



Ricerca di Sistema elettrico

Crescita e caratterizzazione di buffer layer in $Zn_xCd_{1-x}S$ per celle a base di CZTS

M. Bonomo, D. di Girolamo, M. Congiu, D. Dini,
C. Malerba, M. Valentini, A. Mittiga

CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE DI BUFFER LAYER IN $Zn_xCd_{1-x}S$ PER CELLE A BASE DI CZTS.

M. Bonomo¹, D. di Girolamo¹, M. Congiu^{1,3}, D. Dini¹, C. Malerba², M. Valentini², A. Mittiga²

1.Sapienza - Università di Roma, Dip. di Chimica, 2. ENEA, 3. Univ. de Bauru, Dip. De Fisica (Bauru, SP, Brazil)

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 Cu_2ZnSnS_4 (CZTS)”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Deposizione da fase liquida di strati buffer per celle a base di CZTS ”

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Mittiga



Responsabile scientifico Università di Roma: Danilo Dini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ATTIVITÀ SPERIMENTALE SVOLTA.....	5
2.1 DEPOSIZIONE DEL BUFFER DI (Zn,Cd)S PER CHEMICAL BATH DEPOSITION.	6
2.2 DEPOSIZIONE DEL BUFFER DI (Zn,Cd)S TRAMITE TECNICA SILAR.	13
3 CONCLUSIONI.....	16
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	17

Sommario

In questo rapporto vengono descritte le attività svolte per valutare la possibilità di sostituire nelle celle solari in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) il tipico strato buffer in solfuro di cadmio (CdS) con un buffer costituito da un film sottile di un solfuro misto di zinco e cadmio $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ovvero (Zn,Cd)S. L'utilizzo di un buffer di questo tipo con una opportuna concentrazione di zinco ($x \approx 0.35$) è infatti in grado di ottimizzare la discontinuità con la banda di conduzione del CZTS aumentando la Voc della cella e di alzare contemporaneamente la gap del buffer riducendo il suo assorbimento ottico e migliorando la Jsc del dispositivo.

Sono state a tale scopo esplorate due diverse tecniche di deposizione.

La prima è la stessa che viene usata per la deposizione del buffer standard di CdS e cioè la CBD (Chemical Bath Deposition). Essendo una variazione di una tecnica già in uso, questo tipo di approccio ha consentito di ottenere dispositivi funzionanti nel corso di questa annualità. Sono state infatti individuate delle condizioni di processo che hanno prodotto film di (Zn,Cd)S di buona uniformità e con la gap voluta. Questi film sono stati utilizzati nelle celle e hanno portato a dispositivi con una risposta spettrale migliorata nel blu e quindi con una corrente di cortocircuito migliore di quelle fatte col CdS. Per il momento però non sono stati rilevati significativi aumenti della Voc e del FF. Probabilmente la qualità dell'interfaccia (Zn,Cd)S/CZTS e la discontinuità in banda di conduzione a questa stessa interfaccia non sono ancora migliorate sensibilmente. Questo indica che sono necessari ulteriori miglioramenti del processo che è ancora nelle fasi iniziali di ottimizzazione, in particolare per controllare la possibile contaminazione del film da parte di ossidi ed idrossidi di Zinco.

La seconda tecnica esplorata è il SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) che prevede la immersione ciclica del substrato in soluzioni contenenti una gli ioni metallici e un'altra lo ione solfuro. In questo caso il processo non era stato sperimentato prima e ci si è dedicati alla ottimizzazione della deposizione su vetro in attesa di raggiungere una qualità dei film depositi sufficiente a tentare la fabbricazione del dispositivo completo. Sono stati provati diversi metodi e alla fine ci si è orientati verso una tecnica SILAR modificata che utilizza lo spin coating invece della semplice immersione. In questo modo sono stati cresciuti film di buona uniformità in tempi accettabili. La tecnica verrà provata nei dispositivi il prossimo anno.

1 Introduzione

Il miglioramento delle prestazioni delle celle fotovoltaiche in CZTS deve innanzitutto passare per un sostanziale aumento della Voc che attualmente è il parametro più lontano dai suoi valori ottimali. Questo aumento può essere ottenuto migliorando diversi aspetti del dispositivo, ma sicuramente la parte più rilevante dovrà provenire da un cambiamento del buffer layer standard in CdS. L'allineamento tra le bande di conduzione del CdS e del CZTS è infatti di tipo "cliff" (cioè la banda di conduzione del CdS sta più in basso di quella del CZTS) e questa è notoriamente una configurazione che riduce la Voc della cella. Il CdS ha inoltre una gap ottica di soli 2.45 eV che lo rende non trasparente alle lunghezze d'onda inferiori a 500 nm causando una riduzione della Jsc delle celle.

Tra i possibili film alternativi al CdS uno dei più promettenti è il solfuro misto di zinco e cadmio $Zn_xCd_{1-x}S$ ovvero (Zn,Cd)S: l'introduzione di una opportuna concentrazione di zinco ($x=0.35$) è infatti in grado di ottimizzare la discontinuità in banda di conduzione alzando contemporaneamente la gap a valori intorno ai 2.7 eV. E' proprio usando buffer di questo tipo depositato con la tecnica SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) che è stato recentemente ottenuto il nuovo record di efficienza per le celle in CZTS del 10 % su area di 1 cm^2 e dell'11% su area di 0.23 cm^2 [1, 2].

Le ricerche sulla deposizione di buffer in (Zn,Cd)S erano però iniziate molti anni fa nel tentativo di produrre un buffer per le celle in CIGS simile al CdS ma dotato di una maggiore trasparenza per lunghezze d'onda inferiori a 500 nm. La tecnica utilizzata fu la stessa del CdS e cioè la CBD (Chemical Bath Deposition) e furono ottenuti buoni risultati [3].

In questo lavoro vogliamo quindi esaminare entrambe queste tecniche di deposizione: la CBD ed il SILAR. La CBD è operativamente più semplice e rapida ma, vista la minore solubilità del CdS rispetto allo ZnS, potrebbe produrre dei film con una composizione non omogenea lungo lo spessore (maggiore contenuto di Cadmio all'inizio della deposizione e quindi vicino all'interfaccia col CZTS). La tecnica SILAR è più lenta e macchinosa ma dovrebbe dare un maggiore controllo sulla composizione del film.

2 Attività sperimentale svolta

Per entrambe le tecniche di crescita considerate ci si è dedicati inizialmente alla ottimizzazione della deposizione su vetro che permette una prima caratterizzazione rapida dei film ottenuti. In particolare l'uso di un substrato trasparente permette di valutare la gap del materiale. Visto che il (Zn,Cd)S ha una gap di tipo diretto permesso, la gap può essere estratta dal così detto Tauc plot e cioè da un plot di $(\alpha h\nu)^2$ verso l'energia (in eV) dove α è il coefficiente di assorbimento del materiale. Il coefficiente di assorbimento può essere calcolato a partire dalla seguente equazione approssimata:

$$\alpha(\lambda) = 1/d * \ln((1-R(\lambda))/T(\lambda))$$

Dove d (espresso in cm) è lo spessore del materiale sotto analisi, $R(\lambda)$ è la sua riflettanza e $T(\lambda)$ è la sua trasmittanza.

