



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di inchiostri e di relativa deposizione a basso costo per celle solari a base di kesteriti

S. Binetti, G. Tseberlidis

SVILUPPO DI INCHIOSTRI E DI RELATIVA DEPOSIZIONE A BASSO COSTO PER CELLE SOLARI A BASE DI KESTERITI

S. Binetti, G. Tseberlidis (Dipartimento di Scienza dei Materiali - Università degli studi di Milano- Bicocca)

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Fotovoltaico piano

Tema di ricerca: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package 2: Fotovoltaico Piano

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package 2: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di inchiostri e di buffer layer alternativi al CdS mediante ALD per celle solari a base di kesteriti"

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Mittiga

Responsabile scientifico Prof.ssa Simona Binetti

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 PREPARAZIONE DELLA SOLUZIONE DI PRECURSORI, DEPOSIZIONE PER DROP-CASTING E TRATTAMENTO TERMICO	6
2.2 CARATTERIZZAZIONE	6
2.3 DIFFRAZIONE RAGGI X.....	7
2.4 SPETTROSCOPIA RAMAN	7
2.5 MISURE DI TRASMITTANZA.....	8
2.6 FOTOLUMINESCENZA	8
2.7 MORFOLOGIA E MAPPA COMPOSIZIONALE (SEM-EDX).....	9
2.8 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI	10
2.9 MISURE DI DENSITÀ DI CORRENTE-TENSIONE (J-V)	10
2.10 MISURE DI EFFICIENZA QUANTICA ESTERNA (EQE)	11
2.11 ANALISI TEORICA MEDIANTE OPERAZIONI DI SIMULAZIONE E FITTING	12
2.12 AUTOMATIZZAZIONE DELLA DEPOSIZIONE E MIGLIORAMENTO DELL'ASSORBITORE.....	15
3 CONCLUSIONI.....	22
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	23
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	24

Sommario

Il gruppo di ricerca MIBSOLAR della Università di Milano-Bicocca (UNIMIB) ha avviato recentemente uno studio per la produzione rapida ed efficace di film assorbitori di CZTS mediante un metodo chimico a basso costo di deposizione diretta sol-gel. L'inchiostro precursore di acetati metallici disciolti in dimetilsolfossido (DMSO) contiene la tiourea come unica fonte di zolfo, che è quindi già disciolto in soluzione e permette di evitare l'utilizzo di H_2S per completare la formazione della fase. Tale gas è infatti comunemente utilizzato in altri processi wet o di deposizione fisica, ma risulta particolarmente tossico ed esplosivo. Nel processo sviluppato da UNIMIB- MIBSOLAR la viscosità della soluzione è controllata attraverso l'utilizzo di DMSO e il controllo della sua quantità. Il solvente scelto funge anche da principale coordinante dei centri metallici ed è responsabile della reticolazione dei metalli e della pre-organizzazione in fase gel di questi ultimi.

Nel lavoro di seguito descritto nel dettaglio è stata ottimizzata la composizione della soluzione, la sua deposizione mediante due metodologie (drop-casting e doctor blade mediante un film applicator automatico) e l'utilizzo di due differenti substrati, uno dei quali adatto alla realizzazione di celle tandem e/o bifacciali.

Le proprietà chimico fisiche dei film assorbitori di CZTS così cresciuti sono state analizzate mediante diverse tecniche. Essi sono risultati essere di buona qualità e compattezza. Inoltre, in entrambi i casi è stato possibile realizzare dispositivi fotovoltaici funzionanti. I risultati sono particolarmente incoraggianti, nonostante le modeste proprietà di cella, soprattutto per quanto riguarda il dispositivo costruito sul back contact semi-trasparente, dimostrando la potenziale applicabilità del nostro processo per una architettura tandem a 4 terminali. Sono state inoltre condotti fitting e simulazioni mediante SCAPS delle curve I/V delle celle solari realizzate al fine di indirizzare la futura ottimizzazione del processo mediante identificazione dei più importanti e probabili fattori responsabili dei bassi valori di FF e V_{oc} (quali processi di ricombinazione alle interfacce e difetti di punto).

1 Introduzione

Attualmente il settore energetico mondiale è in una fase di drastica transizione verso soluzioni sostenibili e non inquinanti, in modo da invertire la tendenza del riscaldamento globale nei decenni a venire. La transizione energetica dai combustibili fossili alle energie rinnovabili è una delle azioni più urgenti ed efficaci per ridurre le emissioni di gas serra e contrastare il riscaldamento globale. La richiesta di energia è di fatto aumentata considerevolmente negli ultimi anni, ma poiché è previsto un ulteriore incremento, è fondamentale produrre energia da fonti rinnovabili affinché si possa mantenere costante il livello di riscaldamento globale di +1.5 °C. In questo contesto, lo sfruttamento dell'energia solare tramite celle fotovoltaiche per la produzione di energia elettrica riveste un ruolo fondamentale.

Come è noto attualmente il mercato fotovoltaico è dominato dalle celle a silicio, ma il necessario raggiungimento della cosiddetta TERAWATT generation, previsto per il 2050, implica la necessità di sviluppare nuovi materiali e nuove tecnologie caratterizzate da un rapporto efficienza/costo e durabilità confrontabile con quello delle celle a silicio, ma che siano basati su processi e su materiali sostenibili. Negli ultimi anni, particolarmente promettenti sono le tecnologie a film sottili inorganici basati su elementi abbondanti in natura, non tossici ed economici, quali ad esempio il calcogenuro $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), semiconduttore di tipo p caratterizzato da un energy gap di 1.5 eV.

Nell'ultimo decennio, diversi metodi di deposizione per la crescita di kesteriti CZTS sono stati testati e sono suddivisibili in due gruppi: metodi di deposizione chimica e metodi di deposizione fisica. Ottimi risultati in termini di efficienza sono stati raggiunti mediante metodi di deposizione chimica, i quali risultano al contempo anche meno costosi e più facilmente industrialmente scalabili in confronto ai metodi di deposizione fisica (che coinvolgono processi in alto vuoto).

Anche tra i metodi di deposizione chimica troviamo, tuttavia, tecniche di difficile scalabilità industriale o che prevedono un grande spreco di materiali di partenza, tra cui: spin-coating, hot injection, dip-coating.

In tale ambito, il gruppo di ricerca MIBSOLAR della Università di Milano-Bicocca ha avviato recentemente uno studio per la produzione rapida ed efficace di film assorbitori di CZTS mediante un metodo chimico a basso costo di deposizione diretta sol-gel. L'inchiostro precursore di acetati metallici disciolti in DMSO utilizza la tiourea come unica fonte di zolfo, che è quindi già disciolto in soluzione e permette di evitare l'utilizzo di H_2S per completare la formazione della fase. Tale gas è infatti comunemente utilizzato in altri processi wet o di deposizione fisica, ma risulta particolarmente tossico ed esplosivo. Nel processo sviluppato da MIBSOLAR la viscosità della soluzione è controllata attraverso l'utilizzo di DMSO e il controllo della sua quantità. Il solvente scelto funge anche da principale coordinante dei centri metallici ed è responsabile della reticolazione dei metalli e della pre-organizzazione in fase gel di questi ultimi.

Nel lavoro di seguito descritto nel dettaglio è stata ottimizzata la composizione della soluzione, la sua deposizione mediante due metodologie (drop-casting e doctor blade mediante un film applicator automatico) e l'utilizzo di due differenti substrati, uno dei quali adatto alla realizzazione di celle tandem e/o bifacciali.

Le proprietà chimico fisiche dei film assorbitori di CZTS così cresciuti sono state analizzate mediante diverse tecniche. Essi sono risultati essere di buona qualità e compattezza. Inoltre, in entrambi i casi è stato possibile realizzare dispositivi fotovoltaici funzionanti. I risultati sono particolarmente incoraggianti, nonostante le modeste proprietà di cella, soprattutto per quanto riguarda il dispositivo costruito sul back contact semi-trasparente, dimostrando la potenziale applicabilità del nostro processo per una architettura tandem a 4 terminali. Sono state inoltre condotti fitting e simulazioni mediante SCAPS delle curve I/V delle celle solari realizzate al fine di indirizzare la futura ottimizzazione del processo mediante identificazione dei più importanti e probabili fattori responsabili dei bassi valori di FF e V_{oc} (quali processi di ricombinazione alle interfacce e difetti di punto).

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Preparazione della soluzione di precursori, deposizione per drop-casting e trattamento termico

Le soluzioni dei precursori di CZTS sono state preparate e ottimizzate dissolvendo in dimetilsolfossido (DMSO): rame (II) acetato idrato $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; stagno (II) cloruro diidrato $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; acetato di zinco (II) diidrato $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; tiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$.

La concentrazione dei precursori metallici è stata studiata al fine di trovare il miglior rapporto tra i metalli, variando il contenuto di rame dal rapporto $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ da 1 a 0.7. La quantità di zinco è stata controllata e testata a partire da Zn/Sn da 1 a 1.2 e la concentrazione di tiourea è stata variata da 3.0 M a 1.5 M.

Nel corso dell'ottimizzazione del rapporto stechiometrico dei componenti, si è verificato come un notevole eccesso di tiourea sia necessario per promuovere adeguatamente la coordinazione in soluzione degli ioni metallici, per pre-organizzare il network del film assorbitore finale ed evitare la formazione delle fasi secondarie. In alcune soluzioni è stato aggiunto il 3% v/v di una soluzione di KCl 10% p/p in H_2O per valutare l'effetto passivante del potassio.

La soluzione ottimale, che è stata poi utilizzata per depositare gli strati assorbitori, ha la seguente composizione: rame (II) acetato idrato $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [0.27 M]; stagno (II) cloruro diidrato $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [0.16 M]; acetato di zinco (II) diidrato $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [0.19 M]; tiourea $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ (3.0 M), KCl [0.04 M] il tutto disciolto in DMSO.

Nella prima parte del progetto la soluzione dei precursori è stata depositata per drop-casting, utilizzando una micropipetta e depositando $3 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ della soluzione precursore su opportuni substrati, seguito da 30 min di processo di gelificazione in aria. La soluzione di precursori infatti, essendo di natura colloidale, favorisce una rapida idrolisi e permette la formazione di micelle che evolvono in una rapida reticolazione, portando ad un aumento della viscosità fino a diventare un gel umido.^[1] Il processo di sintesi della fase CZTS avviene successivamente mediante un trattamento termico convenzionale, in forno tubolare in atmosfera di Ar, a partire da temperatura ambiente fino a 550°C con una velocità di $17.5^\circ\text{C}/\text{min}$ e seguita da isoterma a 550°C per 10 min. Dopo il raffreddamento in atmosfera di Ar, il primo strato di CZTS così ottenuto è stato rivestito da un secondo strato di soluzione precursore $6 \mu\text{L}/\text{cm}^2$. Dopo 30 minuti di gelificazione, il secondo strato è stato nuovamente trattato termicamente utilizzando le stesse condizioni del primo strato e raffreddato nuovamente in atmosfera di Ar, ottenendo uno strato assorbitore dello spessore finale tra $1.5 - 2 \mu\text{m}$.

In questo lavoro la soluzione dei precursori è stata depositata su due tipologie di substrati:

- substrati di soda-lime glass (SLG) ricoperto di molibdeno, quale contatto retro. Prima di procedere alla deposizione di Mo per sputtering il substrato di SLG è stato lavato con una procedura a più step;
- substrati commerciali di vetro ricoperti da un film di FTO (fluorine-doped tin oxide) per la realizzazione di celle con contatto back trasparente, per un eventuale accoppiamento con un'altra cella a più basso gap in configurazione tandem a 4 terminali. Per quest'ultima tipologia di substrati è stato necessario ottimizzare un'ulteriore deposizione di un film sottile di Mo per sputtering su FTO/glass. Diverse prove hanno dimostrato che uno spessore di 40 nm di Mo è ottimale per permettere una trasparenza del contatto retro del 50% e, allo stesso tempo, evitare la degradazione del film di FTO durante la sintesi del CZTS mantenendo un buon contatto ohmico sul retro.

2.2 Caratterizzazione

Le proprietà strutturali e morfologiche dei campioni sono state studiate al fine di verificare la qualità dello strato assorbitore quaternario CZTS, ricercando la presenza di eventuali fasi secondarie o difettualità.

