



Ricerca di Sistema elettrico

## Realizzazione di celle solari a film sottili policristallini di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con efficienza superiore al 5%

*M. Valentini, C. Malerba, F. Biccari, C. Azanza,  
E. Esposito, R. Chierchia, P. Mangiapane, E. Salza, R. Sensoli,  
A. Santoni, M. Capizzi, P. Scardi, A. Mittiga*

REALIZZAZIONE DI CELLE SOLARI A FILM SOTTILI POLICRISTALLINI DI  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  CON  
EFFICIENZA SUPERIORE AL 5%

M. Valentini<sup>5,1</sup>, C. Malerba<sup>4,1</sup>, F. Biccari<sup>1</sup>, C. Azanza<sup>4</sup>, E. Esposito<sup>3</sup>,  
R. Chierchia<sup>1</sup>, P. Mangiapane<sup>1</sup>, E. Salza<sup>1</sup>, R. Sensoli<sup>1</sup>, A. Santoni<sup>2</sup>, M. Capizzi<sup>5</sup>, P. Scardi<sup>4</sup>, A. Mittiga<sup>1</sup>

1. ENEA, UTRINN-FVC, C.R. Casaccia, via Anguillarese 301, 00123 Roma, Italy
2. ENEA, UTAPRAD-MNF, C.R. Frascati, via E. Fermi 45, 00044 Frascati (RM), Italy
3. ENEA, UTTP-MDB, C.R. Portici, P.le E. Fermi, 80055 Portici (Na), Italy
4. Università di Trento, DICAM, via Mesiano 77, 38123 Trento, Italy
5. Sapienza - Università di Roma, Dip. di Fisica, p.le A. Moro 5, 00100 Roma, Italy

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto: Energia Elettrica da Fonte Solare ( Linea progettuale 1 "Ricerche su celle fotovoltaiche innovative")

Obiettivo D: Sviluppo di materiali e celle a film sottili policristallini a base di rame ed elementi II-IV e VI

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Si ringrazia il dott. Luciano Pilloni per la preziosa collaborazione nelle misure SEM usate per la caratterizzazione morfologica dei campioni.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 FABBRICAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DELLE CELLE SOLARI IN CZTS .....	5
2.1 OTTIMIZZAZIONE DELLE CELLE BASATE SU CZTS OTTENUTO PER EVAPORAZIONE E-BEAM. ....	6
2.2 OTTIMIZZAZIONE DELLE CELLE BASATE SU CZTS OTTENUTO PER CO-SPUTTERING.....	7
2.3 DEPOSIZIONE DEL MOLIBDENO PER DC SPUTTERING .....	11
2.4 DEPOSIZIONE DELLO ZNO PER DC SPUTTERING .....	14
3 CORRELAZIONE TRA RISPOSTA SPETTRALE E COEFFICIENTE DI ASSORBIMENTO DEL CZTS .....	17
4 OTTIMIZZAZIONE DEL CDS DEPOSITATO PER CHEMICAL-BATH-DEPOSITION .....	22
5 CONCLUSIONI.....	24
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	25

## Sommario

Il rapporto descrive le attività svolte durante l'anno allo scopo di ottimizzare il processo di realizzazione di celle fotovoltaiche a film sottile basate sul semiconduttore  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS).

Nelle passate annualità era stato messo a punto un processo basato sulla crescita di precursori composti da layer sovrapposti di ZnS, Sn e Cu depositati per evaporazione da fascio elettronico (*e-beam*).

Nell'anno in corso è stato invece sviluppato un processo di crescita del CZTS basato sulla realizzazione di un precursore in cui i metalli sono già distribuiti in maniera uniforme e parzialmente solforizzati fin dall'inizio.

Tali precursori vengono ottenuti depositando simultaneamente per sputtering i tre solfuri metallici ZnS, CuS e SnS. A tal fine è stato effettuato un *up-grade* del sistema di sputtering già esistente, ed è stato acquisito un nuovo sistema di sputtering per la deposizione dei contatti di Mo e ZnO. Con questo nuovo processo l'efficienza finale dei dispositivi ha subito un incremento particolarmente rilevante, raggiungendo un'efficienza massima pari al 5.7%. I motivi di questo progresso sono da attribuire sia al miglioramento dello strato assorbente di CZTS che dei contatti depositati con la nuova strumentazione.

Oltre all'aumento dell'efficienza, la nuova procedura e le nuove apparecchiature permettono anche una maggiore riproducibilità dei risultati. Questo sta consentendo di iniziare a studiare alcune problematiche di base fondamentali per migliorare ulteriormente i processi, come ad esempio l'effetto della stechiometria sulla concentrazione dei difetti, sul valore dell'*energy-gap* e sull'ampiezza delle code di banda.

## 1 Introduzione

Lo studio del  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) come materiale innovativo per la realizzazione di celle fotovoltaiche a film sottile è un argomento che sta raccogliendo un interesse sempre maggiore. Oltre alla possibilità di sviluppare celle a film sottile con prestazioni analoghe a quelle del CIGS (Eff>20%), ma senza utilizzare elementi rari, un ulteriore fattore che contribuisce ad attirare l'attenzione sul CZTS è la possibilità di realizzare celle *tandem* che possano superare la barriera del 33% di efficienza imposta dalla termodinamica ai dispositivi basati su una singola giunzione.

Questa possibilità, contemplata in questo progetto fin dal suo inizio, è ormai perseguita con decisione da svariati gruppi nel mondo. In Europa per esempio l'IMEC insieme al suo laboratorio associato IMOMEC e a Solliance (un consorzio Europeo di R&D dedicato al thin-film PV) sta lavorando attivamente dal 2011 allo sviluppo del CZTS ( $E_g=1.5$  eV) e del CZTSe ( $E_g=1$  eV) per la fabbricazione di celle tandem a film sottile di alta efficienza. Al momento sono stati ottenuti buoni risultati, soprattutto sul CZTSe ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ), con il quale è stata realizzata una cella con il 9.7 % di efficienza ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ , AM1.5G).

Le celle vengono fabbricate su vetri ricoperti con Molibdeno forniti dalla Industria del vetro AGC, depositando per sputtering dei layer di Cu, Zn e Sn che vengono poi trattati termicamente in una atmosfera di  $\text{H}_2\text{Se}$ . I campioni vengono poi completati in celle alla Helmholtz Zentrum di Berlino, usando un processo standard messo a punto per le celle in CIGS.

Un approccio molto simile a quello che si è scelto di seguire nell'ambito del progetto ENEA è utilizzato invece dall'Australian Research Council (ARC) Photovoltaics Centre of Excellence guidato dal Prof. Green. Oltre ad ottimizzare le celle singole in CZTS (attività iniziata nel 2010), l'obiettivo del gruppo australiano è lo sviluppo delle tecniche di crescita epitassiale del CZTS su silicio per costruire delle tandem CZTS/c-Si.

Questo progetto è già in corso e alla fine del 2012 ha ricevuto dal Governo Federale un finanziamento di 6,7 M\$ attraverso l'USASEC Open Funding Round. L'ARC porta avanti le attività insieme Suntech R&D Australia, al National Renewable Energy Agency (NREL) e alla Colorado School of Mines.

Non si può infine dimenticare l'accordo tra IBM e Solar Frontier (il maggiore produttore mondiale di moduli in CIGS) firmato il 19 ottobre 2010 per lo sviluppo delle celle in CZTS. Queste due industrie detengono entrambi i record di efficienza sul CZTS e sul CZTSe, ma i termini e le finalità del loro accordo non sono noti.

Passando alle attività ENEA, ricordiamo che l'obiettivo principale della linea D per l'annualità corrente era la realizzazione di celle solari a film sottili policristallini di CZTS con efficienza superiore al 5%. Per ottimizzare in tempi rapidi le prestazioni delle celle solari in CZTS sono stati necessari due tipi di attività. Innanzitutto si è lavorato su alcuni aspetti tecnici delle apparecchiature (miglioramento dei livelli di vuoto e di controllo sulle temperature) per aumentare la riproducibilità dei processi e si sono effettuate diverse prove empiriche volte a regolare i parametri di processo (spessori dei film, rate di deposizione) per aumentare le efficienze dei dispositivi. Una volta raggiunto un livello accettabile di prestazioni e di riproducibilità, abbiamo iniziato ad affiancare a questa attività empirica degli esperimenti mirati a comprendere alcuni fenomeni fisici di base, ritenuti importanti per l'ottimizzazione del materiale e dei dispositivi. In base a questa comprensione speriamo di poter fare in futuro delle reali innovazioni rispetto alla tecnologia conosciuta.

## 2 Fabbricazione e ottimizzazione delle celle solari in CZTS

Nel corso delle passate annualità era stato messo a punto un processo per la realizzazione di celle fotovoltaiche, in cui il materiale attivo (il CZTS) veniva realizzato depositando per evaporazione e-beam i precursori *stacked*, composti da un multilayer di ZnS, Sn e Cu, e sottoponendoli successivamente ad un annealing in presenza di zolfo. Lo strato sottile di CdS che costituisce il *buffer-layer* veniva depositato per Chemical Bath Deposition e gli altri strati conduttivi per i contatti (Molibdeno, ZnO intrinseco e ZnO:Al) venivano depositati per sputtering RF utilizzando un sistema con tre sorgenti magnetron in configurazione confocale, acquistato alla fine del primo anno del progetto. Una rappresentazione schematica dei dispositivi è riportata in Figura 1. Con questo processo si era arrivati a un'efficienza del 2.5 %.

Questo tipo di processo presenta problemi di segregazione dei solfuri binari ( $ZnS$ ,  $SnS_x$ ,  $Cu_xS$ ) e di disomogeneità composizionale del materiale lungo lo spessore del film. A valle di un'analisi delle varie tecniche di crescita del CZTS, si era perciò deciso di sviluppare un nuovo processo, in cui i tre solfuri metallici (per esempio  $ZnS$ ,  $CuS$  e  $SnS$ ) vengono depositati contemporaneamente, in modo che i metalli nei precursori siano distribuiti fin dall'inizio in maniera uniforme e già sostanzialmente solforizzati.

A tal fine è stato effettuato un *up-grade* del sistema di sputtering confocale per passare al *co-sputtering* dei solfuri ma per il suo utilizzo si è dovuto attendere la consegna (Novembre 2012) di un nuovo sistema di *sputtering* per la deposizione dei contatti di Mo e ZnO.

Nei primi quattro mesi dell'annualità, quindi, si è continuato ad ottimizzare il processo da precursori evaporati ottenendo un certo miglioramento dell'efficienza delle celle rispetto a quelle prodotte nella passata annualità, ma non ancora sufficiente.

