizzazione. Come discusso in precedenza una possibile ragione per le cattive prestazioni del contatto posteriore potrebbe essere un insufficiente drogaggio *p-type* dello strato nativo di MoS<sub>2</sub>, che a sua volta potrebbe essere dovuto ad una alta densità di vacanze di zolfo che si comportano da donori. Un adeguato rifornimento di zolfo durante la crescita del MoS<sub>2</sub> potrebbe quindi aiutare ad ottenere uno strato più drogato e più capace di formare un buon contatto ohmico.

Per controllare queste ipotesi abbiamo introdotto nel processo uno step consistente nella solforizzazione del molibdeno prima della deposizione del precursore in maniera da aumentare il contenuto di zolfo nel MoS<sub>2</sub> rispetto a quello che si forma durante la solforizzazione del precursore. Questo step di processo potrebbe inoltre anche aiutare a ridurre la possibile decomposizione del CZTS che è termodinamicamente possibile quando esso è in contatto col Mo metallico [52]. Le condizioni di processo usate per la solforizzazione del film di Mo sono le stesse usate per i precursori di CZTS, ma il tempo di permanenza a 570°C è stato ridotto a 15 min.

In Figura 7 le curve J-V al buio e sotto luce di un tipico dispositivo cresciuto sul nuovo contatto di Mo/MoS<sub>2</sub> presolforizzato sono confrontate con quelle di un dispositivo standard in diversi stati di ordine dell'assorbitore (As produced, LT-PDA, HT-PDA). I risultati sono soddisfacenti perché mostrano che col nuovo contatto si ha una chiara rimozione della S-shape della curva J-V nello stato ordinato. Le prestazioni di questa nuova classe di dispositivi sono riportate in Tabella 3.



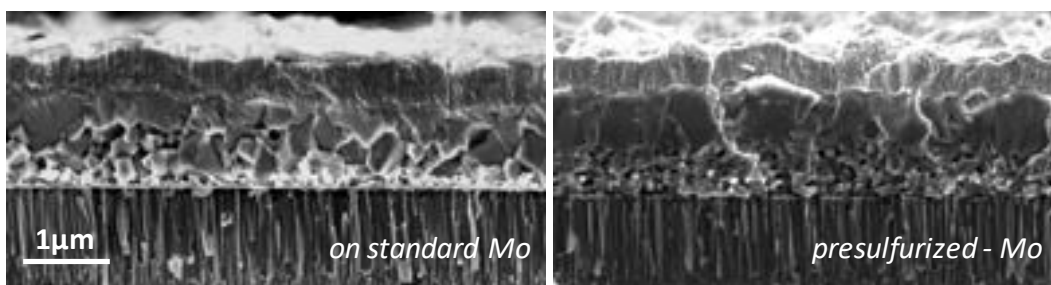
**Figura 7: Confronto delle curve J-V di un tipico dispositivo cresciuto sul nuovo contatto di Mo/MoS<sub>2</sub> presolforizzato con quelle di un dispositivo standard in diversi stati di ordine dell'assorbitore (As produced, LT-PDA, HT-PDA).**

**Tabella 3 Parametri di alcune celle solari in CZTS cresciute su molibdeno presolforizzato. I diversi trattamenti termici e stati di invecchiamento sono specificati per ogni dispositivo.**

| Cella   | Stato       | Trattamento | aging (days) | V <sub>oc</sub> (mV) | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | Eff (%) | J <sub>0</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) | n    | Rs (Ωcm <sup>2</sup> ) |
|---|-------------|-------------|--------------|----------------------|---------------------------------------|--------|---------|-------------------------------------|------|------------------------|
| <b>Celle su MoS<sub>2</sub> presolforizzato</b> |             |             |              |                      |                                       |        |         |                                     |      |                        |
| KC415   | ordinato    | AP          | 0            | 733                  | 13.1                                  | 54.6   | 5.26    | 1.3 E-8                             | 2.2  | 5.2                    |
|   | disordinato | HT-PDA      | 0            | 643                  | 15.6                                  | 52.5   | 5.27    | 4.6 E-9                             | 2.1  | 5.5                    |
|   | disordinato | HT-PDA      | 108          | 654                  | 16.4                                  | 56.2   | 6.04    | 3.8 E-8                             | 2.2  | 3                      |
| KC444   | ordinato    | AP          | 0            | 646                  | 12.8                                  | 53.8   | 4.43    | 1.2 E-8                             | 1.9  | 2                      |
|   | ordinato    | AP          | 6            | 654                  | 12.3                                  | 60.3   | 4.85    | 4.9 E-8                             | 2.1  | 1.2                    |
|   | ordinato    | AP          | 19           | 654                  | 12.5                                  | 60.8   | 4.97    | 6.5 E-8                             | 2.1  | 1.8                    |
| KC447   | ordinato    | AP          | 8            | 704                  | 13.4                                  | 58.9   | 5.55    | 8.6 E-9                             | 2.0  | 2                      |
|   | ordinato    | LT-PDA      | 16           | 761                  | 14.2                                  | 55.6   | 6.01    | 3.3 E-9                             | 2.1  | 5                      |
|   | disordinato | HT-PDA      | 130          | 655                  | 16.1                                  | 59.2   | 6.23    | 2.1 E-7                             | 2.4  | 4                      |
| KC455   | ordinato    | AP          | 0            | 703                  | 13.7                                  | 53.6   | 5.17    | 9E-9                                | 2.08 | 2.2                    |
|   | ordinato    | AP          | 3            | 710                  | 12.95                                 | 65.4   | 6.0     | 1E-9                                | 1.7  | 1.5                    |

Da questi dati vediamo che l'uso del Mo presolforizzato permette di rimuovere gli effetti della barriera osservati in precedenza sia nello stato "as produced" che in quello ordinato (LT-PDA): i dispositivi in Tabella 3 infatti mostrano sin da subito buone performances, con FF fino al 65% (dopo un certo invecchiamento), V<sub>oc</sub> fino a 761 mV ed efficienze fino al 6%.

Il trattamento HT-PDA induce il tipico calo della V<sub>oc</sub> e un certo aumento della J<sub>sc</sub>, compatibile con il restringimento della E<sub>g</sub>, mentre sia il FF che l'efficienza rimangono quasi invariati. L'effetto dell'invecchiamento è ancora presente, ma i miglioramenti sono meno evidenti rispetto ai dispositivi su Mo standard visto che il FF è già abbastanza buono fin dall'inizio. Al momento la minore efficienza di questi dispositivi rispetto a quelli cresciuti su Mo metallico è dovuta alla bassa J<sub>sc</sub> (13 – 16 mA/cm<sup>2</sup>), che a sua volta sembra collegata alla peggiore morfologia degli assorbitori cresciuti su Mo presolforizzato che spesso mostrano grani di dimensioni inferiori e con una distribuzione meno omogenea (vedi Figura 8).



**Figura 8: confronto tra assorbitori in CZTS cresciuti su Mo standard (sinistra) e MoS<sub>2</sub> presolfurizzato (destra).**

Questi esperimenti sono ancora in corso, ma i risultati ottenuti finora evidenziano il ruolo critico del back-contact sulle performance finali dei dispositivi.

L'ottimizzazione del contatto posteriore tramite l'uso del Mo presolfurizzato sembra comunque una strategia interessante per ottenere celle con buone prestazioni nello stato ordinato, certamente più interessanti in vista di un loro utilizzo come *top-cell* in dispositivi tandem poiché sono caratterizzate da una  $E_g$  dell'assorbitore maggiore. Ulteriori indagini saranno comunque effettuate per capire se i miglioramenti osservati sono effettivamente imputabili ad un aumento del drogaggio  $p$  del MoS<sub>2</sub> con la presolfurizzazione o se invece sono coinvolti altri meccanismi, come ad esempio la riduzione di fasi secondarie (connesse alla decomposizione del CZTS all'interfaccia posteriore), oppure una diversa distribuzione di sodio rispetto ai dispositivi standard. Su questo ultimo punto è stata già avviata un'attenta indagine usando caratterizzazioni al GDOES, che verranno mostrate nel prossimo paragrafo.

Parallelamente a questo studio, il lavoro futuro sarà anche indirizzato all'ottimizzazione delle condizioni di solforizzazione di questi precursori su Mo presolfurizzato in maniera da migliorarne la morfologia, migliorando così la  $J_{sc}$  e di conseguenza l'efficienza finale.

### 3.1 Ruolo del sodio nei film e nelle celle in CZTS

È ben noto che il sodio ha un ruolo molto importante nel determinare la ricristallizzazione e il drogaggio del CZTS (è da notare che anche litio [53] e potassio [54] hanno effetti simili). Un recente articolo del gruppo dell'IBM [55] ha mostrato che le celle migliori hanno una concentrazione di sodio alta ma fortemente non uniforme e che la concentrazione di sodio voluta può essere ottenuta in maniera più riproducibile usando dei vetri ricoperti da SnO<sub>2</sub> drogato fluoro (FTO) che funziona da barriera per la diffusione del sodio dall'interno del vetro, e aggiungendo il sodio tramite l'evaporazione di un sottile strato di NaF. L'occupazione del sodio nella struttura cristallina del CZTS non è del tutto chiara, in quanto lo ione Na<sup>+</sup> potrebbe andare in sostituzione del Cu<sup>+</sup>, o accumularsi nei bordi di grano o accomodarsi interstiziale.