Bisogna notare che la misura della riflettanza è necessaria per avere una stima affidabile perché anche per spessori bassi la riflettanza varia con λ sia per la variazione dell'indice di rifrazione che per gli effetti di interferenza.

Per dimostrare questa affermazione sono state effettuate due simulazioni con il programma XOP della riflettanza e della trasmittanza di film di CdS su vetro di spessore pari a 50 e 100 nm.

Il risultato è mostrato nella seguente Figura 1.

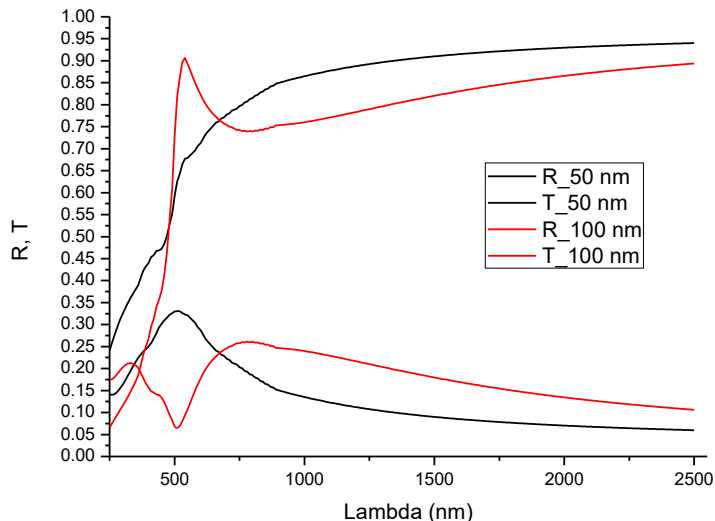


Figura 1 Spettri di trasmittanza e riflettanza simulati con XOP per due film di CdS di diverso spessore depositati su vetro

Da questa figura è evidente come l'uso della sola trasmittanza può portare a deformazioni dell'andamento del coefficiente di assorbimento in grado di falsare completamente il plot di Tauc.

2.1 Deposizione del buffer di (Zn,Cd)S per Chemical Bath Deposition.

La CBD del CdS è un processo ben collaudato che sfrutta l'idrolisi della tiourea ((NH₂)₂CS) in una soluzione alcalina contenente un sale di cadmio (per esempio CdSO₄ o CdI₂). La soluzione contiene ammoniaca come agente complessante degli ioni di cadmio e come sorgente di ioni OH⁻ per l'idrolisi della tiourea. L'azione complessante permette di controllare la concentrazione degli ioni liberi Cd²⁺ (secondo la costante di dissociazione dei complessi) ottenendo così una precipitazione controllata del CdS.

Si potrebbe pensare che sia facile estendere questo processo alla deposizione di (Zn,Cd)S semplicemente aggiungendo dei Sali di zinco alla soluzione. Tuttavia questo approccio è molto problematico in quanto alla fine della deposizione il rapporto [Zn]/[Cu] nel film risulta essere molto inferiore a quello in soluzione.

Il motivo del più basso rate di incorporazione dello Zinco rispetto al Cadmio è il maggiore prodotto di solubilità dello ZnS rispetto al CdS. Inoltre c'è anche una minore differenza tra i prodotti di solubilità degli idrossidi e dei solfuri dello Zinco rispetto a quelli del Cadmio [4]. In altre parole è facile depositare per CBD film di CdS abbastanza puri mentre i film di ZnS tenderanno ad incorporare grandi quantità di ossidi ed idrossidi.

Esaminando la letteratura si vede che le concentrazioni ottimali dei vari reagenti del bagno differiscono molto tra gruppo e gruppo e in molti casi non tutti i dettagli della procedura e dei film finali sono ben specificati. I valori ricavati da tre diversi articoli sono riassunti in Tabella 1 .

Tabella 1. Parametri di deposizione e dei film di (Zn,Cd)S da tre diversi articoli in letteratura.

assorbitore	Note	NH ₃ (M)	Cd ²⁺ (mM)	Zn ²⁺ (mM)	TU (mM)	Tdep (°C)	Tdep (min)	[Zn]/([Zn]+[Cd]) %	Eg (eV)	Ref Anno
CZTSSe	ICP-AES	0.6	2.6	10	280	75	10	2		[5] 2017
CIGS	ICP	0.58	0.2	20	250					[3] 2008
-	Sodium citrate 0.5 M	pH=12	20	30	500	75	60	47	2.74	[6] 2016

Vediamo anche che in [6] si usa un complessante diverso dallo ione ammonio. L'uso di complessanti diversi e più efficienti dello ione ammonio potrebbe essere molto importante [7].

Per le prime prove di deposizione sono state utilizzate delle soluzioni dei seguenti reagenti in quantità tali da dare nel bagno finale da 200 cc le molarità indicate in parentesi quadre:

- Una soluzione acquosa di CdSO₄*8/3 H₂O (p.m. 256.57 g/mol) [102.6 mg, 2 mM]
- Una soluzione acquosa di ZnSO₄*H₂O (p.m. 287.54 g/mol) [concentrazione variabile a seconda del valore desiderato per x. Sono stati provate concentrazioni di [Zn]/([Cd]+[Zn]) pari a 0, 0.70 e 0.90 corrispondenti a 0, 4.66 mM e 18 mM e cioè a 0, 240 e 927 mg]
- Una soluzione acquosa di tiourea [1.06 gr, 70 mM]
- Una soluzione di ammoniaca al 25 % [14 ml, 0.96 M]

Queste concentrazioni sono simili a quelle usate in ENEA per la deposizione del CdS (M(CdSO₄) = 1.5 mM, M(CH₄N₂S) = 71.6 mM, M(NH₃) = 1.83 M) e a quelle (M(Cd(AcO)₂) = 2.6 mM, M(CH₄N₂S) = 280 mM, M(NH₃) = 0.6 M) riportate in un recente articolo [5] riguardante la deposizione di buffer di Cd_{1-x}Zn_xS su film di CZTSSe e cioè su film molto simili come struttura e composizione chimica ma con gap nettamente più bassa dei nostri (1.1 eV invece di 1.5 eV).

La procedura sintetica seguita è stata la seguente:

1. Lavaggio dei vetrini da microscopio tramite sonicatura in acetone e poi isopropanolo per 10 minuti ogni volta.
2. Riscaldamento di circa 150 ml di acqua a 60°C. La soluzione è stata sottoposta a continua agitazione per l'intera durata del processo sintetico.
3. Immersione dei vetrini (stabilizzazione termica).
4. Aggiunta della soluzione di ammoniaca al 30%
5. Aggiunta (contemporanea) delle soluzioni acquose di CdSO₄ e ZnSO₄
6. Aggiunta della soluzione di tiourea (preriscaldata a 60 °C)

La soluzione così ottenuta diviene progressivamente sempre più gialla (a partire da 30 secondi dopo l'aggiunta di tiourea) a causa della formazione dello (Zn,Cd)S. Dopo dieci minuti di reazione i vetrini vengono estratti dalla soluzione e lavati con acqua in modo tale da eliminare particelle fisisorbite sulla superficie del vetrino.