Successivamente ci si è dedicati all'ottimizzazione del processo di crescita del CZTS per *co-sputtering* e al confronto con il processo precedente. Si è lavorato anche sugli altri strati che compongono il dispositivo completo. In particolare l'utilizzo del nuovo *sputtering* (realizzato dalla Kenosistec S.r.L.) in configurazione planare per la deposizione dei contatti (Mo, ZnO) ha reso necessario una nuova ottimizzazione dei relativi processi di crescita, portando ad un miglioramento delle caratteristiche di questi materiali.

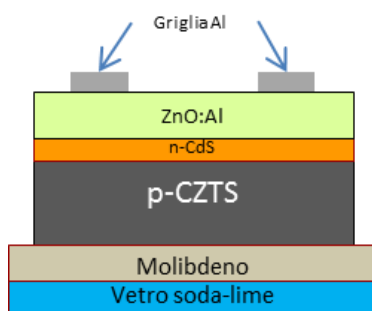


Figura 1. Rappresentazione schematica di una cella a film sottile a base di CZTS

### 2.1 Ottimizzazione delle celle basate su CZTS ottenuto per evaporazione e-beam.

Come descritto in maniera più estesa nella relazione parallela sulle tecniche di deposizione del CZTS [1], i materiali preparati da precursori depositati per evaporazione e-beam sono stati ulteriormente ottimizzati per migliorare le prestazioni dei dispositivi fotovoltaici. Dopo aver effettuato una nuova calibrazione dei rate di evaporazione per migliorare il controllo sulla stechiometria dei precursori, un primo miglioramento è stato ottenuto riducendo il contenuto di zinco, che, come evidenziato dai profili XPS e GD-OES, tende a segregare sul retro del film. Sono state inoltre effettuate alcune prove cambiando la struttura dei precursori, variando cioè la distribuzione dei diversi strati, per ottenere dei miglioramenti in termini di morfologia del materiale. Inizialmente, infatti, con lo scopo di migliorare l'omogeneità nella distribuzione dei metalli, i precursori erano stati preparati secondo la struttura  $ZnS/Sn/Cu/ZnS/Sn/Cu/ZnS$ , dividendo su più strati i singoli materiali. Tuttavia, questo tipo di struttura può dar luogo anche a eventuali *cluster* di  $ZnS$  dispersi lungo tutto lo spessore del film, che possono bloccare la crescita dei grani durante la solforizzazione. A fronte di questa ipotesi, sono stati testati nuovi precursori depositando ogni materiale in un unico layer, secondo la struttura più semplice  $ZnS/Sn/Cu$ . Questa nuova struttura dei precursori, insieme all'ottimizzazione della stechiometria ottenuta con una riduzione di zinco, ha prodotto dei materiali assorbitori molto migliori rispetto a quelli ottenuti con lo stesso tipo di processo nella scorsa annualità (vedi Figura 2).

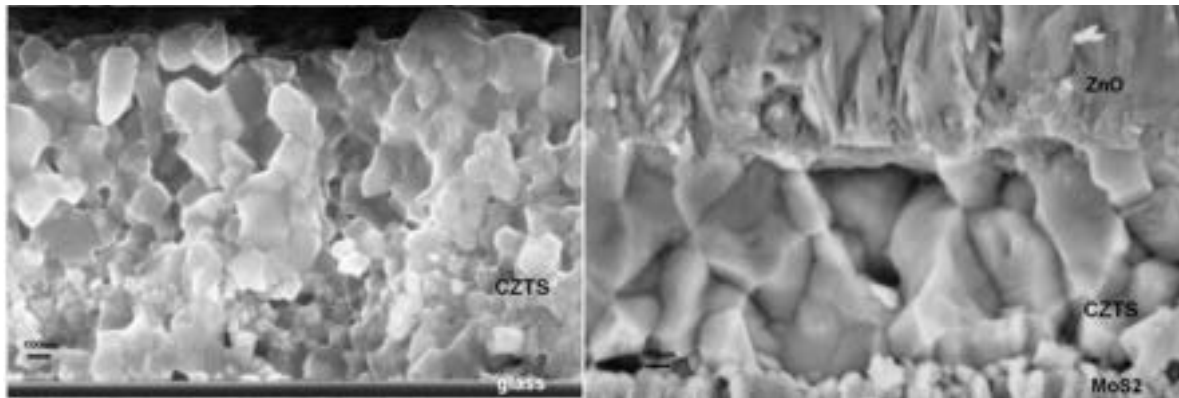


Figura 2. Confronto tra due film di CZTS prodotti con il vecchio precursore ZnS/Sn/Cu/ZnS/Sn/Cu/ZnS (a sinistra) e il precursore stechiometrico e struttura (ZnS/Sn/Cu) ottimizzate (a destra).

Questi miglioramenti di morfologia e di composizione hanno anche portato a un primo miglioramento dell'efficienza fotovoltaica, passando dal 2.45% al 3.20%, come mostrato in Figura 3.

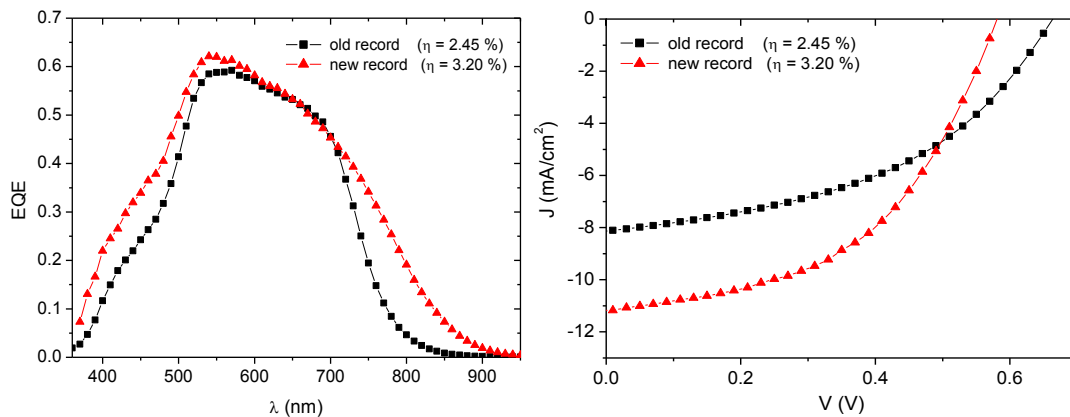


Figura 3. Risposta spettrale e caratteristica I-V della migliore cella a base di CZTS ottenuta da precursori depositati per *e-beam*. Le curve sono confrontate con quelle del vecchio record raggiunto lo scorso anno con lo stesso processo di crescita.

Nonostante il miglioramento nelle prestazioni, resta il problema della scarsa riproducibilità dei film cresciuti con questo processo di fabbricazione. Per tale motivo, le attività su questi materiali sono state ridotte e rivolte a nuovi studi sui materiali *co-sputterati*, che hanno permesso di raggiungere in breve tempo efficienze fotovoltaiche nettamente maggiori.

## 2.2 Ottimizzazione delle celle basate su CZTS ottenuto per *co-sputtering*

Con questo nuovo processo, il CZTS si ottiene in seguito a un trattamento termico di precursori ottenuti per *co-sputtering*. Per la loro deposizione è stato effettuato un *up-grade* dello sputtering Oerlikon-UNIVEX 450B, acquisito nelle scorse annualità, per permettere l'uso simultaneo delle tre sorgenti. Il sistema è equipaggiato con tre catodi magnetron da 4 pollici su cui sono stati installati dei target di CuS, SnS e ZnS. I catodi con lo SnS e lo ZnS vengono ora alimentati da due generatori RF mentre quello con il CuS è alimentato da un generatore in DC. L'uso del *co-sputtering* dei tre solfuri metallici senza riscaldamento del substrato garantisce un maggior controllo e una maggior riproducibilità nella deposizione rispetto all'evaporazione per *e-beam*. Come mostrato dai profili di composizione XPS, misurati in collaborazione con l'unità UTAPRAD-MNF del centro ricerche ENEA di Frascati e riportati in Figura 4, si ottiene un precursore in

cui lo zolfo è già presente in quantità quasi stechiometrica e i tre metalli sono omogeneamente distribuiti su tutto lo spessore.

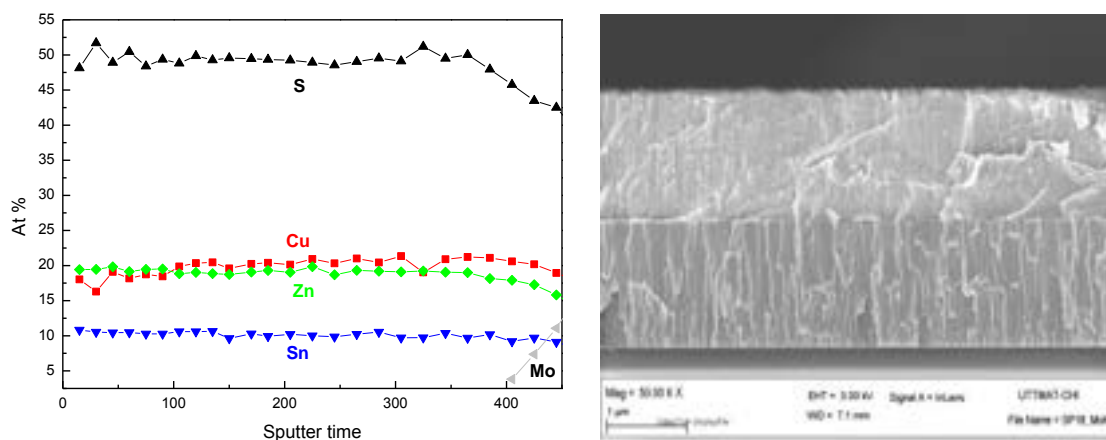


Figura 4. Profili di composizione XPS di un precursore depositato per co-sputtering su Mo (a sinistra) e relativa foto SEM in sezione (a destra).

Dalle caratterizzazioni strutturali e ottiche mostrate in Figura 5 (XRD, Raman, Trasmittanza) si deduce inoltre che il precursore ha una struttura cristallina equivalente a quella della kesterite, ma è caratterizzato da un completo disordine cationico e grani molto piccoli.

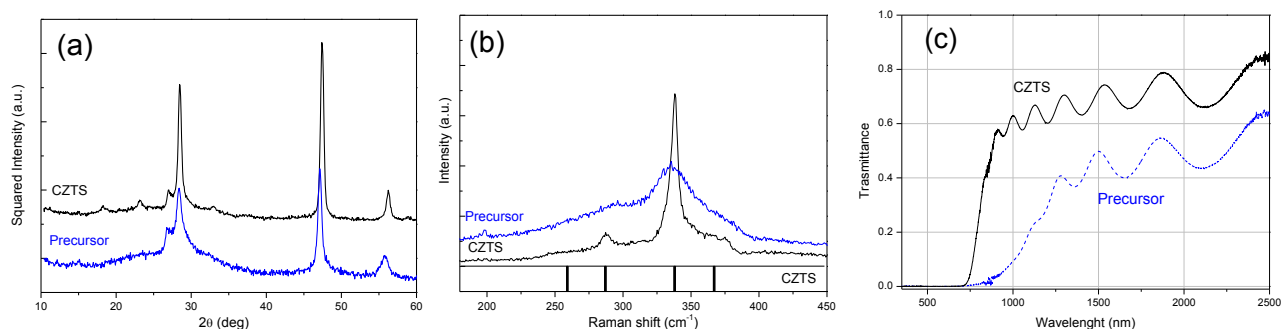


Figura 5. Spettri XRD (a), Raman (b) e Trasmittanza (c) di un precursore depositato per co-sputtering e del relativo film di CZTS a seguito del trattamento di solforizzazione.

