



Ricerca di Sistema elettrico

## Studio e ottimizzazione di celle solari a film sottile di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

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

STUDIO E OTTIMIZZAZIONE DI CELLE SOLARI A FILM SOTTILE DI  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

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

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

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

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

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 RECENTI SVILUPPI NELLA FABBRICAZIONE DEI DISPOSITIVI A BASE DI $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .....	6
2.1 DISPOSITIVI DA PRECURSORI CU-SNS-ZNS COSPUTTERATI .....	6
2.2 EFFETTO DEI PROCESSI DI POST-ANNEALING SULLE CELLE IN CZTS/CZTSE.....	7
3 ATTIVITÀ SPERIMENTALE SVOLTA IN ENEA .....	9
3.1 OTTIMIZZAZIONE DEL CZTS OTTENUTO TRAMITE SOLFORIZZAZIONE NEL FORNO A TUBO .....	9
3.2 OTTIMIZZAZIONE DELLE CELLE IN CZTS OTTENUTE USANDO IL FORNO A TUBO.....	10
3.3 NUOVO FORNO SPERIMENTALE IONVAC.....	13
3.3.1 <i>Studio della omogeneità della temperatura</i> .....	15
3.3.2 <i>Studio dell'omogeneità dei campioni solforizzati</i> .....	16
3.4 OTTIMIZZAZIONE DEL CZTS OTTENUTO TRAMITE SOLFORIZZAZIONE NEL FORNO IONVAC .....	18
3.4.1 <i>Effetto di un "Post-Annealing" sulle celle in CZTS ottenute usando il forno IONVAC</i> .....	20
3.5 CONFRONTO TRA I DUE DIVERSI TIPI DI SOLFORIZZAZIONE .....	22
3.6 OTTIMIZZAZIONE DELLO STRATO DI TCO .....	28
4 ACQUISIZIONE DI UNO STRUMENTO PER IL GDOES. ....	29
4.1 DESCRIZIONE DELLO STRUMENTO E PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO .....	30
4.2 RISULTATI PRELIMINARI E PROSPETTIVE FUTURE .....	32
5 CONCLUSIONI.....	33
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	34

## Sommario

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

In questa annualità è continuato il lavoro volto a migliorare la riproducibilità dei processi di crescita dei film di CZTS. Nella scorsa annualità avevamo verificato che si può ottenere una maggiore riproducibilità nella crescita dei precursori per co-sputtering passando dall'uso dei tre target di solfuri binari (CuS-SnS-ZnS) a quello della terna Cu-SnS-ZnS. I precursori ottenuti in questo modo richiedevano però una nuova ottimizzazione del processo di solforizzazione in quanto l'utilizzo del processo precedente portava a campioni di CZTS con uno strato superficiale di grani grandi e uno strato con grani molto piccoli sul retro. Questa ottimizzazione è stata effettuata regolando temperatura di solforizzazione e stechiometria dei precursori, riuscendo così ad ottenere film con dimensioni dei grani soddisfacenti. Tuttavia, nonostante il miglioramento morfologico, i dispositivi ottenuti da questi film (cresciuti come in passato utilizzando processi di solforizzazione in forno tubolare) hanno mostrato prestazioni fotovoltaiche simili a quelli ottenuti nelle passate annualità senza un miglioramento evidente dell'efficienza.

Un netto miglioramento delle celle è stato invece ottenuto grazie al nuovo forno di solforizzazione, progettato e realizzato l'anno scorso, che permette di avere un controllo migliore dei parametri del processo e in particolare della pressione dei vapori di zolfo.

I dispositivi realizzati usando questa nuova attrezzatura hanno infatti raggiunto una efficienza del 7.8 %, riducendo sensibilmente la distanza che ci separa dai gruppi leader del settore. Queste prestazioni sono state ottenute utilizzando un "Post Deposition Annealing" del dispositivo a 300 °C. I nostri esperimenti mostrano che questo annealing causa la transizione del CZTS al suo stato di massimo disordine cationico, con un miglioramento della qualità dell'interfaccia tra il CZTS e lo strato buffer in CdS. La transizione del CZTS nello stato disordinato riduce la gap di circa 150 meV rispetto a quella del materiale ordinato, generando un notevole aumento della corrente di corto circuito. Tuttavia, questa riduzione della gap si traduce inevitabilmente in una riduzione della tensione di circuito aperto delle celle, rendendole meno adatte per la realizzazione di celle tandem, che è l'obiettivo finale di tutto questo lavoro. Il passo successivo sarà perciò l'ottimizzazione delle celle con il CZTS nello stato ordinato.

Una strada che abbiamo iniziato a percorrere a questo scopo consiste nella sostituzione del classico buffer layer in CdS con dei buffer diversi che siano in grado di dare un miglioramento nella densità dei difetti interfacciali e nell'allineamento tra le bande di conduzione del buffer e del CZTS ordinato. Le prime attività per lo sviluppo di un buffer di ossido misto di zinco e stagno ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) sono state avviate grazie ad una collaborazione con l'Università di Milano Bicocca e sono descritte in una relazione parallela.

## 1 Introduzione

Il grande interesse della comunità scientifica per il  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) è stato inizialmente motivato dalla necessità di superare il problema della scarsa disponibilità di indio contenuto nei moduli in CIS attualmente in produzione (efficienza su moduli industriali fino al 13.8 % ed efficienza su celle di piccola area superiore al 21%). Il CZTS ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ) ha infatti la stessa struttura cristallografica del CIS ( $\text{CuInSe}_2$ ) con la differenza che l'indio è sostituito dalla coppia zinco-stagno ed il selenio è sostituito dallo zolfo: l'utilizzo dello zolfo porta ad un aumento della energy gap da 1 eV a circa 1.5 eV.