È noto in letteratura [56] che nel caso del Li<sup>+</sup>, che ha un raggio ionico paragonabile al Cu<sup>+</sup> (Cu<sup>+</sup>=0.74 Å; Li<sup>+</sup>=0.73 Å), si ottiene una lega sostituzionale nell'intero intervallo di composizione (Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>ZnSnS<sub>4</sub> con 0<x<1). Il raggio ionico del sodio invece è sensibilmente maggiore rispetto al rame (Na<sup>+</sup>=1.13 Å), e l'unica evidenza strutturale riportata in letteratura è una distorsione della cella unitaria del CZTS in forma di cristallo singolo all'aumentare del drogaggio di sodio [57]. Non è riportato però il caso di CZTS policristallino a film sottile.

Abbiamo dunque avviato uno studio sull'effetto del sodio sulle proprietà morfologiche e ottiche nei nostri materiali policristallini, depositando i precursori su vetro ricoperto da FTO ed aggiungendo una quantità controllata di sodio sulla superficie del precursore prima della solforizzazione.

L'apporto controllato di sodio in superficie è stato ottenuto attraverso l'evaporazione termica di NaF e in alcuni casi attraverso *spin-coating* di una soluzione di NaF. I materiali così ottenuti sono stati confrontati con quelli cresciuti sui substrati con FTO ma senza l'aggiunta del sodio, e con quelli cresciuti su substrati standard di vetro soda lime (CSL) e molibdeno (CSL/Mo), in cui il sodio diffonde dal substrato in maniera non controllata.

#### 3.1.1 Effetto del sodio sui film di CZTS cresciuti nel forno a tubo

Un primo risultato evidente di questo studio è l'effetto del sodio sulla morfologia del campione. In Figura 9 sono riportate le foto SEM in sezione di diversi campioni solforizzati nel forno a tubo a partire dallo stesso precursore, depositato su diversi substrati, con e senza l'aggiunta di 13 nm di NaF evaporato.

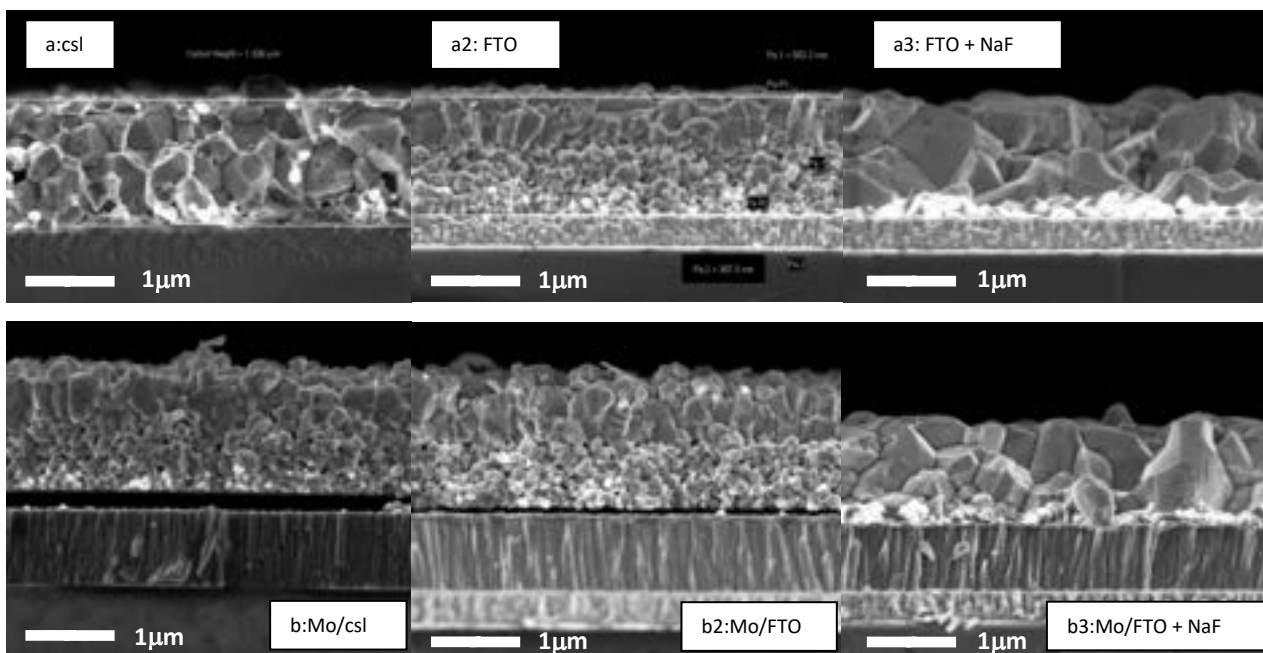
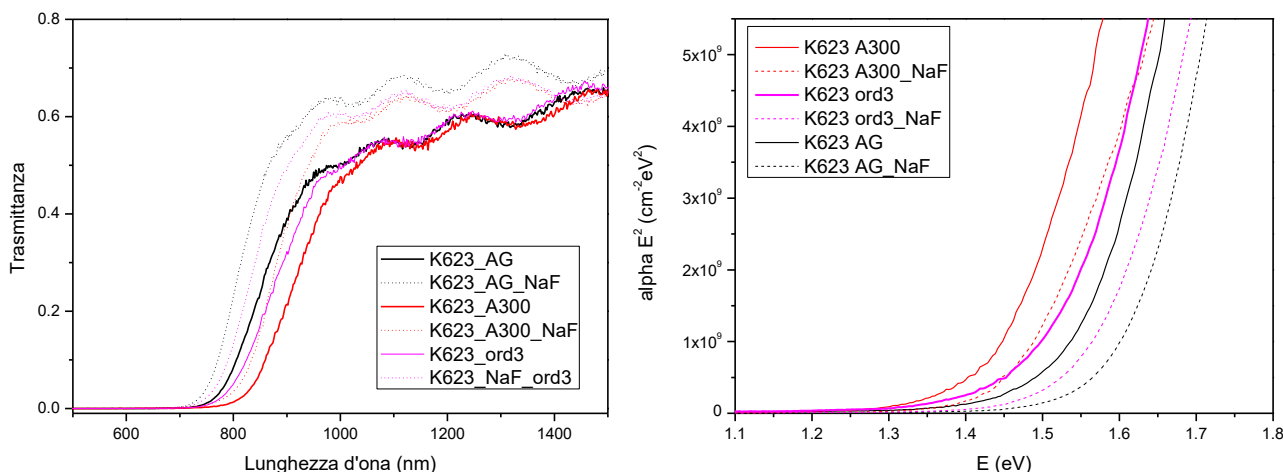


Figura 9: Cross-section dei campioni K620 cresciuti dal precursore SP232 rispettivamente su vetro CSL, CSL/FTO, CSL/FTO + NaF, CSL/Mo, CSL/FTO/Mo + NaF

L'effetto più evidente è l'incremento della dimensione media dei grani con l'apporto di sodio evaporato. Infatti utilizzando il substrato di vetro con FTO e aggiungendo 13 nm di NaF si nota la formazione di grani cristallini con dimensioni paragonabili allo spessore (circa 1 micron), mediamente maggiore rispetto al caso (a:CSL) in cui il sodio diffonde senza nessuna barriera dal substrato. A tal proposito si può notare come anche la presenza di molibdeno possa interferire sulla crescita dei grani, andando probabilmente a limitare la diffusione del sodio. In completa assenza di sodio infine (substrato con FTO e nessuna evaporazione di NaF) si ha una scarsa cristallizzazione del film, che mostra grani molto piccoli sul retro e grani di piccole dimensioni nello strato superiore.

Oltre agli effetti morfologici l'aggiunta di 13 nm di NaF porta ad un aumento della gap del campione finale. In Figura 10 riportiamo le curve di trasmittanza e il relativo plot di Tauc del campione K623 con e senza l'aggiunta di 13 nm di NaF, in diversi stati di ordinamento. La variazione della gap si osserva non solo nello stato "as-grown" (AG), ma anche dopo il disordinamento (A300, che corrisponde al trattamento HT-PDA descritto in precedenza per i dispositivi) e dopo 3 processi di ordinamento (corrispondenti rispettivamente a trattamenti LT-PDA di 3, 24 e 96 ore) come riportato in Tabella 4. Questo conferma che la variazione di  $E_g$  è un effetto reale ed intrinseco del campione con il NaF evaporato e non è da attribuire ad una diversa cinetica di ordinamento correlata ad una variazione di stechiometria.