L’obiettivo centrale del lavoro è stato quello di trovare la stechiometria e lo spessore giusti per il precursore e quindi per lo strato assorbitore di CZTS. Dopo aver ricavato delle rette di calibrazione, che esprimono la relazione tra potenza applicata e rate di deposizione di ogni singolo solfuro, si è tentato di ottenere film con spessore e composizione voluti. A tal fine si è ipotizzato, in prima approssimazione, che i rate di deposizione dei diversi solfuri fossero additivi e costanti nel tempo. Quest’approccio si è però rivelato poco affidabile: le misure di EDX e XRF, svolte in collaborazione con le università di Roma e Trento, hanno infatti messo in evidenza una discrepanza tra l’effettiva composizione misurata e quella nominale stimata con le rette di calibrazione. L’ottimizzazione della stechiometria e dello spessore deve quindi essere effettuata su basi prettamente empiriche, regolando potenze e tempi di processo in funzione dell’efficienza finale dei dispositivi.

**Tabella 1. Composizione dei precursori e di alcuni campioni ottenuti dopo la solforizzazione. Nelle ultime quattro colonne sono anche riportati i parametri fotovoltaici delle migliori celle realizzate con questi campioni di CZTS.**

prec	P <sub>CuS</sub> (W)	P <sub>ZnS</sub> (W)	P <sub>SnS</sub> (W)	t <sub>dep</sub> (min)	d ( $\mu$ m)	EDX–Precursore Cu:Zn:Sn:S	CZTS	EDX – CZTS Cu:Zn:Sn:S	Cella	Voc (mV)	Jsc (mA)	FF %	Eff %
SP03	107	200	66	41	1.35	1.62: 1.39: 0.99: 4	K384	1.71: 1.47: 0.82: 4	KC 163	531	6.84	28	1.0
SP04	109	200	70	41	1.37	1.75: 1.26: 0.98: 4	K392	n.d.	KC 173	260	10.3	30	0.8
SP16	122	200	59	41	1.35	1.80: 1.41: 0.79: 4	K388	n.d.	KC 169	2	/	/	0
SP19	116	200	63	41	1.38	1.73: 1.41: 0.86: 4	K394	1.74: 1.39: 0.88: 4	KC 172	658	13.2	49	4.3
SP33	116	200	63	30	1.08	1.66: 1.45: 0.89: 4	K412	n.d.	KC 187	589	11.9	46	3.2
SP29	116	200	63	21	0.75	1.67: 1.46: 0.87: 4	K404	n.d.	KC 182	578	13	42	3.2
SP36	107	200	66	20	0.70	1.61: 1.57: 0.82: 4	K422	1.66: 1.50: 0.84: 4	KC 192	629	15.2	59	5.7

La Tabella 1 mostra come siano stati variati la composizione e lo spessore dei precursori, sulla base delle prestazioni fotovoltaiche ottenute con i relativi campioni. Nei primi quattro precursori (SP03, SP04, SP16, SP19) è stata cambiata la composizione, variando le potenze applicate alle tre sorgenti, mantenendo costante il tempo di sputtering. Quest’aggiustamento della composizione ha portato ad un notevole aumento dell’efficienza da circa 1% al 4.3% (KC 172).

Una volta trovata una composizione del precursore adeguata al raggiungimento di una buona efficienza (SP19), l’attenzione è stata rivolta all’ottimizzazione dello spessore, e in particolare alla sua riduzione visto che le migliori celle in letteratura hanno uno spessore del CZTS inferiore al micron [2]. I primi precursori depositati erano spessi circa 1.4  $\mu$ m, e i relativi campioni di CZTS circa 1.5  $\mu$ m. Infatti l’espansione volumetrica durante il processo termico è molto ridotta nel caso di precursori in cui siano già omogeneamente distribuiti i solfuri metallici [3]. I precursori SP19, SP33 e SP29 sono stati depositati con le stesse potenze ma per tempi differenti. Si nota un certo calo del contenuto percentuale di zinco (e aumento del rame) man mano che i tempi aumentano. Questa variazione è descritta più in dettaglio nella relazione parallela sulle tecniche di deposizione [1], ma è troppo piccola per essere studiata in dettaglio con l’EDX. In ogni caso questa dipendenza implica che per studiare l’effetto dello spessore bisogna ogni volta ritoccare le potenze di *sputtering* per ottenere le stesse composizioni. Il primo precursore SP36, depositato per 20 minuti per ottenere uno spessore di circa 0.7mm ma con le potenze riaggustate, ha fatto segnare subito un incremento dell’efficienza raggiungendo una efficienza di conversione del 5.7%. Notiamo però che la stechiometria di questa che è la nostra attuale cella record, richiede ancora ulteriori aggiustamenti, come suggerito, ad esempio, dal valore troppo elevato del rapporto Zn/Sn=1.78 (vedi Tabella 2). La cella KC172 (efficienza 4.3%) che ha un rapporto Zn/Sn minore (Zn/Sn=1.58) mostra una V<sub>oc</sub> ed una efficienza quantica nell’infrarosso nettamente migliori del dispositivo record KC192. La sua efficienza è in effetti limitata soprattutto dal basso valore del FF correlato ad uno spessore eccessivo.

Le misure di EDX sul CZTS non sono disponibili per tutti i campioni discussi. È interessante notare comunque come nel caso dell’SP19 e dell’SP36, ossia i precursori con i quali si sono ottenute le efficienze più alte, la composizione del precursore e del campione non siano molto diverse. In particolare le misure di composizione suggeriscono l’importanza di mantenere il rapporto Cu/Sn vicino e leggermente inferiore al valore stechiometrico di 2.

prec.	EDX–Precursore Cu:Zn:Sn:S	Cu/Sn	CZTS	EDX – CZTS Cu:Zn:Sn:S	Cu/Sn	Zn/Sn	Cella	Eff %
SP03	1.62: 1.39: 0.99: 4	1.63	K384	1.71: 1.47: 0.82: 4	2.09	1.79	KC 163	1.0
SP04	1.75: 1.26: 0.98: 4	1.78	K392	n.d.	-	-	KC 173	0.8
SP16	1.80: 1.41: 0.79: 4	2.27	K388	n.d.	-	-	KC 169	0
SP19	1.73: 1.41: 0.86: 4	2.01	K394	1.74: 1.39: 0.88: 4	1.98	1.58	KC 172	4.3
SP33	1.66: 1.45: 0.89: 4	1.86	K412	n.d.	-	-	KC 187	3.2
SP29	1.67: 1.46: 0.87: 4	1.92	K404	n.d.	-	-	KC 182	3.2
SP36	1.61: 1.57: 0.82: 4	1.97	K422	1.66: 1.50: 0.84: 4	1.98	1.78	KC 192	5.7

Tabella 2. Confronto tra i rapporti Cu/Sn di tutti i precursori e di alcuni campioni di CZTS, e l'efficienza dei relativi dispositivi.

Infine in Figura 6 è riportato il confronto tra le caratteristiche I-V e le risposte spettrali dei due dispositivi record ottenuti con le due tecniche di crescita esplorate: precursori stacked evaporati e precursori co-sputterati. Le relative foto SEM sono riportate in Figura 7.

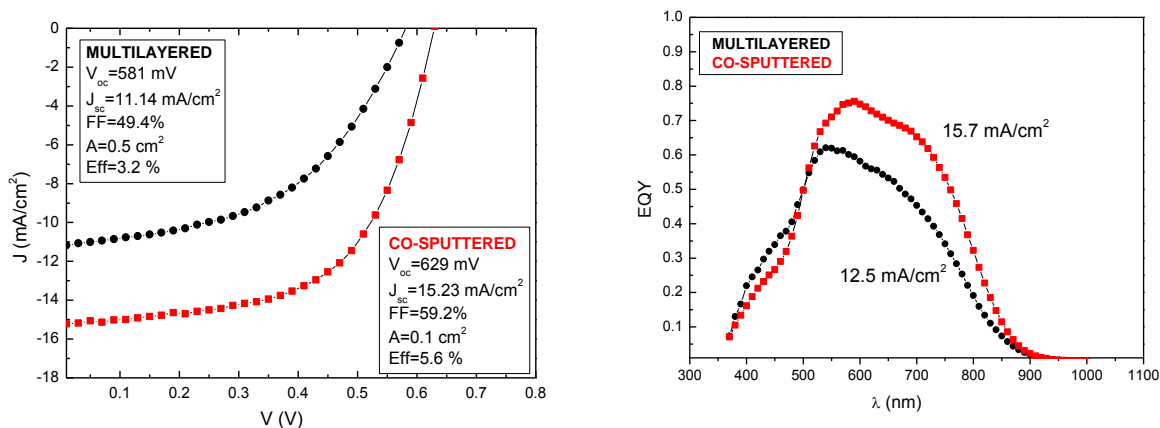


Figura 6. Confronto della caratteristica I-V (sinistra) e della risposta spettrale (destra) dei dispositivi record ottenuti da precursori stacked evaporati (curva nera) e precursori co-sputterati (curva rossa).