Le tecniche utilizzate sono state: SEM ed EDX per analizzare morfologia superficiale e rapporti stechiometrici (Tescan VEGA TS5136XM oppure Gemini 500 Zeiss dotato di QUANTAX EDS 4000, EBSD, STEM), diffrazione a raggi X (Rigaku Miniflex 600 - F.F tube 40 kV, 15 mA, DS / SS = 1.25° , RS = 0.3 mm, HyPix-400 MF 2D - HPAD), spettroscopia Raman per identificazione di fasi secondarie (Jasco Ventuno μ -Raman

instrument con rivelatore CCD raffreddato – temperatura operativa: -50°C , He-Ne laser, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, densità di potenza 6 kW/cm^2 , fotoluminescenza a $T=20 \text{ K}$ (risoluzione 6.6 nm , InGaAs detector, max. resp. = 1540 nm , quantum well laser $\lambda_{\text{exc}} = 805 \text{ nm}$), e misure di trasmittanza (Jasco V-570 UV-VIS-NIR spectrophotometer) per la determinazione del band gap mediante Tauc Plot.

Alcune delle caratterizzazioni (quali XRD, Raman) sono state anche eseguite dopo la deposizione e il corrispondente trattamento termico del primo strato al fine di seguire il processo di formazione della fase.

2.3 Diffrazione Raggi X

Una buona qualità cristallina può essere dedotta dall'analisi XRD. Per quanto riguarda il materiale depositato su Mo-SLG come illustrato nella Figura 1a, un tipico pattern XRD degli strati CZTS cresciuti in questo progetto mostra picchi di diffrazione intensi e ben definiti relativi alla fase pura CZTS (numero di scheda DB 00-026-0575). Si evidenziano solo tracce di una fase secondaria quale SnS (picco a 31.8). Il picco intenso a $2\theta = 40.0$ è invece relativo al film cristallino di Mo utilizzato come contatto back.

Nella figura 1b è invece riportato un tipico diffrattogramma XRD dei campioni depositati su back contact FTO:Mo semi-trasparente. Anche in questo caso si può notare l'ottima qualità del materiale, che presenta picchi stretti e non si evidenzia la presenza di alcuna fase secondaria. I principali picchi tipici del materiale sono tutti presenti (in accordo con il numero di scheda DB 00-026-0575) e gli unici picchi rilevabili, diversi da quelli CZTS, sono relativi al contatto FTO.

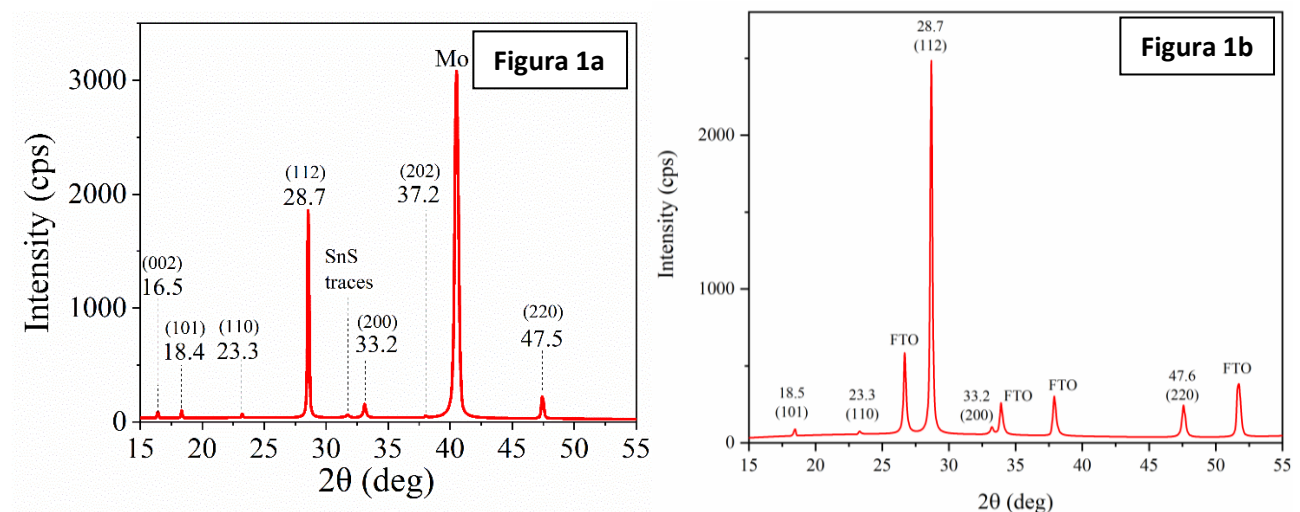


Figura 1. (a) XRD pattern di CZTS depositato su Mo-SLG; (b) XRD pattern di CZTS depositato su FTO:Mo semi-trasparente

2.4 Spettroscopia Raman

Considerato che, come riportato in letteratura, tramite XRD non è facile identificare tutte le possibili fasi secondarie del CZTS, in quanto presentano pattern di diffrazione molto simili, l'analisi XRD è stata accoppiata con tecniche complementari come la spettroscopia Raman.

Nei tipici spettri Raman (laser $\lambda = 632.8 \text{ nm}$) raccolti sui nostri campioni (Figura 2a e 2b) è possibile individuare i tipici picchi del CZTS ben definiti ($267, 290, 307, 340, 369 \text{ cm}^{-1}$),^[2,3,4] insieme a tracce di SnS (banda larga $150\text{-}220 \text{ cm}^{-1}$),^[5] come unico sottoprodotto.

Data l'assenza di altre fasi binarie o ternarie, possiamo concludere che il materiale ottenuto mostra ottime qualità cristallografiche e può essere adatto per applicazioni fotovoltaiche.

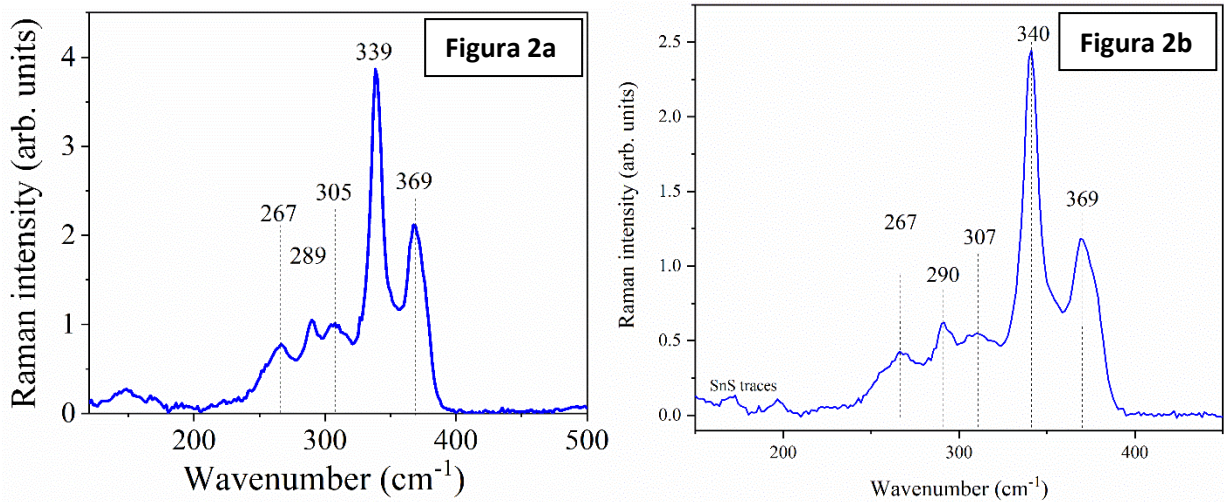


Figura 2. (a) spettro Raman di un tipico campione di CZTS cresciuto su film di molibdeno; (b) spettro Raman di CZTS depositato su substrato FTO:Mo semi-trasparente

2.5 Misure di Trasmissione

Lo studio dei film sottili di CZTS è stato completato con la determinazione delle loro proprietà ottiche mediante misure di trasmittanza e fotoluminescenza.

Dalle analisi del Tauc plot, ottenuto mediante misure di trasmittanza, si sono calcolati valori di band gap ottico tra 1.40 e 1.45 come mostrato in Figura 3a e 3b, perfettamente in accordo con i dati di letteratura.^[6]

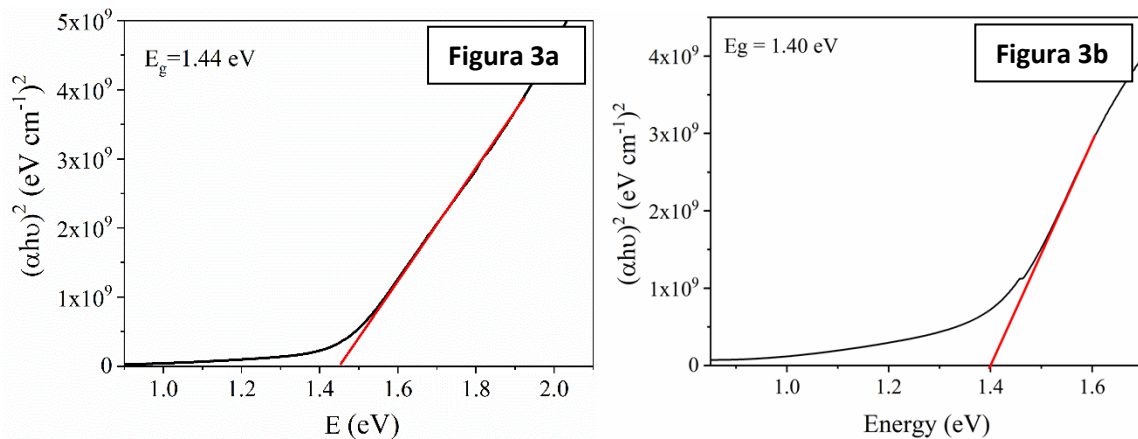


Figura 3. (a) Tauc's Plot di CZTS depositato su molibdeno; (b) Tauc's Plot di CZTS depositato su FTO:Mo semi-trasparente

2.6 Fotoluminescenza

Sono state condotte misure di fotoluminescenza su alcuni dei campioni CZTS sintetizzati ($T=14$ K, $\lambda_{\text{ex}}=805$ nm, InGaAs come detector).

Nessuno dei campioni analizzati ha mostrato un segnale di emissione radiativa a temperatura ambiente, indicando un basso valore di lifetime (in accordo come si vedrà in seguito con il basso valore di efficienza e di V_{oc} del dispositivo corrispondente).

Nella figura 4 è invece riportato un tipico spettro di fotoluminescenza dei film di CZTS raccolto a 12 K.

In questi spettri, come si può vedere, è presente un picco a valori inferiori a quelli del band gap e precisamente a 1.2 eV indicando una transizione free to bound.

Lo spostamento della posizione del picco ottenuto verso più alti valori di energia (verso il blu), al variare della potenza incidente (Figura 4a), indica una ricombinazione radiativa nota come "quasi-donor-acceptor-pair-transition" (QDAP)^[7] tra livelli difettuali nel gap o band tail.

Inoltre, la considerevole larghezza di picco a metà altezza (FWHM) è tipica dei semiconduttori policristallini come CIGS, CZTS e leghe correlate.^[8,9,10,11] Questo comportamento è ben noto in semiconduttori altamente difettosi come CIGS e CZTS, anche se è stato osservato in film sottili di assorbitori fotovoltaici di buona qualità.

Per quanto riguarda invece il film di CZTS cresciuto su FTO:Mo semitrasparente, gli spettri di PL rivelano un picco principale localizzato a 1.15 eV (Figura 4b) corrispondente ragionevolmente ad una ricombinazione indotta da difetti. La posizione del picco, come ci si aspettava, dati i due valori leggermente differenti del band gap ottenuti dal Tauc plot, è ad energie leggermente più basse rispetto a quanto osservato nell'altra tipologia di campioni. Anche in questo caso, lo spostamento del picco verso valori di energia più elevati all'aumentare della potenza di eccitazione indica che si tratta di una ricombinazione "donor-acceptor-pair" (DAP), tipica in questo tipo di semiconduttori quaternari.^[7,8,9]

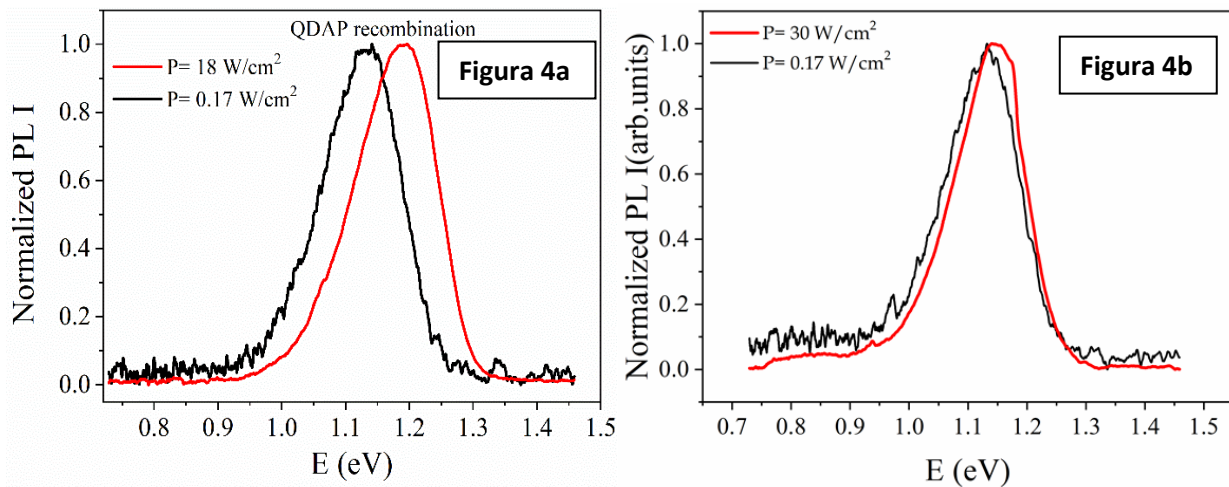


Figura 4. (a) misura PL a bassa temperatura ($T=14$ K, $\lambda_{\text{ex}}=805$ nm, $\Delta\lambda=6.6$ nm) di un film di CZTS depositato su Mo-SLG; (b) misura PL a bassa temperatura ($T=14$ K, $\lambda_{\text{ex}}=805$ nm, $\Delta\lambda=6.6$ nm) di CZTS depositato su FTO:Mo semitrasparente

2.7 Morfologia e mappa composizionale (SEM-EDX)

La morfologia dei film sottili è stata studiata mediante analisi di immagini SEM in modalità sia planare che in sezione. Sono state valutate la compattezza del materiale attivo e la dimensione media dei grani.