Per iniziare abbiamo depositato tre diversi film di CdZnS con concentrazioni di Zn nel bagno chimico pari a 0, 70% e 90%. Le misure di trasmittanza e riflettanza di questi film depositati su vetro sono riportate nella seguente Figura 2.

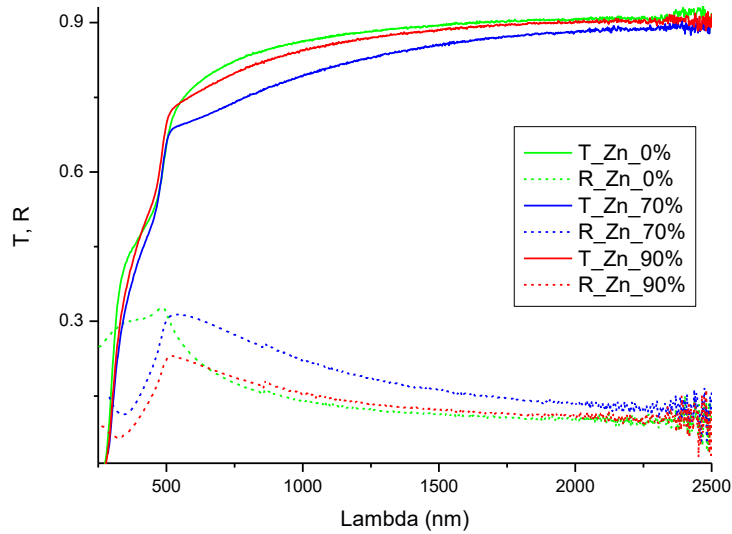


Figura 2 Trasmittanza e riflettanza di film di (Zn,Cd)S depositati usando come complessante solo l'ammoniaca e utilizzando tre diversi rapporti [Zn]/([Zn]+[Cu]) in soluzione.

Lo spessore di questi film non è noto ma per ottenere dei valori di α ragionevoli abbiamo utilizzato la formula data precedentemente utilizzando uno spessore pari a 100 nm. Questo introduce una costante moltiplicativa arbitraria in α ma non modifica il valore della gap ottenuta dal plot di Tauc mostrati nella Figura 3:

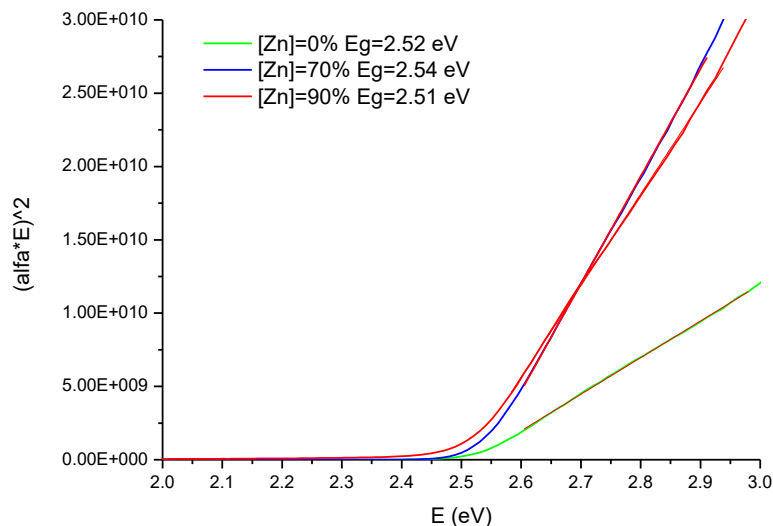


Figura 3 plot di Tauc dei film di ZnCdS cresciuti utilizzando come complessante solo l'ammoniaca.

Come vediamo la gap sembra la stessa entro l'errore mentre il campione depositato senza Zinco sembra più sottile degli altri due. E' giusto sottolineare come i valori di x riportati siano puramente teorici e derivanti dalle concentrazioni nominali di Cd e Zn all'interno delle soluzioni utilizzate. Nella pratica la quantità di Cd dovrebbe essere superiore al valore teorico poiché il prodotto di solubilità di CdS (10^{-27}) è minore di quello di ZnS (10^{-23}). Per un calcolo più accurato sarebbero necessarie ulteriori analisi.

Gli stessi film sono stati depositati come buffer layers su due tipi di dispositivi. Il primo tipo utilizza un film di CZTS depositato su molibdeno normale e per ottenere prestazioni accettabili, necessita di un annealing a 300 C che porta il film di CZTS in uno stato maggiormente disordinato e caratterizzato da una gap inferiore a 1.5 eV. Il secondo tipo utilizza un film di CZTS depositato su molibdeno presolforizzato (cioè ricoperto da un sottile strato di MoS₂) e mostra da subito prestazioni accettabili: in questi dispositivi il film di CZTS si trova uno stato maggiormente ordinato ed è caratterizzato da una gap superiore a 1.6 eV. Le prestazioni di questi dispositivi cambiano apprezzabilmente con l'invecchiamento del dispositivo (in genere migliorano col tempo) e sono riportate nelle seguente Tabella 2 .

Tabella 2 prestazioni di celle con diversi buffer depositati per CBD

Cella	stato	[Zn]%	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Jo (A/cm ²)	n	Rs (Ωcm ²)	Rsh (Ωcm ²)
KC480 (Mo)	15 min 300 C Appena cotta	0	662	18	30.4	3.5	-	-	3	26000
KC481 (Mo)	15 min 300 C + 5 giorni	70	641	18.2	46.5	5.42	-	-	2.5	10000
KC482 (Mo)	15 min 300 C + 5 giorni	90	619	16.7	34.3	3.55	5e-6	5.9	4	16380
KC479 (MoS ₂)	As grown	0	699	14.2	45.7	4.57	1.4e-7	3.9	3.5	76000
KC483 (MoS ₂)	Dopo 35 giorni	70	724	14.15	48.5	4.97	5.7e-7	3.5	3	10000
KC484 (MoS ₂)	As grown	90	675	11.3	24.8	1.9	1e-5	12	5	5000

Le variazioni di efficienza misurate rientrano nella non-riproducibilità tipica del processo attualmente in uso e non si notano miglioramenti particolari né nella Voc né nella Jsc. Le misure di quantum yield sulle tre celle sono mostrate nella Figura 4 e confermano che la gap del buffer non sembra aumentare con l'aumentare della concentrazione di Zinco in soluzione e che le variazioni sembrano dovute invece ad un semplice cambiamento di spessore.