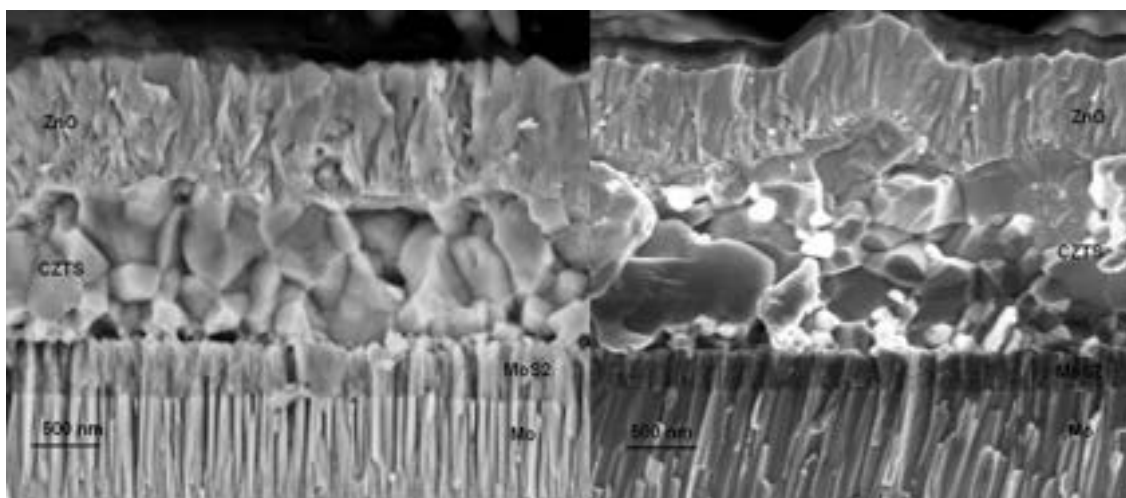


Figura 7. Foto SEM dei due dispositivi record ottenuti con le due tecniche di crescita: precursori stacked evaporati (a sinistra), precursori cosputterati (a destra)

### 2.3 Deposizione del Molibdeno per DC sputtering

La deposizione del molibdeno è un punto abbastanza critico nella realizzazione dei dispositivi fotovoltaici in quanto le sue caratteristiche influenzano fortemente il livello di adesione del CZTS sul substrato. Una adesione imperfetta può facilmente portare a celle con bassi valori di resistenza in parallelo e quindi con bassi valori di  $V_{oc}$ .

Com'è noto dalla letteratura [4], strati di molibdeno porosi, depositati a più basse pressioni di sputtering, mostrano buone proprietà di adesione su vetro, ma l'elevato valore della resistività non permette un buon contatto ohmico. Viceversa strati di molibdeno depositati ad alte pressioni di *sputtering*, pur avendo una scarsa adesione su vetro, hanno una maggiore compattezza e mostrano una conducibilità elevata. Tipicamente il contatto di molibdeno viene quindi ottimizzato secondo una struttura che prevede un doppio strato, il primo poroso e il secondo compatto, per garantire contemporaneamente sia una buona adesione sul substrato che una buona conducibilità.

Durante quest'annualità, dopo l'acquisizione del nuovo sistema di *sputtering*, è stato ottimizzato il processo di deposizione del molibdeno per ottenere un contatto ohmico con le caratteristiche volute. A tal fine, è stato affrontato lo studio delle proprietà elettriche e strutturali di diversi *layer* di molibdeno, depositati variando sia la pressione di Ar in camera che la corrente di sputtering. I film sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale, morfologico ed elettrico con misure di XRD, SEM e misure di resistività a quattro punte.

I film di molibdeno prodotti durante questi studi sono stati inoltre utilizzati come substrati per la deposizione dei film di CZTS in modo da ottimizzare il processo anche in termini di adesione tra film metallico e strato assorbitore.

Gli esperimenti hanno mostrato che le proprietà elettriche e strutturali sono influenzate sia dalla pressione che dalla corrente di *sputtering*. In Figura 8 sono confrontate le figure polari (PF) relative a tre campioni di molibdeno depositati ad alta pressione ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) al variare delle correnti. Queste misure evidenziano un'orientazione preferenziale (110) in tutti i film, mostrando un aumento della tessitura al diminuire della corrente di *sputtering* da 1.6 A a 1.0 A. Quest'ultima condizione di deposizione ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar, 1 A) è quella che ha fornito i migliori risultati in termini di adesione su vetro. Tuttavia, a causa della scarsa compattezza dei film ottenuti a questa pressione, i valori della resistività risultano troppo elevati per garantire un buon contatto elettrico (Tabella 3).

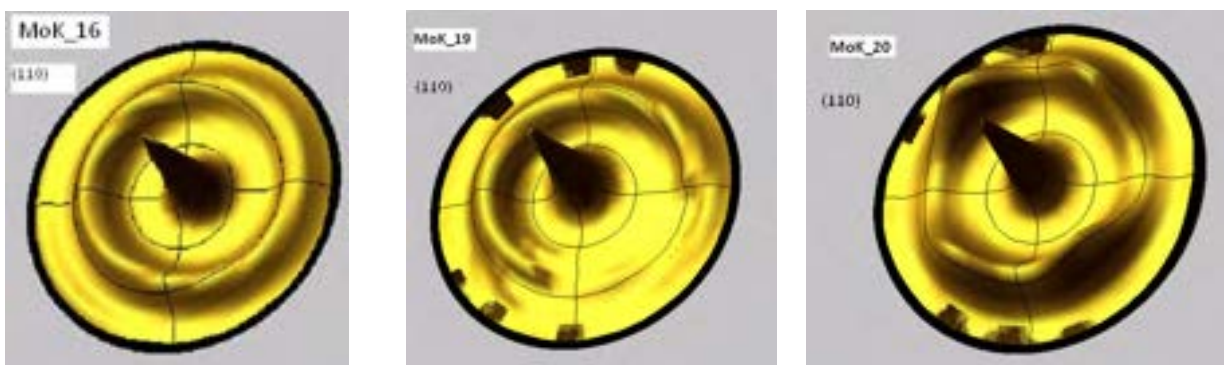


Figura 8. Confronto tra le figure polari di tre film di molibdeno depositati a pressione costante ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar), a diverse correnti di *sputtering*: 1.63; 1.25; 1.00 A.

Sample	PW	P	I	Time	d	Rate	$\rho_{sh}$	$\rho$
Mo	(W)	(mbar)	(A)	(min)	(nm)	(nm/min)	$\Omega/\square$	$\mu\Omega\cdot cm$
6	400	$5.0 \cdot 10^{-2}$	1.63	12	1430	119	0.65	92.95
19	298	$5.0 \cdot 10^{-2}$	1.25	12	1300	108	1.8	234
20	279	$5.0 \cdot 10^{-2}$	1.00	12	930	78	0.49	45.57

Tabella 3. Condizioni di deposizione (potenza, pressione, corrente e tempo di sputtering) di tre film di molibdeno cresciuti a alta pressione ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) e relativi spessori, rate di deposizione e resistività.

Una seconda serie di film è stata prodotta diminuendo la pressione di *sputtering* ( $5 \cdot 10^{-3}$  mbar) e variando la corrente. I risultati riportati in Tabella 4 mostrano che, per correnti sufficientemente alte (maggiori di 1.25 A), si ottiene un evidente aumento della conducibilità rispetto a quella dei film depositati a pressione maggiore.

Tabella 4. Condizioni di deposizione (potenza, pressione, corrente e tempo di sputtering) di tre film di molibdeno cresciuti a bassa pressione ( $5 \cdot 10^{-3}$  mbar) e relativi spessori, rate di deposizione e resistività.

Sample	PW	P	I	Time	d	Rate	$\rho_{sh}$	$\rho$
Mo	(W)	(mbar)	(A)	(min)	(nm)	(nm/min)	$\Omega/\square$	$\mu\Omega\cdot cm$
28	509	$5.0 \cdot 10^{-3}$	1.60	12	1450	121	0.13	18.85
30	458	$5.0 \cdot 10^{-3}$	1.45	12	1300	108	0.12	15.6
14	400	$5.0 \cdot 10^{-3}$	1.26	12	1190	99	0.2	23.8
24	305	$5.0 \cdot 10^{-3}$	1.00	12	880	73	0.7	61.6

Tuttavia, in accordo con quanto noto dalla letteratura, questi film depositati a bassa pressione mostrano una scarsa adesione su vetro. Il processo di deposizione è stato quindi ottimizzato depositando un doppio strato di molibdeno: il primo a  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar con una corrente di sputtering di 1 A (per garantire una buona adesione), mentre il secondo *layer*, più compatto e più spesso, viene depositato a  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar, aumentando la corrente di sputtering a 1.45 A, per aumentare la conducibilità elettrica.

Con questi parametri di processo è stato ottenuto un film finale con una resistenza di circa 13  $\mu\Omega cm$ , e in grado di garantire una buona adesione del CZTS.

La figura polare del *bilayer* depositato in queste condizioni è riportata in Figura 9 e mostra un'orientazione del film (110), con una tessitura a fibra.

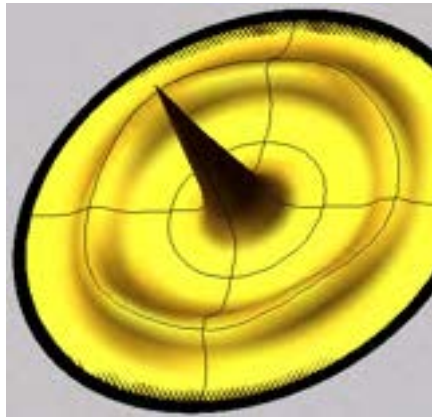


Figura 9. Figura polare (110) misurata su un *bilayer* di molibdeno, depositato secondo le condizioni descritte nel testo.

Nella foto SEM dello stesso *bilayer* (Figura 10) è possibile distinguere la diversa morfologia dei due singoli strati. Lo strato sottile che si vede in superficie è stato identificato come solfuro di molibdeno, che si forma a seguito del trattamento di solforizzazione dei precursori per il CZTS depositati sopra al contatto ohmico.

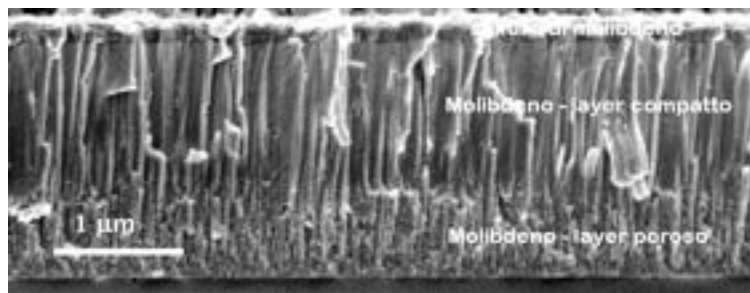


Figura 10 Foto SEM della sezione di un *bilayer* di molibdeno ottimizzato in ENEA. Nella foto sono ben visibili i due diversi strati, distinguibili per la diversa morfologia.

L'adesione del molibdeno sul vetro e la sua compattezza finale sono dunque state ottimizzate sulla base di uno studio sistematico delle condizioni di sputtering. D'altra parte l'adesione tra molibdeno e CZTS risulta fortemente influenzata sia dalle condizioni di deposizione del Molibdeno, sia dalla composizione e dalle condizioni di deposizione dei precursori, ed è stata quindi ottimizzata su basi empiriche.

Sono attualmente in corso delle caratterizzazioni XRD per misurare lo stress nei diversi film di molibdeno e ricavarne possibili correlazioni con l'adesione della kesterite.

## 2.4 Deposizione dello ZnO per DC sputtering

Per ottenere delle celle con un buon fill factor è necessario avere uno ZnO con buona conducibilità e questo si ottiene drogando il materiale con alluminio (AZO). Nella realizzazione delle celle, la deposizione dell'AZO non avviene direttamente sullo strato buffer di CdS ma si deposita prima un sottile strato di ZnO intrinseco di circa 100 nm. L'utilizzo di questo strato intermedio tra il CdS e l'AZO consente di ridurre la resistenza di *shunt* dei dispositivi.