Prendendo in esame il film sottile di CZTS cresciuto su Mo-SLG, in figura 5a risultano evidenti i due layer di deposizione. Nel primo strato sul contatto back non sono presenti cavità e la granulometria media è di circa 1 μm . Tuttavia, è possibile individuare nel secondo layer un gradiente nella dimensione media dei grani che diminuisce avvicinandosi alla superficie (dimensione media circa 150 nm). Questo comportamento può essere dovuto alla diffusione di Na dal substrato SLG, che agisce in un meccanismo concertato assieme al KCl introdotto nella soluzione per la passivazione e crescita dei grani. Nel secondo layer, più lontano dal substrato, è ipotizzabile la non sufficiente presenza di Na proveniente dal SLG, quindi una dimensione dei grani minore.

La stechiometria e l'omogeneità composizionale del film sono state analizzate da misure di EDS su più punti del campione e sono risultate pari a $[\text{Cu}]/[\text{Zn}+\text{Sn}] = 0.77 \pm 0.05$ e $[\text{Zn}]/[\text{Sn}] = 1.2 \pm 0.1$, in accordo con quanto previsto dalla composizione della soluzione dei precursori.

Per quanto riguarda il CZTS cresciuto sul contatto semi-trasparente FTO:Mo, in figura 5b si può notare come il gradiente nella dimensione dei grani abbia un andamento opposto rispetto a quanto osservato nel campione cresciuto sul substrato Mo-SLG. Le dimensioni medie dei grani, infatti, aumentano verso la superficie da circa 200 a 700 nm circa. Una possibile spiegazione è legata al ruolo del film di FTO che agisce da barriera al Na, riducendone o impedendone del tutto la diffusione dal substrato, portando così alla formazione di grani piccoli sul contatto back (andamento inverso rispetto a quanto osservato in precedenza). Anche in questo caso, da un punto di vista composizionale il film risulta compatto e la stechiometria è in accordo con quella dei film cresciuti su Mo-SLG.

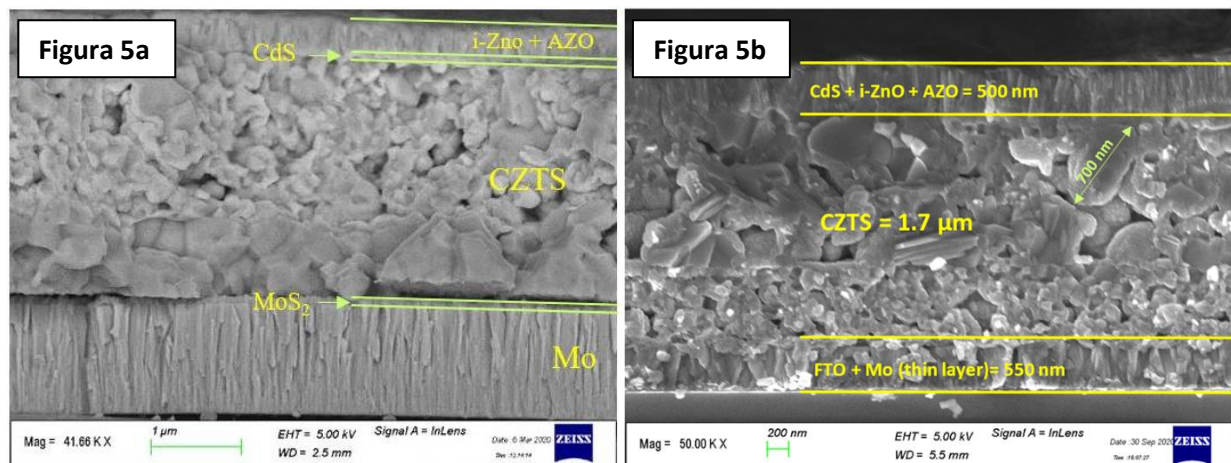


Figura 5. (a) Immagine SEM in sezione di CZTS depositato su Mo-SLG; (b) Immagine SEM in sezione di CZTS depositato su FTO:Mo semi-trasparente

2.8 Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici

Le celle fotovoltaiche sono state preparate con l'architettura standard usata abitualmente per questa tipologia di celle. Uno strato di CdS con uno spessore di circa 70 nm è stato depositato mediante bagno chimico per realizzare la giunzione p-n.^[10] Un sottile strato di i-ZnO (80 nm) è stato quindi depositato mediante sputtering RF per prevenire shunt, mentre ZnO drogato con Al (AZO) è stato scelto come ossido conduttivo superiore trasparente e depositato mediante sputtering a impulsi DC (2 kHz) con uno spessore di 350 nm. Infine, i dispositivi sono stati completati mediante evaporazione di una griglia di Al (spessore circa 500 nm).

Su ciascun campione in un'area di circa 2 cm² sono stati realizzati quattro dispositivi FV, ciascuno di area 0.15 cm², isolati manualmente per incisione (Figura 6).

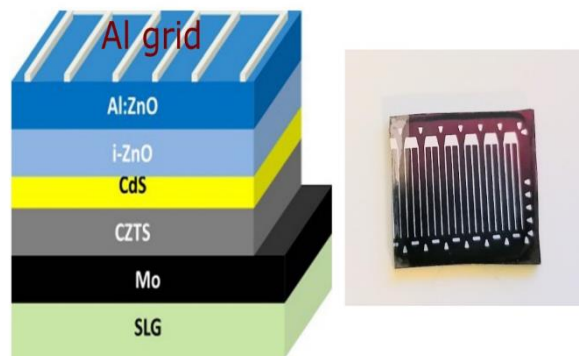


Figura 6. (sinistra) architettura di cella utilizzata; (destra) foto del dispositivo fotovoltaico ottenuto

Ogni dispositivo così realizzato è stato caratterizzato sia da misurazioni di densità di corrente-tensione (J-V) sotto simulatore solare (AM1.5 G, 1 sun, Thermo Oriel solar simulator), che di efficienza quantica esterna (EQE) (SpeQuest quantum efficiency system).

2.9 Misure di densità di corrente-tensione (J-V)

Per il dispositivo su Mo-SLG, la buona generazione e raccolta di portatori di carica sono confermate dalle caratteristiche J-V sotto illuminazione (Figura 7a), che mostra un buon valore di densità di corrente di cortocircuito (J_{sc}) di 19.5 mA/cm². Tuttavia, la tensione a circuito aperto (V_{oc}) e il fill factor (FF) mostrano valori modesti rispettivamente di 258.5 mV e 34.7%, responsabili della modesta efficienza ($\eta = 1.75\%$) del dispositivo. Dalla forma della curva J-V si può dedurre un valore non trascurabile di resistenza serie e resistenza shunt ($R_s = 2.3 \Omega \text{ sq}^{-1}$, $R_{sh} = 242 \Omega \text{ sq}^{-1}$, come ricavato da fitting, vedi capitolo 5).

I dispositivi solari su FTO:Mo semi-trasparente sono stati misurati sia in modalità frontale che bifacciale. Il grafico JV (Figura 7b) mostra la curva dark e due diverse curve illuminate, quella rossa che rappresenta solo un'illuminazione fronte (utilizzando un portacampioni nero) e quella verde che rappresenta l'illuminazione bifacciale, cioè frontale e "albedo" (sfruttando il portacampioni dorato altamente riflettente del simulatore solare). Generalmente per albedo terrestre, infatti, si intende la parte di radiazione solare che viene riflessa dal terreno e che può essere utilizzata come fonte extra di radiazione sulla stessa giunzione p-n. Per fare ciò è necessario un dispositivo solare bifacciale trasparente per attivare la giunzione p-n sia in modalità anteriore che posteriore. Nel nostro caso si è supposto che l'albedo terrestre sia rappresentato, per approssimazione, dall'effetto riflettente del portacampioni dorato. Confrontando le tre curve mostrate in Figura 7b è possibile notare a prima vista resistenze serie e resistenze shunt (R_s e R_{sh}) non trascurabili, dovute probabilmente alla modesta dimensione dei grani e ad una possibile non ottimale qualità dell'interfaccia con il back contact. Nonostante ciò, il nostro lavoro di proof-of-concept di cella solare bifacciale in kesterite, mediante drop-casting a basso costo, si è dimostrato efficace, mostrando un guadagno di efficienza del +11% grazie alla semitrasparenza del back contact. Infatti, con un'illuminazione solo frontale del dispositivo si è ottenuta un'efficienza $\eta = 0,99\%$ con uno scarso FF = 29,2% (a causa dei valori di R_s e R_{sh}), mentre, con un'attivazione anteriore + posteriore della giunzione p-n, una $\eta = 1,11\%$ è stata ottenuta con leggero aumento anche di V_{oc} , J_{sc} e FF, portando ad un complessivo guadagno di +11% sull'efficienza.

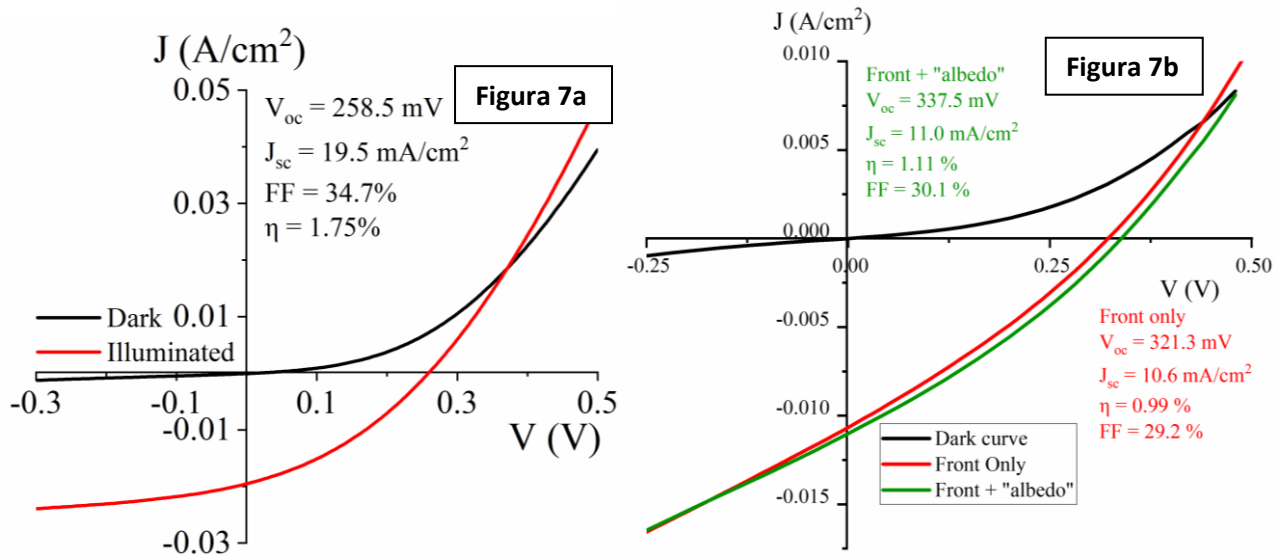


Figura 7. (a) misura J-V del dispositivo di CZTS depositato su molibdeno; (b) misura J-V del dispositivo bifacciale di CZTS depositato su FTO:Mo semi-trasparente

2.10 Misure di efficienza quantica esterna (EQE)

Come si può osservare dalla figura 8a, dove sono riportate le curve EQE normalizzate sulla densità di corrente ottenuta dalla J-V, sia la forma che il livello massimo della curva EQE suggeriscono una buona generazione e raccolta di portatori di carica, in accordo con le celle solari basate su CZTS cresciute con altri processi riportate in letteratura.