In realtà il vero analogo del CIS è il  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  (CZTSSe) dove la maggior parte dello zolfo è rimpiazzato dal selenio. Questo materiale ha la stessa gap del CIS (circa 1.1 eV) e sembra dare celle con buone efficienze più facilmente rispetto al CZTS puro. Per questo motivo molti gruppi sono passati dallo studio del CZTS a quello del CZTSSe. Il record di efficienza per le celle basate sul CZTSSe è il 12.6% ottenuto alla fine del 2013 dalla IBM [1] depositando il CZTSSe tramite spin-coating di soluzioni in idrazina.

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

Ovviamente per realizzare dei dispositivi di interesse pratico l'efficienza e in particolare la Voc delle celle in CZTS deve essere notevolmente aumentata. Le strade battute a questo riguardo sono sostanzialmente tre. La prima riguarda la sostituzione del classico buffer layer in CdS con dei buffer diversi che siano in grado di dare un miglioramento nella densità dei difetti interfacciali e nell'allineamento tra le bande di conduzione. L'altro punto su cui si sta concentrando l'attenzione dei ricercatori è la comprensione delle cause e degli effetti del disordine nel CZTS. La presenza di un sostanziale livello di disordine è testimoniata non solo dalla transizione ordine-disordine a 270 °C e dalla relativa variazione di  $E_g$ , ma anche dalla presenza della coda di Urbach nello spettro di assorbimento e dai bassi valori di mobilità dei portatori. Mentre il primo effetto sembra poter essere spiegato abbastanza bene dal disordine nella disposizione dei cationi Zn-Cu, gli altri effetti, fortemente deleteri per l'efficienza dei dispositivi, sembrano indipendenti da questa causa e rimangono ancora inspiegati.

Infine, una terza strategia esplorata da molti gruppi di ricerca è l'ingegnerizzazione della gap dell'assorbitore, realizzato con una variazione controllata della composizione lungo lo spessore del materiale attivo. Molto lavoro viene perciò dedicato allo studio dell'effetto della sostituzione parziale degli elementi del CZTS con altri elementi con proprietà chimico-fisiche analoghe capaci di variarne la gap.

Per esempio nel giugno 2015 è partito un progetto H2020-RIA chiamato SWING dedicato proprio allo sviluppo di CZTS con una parziale sostituzione dello stagno con il silicio per aumentarne la gap e per renderlo quindi più adatto all'uso nelle tandem. I partner sono IMEC (coordinatore), ZSW, HZB, TNO, CNRS, Gent University, Midsummer AB.

Nel corso di questa annualità anche noi abbiamo lavorato sui primi due punti (buffer alternativo e disordine) mentre non abbiamo ancora affrontato la questione della variazione di composizione.

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

Nell'ultimo anno e mezzo si è assistito a un notevole miglioramento nei risultati ottenuti da diversi gruppi di ricerca. In Tabella 1 sono riportati alcuni dei migliori risultati di efficienza ottenuti.

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

Gruppo	Tecnica di crescita	buffer	Eff %	Voc mV	Jsc $\text{mA/cm}^2$	FF	Area $\text{cm}^2$	Ref Anno
Solar Frontier	Evaporazione a strati + solforizzazione (minimodulo)	$\text{In}_2\text{S}_3/\text{CdS}$	9.2	708	21.6	60.1	14.9	[2] 2011
UNSW	Co-sputt. di Cu, ZnS, SnS + solforizzazione in S	$(\text{Zn,Cd})\text{S}$	9.2	748	19.5	63.2	0.4	[3] 2016
Toyota	Co-evaporazione di Cu, Zn, Sn, S + hot plate 570°C per 5 min in $\text{S}_2/\text{N}_2$	CdS	8.8 (a.a.)	710	17.5	71.0	0.24	[4] 2015
Shenzhen Inst. Adv.Tec.	co-sputt. di Cu-SnS <sub>2</sub> -ZnS + solforizzazione in $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ a 300 Torr	CdS	8.6	625	21.1	65.1	0.5	[5] 2016
IBM	Co-evaporazione di Cu, Zn, Sn, S + hot plate 570°C per 5 min in $\text{S}_2/\text{N}_2$	CdS	8.4	661	19.5	65.8	n. d.	[6] 2011
Osaka Univ.	Elettrodep stack Cu-Sn-Zn + Solf. Capsula sigillata con S	CdS	8.1	705	18.0	63.2	0.05	[7] 2015
ENEA	Co-sputt. di Cu, ZnS, SnS + solforizzazione in S	CdS	7.8	641	18.9	64.4	0.1	
DGIST (Korea)	Sputtering stack Mo/ZnS/SnS/Cu + solforizzazione in S	CdS	7.5	632	19.2	61.6		[8] 2015
Uppsala	Co-sputt. Reattivo di Cu, Zn, Sn, S + solforizzazione in Ar+ S	$(\text{Zn,Sn})\text{O}$	7.4	682	17.9	60.2	0.5	[9] 2015
Katagiri group	Co-sputt. di Cu, ZnS, SnS + solforizzazione in $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$	CdS	6.8	610	17.9	62.0	0.15	[10] 2008

In particolare il gruppo australiano della UNSW[3] ha eguagliato il record assoluto di efficienza (9.2 %) detenuto dalla Solar Frontier [2]. Entrambe le celle hanno un buffer layer diverso dal CdS usato tipicamente nelle celle in CZTS. Solar Frontier ha usato un buffer ibrido  $\text{InS}/\text{CdS}$  [11] mentre la UNSW ha utilizzato un buffer di  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ . Anche il record europeo (Eff=7.4%) per celle in CZTS a film sottile [9] finora pubblicato è stato realizzato dal gruppo dell'Università di Uppsala usando un buffer di  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$ .