Fino a tutto il 2012 entrambi gli strati venivano depositati per RF-sputtering utilizzando il sistema UNIVEX450B della Oerlikon. I parametri ottimali di deposizione possono essere trovati nella relazione dell'anno precedente ma comunque la resistività non era scesa sotto  $4 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ . Il materiale ottenuto con questo processo aveva proprietà ottiche ed elettriche sufficienti per poter essere utilizzato come *window layer* in celle a eterogiunzione, ma è noto dalla letteratura che è possibile ottenere materiali anche dieci volte più conduttivi con ovvii effetti positivi sulla resistenza serie e sul fill factor delle celle.

Nel dicembre 2012 siamo passati all'utilizzo del nuovo *sputtering* in linea della Kenosistec, nel quale la deposizione dello ZnO intrinseco avviene per RF sputtering mentre quella dell'AZO avviene in DC (utilizzando un target con il 2% di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

L'utilizzo del nuovo sistema di sputtering ha richiesto, ovviamente, di ottimizzare nuovamente i parametri di processo (temperatura del substrato, potenza e pressione).

In generale la resistività migliora con l'aumentare della temperatura, indipendentemente dagli altri parametri. Tuttavia, almeno per quanto riguarda le celle solari a base di calcopirite e a:Si-H, una temperatura troppo alta può degradare le prestazioni del dispositivo e, dai risultati pubblicati in letteratura, si è considerato preferibile cercare di lavorare a temperature minori di circa 200°C. Purtroppo il nostro sistema di sputtering Kenosistec, perfetto da tutti gli altri punti di vista, non permette di avere un controllo particolarmente affidabile della temperatura del campione. Il portacampioni scorrevole, infatti, non è munito di una termocoppia incorporata, per evitare problemi durante il caricamento e la traslazione. La temperatura viene controllata invece sulle due resistenze che lo riscaldano per irraggiamento. La temperatura del campione deve quindi essere dedotta da procedure di calibrazione che però sono difficili specie perchè, quando il campione scorre sotto un catodo alimentato, la sua temperatura aumenta in maniera difficilmente prevedibile e misurabile a causa del bombardamento da parte del plasma. Alla fine ci siamo stabilizzati su una temperatura delle resistenze di 270 °C, che dovrebbe corrispondere a circa 150 °C sul campione.

Per quanto riguarda la deposizione dell'AZO, si è fatto uno studio variando la potenza (in DC) tra 350 W e 600 W, mantenendo fissa la temperatura a 250°C. Come si può vedere in Figura 11, a parte il primo punto, la resistività diminuisce all'aumentare della potenza. Tuttavia, alte potenze potrebbero essere pericolose sia l'integrità del target che per la superficie del CZTS: ci siamo perciò orientati su una potenza di 450 W.

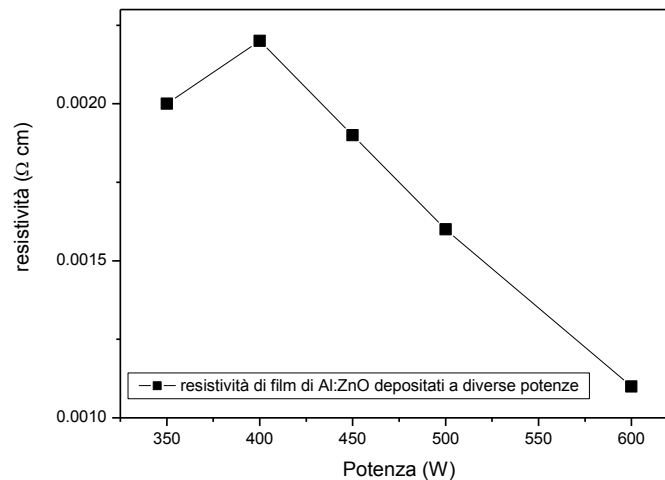


Figura 11 Variazione della resistività dei campioni di Al:ZnO al variare della potenza di sputtering

Dopo parecchie prove, ci si è quindi stabilizzati sul seguente set di parametri di processo:

- ZnO intrinseco:  $T_{\text{sub}}=150$  C,  $P_{\text{RF}}=200$  W
- ZnO:Al (AZO):  $T_{\text{sub}}=150$  C,  $P_{\text{DC}}=450$  W

Con questi parametri, un *bilayer* di questi materiali spesso 550 nm (110 nm ZnO + 440 nm AZO) mostra una  $\rho_{\text{sh}}=30$  Ω/sq, corrispondente a  $\rho=1.6 \cdot 10^{-3}$  Ω cm.

È stato osservato che la presenza dello strato di ZnO intrinseco contribuisce a migliorare la conducibilità dell’AZO. Questo potrebbe essere dovuto a un miglioramento della morfologia dello ZnO drogato, quando viene cresciuto su un “seme” di ZnO intrinseco depositato a bassa potenza. Inoltre si è visto che la conducibilità e la riproducibilità dell’AZO migliorano sensibilmente migliorando la purezza dell’atmosfera di sputtering. Infatti parte del miglioramento della conducibilità dell’AZO è stato ottenuto migliorando la tenuta delle linee di gas (sostituite con nuove linee in acciaio). È inoltre previsto un *upgrade* del sistema tramite l’installazione di una camera di load-lock, utile per ridurre l’esposizione all’aria della camera di deposizione.

Per ottenere un ulteriore miglioramento della conducibilità abbiamo inoltre iniziato delle sperimentazioni circa il drogaggio dell’AZO con idrogeno. Diverse sono le ipotesi sul ruolo dell’idrogeno in questo materiale: inserimento dell’idrogeno in posizione interstiziale e con carica positiva (donore  $H^+$ ) [5], inserimento dell’idrogeno in posizione sostituzionale dell’ossigeno (donore  $H_o^+$ ) [6], riduzione dell’incorporazione di ossigeno (sia nel bulk che sulla superficie dei grani) [7].

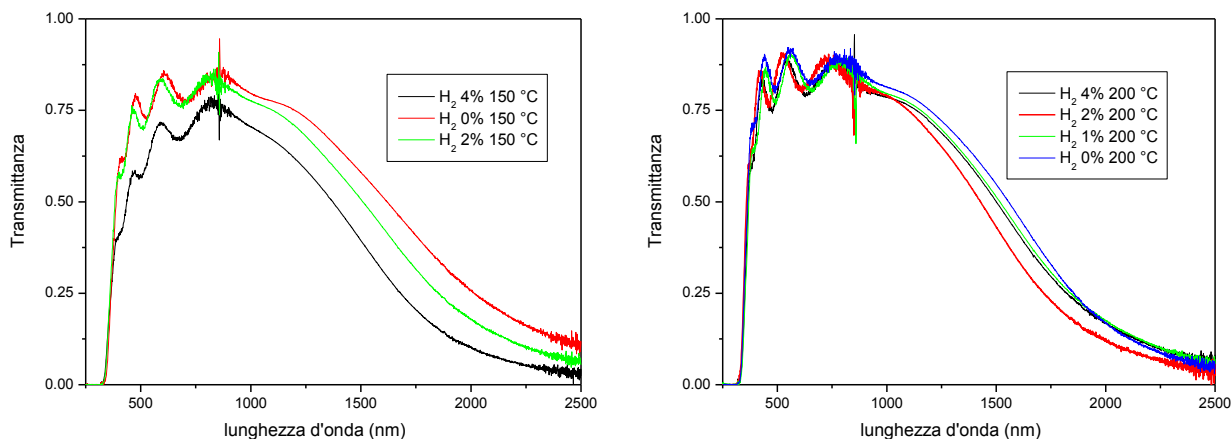
Dal punto di vista sperimentale, film di Al:ZnO drogato con l’idrogeno possono essere depositati per *sputtering*, semplicemente miscelando una piccola percentuale di  $H_2$  all’argon [8, 9, 10, 11]. In generale le mobilità di questi film non sono particolarmente alte ( $<15$   $cm^2/Vs$ ) e migliorano aumentando la temperatura o lo spessore dei film. Quest’ultimo effetto è causato dal fatto che al crescere dello spessore si riduce lo stress dei film e aumentano le dimensioni dei grani.

Anche per questo progetto abbiamo studiato l'effetto che il rapporto  $H_2/Ar+H_2$  ha sulle caratteristiche dell'Al:ZnO. In Tabella 5 sono riportati i valori dei parametri che caratterizzano l'Al:ZnO al variare del rapporto  $H_2/[Ar+H_2]$ . Si vede innanzitutto che la resistività diminuisce con l'aumentare della temperatura indipendentemente dalla presenza dell'idrogeno durante la deposizione. Le più basse resistività (circa  $7 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ) si sono ottenute a  $200^\circ\text{C}$ , ad alta percentuale di idrogeno (4%). A parità di idrogeno (4%), ma a bassa temperatura ( $150^\circ\text{C}$ ), i film mostrano comunque una buona resistività (inferiore a  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) ma risultano opachi ( $T_{\text{max}}=75\%$ ). Questo potrebbe essere dovuto ad un processo di riduzione dell'AZO in presenza di alte concentrazioni di  $H_2$  e al conseguente eccesso di atomi di Zn (probabilmente situato nelle regioni di bordo di grano).

**Tabella 5: Caratteristiche elettriche, ottiche e strutturali di campioni di Al:ZnO depositati per DC magnetron sputtering a differenti temperature e percentuale di idrogeno. La potenza e la pressione sono state fissate a 600 W e  $8 \cdot 10^{-4}$  mbar, rispettivamente**

Camp.	$H_2/(Ar+H_2)$ (%)	T ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{\text{max}}$ (%)	Spessore (nm)	Resistività (ohm cm)	Mobilità ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	n ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	$E_g$ (eV)
AZO 11	0	150	89	460	$1.3 \cdot 10^{-3}$	12	3.9	3.47
AZO 15	2	150	89	460	$1.1 \cdot 10^{-3}$	14	3.97	3.51
AZO 13	4	150	75	460	$8.5 \cdot 10^{-4}$	17	4.28	3.52
AZO 12	0	250	89	420	$1.1 \cdot 10^{-3}$	10	5.82	3.60
AZO 17	2	200	89	420	$8.5 \cdot 10^{-4}$	14	5.16	3.57
AZO 20	4	200	89	410	$7.2 \cdot 10^{-4}$	14	6.1	3.61

In Figura 12 sono riportate le curve di trasmittanza al variare della diluizione di idrogeno. Nella regione dell'infrarosso, la bassa trasmittanza di tutti i campioni è dovuta all'assorbimento da portatori liberi: per evitare questo effetto si dovrebbe aumentare la conducibilità privilegiando l'aumento di mobilità rispetto all'aumento dei portatori liberi.