In Figura 8b è possibile osservare la misura EQE della cella prodotta su substrato semitrasparente. Si osserva un buon andamento della curva (con un discreto valore massimo di circa 60% intorno ai 550 nm), ma con una leggera pendenza nella parte centrale tra 600 e 750 nm invece del plateau desiderato, che può indicare la presenza di centri di ricombinazione nel bulk. Il band gap ottico, ottenuto da QE^2 in entrambi i casi (Figura 8c e 8d), risulta in accordo con quello rilevato dal Tauc's Plot.

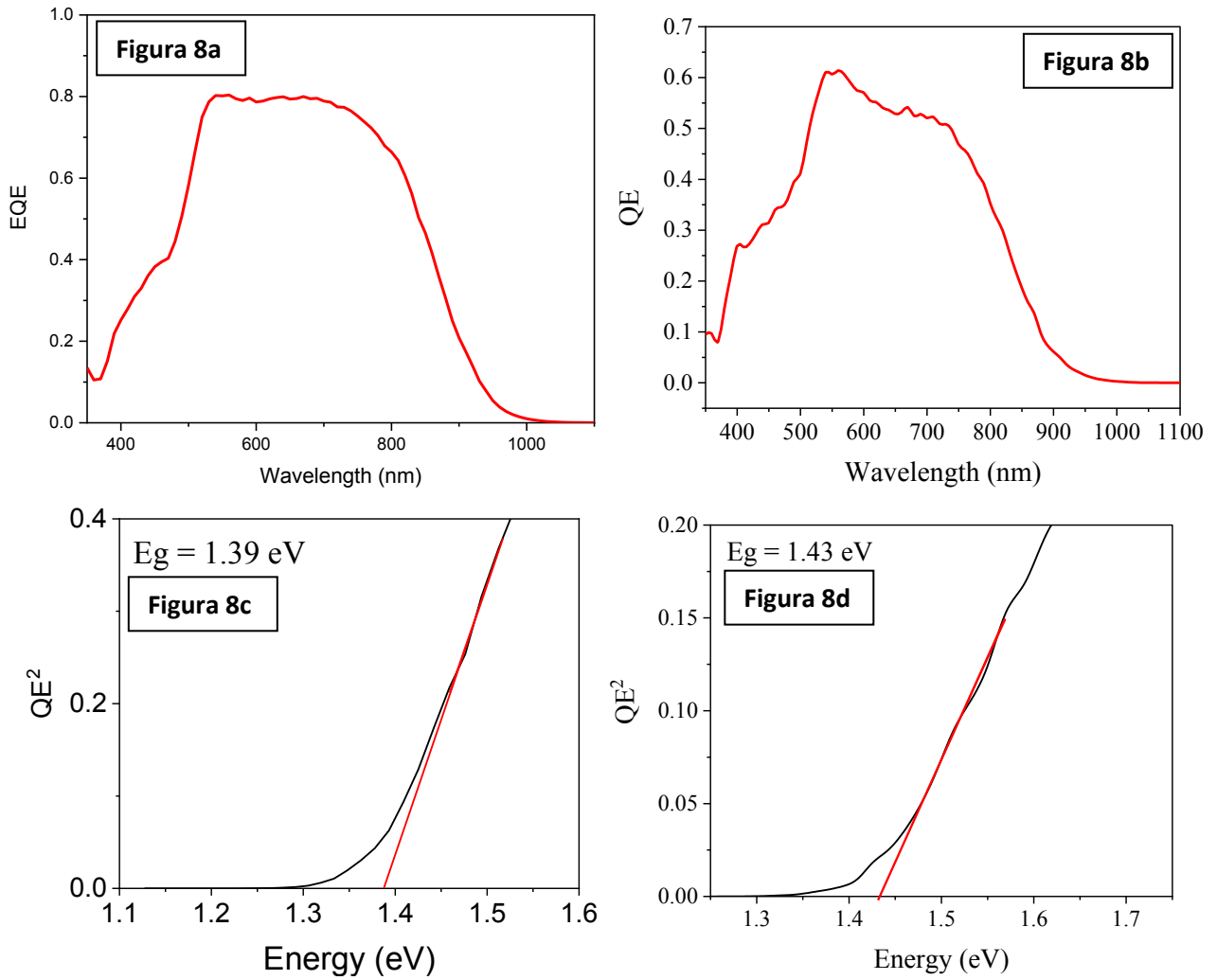


Figura 8. (a) misura EQE del dispositivo di CZTS depositato su Mo-SLG; (b) misura EQE del dispositivo bifacciale di CZTS depositato su FTO:Mo semi-trasparente; (c) band gap da QE² per la cella su Mo-SLG; (d) band gap da QE² per la cella su FTO:Mo semi-trasparente

2.11 Analisi teorica mediante operazioni di simulazione e fitting

Al fine di comprendere quali processi di ricombinazione o difettualità possano essere imputati alla bassa efficienza delle celle realizzate, si è proceduto ad analizzare più in dettaglio le curve J-V sotto illuminazione mediante fitting e simulazioni SCAPS.^[12]

Le caratteristiche JV al buio e sotto illuminazione dal fronte (Figura 7) sono state interpolate con le seguenti equazioni basate su un modello a diodo singolo:^[13]

$$J = -J_{ph} + J_0 \left(e^{\frac{(V - JR_s)}{AV_T}} - 1 \right) + \frac{(V - JR_s)}{R_{sh}}$$

dove: $V_T = kT/q$, J_{ph} = densità di corrente generata dalla luce, q = carica elettronica, k = costante di Boltzmann e T = temperatura di esercizio della cella solare.

La buona qualità del fitting è evidenziata dal basso valore dell'errore relativo calcolato, dato dalla differenza tra curve sperimentali e teoriche (Figure 9a e figure 9b).

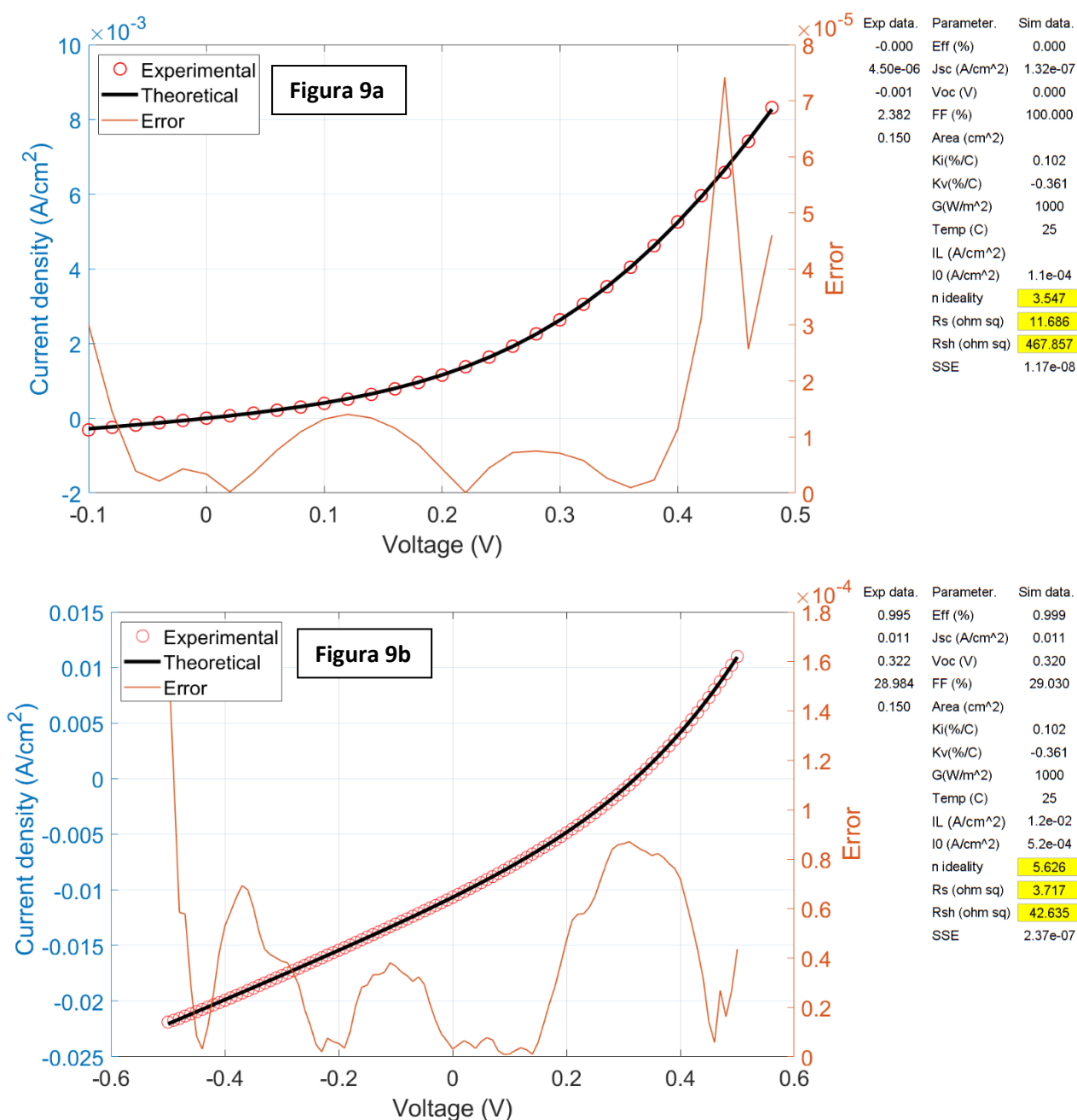


Figura 9. MATLAB fitting di curve J-V al buio e sotto illuminazione J-V (linea nera), misura sperimentale di curve J-V al buio e sotto illuminazione J-V (punti rossi) ed errore sul fitting (linea arancione) (dispositivo realizzato sul substrato FTO:Mo) . I risultati della interpolazione sono riportati nelle tabelle a fianco del grafico: (a) curva al buio; (b) curva sotto illuminazione.

Tabella 1. parametri estratti dal fitting delle curve al buio e sotto illuminazione del dispositivo realizzato con strato assorbitore depositato per drop casting su FTO:Mo semi-trasparente.

Parameter	Dark	Illuminated
A	3.55	5.63
R_s (ohm cm ²)	11.7	3.7
R_{sh} (ohm cm ²)	467.9	42.6
J_o	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$

Sono state quindi eseguite simulazioni SCAPS utilizzando i valori di R_s e R_{sh} ricavati dai fitting precedenti (vedi Tabella 1).

Nella simulazione SCAPS è stata impostata un'architettura della cella solare CZTS cresciuta su Mo-SLG uguale a (Mo/MoS₂/CZTS(2 layer)/CdS/ZnO/AZO) e per la cella realizzata su FTO:Mo uguale a (FTO/MoS₂/CZTS(2 layer)/CdS/ZnO/AZO). Come si può vedere dalla figura 10, in entrambe le celle è stata ipotizzata la presenza di due layer distinti nello strato assorbitore, in accordo con le immagini SEM (Figura 5), in modo da riprodurre l'effetto di un doppio strato con la presenza di un'interfaccia interna. Inoltre, si è ipotizzata in entrambi i casi anche la presenza di un film di MoS₂ derivante dalla solforazione del contatto back ad opera della tiourea.

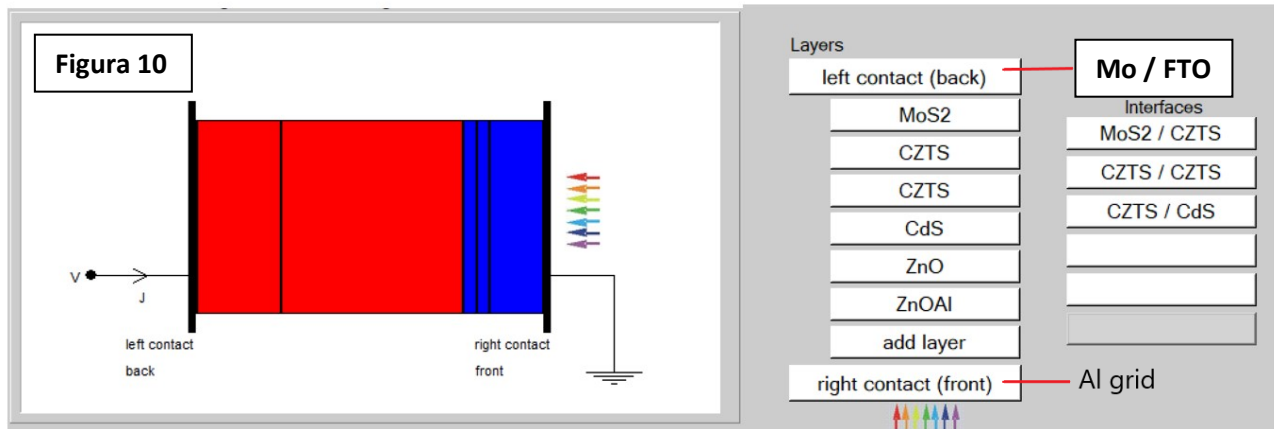


Figura 10. Architettura del dispositivo virtuale utilizzata nel software di simulazione SCAPS che replica l'architettura reale dei dispositivi prodotti; sono inoltre indicate le interfacce considerate.