La più alta efficienza ottenuta finora utilizzando un buffer layer standard di CdS, pari a 8.8%, è stata pubblicata dalla Toyota [4] su un dispositivo composto da due strati di CZTS (senza selenio) con diversi contenuti di rame, sottoposto a un annealing a 330 C effettuato dopo la deposizione del buffer (particolarmente sottile, circa 30 nm).

In questo capitolo riesamineremo alcuni di questi risultati presenti in letteratura e in particolare quelli ottenuti con processi simili a quelli utilizzati anche da noi.

### 2.1 Dispositivi da precursori Cu-SnS-ZnS cosputterati

L'utilizzo del co-sputtering dai target Cu-SnS-ZnS nei nostri processi è particolarmente utile perché, come evidenziato dagli studi della passata annualità, i precursori ottenuti mostrano un'ottima riproducibilità di composizione. Tuttavia la crescita dei grani sembra essere più difficile da ottenere rispetto ai campioni cresciuti usando i tre target binari CuS-SnS-ZnS. L'impresa non è però impossibile perché con questo tipo di precursori sono state ottenute ottime celle da altri gruppi di ricerca.

Un esempio molto recente è dato dal lavoro del gruppo australiano della UNSW [3] che ha realizzato celle al 7.8% con un buffer di CdS e al 9.2% con un buffer di ZnCdS.

La loro procedura di solforizzazione viene effettuata usando un forno per RTP (AS-One 100) in una atmosfera contenente zolfo e con una temperatura massima di 560 °C, ma i dettagli non sono noti. Probabilmente il processo dura solo 1 minuto e forse usano anche un sottile strato (25 nm) di carbone evaporato sul molibdeno [12].

Un altro gruppo che ha ottenuto buoni risultati con precursori co-sputterati da Cu-SnS-ZnS è quello di Katagiri. Dal 2007 [13] questo gruppo produce il CZTS a partire da precursori simili ai nostri ma solforizzandoli in una atmosfera di N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S e scaldando con una rampa di soli 5 C/min invece dei 20 C/min che usiamo noi. La efficienza raggiunta è 6.77% e il materiale mostra grani abbastanza piccoli e segregazioni sul retro [10].

Lo stesso processo è stato usato in [14] con la sola differenza di una temperatura massima più bassa (500-525 C) e si sono ottenute celle con Eff=6.2% senza antiriflesso. La morfologia dei grani è molto cattiva e si vedono molti voids e segregazioni sul retro. Prima di fare la cella attaccano il film con una soluzione di cianuro di sodio (NaCN). Riportano che questo attacco migliora l'efficienza delle celle di un fattore 2.

Un'altra variante è quella adottata da un gruppo coreano [15] che ottiene una efficienza del 6.75%. I precursori co-sputterati da Cu-SnS-ZnS vengono solforizzati in una atmosfera di N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S ma prima di arrivare alla temperatura massima di 550 C (che mantengono per 1 h) lasciano il campione a 350 C per 30 min sempre nella stessa atmosfera N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. I grani sono molto grandi e si vedono pochi voids e segregazioni sul retro. Prima di fare la cella attaccano il film con una soluzione di KCN.

## 2.2 Effetto dei processi di post-annealing sulle celle in CZTS/CZTSe

Viene spesso riportato in letteratura che per ottenere celle in CZTS/CZTSe di alta efficienza è necessario dopo il completamento del dispositivo, un trattamento termico ad una temperatura variabile a seconda del gruppo, ma compresa nell'intervallo 150-400 C. In genere i diversi gruppi riportano che i risultati migliori vengono ottenuti trattando la cella completa, ma non mancano i casi in cui si lavora sul bilayer CdS/CZTS o addirittura sul CZTS da solo.

Gli effetti dell'annealing sono stati studiati molto più approfonditamente nel caso del CZTSe. Per esempio l'IBM utilizza un annealing del CZTSe a 375 C in aria per 10 min e ottiene celle con efficienza maggiore del 10%. L'aumento dell'efficienza viene spiegato dagli autori dicendo che si crea una superficie povera in rame e che si forma dello SnO<sub>x</sub> ai bordi di grano [16].

Effetti un po' diversi vengono riportati in un primo articolo dal gruppo dell'IREC di Barcellona in [17]. Nel loro caso l'annealing del film di CZTSe in aria dà risultati peggiori di un annealing in Argon e per tempi lunghi (35 min) produce celle non più funzionanti. Questo sembrerebbe smentire l'utilità di una ossidazione dei bordi di grano proposta dall'IBM. Visti questi risultati i ricercatori dell'IREC eseguono gli annealing in aria sul bilayer CdS/CZTSe e sulle celle complete [17]. I risultati migliori si ottengono con un annealing a 200 C per 35 min e gli autori attribuiscono l'effetto al miglioramento della qualità del CdS e soprattutto alla formazione di uno strato di CZTSe povero in rame e ricco in zinco vicino all'interfaccia col CdS.