**Figura 10** Curve di trasmittanza e plot di Tauc del campione K623 con e senza l'aggiunta di 13 nm di NaF, in diversi stati di ordinamento (AG, A300, ord1, ord2).

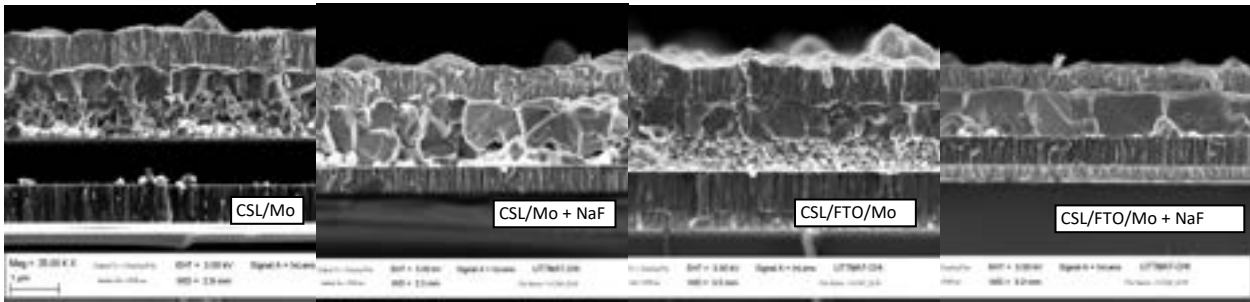
Questi risultati suggeriscono che, analogamente a quanto succede nel caso del litio [56], anche il sodio possa occupare i siti del rame aumentando il valore della gap. Questa ipotesi andrà confermata tramite misure di XRD che dimostrino l'espansione della cella unitaria del cristallo, così come mostrato nel caso di cristalli singoli drogati con il sodio [57].

**Tabella 4** Valori di  $E_g$  nel campione K623 con e senza NaF in diversi stati di ordinamento

| K623         | $E_g$ (eV)<br>A300 | $E_g$ (eV)<br>Ord1 | $E_g$ (eV)<br>Ord2 | $E_g$ (eV)<br>Ord3 | $E_g$ (eV)<br>AG |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|
| no NaF       | 1.45               | 1.46               | 1.49               | 1.51               | 1.54             |
| 13 nm NaF    | 1.48               | 1.50               | 1.54               | 1.57               | 1.60             |
| $\Delta E_g$ | 0.03               | 0.04               | 0.05               | 0.06               | 0.06             |

L'effetto del sodio sui dispositivi è più difficile da analizzare in quanto può influenzare profondamente molti aspetti del dispositivo (conducibilità, stato delle interfacce, gap e allineamenti di banda) e quindi la sua introduzione richiede una nuova ottimizzazione del processo.

In Figura 11 riportiamo le foto in sezione di quattro celle solari realizzate su due diversi substrati con e senza aggiunta di 13 nm di NaF.



**Figura 11: cross-section dei campioni K624 cresciuti dal precursore SP233, rispettivamente su CSL/Mo, CSL/Mo/NaF, CSL/FTO/Mo, CSL/FTO/Mo/NaF.**

Nonostante l'evidente aumento nelle dimensioni dei grani, le prestazioni delle celle (sia con il NaF che senza) sono risultate sempre molto scadenti con dispositivi che risultano essere "in cortocircuito" ossia con una resistenza di shunt bassa. Queste celle furono ottenute da precursori co-sputterati a bassa pressione che producevano film di CZTS con problemi di adesione e *blistering*, e sono quindi poco rappresentative per valutare gli effetti del sodio nelle prestazioni fotovoltaiche. Questi primi studi sono stati quindi estesi a materiali più ottimizzati, solforizzati utilizzando il nuovo forno IONVAC e a diversi spessori di NaF.

### 3.1.2 Effetti del sodio sui film di CZTS cresciuti nel forno IONVAC

#### IMPLEMENTAZIONE ED UTILIZZO DEL GDOES

Con l'utilizzo del nuovo strumento per la Glow-Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES) è stato possibile indagare più a fondo sulla distribuzione del sodio all'interno del campione e valutarne il ruolo sia sulla morfologia del campione che sulle prestazioni dei dispositivi.

Il GDOES consente l'analisi qualitativa della concentrazione degli elementi lungo lo spessore del campione. Lo strumento combina una sorgente di plasma (Glow Discharge) con uno spettrometro ottico ad emissione (Optical Emission Spectroscopy). Il plasma viene generato all'interno di una piccola camera in cui il campione funge da catodo. Durante questo processo di "sputtering" gli atomi che vengono emessi dal campione emettono fotoni di energia caratteristica per ogni elemento. Quindi le variazioni di luce emessa riflettono in tempo reale i cambiamenti di composizione lungo lo spessore del campione.

Fino a gennaio 2017 il set-up sperimentale comprendeva solo 8 fotomoltiplicatori posizionati per rivelare le righe di emissione dei seguenti elementi: Cu, Zn, Sn, S, Si, Mo, Na, O. L'*upgrade* ha consentito di aggiungere altri 11 canali per la rivelazione dei segnali di: C, Ni, P, Ti, Se, Ga, W, In, Cd, B, Mg.

Lo strumento è stato utilizzato per uno studio sistematico sugli effetti che il tipo di substrato può avere sulla distribuzione del sodio all'interno del campione, e sugli effetti della quantità e della natura del NaF aggiunto ai campioni.

EFFETTI DEL SUBSTRATO

Sono stati confrontati 4 diversi campioni di CZTS che differiscono solo per il substrato, ottenuti quindi a partire dallo stesso precursore e sottoposti allo stesso trattamento termico. I substrati utilizzati sono il classico molibdeno depositato su vetro soda-lime (CSL/Mo), due molibdeni presolforizzati (CSL/Mo/MoS<sub>2</sub>) che differiscono per la temperatura di solforizzazione (580°C e 450°C), e infine un molibdeno cresciuto su vetro-barriera (FTO/Mo). Per questi 4 campioni è riportato in Figura 12 il profilo di distribuzione del sodio (proveniente solo dal vetro soda-lime), e la tabella con le prestazioni fotovoltaiche dei relativi materiali.

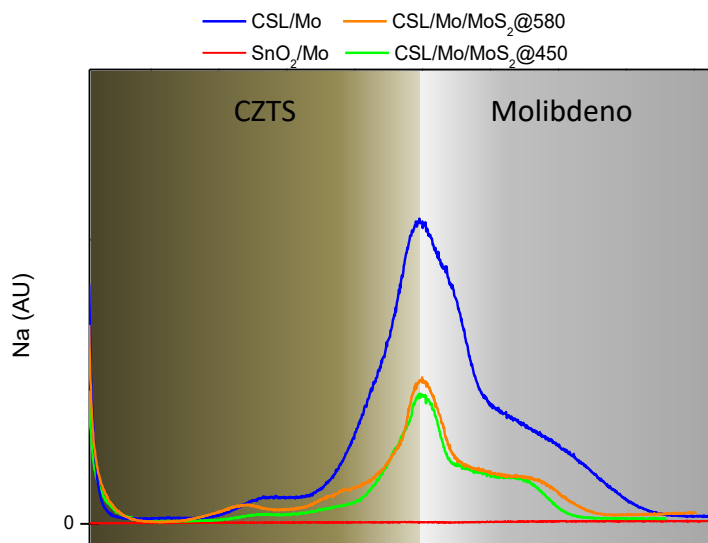


Figura 12: Profilo di distribuzione del sodio nei 4 campioni con diverso substrato

La prima evidenza sperimentale è che in generale il sodio tende ad accumularsi alle interfacce e in questo caso specifico all’interfaccia Mo/CZTS. La quantità di sodio che diffonde all’interno del campione è chiaramente influenzata dal tipo di substrato, infatti nel caso nel vetro-barriera (FTO/Mo) si ottiene una concentrazione non rilevabile dal GDOES, mentre utilizzando il molibdeno standard (CSL/Mo) si osserva un notevole accumulo all’interfaccia accompagnato da una sensibile diffusione all’interno del CZTS. Nel caso di molibdeno presolforizzato invece si osserva un parziale effetto di blocco che può dipendere dallo strato di MoS<sub>2</sub> di circa 100 nm presente sul molibdeno. Il trattamento termico a diverse temperature invece (450°C e 580°C) sembra avere un effetto trascurabile sul profilo del sodio, che mostra solo una concentrazione leggermente più alta aumentando la temperatura di solforizzazione del Mo.

In termini di prestazioni fotovoltaiche (Tabella 5), si osservano alcune variazioni dipendenti dal substrato, soprattutto la bassa J<sub>sc</sub> della cella KC421 ottenuta su vetro barriera, a conferma di una correlazione tra la presenza del sodio, la crescita dei grani e il valore massimo della J<sub>sc</sub>. Si conferma che le celle fabbricate su Mo standard sono le migliori dopo l’annealing a 300°C e che quelle su Mo solforizzato sono limitate da una J<sub>sc</sub> inferiore dovuta probabilmente ad una peggiore morfologia. La differenza tra la cella KC420 con il molibdeno presolforizzato a 450°C e la KC419 con il Mo solforizzato a 580°C rientra probabilmente nella variabilità del processo, visto che la loro distribuzione di sodio mostra un profilo pressoché identico. Questo effetto andrà perciò approfondito con altre prove.