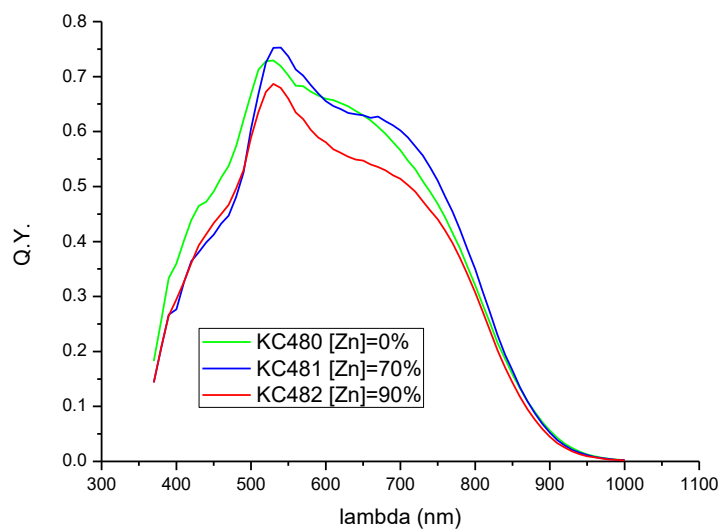


Figura 4 Quantum Yield di tre celle solari utilizzando tre buffer depositati usando come complessante solo l'ammoniaca e utilizzando tre diversi rapporti [Zn]/([Zn]+[Cu]) in soluzione.

Questi risultati possono essere in parte compresi riconsiderando alcuni lavori precedenti effettuati sulla deposizione di ZnS puro per CBD. Possiamo per esempio riferirci al lavoro di Hubert et al. [8] che usa $M(\text{ZnSO}_4) = 100 \text{ mM}$, $M(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) = 400 \text{ mM}$, $M(\text{NH}_3) = 1.5 \text{ M}$ e comunque per avere un film di $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ di 60 nm in 60 min deve alzare la temperatura del bagno a ben 90 C. Sembra quindi plausibile che nelle nostre condizioni lo Zinco non si depositi per niente. Come abbiamo già detto il motivo del più basso rate di deposizione dello Zinco rispetto al Cadmio è il minore prodotto di solubilità dello ZnS rispetto al CdS.

Per cercare di aumentare la frazione di zinco abbiamo quindi provato ad alzare la concentrazione di zinco a $M(\text{ZnSO}_4) = 50 \text{ mM}$, abbassare quella del Cadmio a $M(\text{CdSO}_4) = 0.5 \text{ mM}$, abbassare l'ammoniaca a $M(\text{NH}_3) = 0.58 \text{ M}$, alzare la tiourea a $M(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) = 250 \text{ mM}$ e alzare la temperatura a 70 °C: con questo processo però non si osserva una deposizione apprezzabile di materiale come confermato anche da misure di trasmittanza.

Abbiamo allora utilizzato come complessante il citrato di sodio tribasico con le seguenti concentrazioni dei reagenti: $M(\text{ZnCl}_2) = 30 \text{ mM}$, $M(\text{CdI}_2) = 20 \text{ mM}$, $M(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) = 50 \text{ mM}$, $M(\text{Na}^+\text{Ct}^-) = 25 \text{ mM}$, ammoniaca per avere pH=12 (circa 17ml) e infine abbiamo alzato la temperatura a 75°C. Sono stati inseriti 6 vetrini che sono stati poi estratti a tempi diversi (5,11,19,29,41,57 minuti) per controllare l'omogeneità del film durante le varie fasi della crescita.

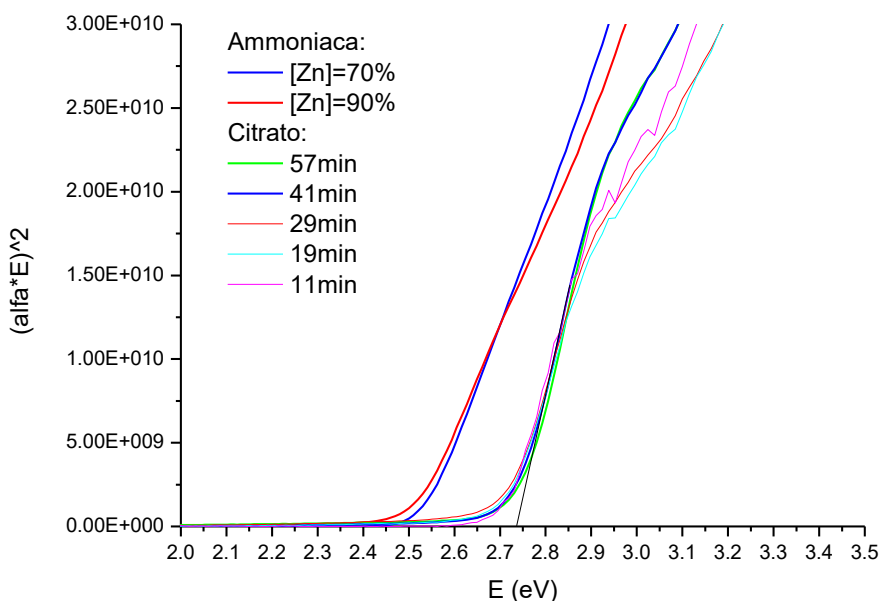


Figura 5 plot di Tauc dei film di ZnCdS cresciuti utilizzando il citrato come complessante messi a confronto con quelli depositati usando come complessante solo l'ammoniaca.

Il risultato è soddisfacente perché, aggiustando arbitrariamente gli spessori dei vari film, si vede (Figura 5) che tutti i film corrispondenti a tempi di deposizione diversi hanno lo stesso coefficiente di assorbimento il che significa che la composizione del deposito non cambia col tempo. Inoltre la gap ricavata dal plot di Tauc è nettamente maggiore di quella del CdS essendo circa 2.74 eV e cioè uguale al valore desiderato.

Questo buffer è stato provato in celle complete.

Dalle immagini SEM delle cross-section di due dispositivi con il buffer standard di CdS (cella KC 486) e con un buffer di ZnCdS da 57 minuti (cella KC 489) si può affermare che gli spessori dei due buffer sono paragonabili e misurano circa 80 nm.