Sorprendente è poi la differenza tra i risultati riportati dallo stesso gruppo dell'IREC di Barcellona in un articolo pubblicato solo pochi mesi dopo [18]. Infatti, mentre in [17] un annealing per 30 min a 200 C in Ar del film di CZTSe da solo porta comunque ad un aumento dell'efficienza da 1% a 5.8% , in [18] un annealing per 1 h a 200 C in N<sub>2</sub> del CZTSe prima della deposizione del CdS porta ad un azzeramento dell'efficienza. In questo secondo articolo la temperatura ottimale per l'annealing del CZTSe sembra essere tra i 350 e i 400 C in accordo con i risultati dell'IBM. Le differenze tra i risultati riportati dal gruppo di Barcellona devono probabilmente essere attribuiti a delle differenze nei processi utilizzati nei due diversi lavori, in cui vengono

cambiati (i) il tipo di substrato (molibdeno standard in [18] e molibdeno ricoperto da 10 nm di ZnO in [17]), (ii) la composizione dell'assorbitore (CZTSe puro in [17], CZTS<sub>0.75</sub>Se con il 25% di S in [18]) e (iii) il trattamento di selenizzazione (in [17] la selenizzazione avviene prima per 30 min a 1.5 mbar e 400 C in flusso e poi per 15 min a 1 bar e 550 C statico in Argon, in [18] solo per 30 min a 1.5 mbar e 550 C in flusso) .

I risultati ottenuti in [18] vengono spiegati con un cambiamento nella distribuzione del sodio all'interno della cella. Misure SIMS suggeriscono che l'annealing alle alte temperature aumenta la concentrazione del sodio nel bulk del CZTSe e lo diminuisce all'interfaccia col CdS. Gli autori suppongono che a 400 C il sodio possa evaporare dalla superficie e affermano inoltre che la presenza di 10 nm di ZnO sul molibdeno è in grado di rallentare la diffusione del sodio dal substrato verso il CZTSe ed è quindi in grado di cambiare i parametri dell'annealing ottimale.

Viene naturale chiedersi quanto questi effetti siano correlati con la transizione ordine-disordine presente nel CZT(S,Se). È chiaro che per controllare questo aspetto non basta considerare la temperatura dell'annealing rispetto alla temperatura critica della transizione, ma anche il modo in cui si raffredda il campione. Un lavoro in tal senso è stato effettuato dal gruppo del KIT di Karlsruhe sul CZTSe e la conclusione è che la cella ordinata è leggermente migliore di quella disordinata ma che il "voltage deficit" non cambia sensibilmente [19]. Alla stessa conclusione arriva il gruppo del Lussemburgo [20] dove si riscontra anche che il materiale ordinato ha una concentrazione di portatori di un ordine di grandezza inferiore a quello disordinato.

Per il CZTS gli effetti dovrebbero essere molto più evidenti visto la maggiore variazione nella gap del materiale tra stato ordinato e disordinato [21], ma i report sono molto scarsi. Un primo accenno sugli effetti dell'annealing era contenuto in un lavoro della IBM che riscaldava la cella completa per 4 min a 180 C su una hot plate per migliorare la conducibilità dell'ITO [22] ottenendo celle fino al 6.8% di efficienza. Ci sono poi alcuni lavori del gruppo della Toyota che scaldano il bilayer CdS/CZTS a 270 °C in N<sub>2</sub> ottenendo celle all' 8.8% [4]. Da misure di "Atom-probe Tomography" deducono che già a 300 °C l'interfaccia CdS/CZTS diventa epitassiale [23]. I dettagli dei processi termici ed in particolare la velocità di raffreddamento non vengono specificate e la questione dello stato di ordine raggiunto dai dispositivi non viene affrontata.

Vediamo quindi che l'effetto del "Post Deposition Annealing", così importante per la ottimizzazione dei dispositivi in CZTS, non è mai stato affrontato in maniera adeguata in letteratura. L' argomento è stato quindi oggetto del lavoro svolto in ENEA durante questa annualità ed alcuni interessanti risultati verranno mostrati in questo rapporto.

### 3 Attività sperimentale svolta in ENEA

Come abbiamo riportato nelle relazioni degli anni precedenti, un fattore importante che ha rallentato fortemente l'ottimizzazione dei dispositivi è stato la mancanza di riproducibilità. Negli anni precedenti è stato affrontato principalmente il problema della riproducibilità nella deposizione dei precursori ed è stato finalmente risolto con il passaggio al co-sputtering di Cu-SnS-ZnS. Avendo dunque raggiunto un buon controllo della composizione dei precursori di partenza, durante questa annualità ci siamo invece concentrati maggiormente sullo step di crescita successivo, ovvero il trattamento di solforizzazione.

Questo trattamento è stato effettuato utilizzando sia il vecchio processo standard nel forno tubolare, sia il nuovo forno sperimentale IONVAC progettato e realizzato l'anno scorso, ottenendo dispositivi con prestazioni nettamente migliori.

In questo capitolo mostreremo prima alcuni studi effettuati col vecchio forno a tubo per passare poi ai risultati ottenuti con quello nuovo e ad un confronto tra i due metodi.

#### 3.1 Ottimizzazione del CZTS ottenuto tramite solforizzazione nel forno a tubo

Uno dei problemi dei precursori di tipo Cu-SnS-ZnS realizzati nella passata annualità è stato quello del doppio strato, ovvero la formazione di una doppia struttura morfologica, con grani più piccoli sul retro del film e grani più grandi nello strato più superficiale.

Questo problema poteva essere ridotto in parte aumentando la temperatura di solforizzazione da 550 °C a 570 °C, ma il doppio strato continuava a presentarsi in alcuni casi.

Durante questa annualità abbiamo quindi studiato in maniera più approfondita il ruolo della stechiometria dei precursori sulla morfologia finale del CZTS.

A tale scopo sono stati depositati diversi precursori utilizzando diverse potenze (vedi Tabella 2) in modo da ottenere composizioni variabili, come mostrato in Figura 1.

La variabilità che si osserva nei dati EDX è legata sia agli errori tipici della tecnica di misura, ma anche a un progressivo cambiamento dello stato dei target che generano delle variazioni nella composizione del film anche a parità di potenza applicata.