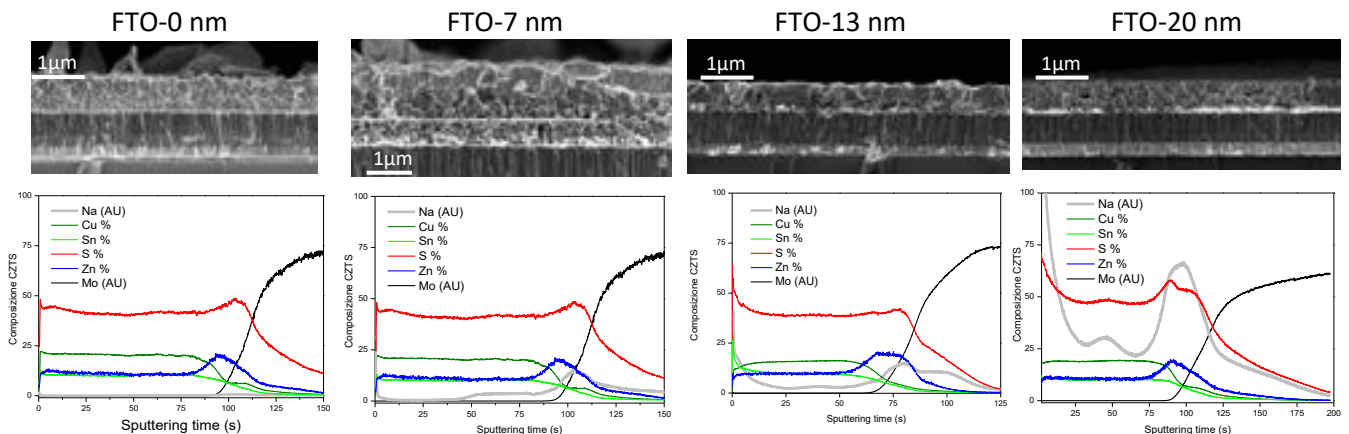
**Tabella 5: Prestazioni fotovoltaiche delle celle ottenute con 4 diversi substrati**

| Substrato                  | cella      | Voc (mV) | Jsc (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | Eff (%) | J <sub>0</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) | n   | Rs (Ωcm <sup>2</sup> ) | Rsh (Ωcm <sup>2</sup> ) |
|----------------------------|------------|----------|---------------------------|--------|---------|-------------------------------------|-----|------------------------|-------------------------|
| Mo                         | KC412_A300 | 624      | 18,33                     | 60,6   | 6,9     | 2,3E-08                             | 1,9 | 2                      | 3152                    |
| Mo/MoS <sub>2</sub> @580°C | KC419_A300 | 618      | 13,60                     | 52,7   | 4,4     | 2,9E-08                             | 2,2 | 5                      | 2470                    |
| Mo/MoS <sub>2</sub> @450°C | KC420_A300 | 603      | 15,64                     | 54,6   | 5,1     | 2,9E-07                             | 2,3 | 2                      | 584                     |
| FTO/Mo                     | KC421_A300 | 497      | 10,90                     | 36,7   | 2       | 4,7E+01                             | 5,5 | 11                     | 975                     |

Da questo primo studio si conferma quindi l'utilità del GDOES nello studio della quantità e della distribuzione di sodio all'interno del campione. Il passaggio successivo è stato lo studio sugli effetti della quantità di sodio introdotto e sulla modalità con cui viene depositato nei campioni.

#### EFFETTI DELLA QUANTITÀ DI NaF

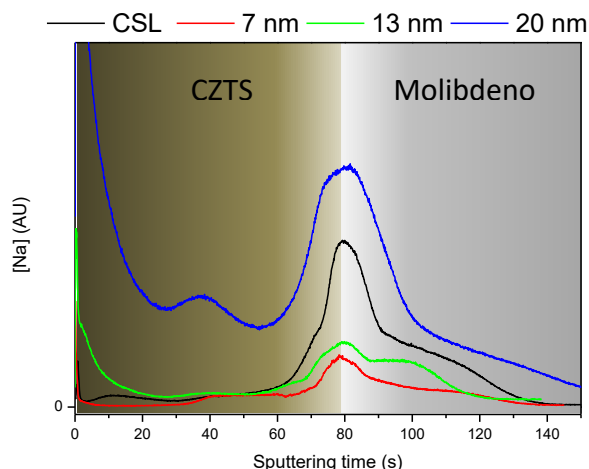
Su uno stesso set di campioni è stata evaporata una quantità di NaF crescente, in modo da poter analizzare gli effetti morfologici e gli effetti sulle prestazioni delle celle in funzione del sodio introdotto. È stato quindi utilizzato il substrato con FTO (FTO/Mo) per l'evaporazione di 7 nm, 13 nm e 20 nm di NaF sul precursore prima della solforizzazione. In Figura 13 sono riportati, per ognuno degli assorbitori, la foto SEM in sezione per evidenziare la morfologia e il relativo profilo GDOES per analizzarne la distribuzione di sodio all'interno.



**Figura 13: Foto SEM in sezione e relativo profilo composizionale ottenuto tramite GD-OES di 4 campioni a diverso contenuto di sodio. Il segnale del Na e del Mo sono su scala arbitraria ma comune ai 4 grafici. I segnali di Cu, Zn, Sn e S sono invece normalizzati al valore composizionale**

Tra i quattro campioni, quello con la miglior morfologia è il campione con 13 nm evaporati (FTO-13) che mostra grani di grandi dimensioni, una buona uniformità e poche segregazioni all'interfaccia, nonostante sia presente il tipico accumulo di Zn in prossimità del molibdeno. Per poter apprezzare meglio le differenze in termini di distribuzione di sodio, è riportato in Figura 14 il confronto del singolo segnale del Na nei tre campioni col NaF insieme al segnale misurato su una cella realizzata su un substrato senza la barriera di FTO. È interessante notare che all'interfaccia Mo/CZTS i campioni con FTO-7 e FTO-13 hanno un picco di Na più basso rispetto al campione di riferimento su CSL, mentre almeno per il campione FTO-13 il segnale è più alto all'interno del campione. Il campione FTO-20 invece, ha un segnale notevolmente più alto ovunque, soprattutto all'interfaccia superiore. Inoltre nel caso di FTO-7, che mostra il segnale più basso di tutti, il sodio si accumula all'interfaccia posteriore e diffonde dalla superficie fin dentro il molibdeno, e non permane nel campione. In assenza di standard opportuni la misura di GDOES non può dare alcuna informazione quantitativa sulla concentrazione di sodio, ma da calcoli basati sui volumi molari si può

dedurre che la sua concentrazione nel campione con 20 nm di NaF evaporati non può essere maggiore del 1.5 at%.



**Figura 14: Segnali GDOES del Na per quattro campioni con diversi spessori di NaF evaporato. Il campione su CSL è tenuto come riferimento**

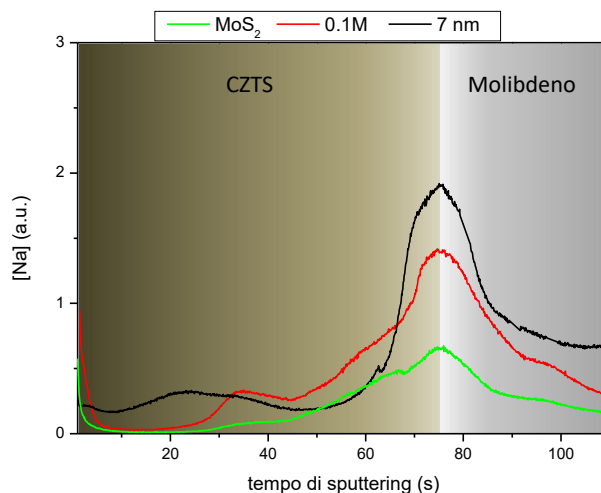
Per i dispositivi ottenuti con i 4 diversi assorbitori, si osserva una buona correlazione tra la morfologia e il valore della  $J_{sc}$  che, come riportato in Tabella 6, è più alta per il campione FTO-13. La cella ottenuta dal campione FTO-20 non è stata misurata in quanto si è staccato l’assorbitore dal molibdeno durante la deposizione del buffer-layer (probabilmente a causa della formazione di una fase solubile in acqua).