Durante la simulazione sono stati introdotti i difetti elettricamente attivi comuni in questo materiale, suggeriti dal lavoro di Kumar e Thakur 2018,^[14] e riportati in Tabella 2:

Tabella 2. parametri per l'introduzione dei difetti in SCAPS.

Defect 1 charge type : custom multilevel : {3+/2+, 2+/, +/0} total density (1/cm³): Left 5.000e+14; Right 5.000e+14 grading Nt(y): linear energy distribution: VB tail; Et = { 1.40; 1.40; 1.40 } eV above EV; Ekar = 1.40 eV this defect only, if active: tau_n = 2.0e+00 ns, tau_p = 2.0e+00 ns this defect only, if active: Ln = 1.6e-01 μm, Lp = 3.8e-02 μm
Defect 2 charge type : acceptor : {0/-} total density (1/cm³): Uniform 5.000e+16 grading Nt(y): uniform energy distribution: VB tail; Et = 0.10 eV above EV; Ekar = 0.10 eV this defect only, if active: tau_n = 2.0e-02 ns, tau_p = 2.0e-02 ns this defect only, if active: Ln = 1.6e-02 μm, Lp = 3.8e-03 μm
Defect 3 charge type : double acceptor : {0/-, -/2-} total density (1/cm³): Uniform 1.000e+14 grading Nt(y): uniform energy distribution: single; Et = { 0.60; 0.60 } eV above EV this defect only, if active: tau_n = 1.0e+03 ns, tau_p = 1.0e+03 ns this defect only, if active: Ln = 3.6e+00 μm, Lp = 8.4e-01 μm

I valori R_s e R_{sh} ottenuti dal fitting sono stati utilizzati come punto di partenza nel processo di simulazione in condizioni di illuminazione standard (1 Sun, 1.5 AM, T = 300K). Come mostrato in Figura 11, sia la curva J-V

illuminata (linea rossa) che quella al buio (linea blu) sono state simulate efficacemente con la procedura qui proposta. Dalla buona sovrapposizione tra curve simulate e curve sperimentali, si può ipotizzare che i difetti ipotizzati e le interfacce impiegate con SCAPS siano una buona approssimazione del sistema reale.

(a) simulazione della curva J-V di SCAPS del CZTS su Mo; (b) simulazione della curva J-V di SCAPS del CZTS su FTO:Mo; (Linea blu: curva sperimentale al buio; linea rossa: curva sperimentale sotto illuminazione frontale;

tratteggio nero: curve al buio e sotto illuminazione simulate con SCAPS).

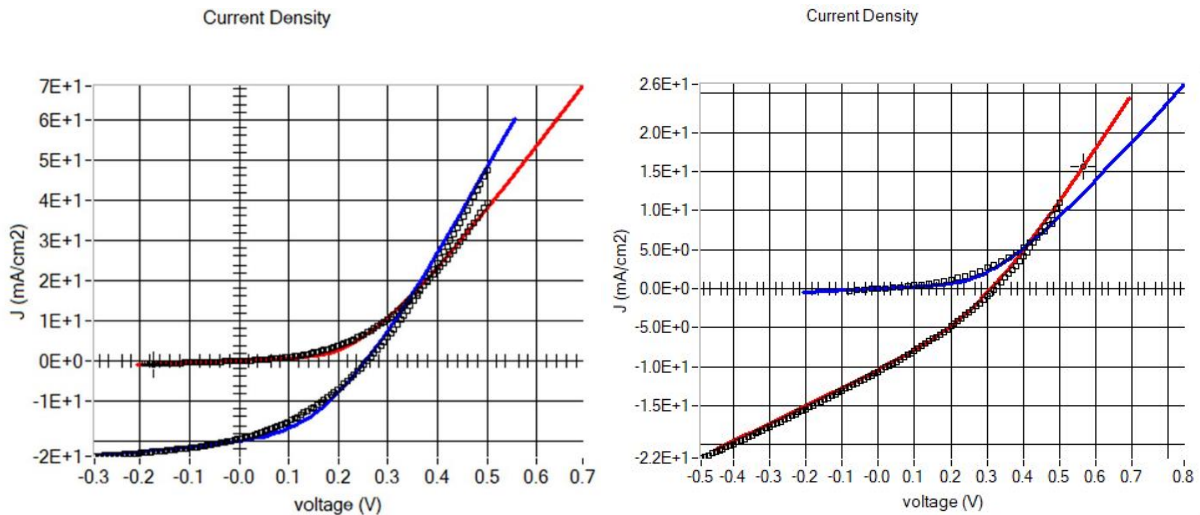


Figura 11. (a) simulazione della curva J-V di SCAPS del CZTS su Mo; (b) simulazione della curva J-V di SCAPS del CZTS su FTO:Mo; (Linea blu: curva sperimentale al buio; linea rossa: curva sperimentale sotto illuminazione frontale; tratteggio nero: curve al buio e sotto illuminazione simulate con SCAPS).

2.12 Automatizzazione della deposizione e miglioramento dell'assorbitore

Per cercare di migliorare la performance dei nostri dispositivi si è pensato di agire sulle parti critiche del processo che portano alla produzione di interfacce difettuali, che come indicato dalle analisi di fitting e simulazione sembrano essere responsabili dei modesti parametri di cella ottenuti. A tal proposito, infatti, è risultato evidente come l'interfaccia tra il contatto retro e tra i layer di materiale assorbitore siano responsabili degli scarsi parametri di cella, in particolar modo fill factor e V_{oc} . Come primo approccio si è pensato di ottimizzare la procedura di deposizione, automatizzando il procedimento di drop-casting dell'inchiostro precursore sul substrato standard di Mo-SLG, mediante l'utilizzo di un film applicator (Figura 12).

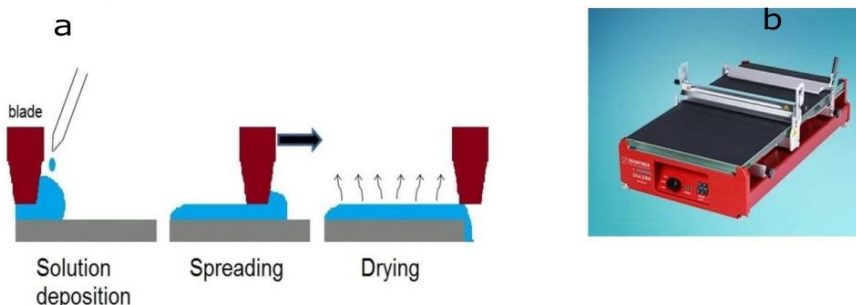


Figura 12. (a) schema di funzionamento della stesura della goccia mediante film applicator; (b) foto del film applicator utilizzato (Zehntner ZAA 2300) SCAPS del CZTS

Per ottimizzare tale procedura è stato necessario agire su diversi parametri, tra cui: volume di soluzione depositato, spessore della dima, velocità della dima, numero di strati depositati, tipologia di trattamento termico intermedio tra uno strato e l'altro. In particolare, per quest'ultimo è stato testato sia il trattamento su piastra all'aria che in forno in atmosfera inerte.

Nella tabella 3 sono riportati i campioni più rappresentativi che sono stati depositati e caratterizzati variando i parametri di processo del film applicator indicati precedentemente. Nell'ultima colonna è riportato il valore dello spessore finale del film ottenuto, misurato con un profilometro.

Tabella 3. riepilogo dei campioni preparati variando i diversi parametri sopra citati e il loro relativo spessore misurato con profilometro. Area dei campioni utilizzati = 3 cm². (*) indica lo spessore della dima (mils), mentre (#) rappresenta lo strato di film sottile. Per esempio: [1,2]#/2*, significa che sono stati utilizzati 2 mils per depositare sia il primo che il secondo strato.

Sample's name	Deposited volume (μL)	Blade thickness (Mils)	Speed (mm/sec)	Deposited layers	Heat treatments	Average thickness
Sample 1	12 for each layer	1.5	0.5	3	plate(190°C), oven(550°C)	544 nm
Sample 2	12 for each layer	1.5	0.5	5	plate(190°C), oven(550°C)	590 nm
Sample 3	12 for each layer	1.5	0.5	7	plate(190°C), oven(550°C)	629 nm
Sample 4	12 for each layer	2	0.5	2	plate(190°C), oven(550°C)	586 nm
Sample 5	12 for each layer	2	0.5	4	plate(190°C), oven(550°C)	669 nm
Sample 6	12 for each layer	2	0.5	7	plate(190°C), oven(550°C)	775 nm
Sample 7	12 for each layer	3	0.5	2	plate(190°C), oven(550°C)	649 nm
Sample 8	12 for each layer	4	0.5	2	plate(190°C), oven(550°C)	727 nm
Sample 9	12 for each layer	[1,2] #/2, [3,4,5]/3*	0.5	5	plate(190°C), oven(550°C)	449 nm
Sample 10	12 for each layer	[1]/2, [2,3,4,5,6]/3	0.5	6	plate(190°C), oven(550°C)	641 nm
Sample 11	12 for each layer	[1]/3, [2,3,4]/4	0.5	4	plate(190°C), oven(550°C)	709 nm
Sample 12	12 for each layer	[1]/3, [2,3,4,5,6]/4	0.5	6	plate(190°C), oven(550°C)	822 nm
Sample 13	16/16/20	4/4/5	0.5	3	plate(190°C), oven(550°C)	1225 nm
Sample 14	16/16/20	4/4/5	0.5	3	oven (550 °C)	700 nm
Sample 15	16/17/20	4/5/5	0.5	3	oven (550 °C)	962 nm
Sample 16	16/18/20/25	4/5/5/6	0.5	4	oven (550 °C)	2.0 μm
Sample 17	16/18/20/20	4/5/5/5	0.5	4	oven (550 °C)	1.5 μm

A completamento della procedura di ottimizzazione della deposizione tramite film applicator, si sono ottenuti film di una buona compattezza e adesione, perfezionando il processo con quattro layer di deposizione, intervallati da trattamenti termici a 550 °C in forno tubolare in Ar, senza trattamenti intermedi su piastra, ed utilizzando i volumi di soluzioni 16/18/20/20 μL e gli spessori di dima di 4/5/5/5 mils. In questo modo si è riusciti ad ottenere strati assorbitori di CZTS con lo spessore desiderato compreso tra 1.5 e 2.0 μm.

Le analisi XRD e Raman sui materiali così ottenuti sono risultate del tutto confrontabili con quelle relative ai campioni di CZTS depositati per drop-casting diretto sul substrato di Mo-SLG (descritti nel capitolo 3 di questo report).

Per quanto riguarda invece la morfologia del materiale e la sua struttura granulare, le indagini SEM hanno mostrato sostanziali differenze rispetto a quelle precedentemente riportate. Come si può osservare in Figura 13, il materiale risulta estremamente compatto e non figurano nette separazioni tra i 4 layer di materiale depositati.

Le dimensioni medie dei grani sono di circa 800 nm, intermedie tra primo e secondo layer presenti nei film fatti per drop-casting (figure 5a e 5b).

Inoltre, non sono individuabili gradienti nella crescita delle dimensioni dei grani indicando così che l'automatizzazione della deposizione porta a benefici sostanziali nella crescita del materiale.