**Tabella 2: Precursori depositati per co-sputtering con diverse potenze**

	$I_{DC}(Cu)$ [P(Cu)]	P(ZnS) W	P(SnS) W	T (min)	morfologia
<b>SP256</b>	126mA [32W]	200	76	25	Doppio strato
<b>SP257</b>	124mA [30W]	200	78	25	Doppio strato
<b>SP259</b>	121mA [28W]	200	80	25	Grani grandi
<b>SP268</b>	122mA [28W]	200	78	25	Grani grandi
<b>SP269</b>	122mA [28W]	180	78	25	Grani grandi
<b>SP270</b>	122mA [28W]	200	79	25	Grani grandi
<b>SP271</b>	122mA [28W]	200	76	25	Grani grandi

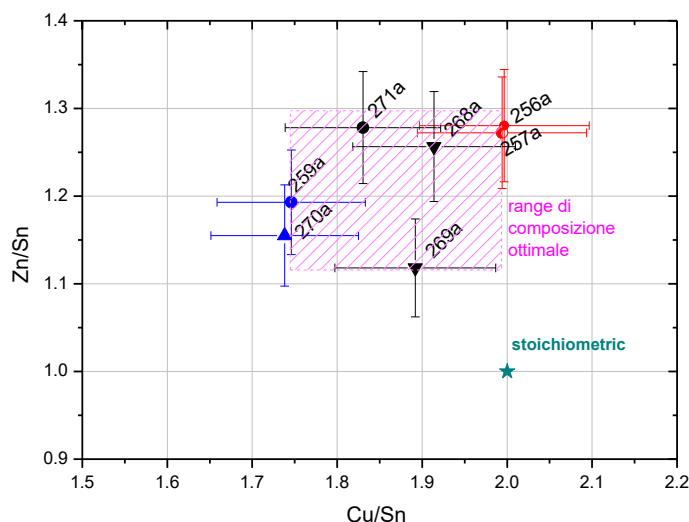


Figura 1: Dati EDX di precursori depositati con diverse potenze di sputtering.

Tutti i precursori sono stati solforizzati nel forno a tubo, con un processo da un’ora a 570°C. In Figura 2 è riportato un confronto tra le morfologie di campioni con diversa composizione: nei primi due casi, corrispondenti a campioni con Cu/Sn tra 1.7 e 1.95, si ottengono film con grani molto grandi mentre si continua a osservare un doppio strato solo per campioni con Cu/Sn molto vicino a 2.

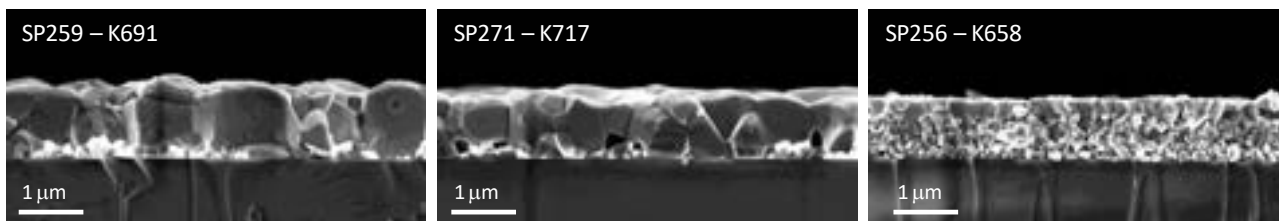


Figura 2: Foto SEM di tre campioni di CZTS con rapporto Cu/Sn crescente da sinistra a destra. Nel terzo campione, che mostra una doppia morfologia, si ha Cu/Sn circa 2.

È necessario tener presente che queste conclusioni sul ruolo della stechiometria nella morfologia finale dei film sono valide solo a parità di condizioni di solforizzazione perché cambiando i trattamenti termici si possono ottenere morfologie molto diverse.

### 3.2 Ottimizzazione delle celle in CZTS ottenute usando il forno a tubo

Il miglioramento della morfologia dei campioni di CZTS cresciuti nel forno a tubo non si riflette in un evidente aumento delle prestazioni delle celle fotovoltaiche realizzate con questi materiali. Infatti, come riportato in Tabella 3, tutte le celle ottenute con questi film mostrano efficienze inferiori al 3.5%, nonostante i materiali corrispondenti abbiano grani molto grandi.

Un tentativo di migliorare l’efficienza dei dispositivi è stato quello di trattare chimicamente la superficie dei film con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  per rimuovere le fasi spurie di solfuri di stagno, che tendono a segregare in superficie. Seguendo una procedura presentata in letteratura [24], alcuni campioni sono stati attaccati chimicamente in una soluzione di  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in acqua al 20% per un minuto a temperatura ambiente.

Nei tre casi in cui è stato fatto un confronto con/senza etching (KC372/KC370, KC375/KC374, KC382/KC381), le celle trattate hanno mostrato prestazioni leggermente migliori, anche se in alcuni casi è stata osservata solo una rimozione parziale delle fasi spurie. Si può quindi ipotizzare che il miglioramento

sia anche dovuto ad una specie di passivazione della superficie. Tuttavia queste prove sono state effettuate su dispositivi con prestazioni piuttosto scadenti e andranno ripetute su campioni migliori come quelli solforizzati nel forno IONVAC.

Poiché, come abbiamo detto nel paragrafo 2.2 esistono molti articoli di letteratura che riportano effetti positivi di un Post-Annealing sulle celle in CZTSe, abbiamo provato questi trattamenti anche sui nostri dispositivi. Tuttavia i parametri di questo post annealing sono molto diversi in ogni articolo e ci sono pochissimi report sul CZTS puro (senza selenio). Abbiamo quindi fatto una serie di prove in aria, utilizzando una piastra riscaldante e variando sia la temperatura che la durata dell'annealing. I dispositivi sono stati posti sulla piastra preriscaldata alla temperatura desiderata, ottenendo così una rapida variazione della temperatura sia all'inizio che alla fine del trattamento. I risultati sono mostrati di seguito nella Tabella 3.