**Tabella 6: Prestazioni fotovoltaiche delle celle ottenute dai quattro assorbitori a diverso contenuto di sodio**

| NaF (nm) | cella          | $V_{oc}$ (mV) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $FF$ (%) | $Eff$ (%) | $J_0$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $n$ | $R_s$ (Ωcm <sup>2</sup> ) | $R_{sh}$ (Ωcm <sup>2</sup> ) |
|----------|----------------|---------------|--------------------------------|----------|-----------|----------------------------|-----|---------------------------|------------------------------|
| 0        | KC421 (disord) | 497           | 10,90                          | 36,7     | 2         | 4,7E-05                    | 5,5 | 11                        | 975                          |
| 7        | KC425 (disord) | 632           | 13,1                           | 42,5     | 3,54      | 8,7E-08                    | 2,5 | <8                        | 3200                         |
| 13       | KC423 (disord) | 632           | 16,1                           | 50,0     | 5,08      | 3,5E-08                    | 2.1 | 5.5                       | 5300                         |
| 20       | NO cella       |               |                                |          |           |                            |     |                           |                              |

**NAF DEPOSITATO PER SPIN-COATING**

Oltre all’evaporazione termica del NaF, è stata provata anche la deposizione per *spin-coating* di una soluzione di NaF 0.1 M sulla superficie del precursore posto in rotazione a 1000 giri/minuto per 6 minuti. I campioni utilizzati per questa prova sono tutti su molibdeno pre-solforizzato: il tentativo è quello di migliorarne le prestazioni delle celle che sembrano limitate dalla morfologia, e quindi dalla scarsa diffusione del sodio, probabilmente dovuta all’effetto barriera che questo tipo di substrato mostra (vedi Figura 12). In Figura 15 è mostrato quindi il confronto dei diversi profili di sodio ottenuti per i 3 campioni cresciuti su Mo/MoS<sub>2</sub> (a partire dallo stesso precursore e sottoposti allo stesso trattamento termico) al variare della quantità e della natura del sodio aggiunto: oltre al campione di riferimento (senza NaF) sono presenti il campione con l’aggiunta di NaF per *spin-coating* e quello con l’evaporazione di 7 nm di NaF.



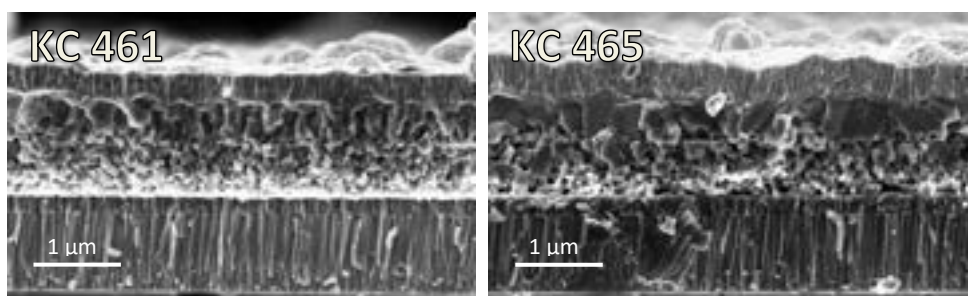
**Figura 15** Profili di concentrazione del sodio per 3 campioni cresciuti su Mo/MoS<sub>2</sub> al variare della quantità e della natura del sodio aggiunto.

I tre profili mostrano il tipico accumulo di sodio all'interfaccia e la diffusione all'interno del molibdeno. Le misure suggeriscono un leggero aumento della quantità di sodio nel caso di NaF evaporato rispetto a quello depositato per *spin-coating*, e tale aumento trova riscontro anche nella dimensione dei grani come riportato Figura 16:

In Tabella 7 sono riportate le caratteristiche dei tre dispositivi relativi ai materiali utilizzati. In termini di prestazioni fotovoltaiche non si apprezzano grandi variazioni tra i tre dispositivi, nonostante si confermi un leggero miglioramento della  $J_{sc}$  in funzione della quantità di sodio all'interno del materiale, e quindi un leggero miglioramento nel caso del NaF evaporato.

**Tabella 7: Confronto tra celle ottenute a partire dai 3 assorbitori cresciuti su Mo/MoS<sub>2</sub> al variare della quantità e della natura del sodio aggiunto..**

| NaF   | cella su MoS <sub>2</sub> | Voc (mV) | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | Eff (%) | J <sub>0</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) | n   | R <sub>s</sub> (Ωcm <sup>2</sup> ) | R <sub>sh</sub> (Ωcm <sup>2</sup> ) |
|-------|---------------------------|----------|---------------------------------------|--------|---------|-------------------------------------|-----|------------------------------------|-------------------------------------|
| 0     | KC456                     | 696      | 13,15                                 | 62,0   | 5,67    | 3,5E-07                             | 2,1 | 2,5                                | 3990                                |
| 0.1 M | KC461                     | 724      | 13.35                                 | 58.3   | 5,64    | 1,4E-08                             | 2,1 | 1.7                                | 1000                                |
| 7 nm  | KC465                     | 699      | 14,50                                 | 54,6   | 5,52    | 3,1E-07                             | 2,2 | 2                                  | 2181                                |

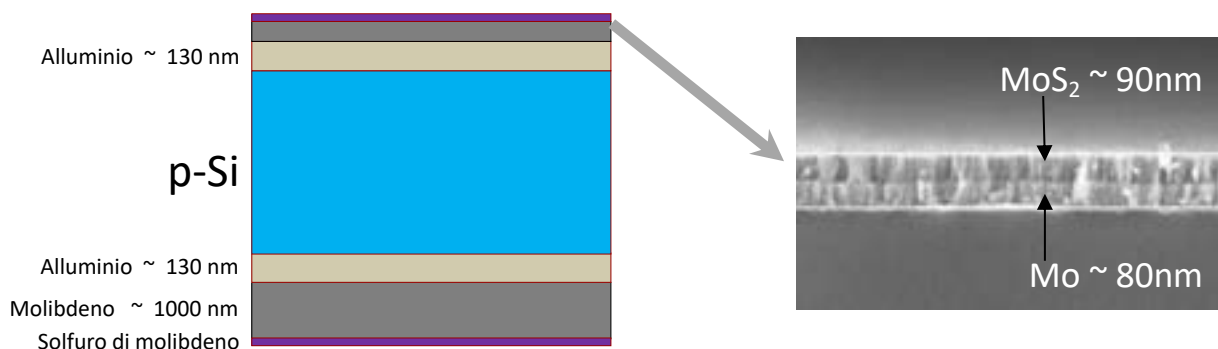


**Figura 16** Foto SEM in sezione delle celle KC461 (0,1 M NaF) e KC 465 (7 nm NaF)

In conclusione è necessario notare che l'aggiunta di sodio non ha portato al miglioramento sperato delle prestazioni dei dispositivi. Tuttavia alla luce dei risultati ottenuti da questa analisi, sembra evidente che gli effetti del sodio sulla morfologia del campione e sulle prestazioni del relativo dispositivo non dipendono solo dalla sua quantità ma anche dalla sua provenienza (cioè se diffonde dal substrato o dalla superficie). Sarà a tal proposito interessante provare ad introdurre una stessa quantità di NaF una volta prima e l'altra volta dopo la deposizione del precursore per isolare gli effetti dovuti alla posizione della sorgente iniziale di sodio.

### 3.2 Crescita di celle in CZTS su silicio

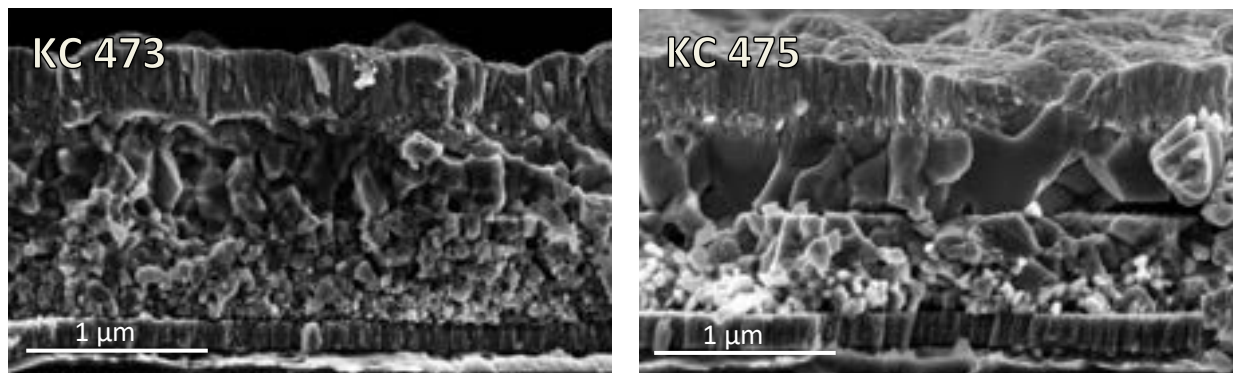
Come primo passo nello sviluppo di una cella tandem CZTS/Si bisogna esaminare i problemi connessi con la crescita del CZTS su wafer di silicio. Per prima cosa l'architettura del substrato è stata migliorata al fine di ottenere un buon contatto ohmico sul retro della cella in CZTS e anche tra silicio e molibdeno dopo la solforizzazione. A questo scopo, come mostrato in Figura 17, abbiamo depositato su entrambe le facce di un wafer *p-type* di silicio di spessore 500  $\mu\text{m}$  uno strato di alluminio di circa 130 nm. Successivamente è stato depositato per *sputtering* un sottile strato di molibdeno di circa 110nm (MoK\_216) sul lato superiore, e uno strato di molibdeno di circa 1  $\mu\text{m}$  sul retro (MoK\_217). L'idea è che durante le solforizzazioni del Mo e del CZTS, questo alluminio possa diffondere nel silicio formando un buon contatto ohmico. L'intero substrato è stato quindi sottoposto ad un trattamento di solforizzazione nel forno IONVAC a 580°C per un'ora con la sorgente di zolfo mantenuta a 260°C. Come si vede in Figura 17, si ottiene uno strato di solfuro di molibdeno spesso circa 90 nm e rimane uno strato di molibdeno metallico spesso circa 80 nm. Questo risultato è compatibile con lo spessore iniziale visto che nella trasformazione da Mo a  $\text{MoS}_2$  il volume aumenta di 3.37 volte ( $V_{\text{mol}}(\text{Mo}) = 9.38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $V_{\text{mol}}(\text{MoS}_2) = 31.63 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).