**Figura 12 Curve di trasmittanza di Al:ZnO al variare della diluizione di idrogeno a  $T = 150^\circ\text{C}$  (sinistra) e a  $T = 200^\circ\text{C}$  (destra)**

Dalle misure di trasmittanza e riflettanza è stato ricavato il coefficiente di assorbimento ottico. In Figura 13 sono riportate le curve di  $(\alpha E)^2$  in funzione di E per ottenere le  $E_g$  dei campioni depositati a diversa diluizione di  $H_2$  a diverse T:

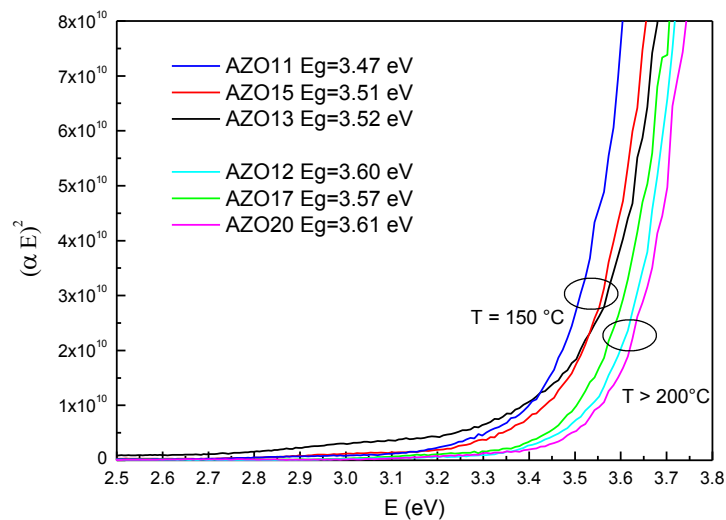


Figura 13. Andamento di  $(\alpha E)^2$  con l'energia per diverse concentrazioni di idrogeno e a diverse temperature.

Come si vede dalla Tabella 5, la band gap aumenta con l'aumentare dei portatori. L'aumento di  $E_g$  è dovuto al fatto che il livello di Fermi si alza dentro la banda di conduzione con l'aumentare della concentrazione dei portatori (effetto Burstein-Moss).

Questo effetto si vede chiaramente anche in Figura 13. I campioni depositati ad alta  $T$  hanno una concentrazione di elettroni liberi ed  $E_g$  maggiori di quelli depositati a 150°C. L'aumento di gap con l'aumentare della diluizione di idrogeno è meno chiaramente visibile solo perché il campione AZO13 ha troppi difetti (come mostrato dall'eccesso di assorbimento ad energie inferiori alla gap ed in particolare intorno ai 3 eV) e AZO12 è stato depositato a 250°C invece che a 200°C.

Questi risultati preliminari mostrano che, utilizzando l'idrogeno, si possono ottenere film nettamente più conduttivi di quelli in uso attualmente: nella prossima annualità verranno provati nei dispositivi completi.

### 3 Correlazione tra risposta spettrale e coefficiente di assorbimento del CZTS

Abbiamo già visto che il CZTS tende a mostrare essenzialmente due distinti valori di gap a circa 1.47 eV e 1.61 eV a seconda del contenuto di stagno [1, 12]. Inoltre il coefficiente di assorbimento  $\alpha(\lambda)$  mostra, a valori inferiori alla gap, un'evidente coda esponenziale probabilmente dovuta al disordine, la cui estensione potrebbe essere molto rilevante nel determinare l'efficienza dei dispositivi [13, 14, 15].

In questa sezione, vogliamo allora tentare di rispondere a una domanda importante: da una misura di risposta spettrale su una cella in CZTS è possibile ricavare informazioni sul coefficiente di assorbimento  $\alpha(\lambda)$  del materiale assorbitore? In effetti il gruppo della IBM a volte determina la gap del semiconduttore da un fit lineare di  $[E \cdot \ln(1-QY)]^2$  vs.  $E$  [16]. Altre volte invece utilizzano come gap il punto d'inflessione della  $QY$  [17].

La relazione tra risposta spettrale e  $\alpha(\lambda)$  è abbastanza complicata e può essere semplificata solo se ci si trova in due condizioni particolari.

Nella prima si suppone che lo spessore  $W$  del CZTS sia grande rispetto alla larghezza della regione di svuotamento ( $W_{SCR}$ ) e alla lunghezza di diffusione degli elettroni ( $L_n$ ) e si ha:

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

Dove  $T(\lambda)$  è la trasmittanza del contatto frontale CdS/ZnO/AZO.

Nella seconda si suppone che tutto il CZTS sia svuotato e quindi che tutti i portatori fotogenerati vengano raccolti con probabilità unitaria e si ha ancora più semplicemente:

$$QY(\lambda) = T(\lambda) [1 - \exp(-\alpha W)]$$

Quest'ultima espressione giustifica immediatamente la formula usata dalla IBM supponendo che  $T(\lambda)=1$  e che  $\alpha(E) \propto [(E-E_g)^{1/2}/E]$ . In effetti, la formula vale approssimativamente anche nel caso precedente perché, per piccoli  $\alpha$ ,  $L_n$  si comporta quasi come  $W_{SCR}$ :

$$\ln(1 - QY/T) = -\alpha W_{SCR} - \ln(1 + \alpha L_n) \cong -\alpha(W_{SCR} + L_n)$$

e quindi

$$\alpha \cong -\ln(1 - QY/T) / (W_{SCR} + L_n) \quad (1)$$

Sarebbe bene però non trascurare  $T(\lambda)$  come fa l'IBM perché questo deforma fortemente la curva: usare un valore realistico (minore di 1) alza proporzionalmente di più i valori alti di  $\alpha$  e quindi alza la gap. In Figura 14 è riportato un esempio con i dati di Katagiri [18]: se si usa  $T=1$  si ha  $E_g$  circa 1.45 eV mentre se si usa  $T=0.8$  si ha  $E_g$  di circa 1.55 eV. Conviene quindi usare perlomeno una  $T$  costante pari al massimo della  $QY$ .

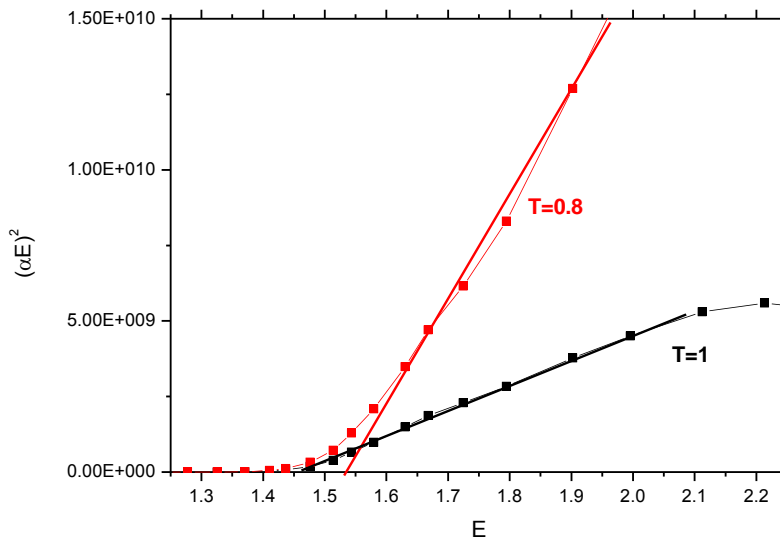


Figura 14 Determinazione della  $E_g$  del CZTS dalla risposta spettrale: effetto della trasmittanza del contatto frontale

Quali sono i valori ragionevoli di  $W_{SCR}$  ed  $L_n$ ? In [19] dalla Time-resolved Photoluminescence si estrae un tempo di vita dei portatori fotogenerati di 7.8 ns che insieme a una mobilità ragionevole di  $5 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  dà  $L_n=350 \text{ nm}$ . Per  $W_{SCR}$  si ottengono 180 nm, ricorrendo a misure di Capacità-Tensione (CV) [19]. In un altro articolo [20] centrato sulle celle in CZTSSe si trova un valore più alto di circa 300 nm.

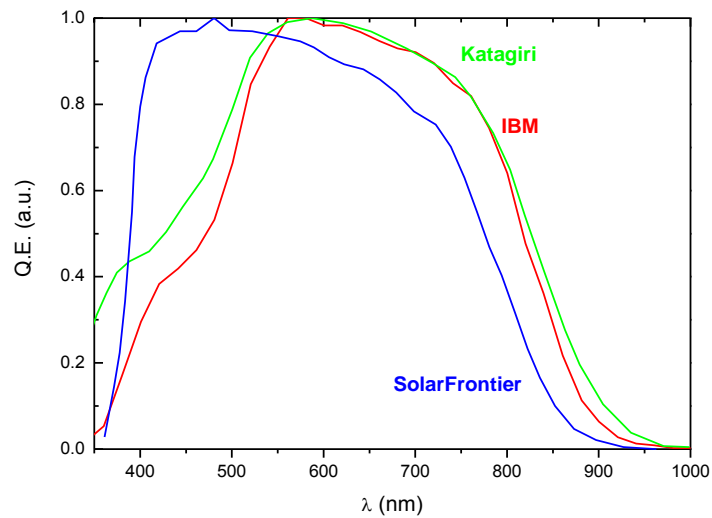


Figura 15 Efficienze quantiche normalizzate ad 1 di tre celle di ottima qualità prodotte dai gruppi leader del CZTS

Può essere interessante confrontare la curva di efficienza quantica normalizzata a 1 della migliore cella della IBM [19] con quella della cella record della Solar Frontier [21] e con il vecchio record del gruppo di Katagiri [18] (Figura 15). Si vede subito che la cella della Solar Frontier ha una gap maggiore delle altre due e in effetti usando la formula precedente, con  $W_{SCR}+L_n=500$  nm per tutte e tre le celle, si ottiene un  $\alpha(E)$  che conferma questa osservazione.

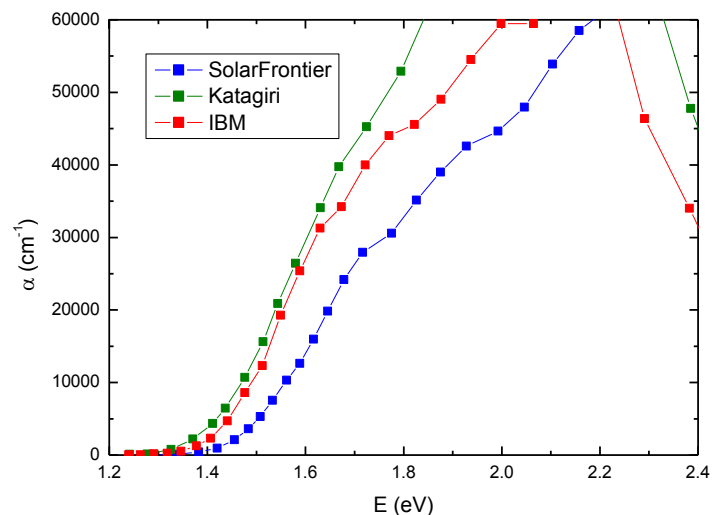


Figura 16 coefficiente di assorbimento ricavato dalle curve di efficienza quantica riportate in Fig.xx

Ovviamente è difficile analizzare in modo preciso dati ricavati dalla digitalizzazione di figure riportate negli articoli. Alcune Efficienze Quantiche Esterne dei nostri dispositivi sono riportate nella Figura 17.