**Tabella 3 variazione dei parametri di alcune celle fatte col forno a tubo nelle diverse fasi di annealing**

Cella	stato	Prec.	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)	Jo (μA/cm <sup>2</sup> )	n	Rs (Ωcm <sup>2</sup> )	Rsh (Ωcm <sup>2</sup> )
KC370	As grown	SP264	282	11,8	30	1	95	2,3	6	350
	30 min 200 C		421	12,50	26,9	1,42				
KC377	As grown	SP266	303	3,90	29,6	0,35	114	4,72	3,8	810
	10 min 250 C		347	13,24	28	1,3	1500	12	3	182
KC375	As grown	SP265	280	3,80	36,7	0,38	15	2,4	7	2200
	10 min 300 C		442	16,73	30,4	2,25	660	7,4	7	107
KC372	As grown	SP264	263	14,80	34	1,3	120	2,2	5,5	430
	10 min 300 C		535	18,70	38,6	3,9	50	4,5	4,5	290
	ordinata		530	13,65	43,9	3,17	23	5,2	5,7	1200
KC390	As grown	SP271	463	16,90	31,5	2,47	18	2,9	6,5	1980
	15 min 300 C		515	18,40	39,5	3,74	110	4,6	5,5	90
	ordinata		545	10,40	38,1	2,16	36	6,9	6	970
KC392	As grown	SP272	260	10,40	27	0,73				
	15 min 300 C		443	18,40	31,8	2,6	900	9	7	128
KC380	As grown	SP267	357	4,13	29,8	0,44	560	12	11	644
	15 min 300 C		446	17,30	31	2,4	940	8,7	5	92
	15 min 350 C		418	10,30	31	1,34	72	5,9	4	361

Vediamo che con il post annealing si ottiene sempre un evidente miglioramento della Jsc, migliora la Voc mentre si ha un effetto variabile sul FF.

L'ottimizzazione dei parametri di annealing (temperatura e durata) non è semplice vista la non perfetta uguaglianza delle condizioni di partenza. I numerosi esperimenti hanno comunque mostrato che la temperatura ottimale è 300 °C e che tempi troppo lunghi (superiori a 30 minuti) portano spesso a un peggioramenti dei dispositivi. Abbiamo quindi scelto come processo standard un annealing a 300 °C di 15 minuti. Delle tipiche IV misurate su una cella (KC372) nei diversi stati sono mostrate in Figura 3.

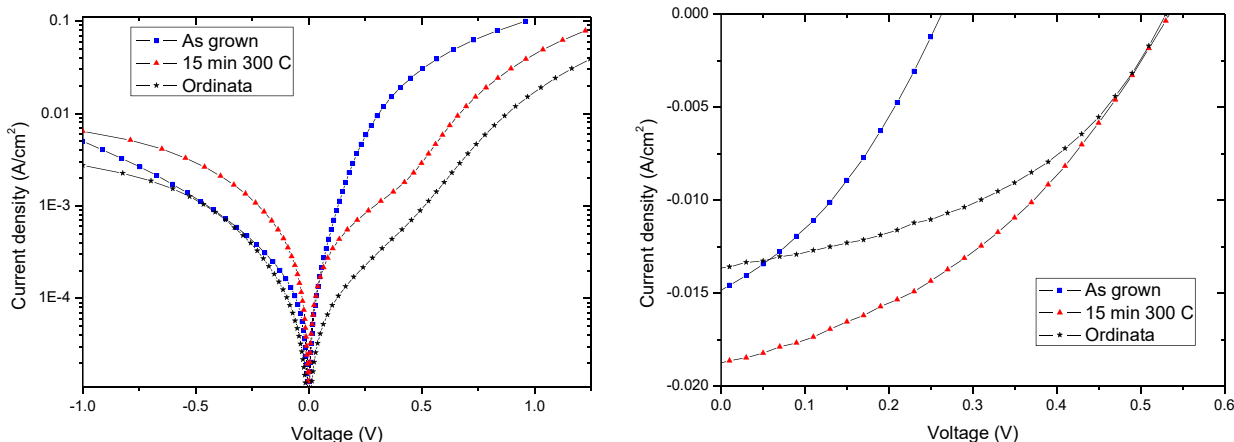


Figura 3 Curve IV misurate sulla cella KC372 nei diversi stati

La temperatura di 300 °C suggerisce che l’aumento della corrente potrebbe essere connesso in gran parte al fenomeno di disordinamento dei cationi rame-zinco che avviene proprio per temperature superiori a 273 °C e che causa un sensibile restringimento della gap [21], con conseguente aumento della  $J_{sc}$ . In effetti la risposta spettrale della cella dopo l’annealing appare sensibilmente estesa verso l’infrarosso, in accordo con un minore valore della energy gap. Essendo noto che la transizione ordine-disordine è reversibile abbiamo anche controllato, su due celle, che fosse possibile ripristinare la risposta spettrale nello stato “as grown” riportando i cationi in uno stato ordinato utilizzando un lungo annealing a 160 C seguito da un lento raffreddamento (1 C/ora) fino ad una temperatura di circa 50 C. Il risultato mostrato in Figura 4 mostra che la variazione della gap è in effetti in gran parte reversibile, mentre alcuni altri aspetti della curva mostrano variazioni più complesse e non reversibili.