**Figura 17: Schema del substrato ottimizzato per la crescita del CZTS e foto SEM in sezione dello strato di molibdeno e solfuro di molibdeno**

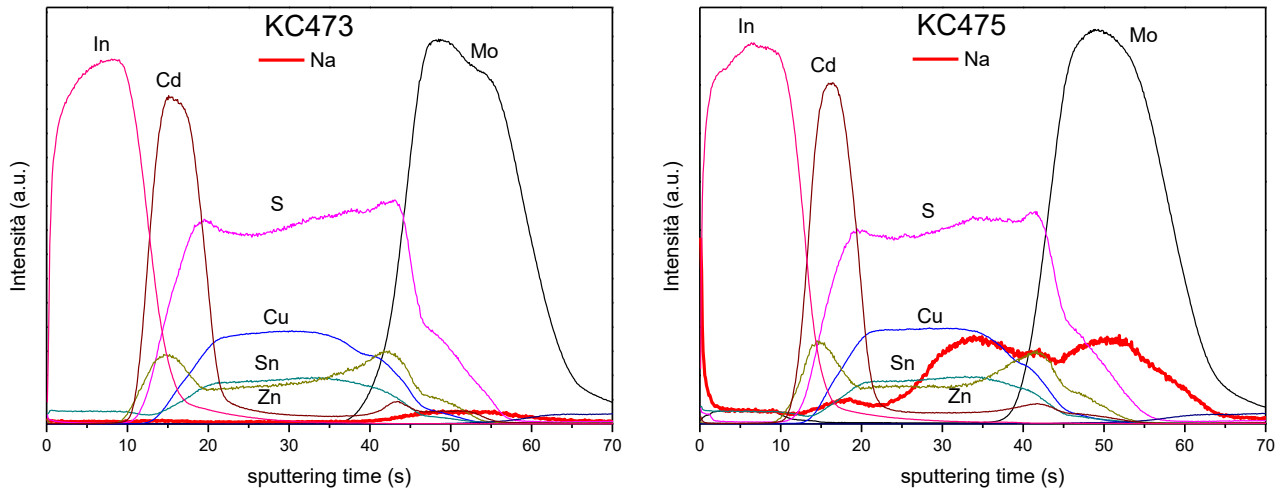
Sapendo che la crescita dei grani durante il processo di solforizzazione è favorita dalla presenza del sodio (che nelle celle su CSL proviene dal substrato stesso), abbiamo verificato l'effetto dell'evaporazione di NaF nel caso di un substrato di silicio, ovviamente privo di sodio.

Utilizzando quindi il substrato descritto in Figura 17 sono stati ottenuti i dispositivi KC473 e KC475 che differiscono per l'aggiunta di 7 nm di NaF nel KC475. Come mostrato in Figura 18 la differenza dei due materiali in termini di morfologia è evidente, in quanto con l'aggiunta di sodio si ottengono grani di dimensioni maggiori nella parte superiore del film.



**Figura 18. Foto SEM in sezione delle celle KC473 senza NaF e KC475 con 7 nm di NaF**

Le misure di GDOES effettuate sui due dispositivi e mostrate in Figura 19 sono in linea con le attese ed in particolare mostrano il previsto aumento del sodio nel dispositivo migliore. Il contenuto non nullo di sodio nella cella KC473 potrebbe derivare dal sodio emesso da un campione su vetro solforizzato nello stesso esperimento.



**Figura 19** Profili di composizione ottenuti tramite GDOES delle celle KC473 e KC475

Il diverso contenuto di sodio e la diversa morfologia si riflettono inoltre sulle caratteristiche dei dispositivi ed infatti, come si vede in Tabella 8, senza l'aggiunta di NaF la  $J_{sc}$  è notevolmente più bassa. Rispetto alle celle prodotte su CSL, in questi dispositivi si nota un miglioramento a seguito del trattamento termico a 300°C (nonostante la presenza di molibdeno pre-solforizzato) che non è da attribuire solo agli effetti del disordine del materiale, in quanto il miglioramento riguarda anche la  $V_{oc}$  del dispositivo. L'effetto andrà ulteriormente investigato riordinando il materiale e verificando la reversibilità dei vari parametri.

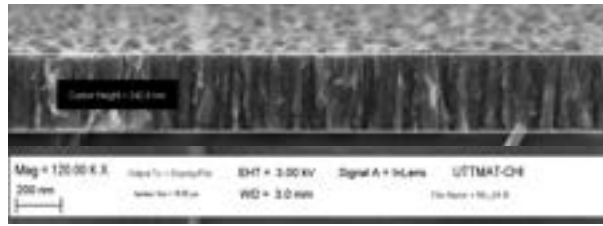
**Tabella 8** Caratteristiche delle celle depositate con e senza l'aggiunta di NaF

| Cella | NaF (nm) | $V_{oc}$ (mV) | $J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) | FF (%) | Eff (%) | $J_0$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $n$ | $R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ ) | $R_{sh}$ ( $\Omega\text{cm}^2$ ) |
|-------|----------|---------------|--------------------------------------|--------|---------|----------------------------------|-----|-------------------------------|----------------------------------|
| KC473 | 0        | 518           | 6.3                                  | 23.9   | 0.78    | 7.1E-5                           | 12  | 10                            | 3300                             |
| KC475 | 7        | 526           | 18.1                                 | 36.7   | 3.5     | 3,9E-6                           | 4,4 | 3                             | 340                              |

Un risultato positivo ed interessante emerso da queste prove è che si osserva una buona adesione dei film di CZTS cresciuti su silicio nonostante la grossa differenza nei coefficienti di espansione termica dei due materiali. Il passaggio successivo verso la realizzazione di una cella tandem è quello di eliminare il residuo strato di molibdeno metallico in maniera da ottenere uno strato di  $\text{MoS}_2$  con una sufficiente trasmittanza nell'infrarosso.

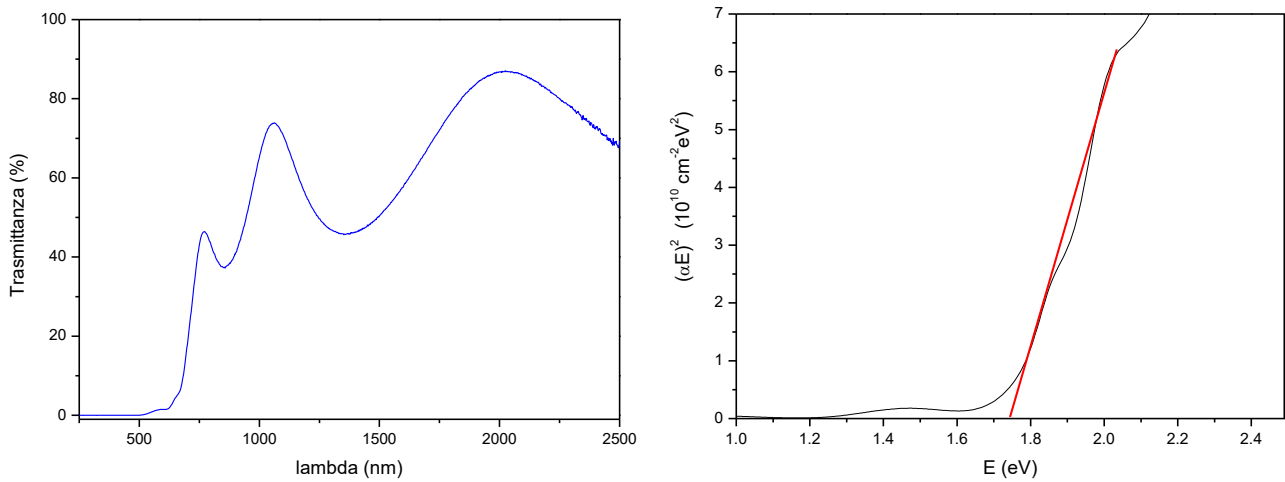
Uno dei possibili problemi di questo approccio è quello di avere una interazione tra zolfo e silicio che potrebbe degradare in maniera inaccettabile la parte di wafer più superficiale. Probabilmente perciò tra  $\text{MoS}_2$  e silicio andrà interposto uno strato trasparente che sia capace di resistere allo zolfo senza perdere le sue caratteristiche di conducibilità e di *work function*.