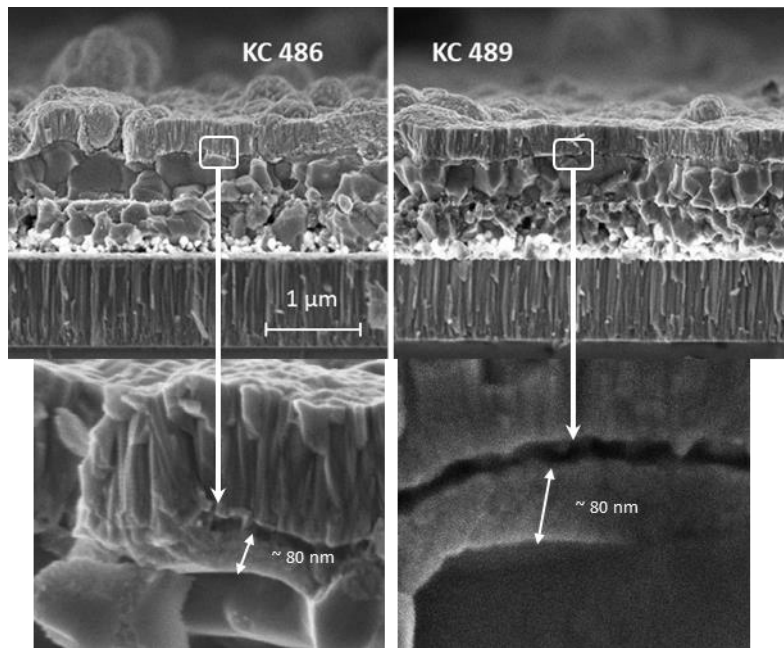


Figura 6 Immagini al SEM di due celle con buffer di CdS (KC486 a sinistra) e con buffer di ZnCdS da 57 minuti (cella KC 489 a destra)

Come prima i buffer sono stati provati sia su celle realizzate su molibdeno pre-solforizzato (Figura 7 a sinistra) che su molibdeno standard con un annealing finale a 300 C della cella completa(Figura 7 a destra).

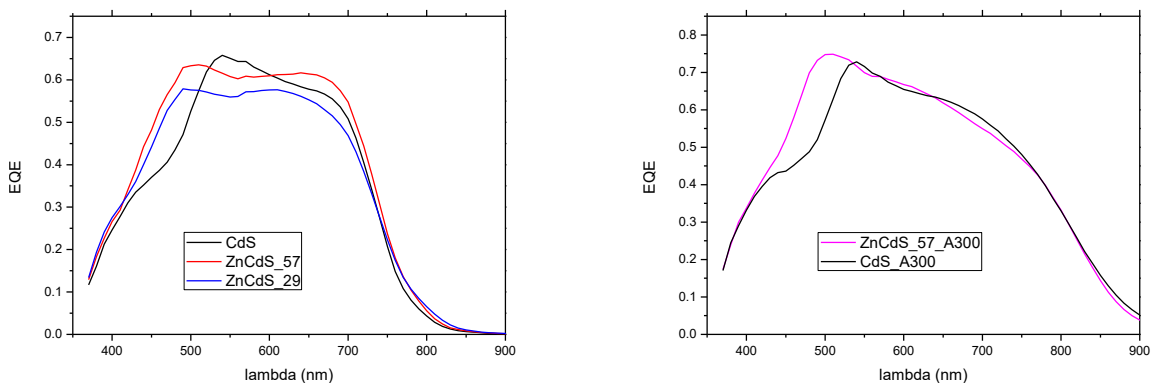


Figura 7 External Quantum Efficiency di celle utilizzando diversi buffer. Nella figura a sinistra sono riportate le EQE di celle cresciute su molibdeno pre-solforizzato mentre nella figura a destra le celle sono cresciute su molibdeno "as-grown" e sono state poi cotte a 300 C in aria per 15 minuti prima della misura.

Il miglioramento della raccolta nella regione blu dello spettro è evidente in entrambi i casi confermando l'aumento di gap del materiale. Purtroppo questo miglioramento della risposta spettrale non si traduce in un evidente miglioramento dell'efficienza dei dispositivi (vedi Tabella 3). Una valutazione precisa del suo effetto è resa molto difficile dalla variabilità delle prestazioni di dispositivi nominalmente identici (confrontare ad esempio la cella KC487 con la KC479). Un certo aumento della J_{sc} con il buffer di ZnCdS sembra presente anche se la cella realizzata col buffer più sottile da 29 minuti va in controtendenza a causa di un anomalo calo della EQE a tutte le lunghezze d'onda.

Tabella 3 prestazioni di celle con diversi buffer depositati per CBD utilizzando come complessante il citrato di sodio tribasico

Cella	stato	Buffer	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Jo (A/cm ²)	n	Rs (Ωcm ²)	Rsh (Ωcm ²)
KC486 (Mo)	15 min 300 C + 1 giorno	CdS	646	17.7	62	7.1	1e-8	1.86	3	520
KC489 (Mo)	15 min 300 C +6 giorni	ZnCdS_57'	615	19.6	55.2	6.67	6.3e-9	1.73	5	3843
KC493 (Mo)	15 min 300 C +1 giorno	ZnCdS_29'	636	15.7	49.3	4.92	1e-7	2.43	3	9360
KC487 (MoS ₂)	Dopo 3 giorni	CdS	708	14.	51.7	5.13	9.1e-8	2.71	<6	11000
KC490 (MoS ₂)	Dopo 10 giorni	ZnCdS_57'	731	15	51.5	5.67	2.1e-7	2.92	3	3356
KC494 (MoS ₂)	Dopo 8 giorni	ZnCdS_29'	679	11.7	53.4	4.25	1.7e-7	2.48	4	4526

Per il momento però non sono stati rilevati significativi aumenti della Voc e del FF. Probabilmente la qualità dell'interfaccia (Zn,Cd)S/CZTS e la discontinuità in banda di conduzione a questa stessa interfaccia non sono ancora migliorate sensibilmente. Questo indica che sono necessari ulteriori miglioramenti del processo che è ancora nelle fasi iniziali di ottimizzazione in particolare per controllare la possibile contaminazione del film da parte di ossidi ed idrossidi di Zinco. Come detto in precedenza infatti la differenza tra i prodotti di solubilità degli idrossidi e dei solfuri dello Zinco è nettamente inferiore rispetto a quelli del Cadmio [4] e quindi mentre è facile depositare per CBD film di CdS abbastanza puri, i film di ZnS tendono facilmente ad incorporare anche ossidi ed idrossidi di zinco.

2.2 Deposizione del buffer di (Zn,Cd)S tramite tecnica SILAR.

La seconda tecnica esplorata è il SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction) che prevede la immersione ciclica del substrato in soluzioni contenenti una gli ioni metallici e un'altra lo ione solfuro. Questa tecnica utilizza in genere soluzioni a pH neutro e dovrebbe perciò essere in grado di ridurre il contenuto di ossidi ed idrossidi di Zinco nel film finale. Il processo non era stato da noi sperimentato in precedenza e ci si è dedicati alla ottimizzazione della deposizione su vetro in attesa di raggiungere un livello accettabile prima di tentare la fabbricazione del dispositivo completo. I primi tentativi sono stati effettuati basandosi sulle poche informazioni contenute nell'articolo della UNSW [1] che tuttavia non specifica bene tutti i parametri del processo ed i film di $Zn_{1-x}Cd_xS$ sono stati depositati utilizzando un sistema automatico SILAR [9] disponibile all'Università di Bauru in Brasile.