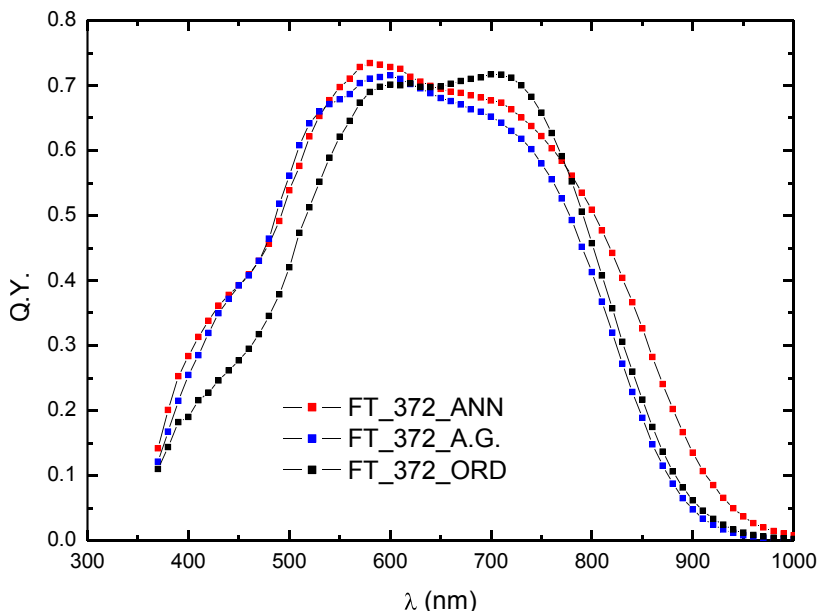


Figura 4 risposta spettrale di una cella realizzata usando il forno a tubo in tre stati diversi: “as grown” (curva blu), Disordinato dopo annealing a 300 C e raffreddamento rapido (curva rossa) e ordinato dopo annealing a 160 C e raffreddamento lento (curva nera)

In effetti il cambiamento nelle prestazioni dei dispositivi a seguito del Post Deposition Annealing è molto complessa perché, oltre al fenomeno del disordine cationico, è necessario considerare diversi effetti

paralleli, reversibili e non. Ad esempio, la variazione irreversibile che si osserva spesso nella Voc e nel FF dopo il PDA potrebbe essere imputata a un miglioramento permanente dell'interfaccia CdS/CZTS dovuta all'interdiffusione di cadmio e/o rame all'interfaccia o ad una migliore cristallizzazione del CdS. Allo stesso tempo, però, è ragionevole aspettarsi anche delle variazioni reversibili dell'interfaccia legate ai fenomeni di ordine disordine che, generando variazioni nella gap del CZTS, danno luogo a diversi allineamenti di banda. Risulta quindi comprensibile che si possano avere, sia nelle caratteristiche di buio che di luce, alcuni effetti reversibili sovrapposti ad altri irreversibili.

Osserviamo infine che l'effetto del Post Deposition Annealing dipende dal tipo di materiale. Infatti, come mostrato nel seguito, il miglioramento dei dispositivi a seguito del PDA è molto più evidente nel caso delle celle ottenute dai film di CZTS solforizzati nel forno IONVAC.

### 3.3 Nuovo forno sperimentale IONVAC

Il forno realizzato dalla ditta IONVAC S.r.l è costituito da una camera in acciaio (collegata a un sistema di pompaggio) dentro la quale è presente una seconda cameretta in grafite (scatola di solforizzazione) riscaldabile in maniera controllata tramite due riscaldatori sempre in grafite sagomati a forma di greca (vedi Figura 5). Il campione è appoggiato su una slitta sempre di grafite inseribile/estraibile nello spazio tra i due riscaldatori mediante un trasferitore "da vuoto". Il trasferitore movimentata anche la parete che chiude il fornello interno e permette di fare processi rapidi grazie alla possibilità di inserire ed estrarre il campione nel forno alla temperatura voluta e in atmosfera di gas inerte. Per raffreddare ancora più rapidamente il campione appena estratto sono stati inoltre inseriti due altri accessori e cioè una "doccia" per mandare un flusso di azoto freddo dall'alto e un piattello raffreddato e scorrevole per freddare il portacampioni dal basso. Per poter controllare la pressione di zolfo durante la solforizzazione viene utilizzata una sorgente di vapori di zolfo a pressione controllata: la sorgente è costituita da una scatola di grafite con un coperchio a vite, contenente pellet di zolfo e tenuta a una temperatura che può essere impostata indipendentemente da quella della scatola di solforizzazione ad alta temperatura, nella quale i vapori di zolfo vengono trasportati da un gas inerte.

Per mantenere la temperatura della sorgente di zolfo indipendente da quella del forno si è realizzato un sistema di raffreddamento ad acqua che permette alla sorgente di zolfo di rimanere ben sotto i 100 C anche quando il forno sta a 550 C mentre il riscaldatore è costituito da tre lampade a quarzo inserite in tre cavità della scatola di grafite.