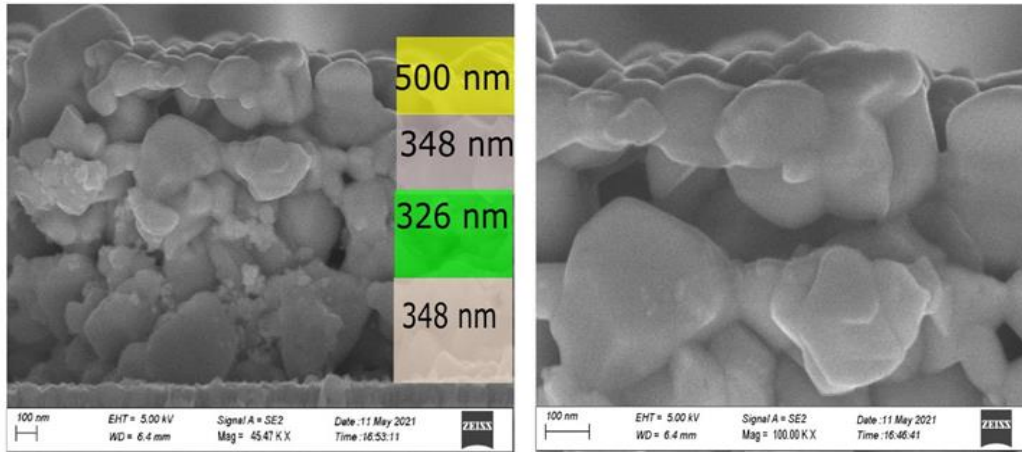


Figura 13. Immagini SEM in sezione di CZTS depositato su molibdeno mediante Film Applicator

Infine, anche per gli strati assorbitori depositati mediante il film applicator si sono realizzati dispositivi fotovoltaici con la stessa architettura descritta precedentemente.

Il miglior dispositivo fotovoltaico ottenuto mediante questa tecnica di deposizione ha mostrato performance differenti rispetto a quelli precedentemente descritti. In particolare, come risulta in figura 14, il fill factor ha beneficiato estremamente dell'utilizzo del film applicator per la stesura dei singoli layer, come anche le resistenze di shunt e di serie. Tuttavia, si nota ancora un crossover tra le due curve e la V_{oc} risulta più bassa di quanto auspicato, indicando ancora la presenza di problemi di ricombinazione.

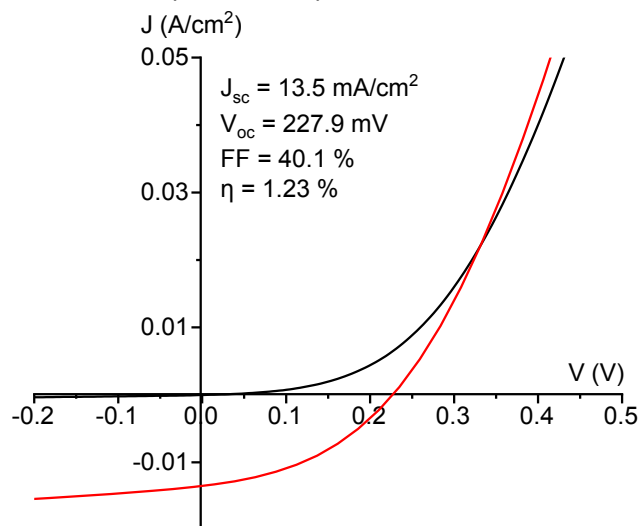


Figura 14. Curva J-V della cella di CZTS depositato su molibdeno mediante Film Applicator

In figura 15a è mostrata la curva EQE che esprime una discreta efficienza quantica, ma con una considerevole pendenza tra 600 e 800 nm che suggerisce possibili processi di ricombinazione nel bulk o all'interfaccia con Mo.

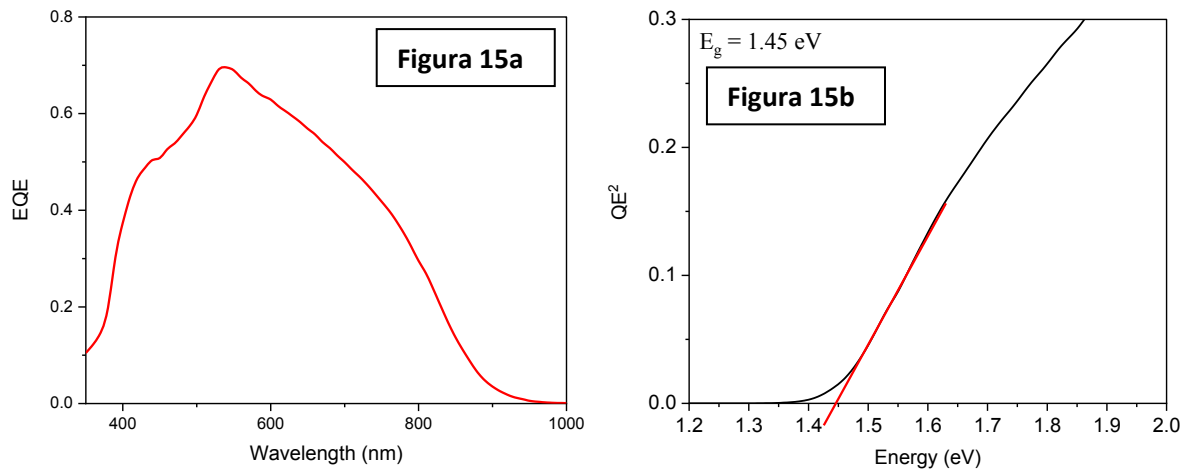


Figura 15. (a) curva EQE della cella di CZTS depositato su Mo-SLG mediante Film Applicator; (b) band gap calcolato da QE² = 1.45 eV

Il valore di band gap ottenuto mediante QE² è in accordo con i dati dei precedenti campioni.

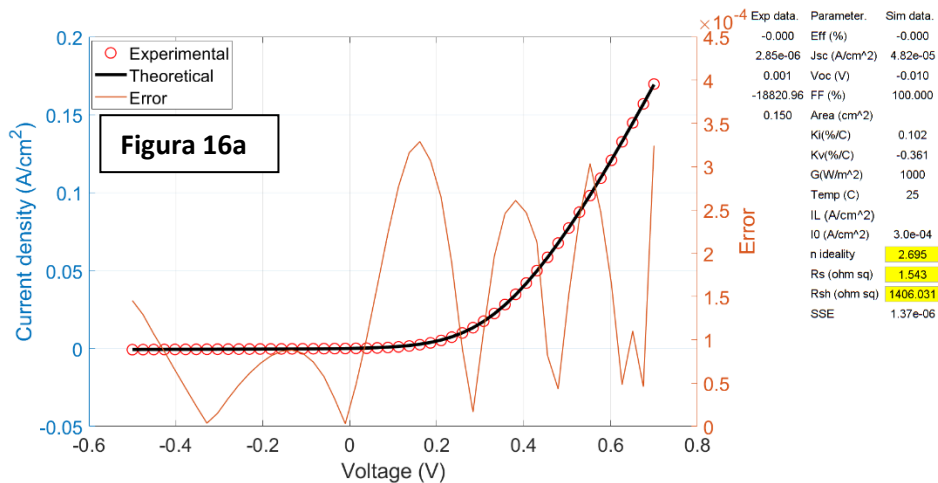
Per comprendere al meglio il comportamento di questo dispositivo saranno realizzate misure JV a temperatura e illuminazione variabile e misure di EQE con bias ottico ed elettrico.

Utilizzando lo stesso approccio descritto nel capitolo 4, è stato svolto uno studio teorico basato su operazioni di interpolazione delle curve J-V e simulazione in SCAPS per fare delle ipotesi sui possibili difetti e i processi di ricombinazione presenti nel materiale e nella cella realizzata con il film applicator.

Nella figura 16 sono mostrati i risultati relativi alle interpolazioni delle curve J-V di buio e illuminazione utilizzando la stessa equazione per i campioni precedenti, ottenuta applicando il modello di circuito equivalente a un diodo con resistenze parassite e fattore di idealità A:

$$J = -J_{ph} + J_0 \left(e^{\frac{(V-JR_s)}{AV_T}} - 1 \right) + \frac{(V - JR_s)}{R_{sh}}$$

dove: $V_T = kT/q$, J_{ph} = densità di corrente generata dalla luce, q = carica elettronica, k = costante di Boltzmann e T = temperatura di esercizio della cella solare. I risultati di questa operazione di fitting sono riportati in Tabella 4.



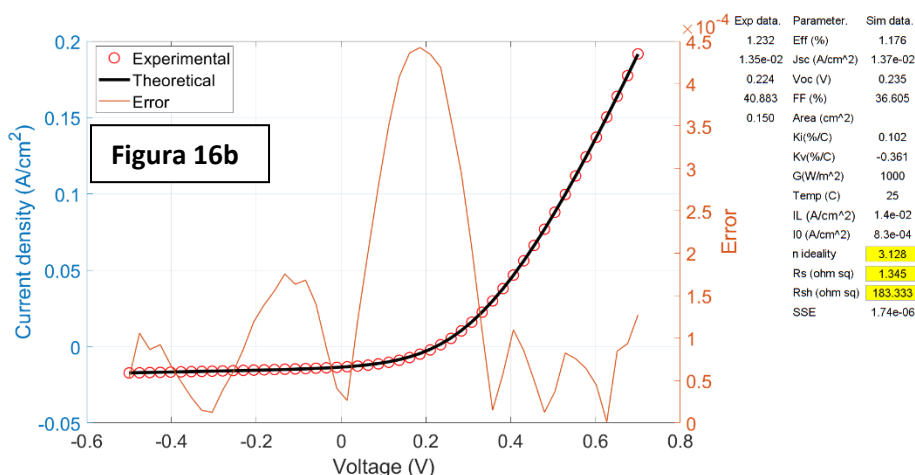


Figura 16. (a) fitting della curva al buio della cella di CZTS prodotta mediante film applicator; (b) fitting della curva sotto illuminazione della cella di CZTS prodotta mediante film applicator

Tabella 4. Parametri estratti dal fitting delle curve al buio e sotto illuminazione del dispositivo realizzato con strato assorbitore depositato con il film applicator

Parameter	Dark	Illuminated
A	2.7	3.1
R_s (ohm cm^2)	1.5	1.3
R_{sh} (ohm cm^2)	1406	183
J_o	$3.0 \cdot 10^{-4}$	$8.3 \cdot 10^{-4}$

I valori delle resistenze serie R_s ottenuti sono simili sia al buio che in luce, mentre il valore della resistenza di shunt decresce passando dalla condizione di buio a quella di luce. Questa variazione può essere attribuita alla presenza di fasi conduttive (non rilevate però da misure Raman), da processi di ricombinazione all'interfaccia o nel bulk.^[15]

Il valore del fattore di idealità determinato dal fitting, che si osserva in figura 16, varia da 2.7 al buio a 3.1 in condizioni di illuminazione: i valori ottenuti sono differenti dai valori per dispositivi con buone efficienze, tipicamente nel range $1.4 < A < 2$.^[16] Valori di $A > 2$, come nel nostro caso, possono essere associati a diversi meccanismi di ricombinazione causati da interfacce interne al materiale assorbitore e da band tails. La variazione di A dal buio alla luce invece, può avvenire in presenza di una ricombinazione all'interfaccia che modifica gli strati carichi.^[15]

In sintesi, dal confronto dei parametri di cella estratti dalle interpolazioni per le due celle monofacciali (Tabella 5), quella prodotta per drop-casting e quella mediante film-applicator, si può notare un miglioramento in termini del valore di idealità A , in condizioni di luce, che diminuisce da 4.5 a 3.1, della resistenza di serie che risulta minore per la cella prodotta con film applicator e rappresenta valori simili per condizioni di buio e di luce, della resistenza di shunt che risulta maggiore sotto illuminazione, e della corrente di saturazione di buio che passa da essere nell'ordine di 10^{-3} a 10^{-4} per la cella prodotta con il film applicator.

Tabella 5. Parametri estratti dalle interpolazioni con l'equazione a un diodo con le resistenze parassite delle curve J-V di buio e luce per le celle depositate tramite tecnica drop-casting (a sinistra) e film applicator (destra)

	Drop-casting		Film applicator	
	Dark	Light	Dark	Light
A	2.7	4.5	2.7	3.1
R_s (Ω sq ⁻¹)	3.6	2.3	1.5	1.3

$R_{sh} (\Omega \text{ sq}^{-1})$	267	242	1406	183
$J_0 (\text{A/cm}^2)$	$2.2\text{e-}4$	$2.3\text{e-}3$	$3.0\text{e-}4$	$8.3\text{e-}4$
$J_{sc} (\text{A/cm}^2)$	-	$2.1\text{e-}2$	-	$1.4\text{e-}2$
SSE	$1.06\text{e-}6$	$6.62\text{e-}7$	$1.37\text{e-}6$	$1.74\text{e-}6$

Per modellare ulteriormente la cella solare è stato utilizzato il software SCAPS poiché, rispetto all'estrazione dei parametri del circuito equivalente, permette la modellizzazione reale dei dispositivi strato per strato considerando gli spessori, l'energy gap e i difetti. A tal proposito si è ipotizzata una struttura come quella riportata in figura 17, che risulta differente da quella utilizzata per simulare i dispositivi realizzati per drop-casting. In particolare, si è assunto che il CZTS sia formato da un unico layer compatto come evidenziato anche dalle immagini SEM mostrate in Figura 13.