Una soluzione di Cd^{2+} 10 mM e 50 mM di Zn^{2+} è stata preparata in acqua deionizzata (Milli-Q, Millipore) a partire da soluzioni 0.1 M dei rispettivi solfati (stock solutions). Il campione è stato immerso nella soluzione di Zn^{2+} e Cd^{2+} e successivamente in una soluzione di Na_2S 0.1 M senza alcun lavaggio intermedio. Sono state considerate due differenti condizioni: la prima nella quale il campione viene immerso per 30 secondi in ogni soluzione mentre nel secondo caso il campione viene ritirato dalle soluzioni immediatamente dopo l'immersione (0 secondi). I cicli sono stati ripetuti per 30 volte e, successivamente, il campione è stato lavato con acqua deionizzata ed asciugato in stufa a 50 °C.

Gli spettri di assorbimento sono stati acquisiti tra 300 e 800 nm utilizzando uno spettrofotometro (Shimadzu 1240 MINI Uv). Il bandgap è stato approssimato attraverso l'estrapolazione lineare della banda di assorbimento come mostrato nella Figura 8. Il tempo di immersione non modifica sensibilmente il band gap del materiale il quale, in entrambi i casi, ha mostrato un valore di circa 2.60 eV.

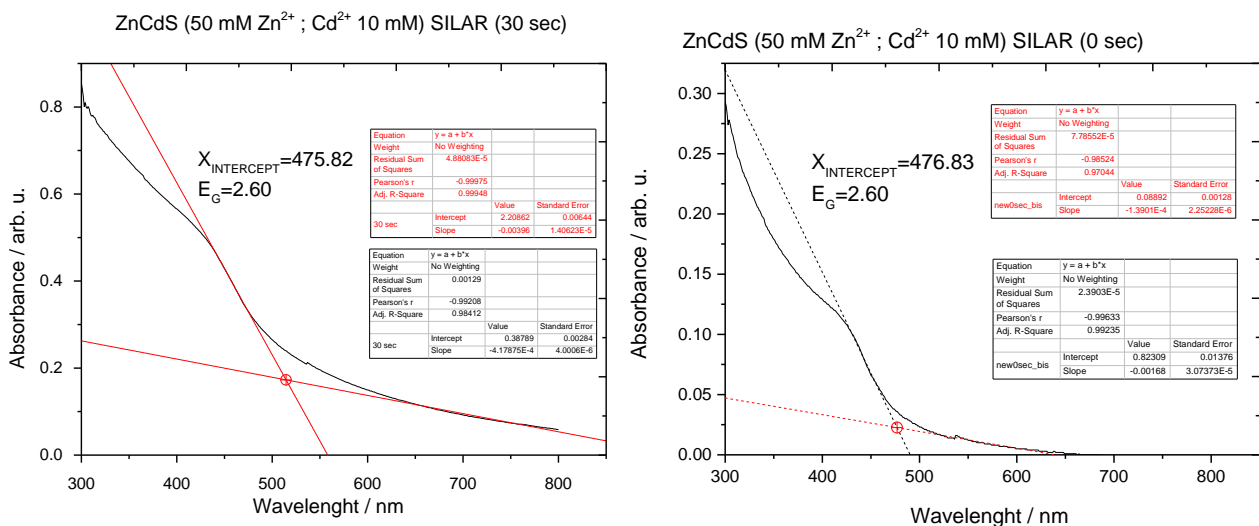


Figura 8 Spettri di assorbimento dei film sottili di $Zn_{1-x}Cd_xS$ depositati su vetro con differenti tempi di immersione: campione immerso per 30 s (sinistra) e campione estratto immediatamente dopo l'immersione (destra).

La uniformità di questi campioni era però nettamente insoddisfacente.

Quindi sono state successivamente effettuate in Italia altre deposizioni con modalità diverse per cercare di ottenere film più uniformi. In questo caso i cicli di immersione sono stati effettuati manualmente variando

per prima cosa il tempo di permanenza del substrato in soluzione. Inoltre sono stati introdotti dei passaggi intermedi di lavaggio dei vetrini in acqua, l'aggiunta di ammoniaca (NH₃) come reagente basico ad azione complessante, e la diminuzione della concentrazione del sale Na₂S. NH₃ è stata aggiunta in concentrazione crescente con l'osservazione iniziale di intorbidamento della soluzione dovuto alla formazione di idrossidi poco solubili: si ne è quindi aumentata la quantità fino al successivo rischiarimento della soluzione causato dalla solubilizzazione degli idrossidi anfoteri per reazione acida con la base aggiunta. Queste variazioni delle condizioni operative sono state schematicamente elencate nella seguente Tabella 4

Tabella 4 condizioni di crescita di diversi campioni depositati per SILAR

Campione	NH ₃ (M)	Cd ²⁺ (mM)	Zn ²⁺ (mM)	Na ₂ S (mM)	Tdep (°C)	Permanenza Sol/H ₂ O (sec)	Cicli
2	No	10	50	100	25	1	Metalli/Na ₂ S
3	No	10	50	100	25	5	Metalli/Na ₂ S
4	No	10	50	100	25	5	Metalli/Na ₂ S/H ₂ O
5	No	10	50	100	25	5/3	Metalli/H ₂ O/Na ₂ S/H ₂ O
6	Si	10	50	100	25	5/3	Metalli/H ₂ O/Na ₂ S/H ₂ O
7	Si	10	50	10	25	3/3	Metalli/H ₂ O/Na ₂ S/H ₂ O

I campioni 2-4 cresciuti senza lavaggio intermedio hanno una morfologia molto disomogenea dovuta all'accumulo disordinato di materiale. I campioni 5-7 sono invece abbastanza uniformi (anche se non ancora in maniera sufficiente per un loro uso nei dispositivi) ma sembrano anche essere molto sottili. Su di loro sono state misurate sia la trasmittanza che la riflettanza (Figura 9).

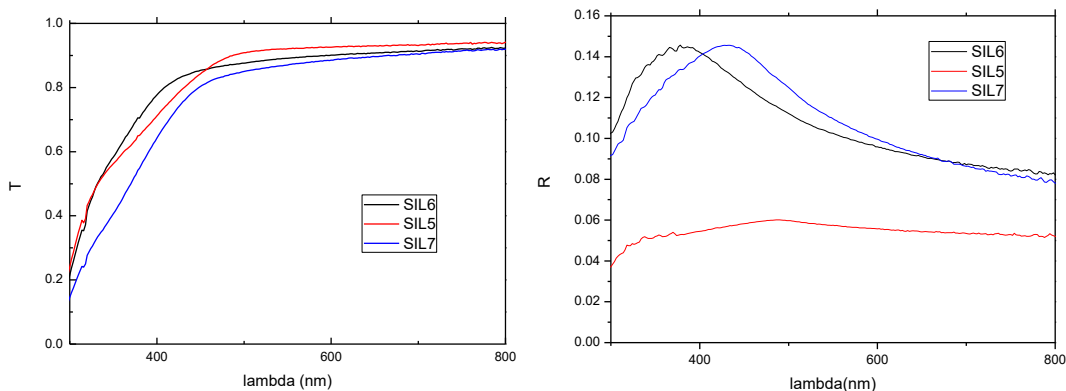


Figura 9 Trasmittanza e riflettanza di alcuni campioni depositati per SILAR

In Figura 10 sono riportate invece le assorbanze (definite come $OD = \ln(1/T)$) ed i plot di Tauc ottenuti utilizzando un valore di spessore arbitrario di 100 nm.