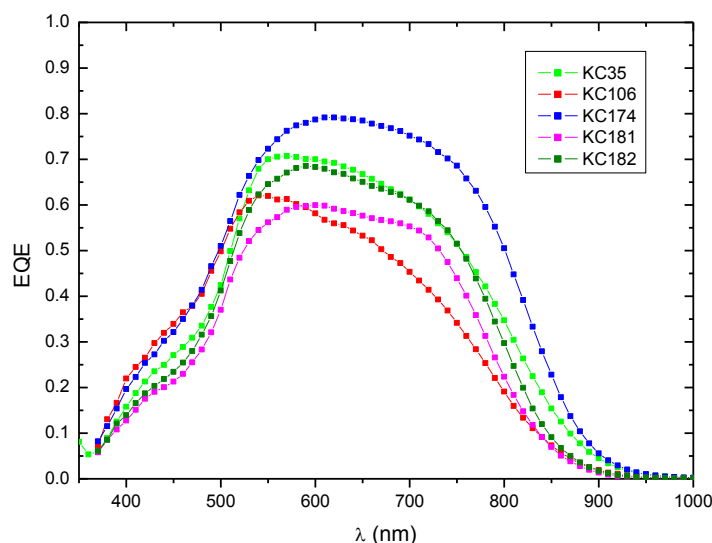


Figura 17 Curve di efficienza quantica di alcune celle in CZTS prodotte in ENEA

Queste curve sono state analizzate utilizzando la formula (1) con una  $T(\lambda)$  costante pari al massimo della QY. Guardando la forma delle risposte spettrali si capisce anche che non è ragionevole analizzare i dati usando per tutte le celle lo stesso valore di  $W_{SCR+L_n}$ : le diverse pendenze nel range 650-800 nm sono infatti un chiaro indice di materiali con qualità molto diversa. In effetti analizzando le curve con  $W_{SCR+L_n}=500$  nm si ottengono dei coefficienti di assorbimento con una notevole dispersione di valori ad  $E=1.75$  eV mentre invece sappiamo dalle misure spettrofotometriche che a questa energia sia i campioni con gap grandi che quelli con gap piccole hanno un valore di  $\alpha$  molto simile e pari a circa  $34200\text{ cm}^{-1}$ . Abbiamo allora analizzato le EQE scegliendo per ogni cella un valore di  $W_{SCR+L_n}$  che faccia assumere ad  $\alpha$  questo valore. In questo modo si ottengono i valori di  $W_{SCR+L_n}$  e di  $E_{04}(EQE)$  riportati nella Tabella 6 e si ottiene il grafico dei coefficienti di assorbimento riportato in Figura 18.

Tabella 6. Determinazione della  $E_g$  del CZTS dalla risposta spettrale

Cella	Precursore	Eff %	Jsc(IV) mA/cm <sup>2</sup>	Jsc(QY) mA/cm <sup>2</sup>	E <sub>04</sub> eV	Eu(PDS) meV	Eu(QY) meV	E <sub>04</sub> (QY) eV	W <sub>SCR+L<sub>n</sub></sub> nm	Voc mV
KC35	R334	2	10.64	15.21	1.56		45	1.53	541	498
KC106	R383	3.2	11.14	11.95	1.62	80.2	48	1.55	350	581
KC182	SP29	3.17	13.00	14.28	1.58		42	1.55	591	578
KC181	SP28	2.69	12.14	12.48	1.59		42	1.58	691	633
KC174	SP19	4.1	16.07	18.30			42	1.53	818	588

La correlazione tra il valore di  $W_{SCR+L_n}$  ed i parametri fotovoltaici non è particolarmente diretta ma, specie nei campioni più vecchi e meno ottimizzati, può essere influenzata da svariati altri effetti. Per separare i due contributi a  $W_{SCR+L_n}$  abbiamo effettuato delle misure di CV su molte celle complete: tutti i dispositivi hanno delle capacità a  $V_{bias}=0$  molto simili e pari ai circa  $40\text{ nF/cm}^2$ . Assumendo una costante dielettrica relativa  $\epsilon_r=7$  questa capacità corrisponde a una larghezza della regione di carica spaziale  $W_{SCR}=150$  nm. Questi dati suggeriscono quindi che i campioni ottenuti da precursori co-sputterati hanno una lunghezza di diffusione maggiore di quelli ottenuti per evaporazione (indice di una migliore qualità del materiale).

Vediamo anche che le code di Urbach determinate dalle risposte spettrali mostrano delle energie caratteristiche  $E_U$  sensibilmente inferiori a quelle misurate dalla PDS [1, 12] ma comunque molto

maggiori di  $kT$  e anche di quella osservata nell'analogo materiale ternario  $\text{CuInSe}_2$  [14]. È interessante notare che la forma e l'estensione delle code ricavate dalle nostre risposte spettrali è invece molto simile a quella ricavata dal gruppo dell'IBM in celle in CZTSe con gap molto più piccola ( $E_g=1.19$  eV) [13].

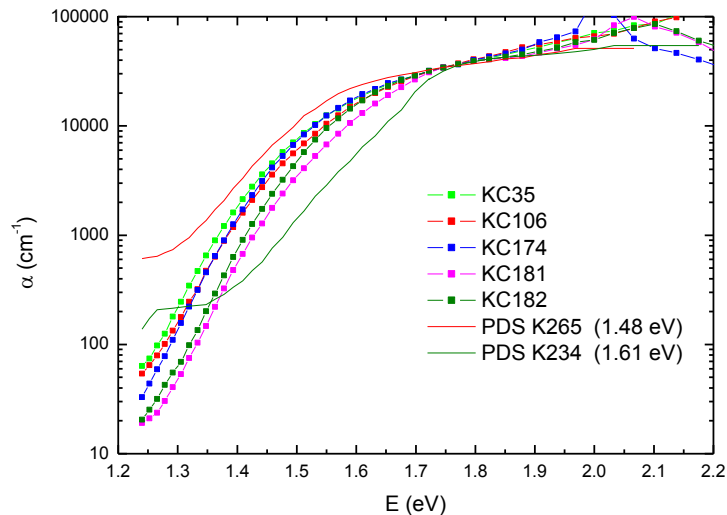


Figura 18 Coefficiente di assorbimento ricavato dalle curve di efficienza quantica riportate in Figura 17

I ricercatori dell'IBM discutono due possibili meccanismi alla base della formazione delle code: le fluttuazioni di gap del materiale (indotte dalla competizione stannite-kesterite, dalla formazione di fasi spurie o da stress non uniformi) e le fluttuazioni di potenziale elettrostatico indotte dalla presenza di una alta densità di difetti con carica opposta, tipica dei materiali fortemente compensati. Avendo osservato nei loro campioni un forte aumento a basse temperature dei tempi di decadimento della fotoluminescenza transiente, optano per la seconda ipotesi. Visto che i difetti da loro considerati più plausibili sono la coppia  $\text{Cu}_{\text{Zn}}^-$  e  $\text{Zn}_{\text{Cu}}^+$  l'ipotesi può anche essere riformulata dicendo che la coda nasce da un notevole disordine strutturale relativo alla disposizione dei cationi. Questa coda potrebbe essere molto rilevante nel determinare l'efficienza dei dispositivi [13, 14, 15] ma la sua comprensione è ancora molto superficiale.

Il fatto che le code di Urbach determinate dalle risposte spettrali hanno delle energie caratteristiche  $E_U$  sensibilmente inferiori a quelle misurate dalla PDS è una prima questione da approfondire. È interessante notare che la stessa cosa succede nelle celle in CIS: la coda di Urbach si vede in assorbimento ma non nella risposta spettrale [22] e quindi viene spesso trascurata nella parametrizzazione del coefficiente di assorbimento per il *modeling* delle celle.

Nel nostro caso bisogna considerare che le due pendenze sono prese nella regione lineare dei plot che per la PDS sta nell'intervallo  $1000-10000$   $\text{cm}^{-1}$  mentre per le QY sta nell'intervallo  $100-1000$   $\text{cm}^{-1}$ . Questo potrebbe dipendere dal fatto che gli stati più profondi vengono rivelati alla pari degli altri dalla PDS mentre hanno difficoltà a contribuire alla risposta spettrale visto che i portatori fotogenerati negli stati profondi devono essere riemessi termicamente per contribuire alla fotocorrente. Questa questione richiede perciò ulteriori approfondimenti per valutare ad esempio se il parametro più importante, almeno a questo stadio di sviluppo del materiale, non sia proprio la densità di difetti profondi.

Per quanto riguarda l'analisi delle EQE, rimane tuttora irrisolto il problema della determinazione di  $T(\lambda)$ : usare la QY supponendo  $T(\lambda)=1$  è sbagliato ma anche la normalizzazione al massimo sembra sbagliata nel verso opposto. La questione può essere affrontata in maniera più appropriata (ma

comunque approssimata) solo con una misura diretta su campioni di CdS/ZnO/AZO depositati in parallelo alle celle.

#### 4 Ottimizzazione del CdS depositato per Chemical-Bath-Deposition

La deposizione del CdS come *buffer-layer* è un passaggio particolarmente delicato ed importante nella realizzazione del dispositivo. Il suo spessore infatti deve essere un giusto compromesso: se è troppo spesso si perde corrente a causa del calo della risposta spettrale a basse lunghezze d'onda, mentre se è troppo sottile si nota una riduzione della Voc, probabilmente dovuta a una densità di carica nella regione di svuotamento insufficiente a creare il potenziale di *built-in* della cella. Il controllo di questo spessore non è semplice perché il metodo di deposizione della CBD risente fortemente sia di piccole variazioni di temperatura del bagno che di fenomeni di invecchiamento delle soluzioni. Per questo sono state discusse in letteratura delle tecniche di monitoraggio dello spessore in tempo reale durante la deposizione stessa [23]. Non avendo a disposizione le attrezzature necessarie per replicare questo approccio ci siamo limitati ad una analisi a posteriori dello spessore effettuata a partire dalle misure di efficienza quantica come descritto nello stesso articolo [23].