Per avere una prima valutazione delle proprietà ottiche del solfuro di molibdeno abbiamo solforizzato interamente un film sottile di molibdeno utilizzando un processo particolarmente efficace in cui il campione viene inserito in un pesafiltri con 200 mg di zolfo e mantenuto a 550°C per due ore all'interno di un forno a tubo. Come si vede dalla Figura 20 il film iniziale spesso circa 100 nm (MoK\_127) si trasforma completamente in un film di  $\text{MoS}_2$  spesso circa 340 nm.



**Figura 20** Immagine SEM in sezione di un campione di Mo completamente solforizzato

La trasmittanza del campione dopo la solforizzazione è riportata in Figura 21



**Figura 21** Trasmittanza del film di Molibdeno MoK\_127 dopo la solforizzazione

Il coefficiente d'assorbimento è stato ricavato in modo approssimato usando la formula  $\alpha = -1/d \ln(T)$  (trascurando il contributo della riflettanza). La gap del materiale è stata poi stimata dal plot di Tauc. Graficando i dati su una scala opportuna (tra 0 e  $7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^2$ ) si riesce, nonostante le frange di interferenza, ad estrapolare una gap di circa 1.75 eV in ragionevole accordo con i valori tipici riportati in letteratura per la gap diretta del materiale [58].

## 4 Conclusioni

In questa annualità è stato concluso lo studio degli effetti del disordine e dei processi di post-annealing iniziato l'anno scorso. Alcune ipotesi avanzate in precedenza sono state riviste ed alcuni effetti sulle JV e CV al buio che erano stati attribuiti a cambiamenti della interfaccia col CdS sono stati riconsiderati concludendo che essi sono più probabilmente dovuti a cambiamenti dell'interfaccia posteriore tra CZTS e MoS<sub>2</sub>. Questa ipotesi è stata confermata anche sperimentalmente producendo delle celle su substrati di molibdeno pre-solforizzato. In questo modo si può ottenere un MoS<sub>2</sub> con un drogaggio più adatto alla formazione di un buon contatto ohmico posteriore. In effetti queste celle hanno mostrato prestazioni molto migliori sia nello stato *as-produced* che in quello ordinato raggiungendo valori di Voc fino a 760 mV.

Si è inoltre cercato di ottenere film di CZTS con migliore qualità elettronica ed in particolare con una maggiore lunghezza di diffusione. Supponendo che questo fosse direttamente collegato alla dimensione dei grani del materiale si è investigato il ruolo del sodio che notoriamente è una impurezza in grado di facilitarne la crescita. Il sodio è stato introdotto in maniera controllata depositando dei film di NaF sopra ai precursori prima della loro solforizzazione. Questo approccio non ha portato a miglioramenti nella nostra efficienza record indicando che l'apporto di sodio dato dal substrato di vetro, pur potendo avere problemi di omogeneità e riproducibilità, è già sufficiente. Rimane da verificare se sia possibile ottenere risultati migliori introducendo la sorgente di sodio sotto e non sopra al precursore in maniera da riprodurre una situazione più simile a quella tipica della crescita su vetro.

Infine abbiamo iniziato a sperimentare la crescita delle celle in CZTS su wafer di silicio per valutare eventuali problemi di adesione e di ricristallizzazione del materiale. L'uso di strati interfacciali di MoS<sub>2</sub> ha dato buoni risultati in termini di adesione e l'introduzione del sodio con le modalità appena discusse ha dato materiali di qualità sufficiente ad ottenere un dispositivo con efficienza del 3.5%. L'obiettivo del prossimo anno sarà quello di sostituire il residuo film di molibdeno metallico con uno strato di TCO per realizzare un primo prototipo di cella tandem.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 50)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 25, pp. 668–676, 2017.
- [2] S. Tajima, M. Umehara, M. Hasegawa, T. Mise, , and T. Itoh, "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> photovoltaic cell with improved efficiency fabricated by high-temperature annealing after CdS buffer-layer deposition," *Progr. Photovolt. : Res. Appl.*, 2016.
- [3] T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, and H. Sugimoto, "Characterization of front and back interfaces on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin-film solar cells," in *Proc. of the 27th EU-PVSEC*, 2012.
- [4] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green, and X. Hao, "Over 9% efficient kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell fabricated by using Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>S buffer layer," *Adv. Energy Mater*, p. 1600046, 2016.
- [5] T. Ericson, F. Larsson, T. Torndahl, C. Frisk, J. Larsen, V. Kosyak, C. Hagglund, L. Shuyi, and C. Platzer-Bjorkman, "Zinc-tin-oxide buffer layer and low temperature post annealing resulting in a 9.0% efficient cd-free Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cell," *Solar RRL*, vol. 1, p. 1700001, 2017.
- [6] Y. Feng, T.-K. Lau, G. Cheng, Z. Yin, L. and Li, H. Luo, Z. Liu, L. X., C. Yang, and X. Xiao, "A low-temperature formation path toward highly efficient se-free Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells fabricated through sputtering and sulfurization," *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 18, pp. 1070–1077, 2016.
- [7] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 21, pp. 72–76, 2013. doi: 10.1002/pip.1174.
- [8] F. Jiang, S. Ikeda, Z. Tang, T. Minemoto, W. Septina, T. Harada, and M. Matsumura, "Impact of alloying duration of an electrodeposited Cu/Sn/Zn metallic stack on properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorbers for thin-film solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, pp. 1884–1895, 2015.
- [9] C. Malerba, M. Valentini, and A. Mittiga, "Cation disorder in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films: Effect on solar cell performances," *Solar RRL*, vol. 1, SEP 2017.
- [10] K. Yang, J. Sim, D. Son, D. Kim, G. Kim, W. Jo, S. Song, J. Kim, D. Nam, H. Cheong, and J. Kang, "Effects of the compositional ratio distribution with sulfurization temperatures in the absorber layer on the defect and surface electrical characteristics of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, pp. 1771–1784, 2015.
- [11] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, "Enhanced conversion efficiencies of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film solar cells by using preferential etching technique," *Applied Physics Express*, vol. 1, no. 4, p. 041201, 2008.
- [12] H. Hiroi, N. Sakai, T. Kato, and H. Sugimoto, "High voltage Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> submodules by hybrid buffer layer," in *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 863–866, 2013.
- [13] C. Platzer-Bjorkman, C. Frisk, J. Larsen, T. Ericson, S.-Y. Li, J. Scragg, J. Keller, F. Larsson, and T. Torndahl, "Reduced interface recombination in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells with atomic layer deposition Zn<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>y</sub> buffer layers," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 243904, 2015.
- [14] M. Neuschitzer, Y. Sanchez, T. Olar, T. Thersle, S. Lopez-Marino, F. Oliva, M. Espindola-Rodriguez, H. Xie, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, I. Lauermann, K. Leifer, A. Perez-Rodriguez, and E. Saucedo, "Complex surface chemistry of kesterites: Cu/Zn Reordering after low temperature postdeposition annealing and its role in high performance devices," *Chem. Mater.*, vol. 27, pp. 5279–5287, 2015.
- [15] G. Goncalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato, "Influence of post-annealing temperature on the properties exhibited by ITO, IZO and GZO thin films," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 8562 – 8566, 2007.
- [16] S. Tajima, R. Asahi, D. Isheim, D. Seidman, T. Itoh, M. Hasegawa, and K. Ohishi, "Atom-probe tomographic study of interfaces of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> photovoltaic cells," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 093901, 2014.
- [17] I. L. Eisgruber, J. Granata, J. Sites, J. Hou, and J. Kessler, "Blue-photon modification of nonstandard diode barrier in CuInSe<sub>2</sub> solar cells," *Sol. En. Mat. Sol. Cells*, vol. 53, pp. 367 – 377, 1998.