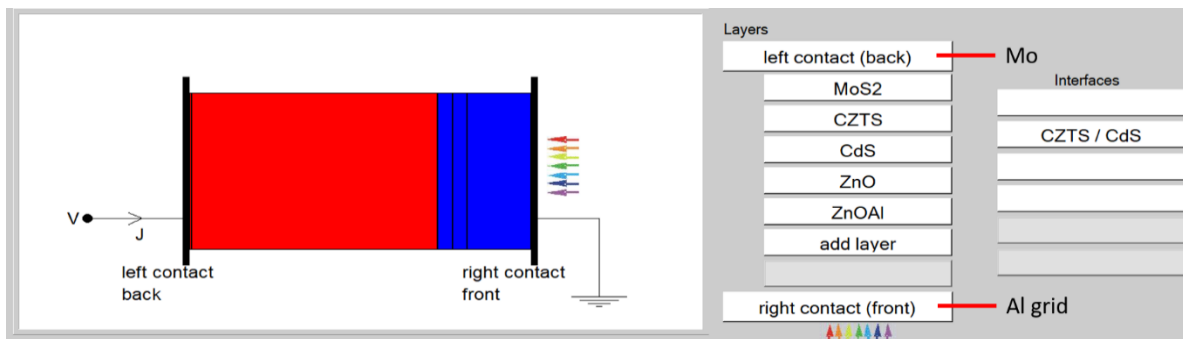


Figura 17. Architettura SCAPS della cella di CZTS prodotta mediante Film Applicator

Oltre alle resistenze di serie e di shunt ricavate dall'interpolazione precedente, nel programma di fit sono stati inseriti altri parametri per simulare le proprietà della cella in accordo con quanto riportato in Kumar e collaboratori.^[14]

Si sono ipotizzati come difetti principali difetti di punto quali antisiti e vacanze (Tabella 6). Date le posizioni dei livelli energetici rispetto alla banda di valenza e il loro stato di carica, si possono identificare i difetti con difetti di punto reali: il difetto 1 può rappresentare gli antisiti Zn_{Cu} , Sn_{Cu} , Sn_{Zn} , il difetto 2 la vacanza V_{Cu} o l'antisito Cu_{Zn} , il difetto 3 la vacanza V_{Sn} o l'antisito Cu_{Sn} e il difetto 4 i difetti puntuali quali V_{Sn} , Cu_{Sn} , Zn_{Sn} .^[14]

Tabella 6. Difetti inseriti nello strato di CZTS prodotto tramite film applicator

Defect 1 charge type: custom multilevel: {2+/, +/0} total density (1/cm3): Uniform 1.000e+12 grading Nt(y): uniform energy distribution: CB tail; Et = {1.40; 1.40} eV above EV; Ekar = 0.10 eV this defect only, if active: tau_n = 1.0e+03 ns, tau_p = 1.0e+03 ns this defect only, if active: Ln = 3.6e+00 μm, Lp = 8.4e-01 μm
Defect 2 charge type: acceptor: {0/-} total density (1/cm3): Uniform 1.000e+14 grading Nt(y): uniform energy distribution: VB tail; Et = 0.10 eV above EV; Ekar = 0.10 eV this defect only, if active: tau_n = 1.0e+01 ns, tau_p = 1.0e+01 ns this defect only, if active: Ln = 3.6e-01 μm, Lp = 8.4e-02 μm
Defect 3 charge type: custom multilevel: {2-/3-} total density (1/cm3): Uniform 6.000e+15 grading Nt(y): uniform

Defect 1 charge type: custom multilevel: {2+/, +/0} total density (1/cm ³): Uniform 1.000e+12 grading Nt(y): uniform energy distribution: CB tail; Et = {1.40; 1.40} eV above EV; Ekar = 0.10 eV this defect only, if active: tau_n = 1.0e+03 ns, tau_p = 1.0e+03 ns this defect only, if active: Ln = 3.6e+00 μm, Lp = 8.4e-01 μm
energy distribution: VB tail; Et = 0.50 eV above EV; Ekar = 0.10 eV this defect only, if active: tau_n = 1.7e+00 ns, tau_p = 1.7e+00 ns this defect only, if active: Ln = 1.5e-01 μm, Lp = 3.4e-02 μm
Defect 4 charge type: custom multilevel: {-/-} total density (1/cm ³): Uniform 5.000e+14 grading Nt(y): uniform energy distribution: VB tail; Et = 0.22 eV above EV; Ekar = 0.10 eV this defect only, if active: tau_n = 2.0e+01 ns, tau_p = 2.0e+01 ns this defect only, if active: Ln = 5.1e-01 μm, Lp = 1.2e-01 μm

Un altro aspetto importante della nostra modellazione risiede nell'interfaccia CZTS/CdS rappresentata da due difetti principali: i difetti neutri a 0.60 eV in concentrazione di $5e15 \text{ cm}^{-3}$ e i difetti accettori a 0.70 eV in concentrazione $4e13 \text{ cm}^{-3}$. La presenza di entrambi i difetti ha effetto sia sulla V_{oc} della curva J-V sia sulla forma che la curva stessa assume nel modello. Un miglioramento del dispositivo con strato attivo depositato con film applicator rispetto a quello depositato tramite drop-casting si ritrova nei difetti neutri, nel secondo caso modellati con concentrazione $1e16 \text{ cm}^{-3}$.

In particolare, la presenza dei difetti deep accettori all'interfaccia CZTS/CdS può essere suggerita dalla misura di efficienza quantica esterna acquisita con bias elettrico positivo $V_{bias} = 0.2 \text{ V}$, valore prossimo alla V_{oc} sperimentale del dispositivo (vedi figura 18). Questa misura, infatti, mostra un picco a lunghezze d'onda $\lambda < 520 \text{ nm}$, attribuito all'intrappolamento dei portatori in stati deep all'interfaccia della eterogiunzione o nel buffer layer del CdS.^[17]

In altri termini, calcolando il rapporto della misura effettuata a $V_{bias} = 0.2 \text{ V}$ rispetto alla misura di efficienza quantica senza voltaggio, in condizioni standard, si osserva un forte incremento di cariche raccolte a $\lambda < 520$.

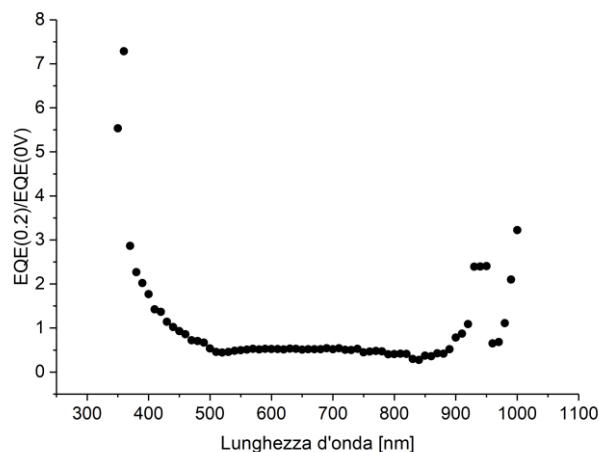


Figura 18. Rapporto tra i valori di efficienza quantica esterna misurati a $V_{bias} = 0.2 \text{ V}$ e a $V = 0 \text{ V}$ in funzione della lunghezza d'onda.

Il risultato finale delle simulazioni con SCAPS è riportato nella figura 19, dove le linee rossa e blu rappresentano rispettivamente le simulazioni della misura di voltaggio-corrente al buio e sotto illuminazione. Nella tabella 7 è riportato il confronto delle figure di merito della curva J-V sperimentale sotto illuminazione e della curva J-V simulata in condizione di luce.

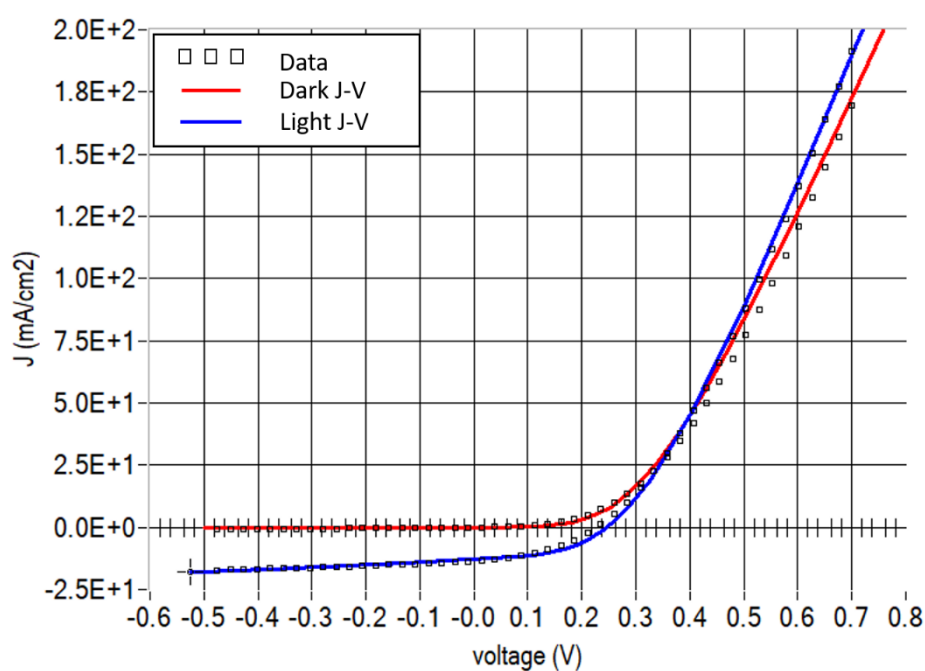


Figura 19. Risultato SCAPS della simulazione cella di CZTS prodotta mediante Film Applicator

Tabella 7. Confronto dei parametri di cella della curva J-V misurata e simulata con SCAPS.

	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
Misurata	12.88	0.227	40.24	1.23
Simulata con SCAPS	13.50	0.247	46.50	1.48

3 Conclusioni

In conclusione, in questo lavoro è stato ottimizzato un metodo di deposizione da soluzione, semplice, economico e industrialmente scalabile, adatto per produrre celle solari funzionanti di CZTS realizzati sia su back contact convenzionali come film di Molibdeno sia su semi-trasparenti come FTO:Mo. La tecnica di deposizione sviluppata garantisce uno strato assorbitore di ottima qualità e comparabile con altri riportati in letteratura prodotti con evaporazione o sputtering, indipendentemente dal substrato utilizzato, come dimostrato ampiamente dalla caratterizzazione eseguita.

In particolare, in questo anno di progetto è stata ottimizzata la composizione della soluzione, la sua deposizione mediante due metodologie (drop-casting e doctor blade) e l'utilizzo di due differenti substrati dei quali uno adatto alla realizzazione di celle tandem e/o bifacciali.

Le proprietà chimico fisiche dei film assorbitori di CZTS così cresciuti sono state analizzate mediante diverse tecniche quali XRD, micro Raman, SEM/EDX e fotoluminescenza a bassa temperatura. Essi sono risultati essere di buona qualità (assenza di seconde fasi, elevato grado di cristallinità, elevata compattezza).

Per quanto riguarda le celle solari realizzate, i parametri ottenuti, seppur con ampio margine di miglioramento, sono particolarmente incoraggianti (range: η =1.23-1.75%; J_{sc} =11.5-19.5 mA/cm², V_{oc} = 227.9-331.5 mV; FF=30.1-40.1%). In particolare, nel caso del dispositivo bifacciale, sfruttando l'effetto "albedo" di un portacampione riflettente dorato, si è registrato un guadagno di efficienza del dispositivo fino a +11%, grazie alla doppia attivazione (anteriore+posteriore) della giunzione p-n, dimostrando così la potenziale applicabilità del nostro processo per una architettura tandem a 4 terminali.

Grazie ad un dettagliato lavoro teorico basato su operazioni di fitting in Matlab delle curve J-V e simulazione mediante software SCAPS, è stato possibile identificare i principali difetti del materiale in modo da rendere possibili interventi sperimentali, mirati, durante le fasi di processo, a eliminare o ridurre la loro formazione.

I difetti responsabili delle modeste prestazioni dei dispositivi (difetti di punto e interfacce interne) ad oggi possono essere ridotti o mitigati con diversi approcci: in primis implementando l'automazione della deposizione mediante l'utilizzo di un film applicator, che ha già portato ad un netto miglioramento di fill factor e resistenze di shunt e di serie, ed in futuro sarà utilizzato un metodo di trattamento termico rapido (Rapid Thermal Annealing) per minimizzare la degradazione del back contact e migliorare le caratteristiche chimico-fisiche del materiale assorbitore.