Il metodo presuppone, come prevedibile da semplici considerazioni analitiche o da simulazioni numeriche, che la QY di una cella di efficienza accettabile dovrebbe essere circa costante nell'intervallo di energie corrispondenti a 400–550 nm, ma che esibisca invece una netta riduzione per lunghezze d'onda minori, a causa dell'assorbimento della radiazione nel CdS che ha una gap corrispondente a circa 540 nm.

Questo calo può essere facilmente utilizzato per stimare lo spessore del CdS se si conosce il suo coefficiente di assorbimento usando la seguente formula:

$$d_{CdS} = \frac{\ln(QY(\lambda_1) / QY(\lambda_2))}{\alpha(\lambda_2) - \alpha(\lambda_1)}$$

I dati relativi al coefficiente di assorbimento del CdS utilizzati per i fit sono quelli riportati nella tesi di Kay Orgassa [22]. Per avere la migliore sensibilità conviene scegliere  $\lambda_1$  corrispondente alla lunghezza d'onda in cui l'assorbimento del CdS diventa trascurabile (540 nm) e  $\lambda_2$  nella regione tra 400 nm e  $\lambda_1$ .

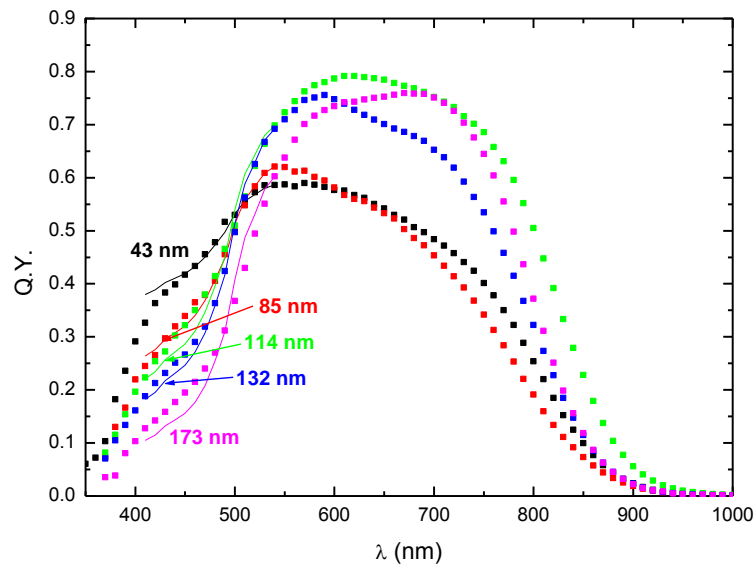


Figura 19 determinazione dello spessore del CdS e relativo fit della efficienza quantica per alcune celle in CZTS prodotte in ENEA

Alcuni spessori di CdS ottenuti in questo modo ed i relativi fit delle risposte spettrali sono riportati in Figura 19 . E' interessante notare che la nostra cella record ha un CdS particolarmente spesso (132 nm) rispetto agli spessori riportati da altri gruppi. Questo assicura una Voc alta ma riduce in maniera evidente la corrente. Un'ulteriore ottimizzazione dei processi dovrà necessariamente portare ad una riduzione di questo spessore oppure alla sostituzione del CdS con un altro materiale meno assorbente.

## 5 Conclusioni

Le attività di quest'annualità sono state incentrate sostanzialmente sul passaggio dal vecchio processo di realizzazione delle celle solari basato su precursori composti da layer sovrapposti di ZnS, Sn e Cu al nuovo processo basato su precursori in cui i metalli sono già distribuiti in maniera uniforme e parzialmente solforizzati.

Nel processo di nuova generazione i precursori vengono depositati per co-sputtering e per i contatti di Mo e AZO è stato utilizzato un nuovo sputtering in configurazione planare. I risultati sono stati molto soddisfacenti e, come mostrato in Figura 20, la velocità con cui progredisce l'efficienza dei nostri dispositivi ha subito una netta accelerazione permettendo di raggiungere in pochi mesi una efficienza del 5.7% e di essere ottimisti sulla possibilità di agganciare in tempi brevi i gruppi leader del settore.

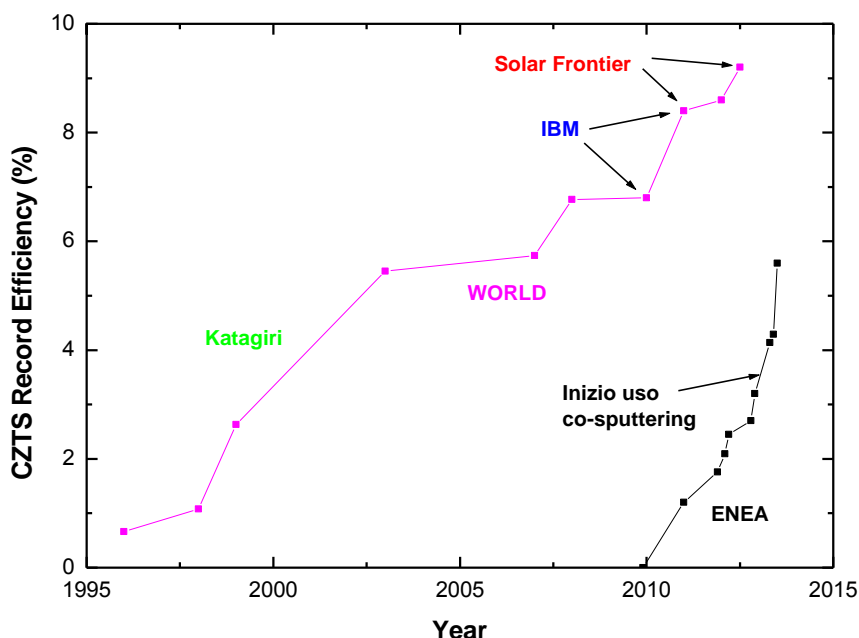


Figura 20. Evoluzione temporale del record di efficienza mondiale delle celle in CZTS (magenta) e del record di efficienza delle celle in CZTS prodotte nel progetto ENEA-MSE.

Questi risultati sono attribuibili sia a un maggior controllo della composizione e dell'omogeneità del materiale assorbitore, sia a un contemporaneo miglioramento dei contatti in termini di proprietà elettriche, ottiche e meccaniche.

Le attività per il prossimo anno saranno rivolte ad un'ulteriore ottimizzazione dei dispositivi: infatti l'aggiustamento della stechiometria del materiale e l'utilizzo di un AZO più conduttivo garantiranno certamente un sensibile aumento dell'efficienza. La maggiore riproducibilità dei risultati, garantita dalle nuove procedure e dalle nuove apparecchiature, ha permesso inoltre di iniziare lo studio di alcune questioni di base come ad esempio la dipendenza dalla stechiometria del materiale della concentrazione dei difetti, del valore della gap e dell'ampiezza delle code di banda.

## 6 Riferimenti bibliografici

- [1] C. Malerba, M. Valentini, F. Biccari, C. Azanza, M. Muller, E. Esposito, R. Chierchia, P. Mangiapane, E. Salza, G. Arabito, A. Santoni, M. Capizzi, P. Scardi, and A. Mittiga, Sviluppo di processi di deposizione del CZTS: confronto critico delle diverse tecnologie, Technical report, ENEA, C.R. Casaccia, via Anguillarese 301, 00123 Roma, Italy, 2013.
- [2] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, and S. Guha. Thermally evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells, *Applied Physics Letters*, 97(14):143508, 2010.
- [3] N. J. Ji, K. G. Liu, and Z. Q. Ma. The Development of CZTS Thin Films for Solar Cells, *Applied Mechanics and Materials*, 182:237–240, June 2012.
- [4] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B.L. Ballard, and P.K. Predecki. Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells, *Thin Solid Films*, 260(1):26–31, May 1995.
- [5] C. G. Van de Walle. Hydrogen as a cause of doping of ZnO, *Phys.Rev.Lett.*, 85:1012, 2000.
- [6] A. Janotti and C. G. Van de Walle. Hydrogen multicentre bonds, *Nature Mater.*, 6:44–47, 2007.
- [7] J. Chung, C. Chen, J. Tseng. Preparation of  $\text{TiO}_2$  -doped ZnO films by radio frequency magnetron sputtering in ambient hydrogen-argon gas, *Appl. Surf. Sci.*, 255:2494–2499, 2008.
- [8] M.L. Addonizio, A. Antonaia, G. Cantele, and Privato C., Transport mechanisms of RF sputtered al-doped ZnO films by  $\text{H}_2$  process gas dilution, *Thin Solid Films*, 349:93–99, 1999.
- [9] X. T. Hao, F. R. Zhu, K.S. Ong, and L. W. Tan. Hydrogenated aluminium-doped zinc oxide semiconductor thin films for polymeric light-emitting diodes, *Semicond. Sci. Technol.*, 21:48 – 54, 2006.
- [10] M. Li, C. Kuo, S. Peng, S. Chen, and C. Lee, Influence of hydrogen on the properties of Al and Ga-doped ZnO films at room temperature, *Appl. Opt.*, 50:C197, 2011.
- [11] B. L. Zhu, J. Wang, S. J. Zhu, J. Wu, D. W. Zeng, and C. S. Xie, Thickness study of AZO films by RF sputtering in  $\text{Ar} + \text{H}_2$  atmosphere at room temperature, *Phys. Status Solidi*, A209:1251–1258, 2012.
- [12] 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.*, 582:528–534, 2014.
- [13] T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 103:103506, 2013.
- [14] S. Siebentritt, L. Gutay, D. Regesch, Y. Aida, and V. Depredurand, Why do we make  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells non-stoichiometric?, *Sol. En. Mat. Sol. Cells*, in press, 2013.
- [15] D.W. Miller, C.W. Warren, O. Gunawan, T. Gokmen, D.B. Mitzi, and J.D. Cohen, Electronically active defects in the  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$  alloys as revealed by transient photocapacitance spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 101(14):142106–142106, 2012.
- [16] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:1421–1436, 2011.
- [17] T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, Beyond 11% efficiency: Characteristics of state-of-the-art  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$  solar cells, *Adv. Energy Mater.*, 3:34–38, 2012. doi: 10.1002/aenm.201200348.
- [18] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, Enhanced conversion efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique, *Applied Physics Express*, 1(4):041201, 2008.
- [19] 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  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorber. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 21:72–76, 2011. doi: 10.1002/pip.1174.
- [20] D. A. R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$  solar cell, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 20(1):6–11, 2012.
- [21] H. Sugimoto, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, and T. Katou, Over 8% efficiency  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  submodules with ultra-thin absorber, *IEEE Photovoltaic Specialist Conference*, page 2997, 2011.

- [22] K. Orgassa, *Coherent optical analysis of the Zncells/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar CELLS*, PhD thesis, Stuttgart Univ., 2004.
- [23] J. R. Mann and N. Rommel, In situ, real-time thickness measurement techniques for bath-deposited CdS thin films on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, *Thin Solid Films*, 520:7183–7188, 2012.