- [18] A. O. Pudov, J. R. Sites, M. A. Contreras, T. Nakada, and H.-W. Schock, "CIGS J-V distortion in the absence of blue photons," *Thin Solid Film*, vol. 480 - 481, pp. 273 – 278, 2005.
- [19] M. Neuschitzer, Y. Sanchez, S. Lopez-Marino, H. Xie, A. Fairbrother, M. Placidi, I. Haas, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodriguez, and E. Saucedo, "Optimization of CdS buffer layer for high-performance  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  solar cells and the effects of light soaking: elimination of crossover and red kink," *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, vol. 23, pp. 1660 – 1667, 2015.
- [20] C. Malerba, F. Biccari, C. L. Azanza Ricardo, M. Valentini, R. Chierchia, M. Muller, A. Santoni, E. Esposito, P. Mangiapane, P. Scardi, and A. Mittiga, "Czts stoichiometry effects on the band gap energy," *J. of Alloys Comp.*, vol. 582, pp. 528–534, 2014.
- [21] M. Valentini, C. Malerba, F. Menchini, D. Tedeschi, A. Polimeni, M. Capizzi, and A. Mittiga, "Effect of the order-disorder transition on the optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 211909, 2016.
- [22] G. Rey, T. Weiss, J. Sendler, A. Finger, C. Spindler, F. Werner, M. Melchiorre, M. Hala, M. Guennou, and S. Siebentritt, "Ordering kesterite improves solar cells: A low temperature post-deposition annealing study," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 151, pp. 131 – 138, 2016.
- [23] S. Bourdais, C. ChonÃ©, B. Delatouche, A. Jacob, G. Larramona, C. Moisan, A. Lafond, F. Donatini, G. Rey, S. Siebentritt, A. Walsh, and G. Dennler, "Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells?," *Adv. Energy Mater.*, vol. 6, p. 1502276, 2016.
- [24] K. Timmo, M. Kauk-Kuusik, M. Pilvet, T. Raadik, M. Altosaar, M. Danilson, M. Grossberg, J. Raudoja, and K. Ernits, "Influence of order-disorder in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  powders on the performance of monograin layer solar cells," *Thin solid film*, p. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.10.017>, 2016.
- [25] G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, P. J. Dale, J. J. Scragg, and L. M. Peter, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$  thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 17, no. 5, pp. 315–319, 2009.
- [26] C. J. Hages, N. Carter, and R. Agrawal, "Generalized quantum efficiency analysis for non-ideal solar cells: Case of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, p. 014505, 2016.
- [27] X. Liu and J. Sites, "Solar-cell collection efficiency and its variation with voltage," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, pp. 577 – 581, 1994.
- [28] T. Gokmen, O. Gunawan, and D. Mitzi, "Minority carrier diffusion length extraction in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, p. 114511, 2013.
- [29] J. Just, M. Nichterwitz, D. Lutzenkirchen-Hecht, R. Frahm, and T. Unold, "Compositional dependence of charge carrier transport in kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells," *J. Appl. Phys.*, vol. 120, p. 225703, 2016.
- [30] O. Gunawan, T. Gokmen, C. Warren, J. Cohen, T. Todorov, D. Barkhouse, S. Bag, J. Tang, B. Shin, and D. Mitzi, "Electronic properties of the  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$  absorber layer in solar cells as revealed by admittance spectroscopy and related methods," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 25, p. 253905, 2012.
- [31] C. Krammer, C. Huber, T. Schnabel, C. Zimmermann, M. Lang, E. Ahlswede, H. Kalt, and M. Hetterich, "Order-disorder related band gap changes in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ : Impact on solar cell performance," in *Proc. IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference*, p. 7356096, 2015.
- [32] 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.
- [33] C. Yan, F. Liu, N. Song, B. Ng, J. Stride, A. Tadich, and X. Hao, "Band alignments of different buffer layers (CdS, Zn(O,S), and  $\text{In}_2\text{S}_3$ ) on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 173901, 2014.
- [34] M. Topic, F. Smole, and J. Furlan, "Examination of blocking current-voltage behaviour through defect chalcopyrite layer in ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>/Mo solar cell," *Sol. En. Mat. Sol. Cells*, vol. 49, pp. 311–317, 1997.
- [35] A. Niemegeers, M. Burgelman, R. Herberholz, U. Rau, D. Hariskos, and H.-W. Schock, "Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells," *Progr. Photovolt.: Res. and Appl.*, vol. 6, pp. 407 – 421, 1998.

- [36] S. Lany and A. Zunger, "Light- and bias-induced metastabilities in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cells caused by the ( $V_{Se}$ - $V_{Cu}$ ) vacancy complex," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, p. 113725, 2006.
- [37] S. Lany and A. Zunger, "Intrinsic DX centers in ternary chalcopyrite semiconductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 016401, 2008.
- [38] M. Igalson, A. Urbaniak, P. Zabierowski, H. Abdel Maksoud, M. Buffiere, N. Barreau, and S. Spiering, "Red-blue effect in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based devices revisited," *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 302–306, 2013.
- [39] 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.
- [40] M. Burgelman, P. Nollet, and S. a. Degrave, "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 361-362, p. 527, 2000.
- [41] J. Bowron, S. Damaskinos, and A. Dixon, "Characterization of the anomalous second junction in Mo/CuInSe<sub>2</sub>/(CdZn)S/ITO solar cells," *Solar Cells*, vol. 31, pp. 159–169, 1991.
- [42] M. Missous and E. Rhoderick, "New way of plotting current/voltage characteristics of schottky diodes," *Electronics Letters*, vol. 22, no. 9, 1986.
- [43] S. Chen, A. Walsh, X. Gong, and S. Wei, "Classification of lattice defects in the kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> earth-abundant solar cell absorber," *Adv. Mater.*, vol. 25, pp. 1522–1539, 2013.
- [44] M. Blaszczyszyn, "Work function of adsorption systems potassium on tantalum and on molybdenum," *Surface Science*, vol. 59, pp. 533 – 540, 1976.
- [45] W. Kautek, H. Gerischer, and H. Tributsch, "The role of carrier diffusion and indirect optical transitions in the photoelectrochemical behavior of layer type d-band semiconductors," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 11, pp. 2471–2478, 1980.
- [46] T. Shimada, F. S. Ohuchi, and B. A. Parkinson, "Work function and photothreshold of layered metal dichalcogenides," *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 2696–2698, 1994.
- [47] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI<sub>2</sub> compounds," *Physical Review B*, vol. 79, p. 165211, Apr. 2009.
- [48] M. Bär, S. Nishiwaki, L. Weinhardt, S. Pookpanratana, W. N. Shafarman, and C. Heske, "Electronic level alignment at the deeply buried absorber/Mo interface in chalcopyrite-based thin film solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 4, p. 042110, 2008.
- [49] F. Biccari, R. Chierchia, M. Valentini, P. Mangiapane, E. Salza, C. Malerba, C. L. Azanza Ricardo, L. Mannarino, P. Scardi, and A. Mittiga, "Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells by sulfurization of evaporated precursors," *Energy Procedia*, vol. 10, no. 0, pp. 187–191, 2011. Presented at the EMRS 2011 Spring Meeting, Strasbourg, France.
- [50] T. Dhakal, S. Harvey, M. van Hest, and G. Teeter, "Back contact band offset study of Mo-CZTS based solar cell structure by using XPS/UPS techniques," in *Proc. IEEE 42nd Photov. Specialist Conf. (PVSC)*, 2015.
- [51] K. Sardashti, E. Chagarov, P. Antunez, T. Gershon, S. Ueda, T. Gokmen, D. Bishop, R. Haight, and A. Kummel, "Nanoscale characterization of back surfaces and interfaces in thin-film kesterite solar cells," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017.
- [52] J. J. Scragg, T. Kubart, J. T. Wätjen, T. Ericson, M. K. Linnarsson, and C. Platzer-Björkman, "Effects of back contact instability on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> devices and processes," *Chemistry of Materials*, vol. 25, pp. 3162–3171, 2013.
- [53] H. Xin, S. Vorpahl, A. Collord, I. Braly, A. Uhl, B. Krueger, D. Ginger, and H. Hillhouse, "Lithium-doping inverts the nanoscale electric field at the grain boundaries in Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> and increases photovoltaic efficiency," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, pp. 23859–23866, 2015.
- [54] Z. Tong, C. Yan, Z. Su, F. Zeng, J. Yang, Y. Li, L. Jiang, Y. Lai, and F. Liu, "Effects of potassium doping on solution processed kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 223903, 2014.
- [55] T. Gershon, C. Hamann, M. Hopstaken, L. Y. S., B. Shin, and R. Haight, "Chemical consequences of alkali inhomogeneity in Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin-film solar cells," *Adv. Energy Mater*, p. 1500922, 2015.

- [56] A. Lafond, C. Guillot-Deudon, J. Vidal, M. Paris, C. La, and S. Jobic, "Substitution of Li for Cu in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ : Toward wide band gap absorbers with low cation disorder for thin film solar cells," *Inorg. Chem.*, vol. 56, pp. 2712 – 2721, 2017.
- [57] A. Nagaoka, M. A. Scarpulla, and K. Yoshino, "Na-doped  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  single crystal grown by traveling-heater method," *Journal of Crystal Growth*, vol. 453, pp. 119 – 123, 2016.
- [58] S. C. Ray, "Structure and optical properties of molybdenum disulphide ( $\text{MoS}_2$ ) thin film deposited by the dip technique," *Journal of Material Science Letters*, vol. 19, pp. 803 – 804, 2000.