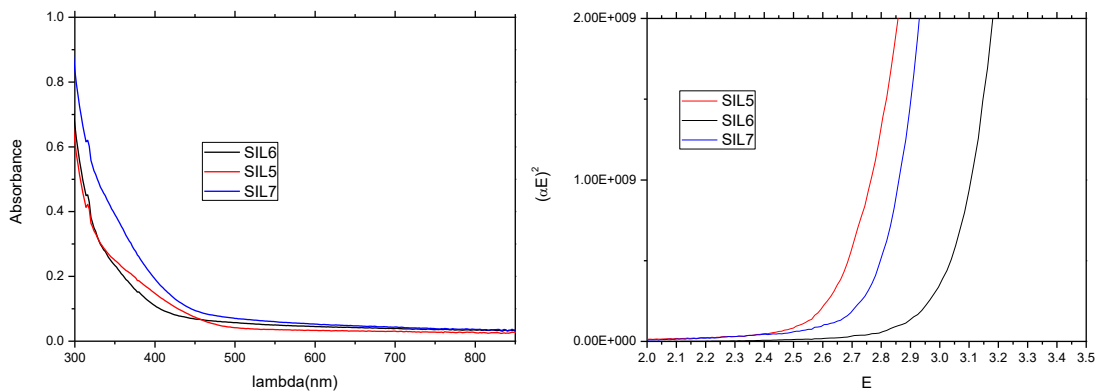


Figura 10 Assorbanza e plot di Tauc di alcuni campioni depositati per SILAR

La mancata conoscenza dello spessore e l'assenza di una regione chiaramente lineare nel plot di Tauc impediscono una determinazione precisa della gap ma anche in questo caso l'aumento di gap rispetto al CdS è evidente. L'introduzione dell'ammoniaca sembra aumentare la gap o ridurre lo spessore in maniera eccessiva. Vediamo comunque che per aumentare l'uniformità bisognerebbe adottare processi in cui si deposita poco materiale per ogni ciclo e quindi processi molto lenti. Oltretutto la procedura manuale non garantisce una precisione ed una riproducibilità accettabile.

Abbiamo perciò deciso di provare una tecnica di deposizione diversa e cioè lo Spin-SILAR dove invece di immersioni successive si utilizza una successione di spin coating con soluzioni diverse [10]. Questa tecnica ha il vantaggio di non causare alcuna progressiva contaminazione delle soluzioni e di generare dei film uniformi e con bassa rugosità. Sono state effettuate 4 deposizioni diverse sintetizzate in Tabella 5. La velocità di spinning è stata mantenuta costante a 2000 rpm. Seguendo la procedura indicata in [10] nella prima prova, tra lo spin-coating delle due soluzioni (metalli e Na₂S), si è utilizzato uno step in cui si usa solo acqua per rimuovere gli eventuali eccessi di materiale. In questo modo però il film ottenuto era di spessore trascurabile. La riduzione dei volumi dispensati da 1 ml a 0.25 ml non ha dato risultati migliori. Per il campione #3 si è perciò provato ad eliminare gli step intermedi di lavaggio riducendo contemporaneamente sia il numero di cicli che la concentrazione delle soluzioni di un fattore 10. Questo campione ha mostrato uno spessore accettabile ma presentava, nella zona centrale dove arriva il liquido, uno spessore inferiore. Perciò il campione #4 è stato cresciuto come il #3 ma riducendo la distanza da cui veniva iniettato il liquido.

Tabella 5 condizioni di crescita di diversi campioni depositati per Spin-SILAR

Campione	Cd ²⁺ (mM)	Zn ²⁺ (mM)	Na ₂ S (mM)	Lavaggio H ₂ O	Volume Dispensato (ml)	Cicli
1	40	200	100	Si	1	50
2	40	200	100	Si	0.25	30
3	4	20	10	No	0.25	10
4	4	20	10	No	0.25	10

Questo campione è risultato essere nettamente più omogeneo e su di esso sono state effettuate le misure di trasmittanza e riflettanza riportate in Figura 11 .

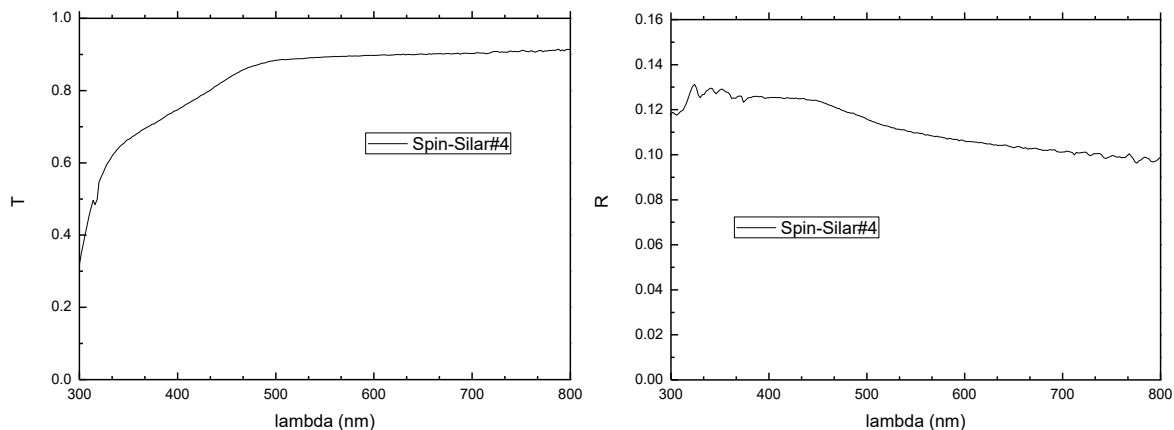


Figura 11 Trasmittanza e riflettanza del migliore campione depositato per Spin-SILAR

Infine in Figura 12 sono riportate invece l'assorbanza ed il plot di Tauc ottenuti come prima utilizzando un valore di spessore arbitrario di 100 nm .