Difetti o problematiche all'interfaccia con il CdS verranno infine superate nel secondo anno di progetto dedicato alla deposizione e ottimizzazione mediante ALD di film passivanti e di buffer layer alternativi al CdS e/o film, maggiormente performanti per il CZTS e non basati su elementi tossici quali il cadmio.

4 Riferimenti bibliografici

1. Trifiletti V., Mostoni S., Butrichi F., Acciarri M., Binetti S. and Scotti R. "Study of Precursor-Inks Designed for High-Quality Cu₂ZnSnS₄ Films for Low-Cost PV Application". *ChemistrySelect*, 4(17) (2019), 4905-4912.
2. Dimitrievska, M., A. Fairbrother, X. Fontané, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo and A. Pérez-Rodríguez. "Multiwavelength excitation Raman scattering study of polycrystalline kesterite Cu₂ZnSnS₄ thin films". *Applied Physics Letters*, 104(2) (2014), 021901.
3. Sousa, M. G., A. F. da Cunha, P. A. Fernandes, J. P. Teixeira, R. A. Sousa and J. P. Leitão. "Effect of rapid thermal processing conditions on the properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films and solar cell performance." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 126 (2014), 101-106.
4. Podsiadlo, S., M. Bialogłowski, M. Fadaghi, W. Gebicki, C. Jastrzebski, E. Zero, D. Trzybinski and K. Wozniak. "Synthesis of magnetic doped kesterite single crystals." *Crystal Research and Technology*, 50(9-10) (2015), 690-694.
5. Cheng, A.-J., M. Manno, A. Khare, C. Leighton, S. A. Campbell and E. S. Aydil. "Imaging and phase identification of Cu₂ZnSnS₄ thin films using confocal Raman spectroscopy". *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 29(5) (2011), 051203.
6. Ito, K. "Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin Film Solar Cells", 2015, Wiley Books.
7. Leitão, J. P., N. M. Santos, P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. da Cunha, J. C. González, G. M. Ribeiro and F. M. Matinaga. "Photoluminescence and electrical study of fluctuating potentials in Cu₂ZnSnS₄-based thin films". *Physical Review B*, 84(2) (2011), 024120.
8. Romero, M. J., H. Du, G. Teeter, Y. Yan and M. M. Al-Jassim. "Comparative study of the luminescence and intrinsic point defects in the kesterite Cu₂ZnSnS₄ and chalcopyrite Cu(In,Ga)Se₂ thin films used in photovoltaic applications". *Physical Review B*, 84(16) (2011), 165324.
9. Gershon, T., B. Shin, N. Bojarczuk, T. Gokmen, S. Lu and S. Guha. "Photoluminescence characterization of a high-efficiency Cu₂ZnSnS₄ device". *Journal of Applied Physics*, 114(15) (2013), 154905.
10. Le Donne, A., S. Marchionna, P. Garattini, R. Mereu, M. Acciarri and S. Binetti. "Effects of CdS buffer layers on photoluminescence properties of Cu₂ZnSnS₄ solar cells". *Int. J. Photoenergy*, (2015), doi.org/10.1155/2015/583058.
11. Krustok, J., T. Raadik, M. Grossberg, M. Kauk-Kuusik, V. Trifiletti and S. Binetti. "Photoluminescence study of deep donor- deep acceptor pairs in Cu₂ZnSnS₄". *Materials Science in Semiconductor Processing*, 80 (2018), 52-55.
12. Burgelman, M., P. Nollet and S. Degraeve. "Modelling polycrystalline semiconductor solar cells". *Thin Solid Films*, 361-362 (2000), 527-532.
13. Diantoro, M., T. Suprayogi, A. Hidayat, A. Taufiq, A. Fuad and R. Suryana. "Shockley's Equation Fit Analyses for Solar Cell Parameters from I-V Curves". *International Journal of Photoenergy*, 2018 (2018), 9214820.
14. Kumar, A. and A. D. Thakur. "Role of contact work function, back surface field, and conduction band offset in Cu₂ZnSnS₄ solar cell". *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(8S3) (2018), 08RC05.

15. Scheer, R. and H.-W. Schock. "Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices". (2011), Wiley Books.
16. Hegedus S. S. and Shafarman W. N. "Thin-Film Solar Cells: Device Measurements and Analysis" Prog. Photovolt: Res. Appl., 12 (2004), 155–176.
17. Hages, C. J., Carter, N. J., & Agrawal, R. "Generalized quantum efficiency analysis for non-ideal solar cells: Case of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ". Journal of Applied Physics, 119(1) (2016), 014505.

5 Abbreviazioni ed acronimi

AZO = ossido di zinco drogato alluminio

CCD = dispositivo di accoppiamento di carica

CZTS = $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

DC = corrente continua

DMSO = dimetilsolfossido

EDS/EDX = Energy Dispersive X-ray Spectrometry

EQE = efficienza quantica esterna

FWHM = larghezza di picco a mezza altezza

FTO = ossido di stagno drogato fluoro

FF = fill factor

J_{sc} = densità di corrente di corto circuito

QE^2 = efficienza quantica al quadrato

RF = radio frequenza

R_s = resistenza serie

R_{sh} = resistenza shunt

SEM = Scanning Electron Microscopy

V_{oc} = tensione di circuito aperto

XRD = diffrazione ai raggi X

Curriculum Vitae di Simona Olga Binetti

Simona Binetti ha conseguito la Laurea in Fisica, presso l'Università degli Studi di Milano nel 1991 il Diploma di Specializzazione in Scienza e Tecnologia dei Materiali (con la votazione di 70/70 e lode) nel 1993 e nel 1998 il Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche.

Dal 1999 al 2014 è stata ricercatrice di Chimica Fisica e dal 2014 al 2020 P Professore associato di Chimica Fisica presso Università di Milano Bicocca

Da marzo 2021 è Professore Ordinario di Chimica Fisica presso il Dipartimento di Scienza dei Materiali della Università di Milano Bicocca.

Dal 2019 è Direttore del Centro di Ricerca dell'Università di Milano-Bicocca "CENTRO MILANO BICOCCA PER LO STUDIO DI MATERIALI, PROCESSI E DISPOSITIVI PER L'ENERGIA SOLARE, CENTRO MIBSOLAR (<https://mibsolar.unimib.it/>)

Dal 2016 è Presidente del Consiglio di coordinamento didattico dei corsi di laurea in Scienze e Tecnologie chimiche della Università di Milano Bicocca.

Dal 2000 è docente titolare di diversi insegnamenti tra i quali l'insegnamento di Materiali e dispositivi per energia per la laurea magistrale internazionale di Materials Science. E' componente del Collegio dei docenti del Dottorato in Scienza dei materiali e Nanotecnologie dell'Università degli Studi di Milano Bicocca.

E' delegata del Rettore dell'Università di Milano Bicocca

-presso l'European Energy Research Alliance (EERA) e fa parte del Joint Programme " Photovoltaic Solar Energy"

-presso il cluster tecnologico della Regione Lombardia LOMBARDY ENERGY CLEANTECH CLUSTER (LE2C).

La sua attività di ricerca è stata principalmente dedicata allo studio sperimentale dell'effetto dei difetti (puntuali ed estesi) sulle proprietà elettriche e ottiche di semiconduttore elementari (silicio) e composti (leghe quaternarie CIGS; leghe III-V e lega CZTS) per applicazioni fotovoltaiche. In questo contesto ha sviluppato attività di ricerca originali sul ruolo dei difetti sulle proprietà optoelettriche del silicio (film sottile di grado solare, multicristallino e nanocristallino) per applicazione fotovoltaica. Per quanto riguarda i processi di crescita, dal 2008 si è dedicata allo sviluppo di processi di deposizione di film inorganici calcogenuri quali CIGS e CZTS per l'applicazione fotovoltaica su vetro e substrati flessibili. In questo contesto è stato depositato un brevetto internazionale per un innovativo sistema di deposizione ibrido tra sputtering ed evaporazione. Lo scopo di questa ricerca è lo sviluppo di celle solari a film sottile inorganico fotovoltaico a basso costo per BIPV e PIPV. Inoltre, in questo stesso contesto, sono allo studio metodi di deposizione wet per la crescita di CZTS.

Dal 1991 è stata inserita come partner in 8 progetti di ricerca europei, 3 nazionali, 2 regionali sull'energia solare. E' stata responsabile locale di due progetti europei sul fotovoltaico (FOXY e CHEETACH FP7), di un progetto MISE-CRUI, di un progetto dell'Agenzia Spaziale Italiana e di diversi contratti di ricerca con aziende private e centri di ricerca in ambito FV. E' attualmente responsabile locale di due progetti europei del EIT raw material, di un progetto PON e di due contratti ricerca con aziende e centri di ricerca nazionali.

Autrice o coautrice di 141 articoli scientifici in riviste internazionali peer-reviewed 4 capitoli di libri, 5 articoli divulgativi, 5 brevetti, 2 domande di brevetto e di circa 50 pubblicazioni su proceedings senza referee. (H index 22 Scopus (H 26 = Google scholar); Numero di citazioni totali 1561 (2145 Google scholar); https://www.researchgate.net/profile/S_Binetti/

ORCID Author ID: 7003698279 ; <http://orcid.org/0000-0002-8605-3896>

Curriculum Vitae di Giorgio Tseberlidis

Cognome	Nome	Posizione attuale	Data di nascita
Tseberlidis	Giorgio	Assegnista di ricerca	25/11/1988
Formazione			
- Dottorato di ricerca in Chimica Industriale presso l'Università degli Studi di Milano con 6 mesi di esperienza internazionale presso la University of Oviedo (2014-2018) Titolo della tesi : "Synthesis of metal complexes with bio-inspired nitrogen-containing macrocyclic ligands and their use in catalysis" - Laurea magistrale in Scienze Chimiche presso l'Università degli Studi di Milano (2011-2013) - Laurea Triennale in Chimica l'Università degli Studi di Milano (2007-2011)			
Esperienze professionali			
- Assegnista di ricerca presso l'Università di Milano –Bicocca (2019-oggi) presso il centro di ricerca MIBSOLAR argomento di ricerca " Development of inks for low-cost inorganic solar cells" - Professore a contratto Università di Milano –Bicocca (2019- oggi) per i seguenti insegnamenti: Esercitazioni per l'insegnamento di Chimica generale ed inorganica Corso di laurea in Fisica Esercitazioni di laboratorio per l'insegnamento di Chimica Fisica III stry 3 – Head Professor Simona Olga Binetti – for the degree course of Chemistry. - Junior consultant at PQE (2018) Assessment and validation of computerized laboratory instruments and systems for pharmaceutical use. - Professore a contratto presso Università di Milano (2014-2017) per il seguente insegnamento Chimica generale ed inorganica per il corso di laurea in Biotecnologie Mediche - Stage presso R&D chemist at Nerpharma (2014) Argomento "Development of chemical processes in the production of anti-cancer drugs.			
Pubblicazioni Scientifiche			
Numero totale di pubblicazioni peer-reviewed 12 H-index: 7 5 pubblicazioni selezionate : G. Tseberlidis, A. H. Husien, S. Riva, L. Frioni, A. Le Donne, M. Acciarri and S. Binetti. <i>Semi-transparent Cu₂ZnSnS₄ solar cells by drop-casting of sol-gel ink</i>, Solar Energy, 2021, 224, 134-141. G. Tseberlidis, V. Trifiletti, A. Le Donne, L. Frioni, M. Acciarri and S. Binetti. <i>Kesterite solar-cells by drop-casting of inorganic sol-gel inks</i>. Solar Energy, 2020, 208, 532–538. V. Trifiletti, G. Tseberlidis, M. Colombo, A. Spinardi, S. Luong, M. Danilson, M. Grossberg, O. Fenwick, and S. Binetti. <i>Characterization of Cu₂Zn_{1-x}Fe_xSnS₄ Thin Films for Photovoltaic Applications</i>, 2020, Materials, 13, 1471. N. Panza, A. di Biase, G. Tseberlidis, S. Rizzato, E. Gallo and A. Caselli. <i>Catalytic Selective Oxidation of Primary and Secondary Alcohols Using Nonheme [Iron(III)(Pyridine-Containing Ligand)] Complexes</i>, Eur. J. Org. Chem, 2020, doi: 10.1002/ejoc.202001201 G. Tseberlidis, L. Demonti, V. Pirovano, M. Scavini, S. Cappelli, S. Rizzato, R. Vicente and A. Caselli. <i>Controlling Selectivity in Alkene Oxidation: Anion Driven Epoxidation or Dihydroxylation Catalysed by [Iron(III) (Pyridine-Containing Ligand)] Complexes</i>, ChemCatChem, 2019, 11, 4907–4915.			