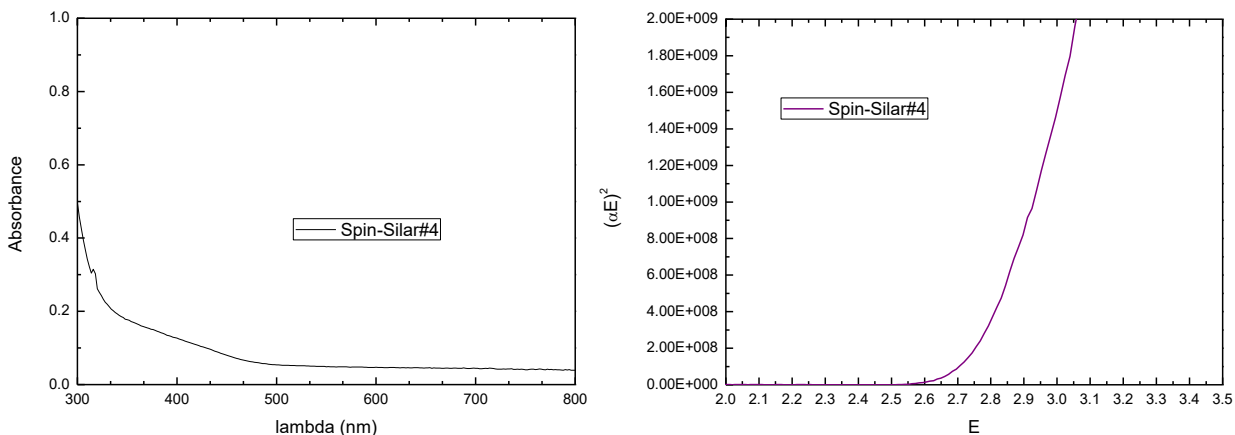


Figura 12 Assorbanza e plot di Tauc del migliore campione depositato per Spin-SILAR

Vediamo che anche in questo caso lo spessore sembra insufficiente ma questo può essere facilmente risolto semplicemente aumentando il numero di cicli. L'ottimizzazione del processo dovrà proseguire lavorando anche sui substrati reali di CZTS che avendo una superficie abbastanza diversa da quella del vetro potrebbero dare luogo a rate di crescita differenti specie per i primi cicli di deposizione.

3 Conclusioni

Sono state esplorate due diverse tecniche di deposizione per un buffer costituito da un film sottile di un solfuro misto di zinco e cadmio (Zn,Cd)S: la CBD ed la SILAR.

Per la CBD (Chemical Bath Deposition) sono state individuate delle condizioni di processo che hanno prodotto film di (Zn,Cd)S di buona uniformità e con la gap voluta. Questi film sono stati utilizzati nelle celle e hanno portato a dispositivi con una risposta spettrale migliorata nel blu e quindi con una corrente di cortocircuito migliore di quelle fatte col CdS. Per il momento però non sono stati rilevati significativi

aumenti della Voc e del FF. Probabilmente la qualità dell'interfaccia (Zn,Cd)S/CZTS e la discontinuità in banda di conduzione a questa stessa interfaccia non sono ancora migliorate sensibilmente. Questo indica che sono necessari ulteriori miglioramenti del processo che è ancora nelle fasi iniziali di ottimizzazione in particolare per controllare la possibile contaminazione del film da parte di ossidi ed idrossidi di Zinco.

La seconda tecnica esplorata è il SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction). Non essendo mai stata utilizzata prima in questo progetto, ci si è dedicati alla ottimizzazione della deposizione su vetro in attesa di raggiungere una qualità dei film depositi sufficiente a tentare la fabbricazione del dispositivo completo. Sono stati provati diversi metodi e alla fine ci si è orientati verso una tecnica SILAR modificata che utilizza lo spin coating invece della semplice immersione. In questo modo sono stati cresciuti film di buona uniformità in tempi accettabili. La tecnica verrà provata nei dispositivi il prossimo anno.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green, and X. Hao, "Over 9% efficient kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cell fabricated by using $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ buffer layer," *Adv. Energy Mater.*, p. 1600046, 2016.
- [2] 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.
- [3] R. Bhattacharya, "19.5%-efficient $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ photovoltaic cells using a Cd-Zn-S buffer layer," *ECS Transactions*, vol. 13, pp. 173–176, 2008.
- [4] C. Hubert, N. Naghavi, A. Etcheberry, O. Roussel, D. Hariskos, M. Powalla, O. Kerrec, and D. Lincot, "A better understanding of the growth mechanism of Zn(S,O,OH) chemical bath deposited buffer layers for high efficiency $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ solar cells," *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 205, pp. 2335–2339, 2008.
- [5] K. B. Messaoud, M. Buffiere, G. Brammertz, N. Lenaers, H. G. Boyen, S. Sahayaraj, M. Meuris, M. Amlouk, and J. Poortmans, "Synthesis and characterization of (Cd,Zn)S buffer layer for $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, p. 285501, 2017.
- [6] H. Yao, H. Shen, X. Zhu, J. Jiao, J. Li, and W. Wang, "Influence of Cd source concentration on photo-current response property of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ film prepared by chemical bath deposition," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 2466–2471, 2016.
- [7] B. Opananont and J. Baxter, "Dynamic speciation modeling to guide selection of complexing agents for chemical bath deposition: Case study for ZnS thin films," *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, pp. 4893–4900, 2015.
- [8] C. Hubert, N. Naghavi, O. Roussel, A. Etcheberry, D. Hariskos, R. Menner, M. Powalla, O. Kerrec, and D. Lincot, "The Zn(S,O,OH)/ZnMgO buffer in thin film $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -based solar cells part I: Fast chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer layers for industrial application on co-evaporated $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ and electrodeposited $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ solar cells," *Progress in Photovoltaics*, vol. 17, no. 7, pp. 470–478, 2009.
- [9] M. Congiu, F. Decker, D. Dini, and C. Graeff, "An open-source equipment for thin film fabrication by electrodeposition, dip coating, and silar," *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, pp. 1–9, 2016.
- [10] S. Han, D. H. Lee, S. O. Ryu, and C. H. Chang, "ZnS thin films deposited by a spin successive ionic layer adsorption and reaction process," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 13, pp. D61–D64, 2010.

CV breve del responsabile scientifico dell'attività, Prof. Danilo Dini

Il gruppo di ricerca di Fotoelettrochimica del Dipartimento di Chimica dell'Università di Roma LA SAPIENZA si occupa della progettazione e valutazione di materiali per dispositivi elettrochimici ed elettrici che convertono l'energia solare in energia elettrica o in energia di formazione di sostanze di interesse energetico (combustibili non fossili). Inoltre, il gruppo si occupa dello sviluppo di dispositivi per la trasmissione controllata della radiazione elettromagnetica tramite applicazione di campi elettrici lentamente variabili o tramite controllo di fenomeni ottici non lineari. Dal 2011 il leader del gruppo di Fotoelettrochimica è Danilo Dini il quale ha intrapreso come principale linea di ricerca quella dello studio dei processi fotoindotti di riduzione elettrochimica in celle solari a colorante basate su elettrodi semiconduttori nanostrutturati di tipo p. Inoltre, il gruppo è coinvolto nello studio di celle solari a perovskite aventi configurazione invertita. Il gruppo di Fotoelettrochimica de LA SAPIENZA ha stabilito numerose collaborazioni sia a livello nazionale che a livello internazionale pubblicando più di 120 lavori su riviste scientifiche internazionali sui temi della fotoelettrochimica, dei sistemi fotovoltaici non convenzionali e dei dispositivi per la trasmissione controllata dell'energia di una radiazione luminosa.