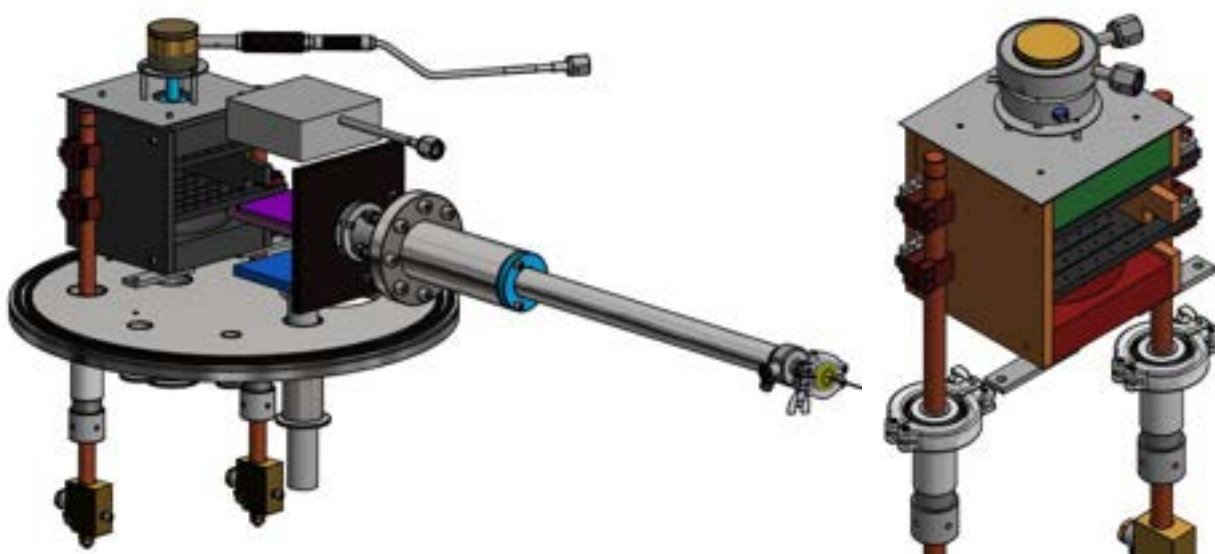


Figura 5 Schema del forno di solforizzazione con la sorgente di zolfo con il solo riscaldatore a filo (a sinistra) e con la versione definitiva munita di raffreddamento ad acqua e riscaldatori a lampade di quarzo (a destra).

Il sistema è stato trasferito in ENEA in una versione ancora non completamente perfezionata il 27 luglio 2015. Nel mese di agosto sono stati effettuati alcuni aggiustamenti consistenti nel miglioramento del software di controllo, nella soluzione di alcuni problemi di alimentazione delle elettrovalvole e nella installazione di quattro “tappi” in Macor per limitare la fuoriuscita di vapori di zolfo dai fori di passaggio dei quattro terminali dei riscaldatori di grafite.



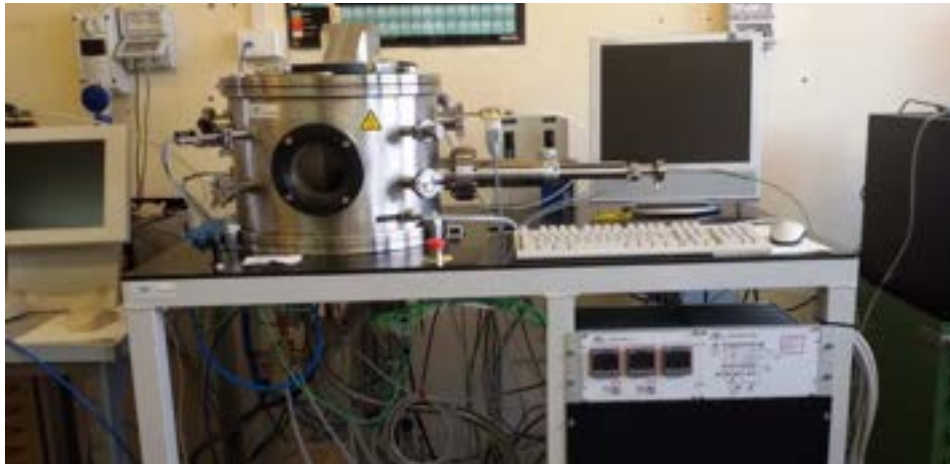


Figura 6 Nuovo forno di solforizzazione costruito dalla IONVAC Srl

### 3.3.1 Studio della omogeneità della temperatura

Una volta ottenuto un funzionamento affidabile del forno, abbiamo avviato uno studio relativo alla omogeneità della temperatura e della pressione parziale di zolfo su un' area centrale con 75 mm di lato (i nostri substrati usuali hanno dimensioni 75 x 25 mm).

Il controllo diretto della temperatura non è affatto semplice vista la configurazione "chiusa" del fornello interno. Siamo perciò ricorsi a delle strisce termosensibili della RS.

Abbiamo messo 5 di queste striscette (con fondo scala da 260 C) su un wafer quadrato di silicio (ai 4 angoli e al centro) e le abbiamo scaldate nel forno come facciamo con i campioni ma impostando 220 C come temperatura massima (misurata dalla termocoppia inserita all'interno del piatto portacampioni di grafite).



La temperatura è risultata uniforme entro la risoluzione delle striscette, che tuttavia hanno rilevato una temperatura di circa 250 C, molto maggiore di quella impostata (220 C).

È da notare che il sistema è dotato anche di una seconda termocoppia "volante" posta sotto il portacampioni scorrevole ed anche essa ha segnato una temperatura maggiore di 220 C, e precisamente di 264 C. Questi risultati suggeriscono quindi che la temperatura reale dei campioni sia più vicina a quella misurata dalla termocoppia floating ("volante") che non a quella misurata dalla termocoppia inserita nel piattello.

Questa differenza tra le temperature misurate dalle due termocoppie (quella nel piattello e quella floating nel forno) viene regolarmente osservata anche durante in processi standard di solforizzazione usati per il CZTS, in cui si rilevano 550°C nel piattello e 590°C nel forno.

La differenza tra le due temperature non si spiega facilmente. Due fattori che potrebbero essere importanti sono l'irraggiamento e il flusso di gas.

Alcuni fatti indurrebbero a pensare che il ruolo del flusso di gas sia abbastanza marginale. Sperimentalmente abbiamo visto che avere o non avere un flusso da 1 litro/min di azoto non cambia le differenze di temperatura. La cosa è comprensibile considerando che un flusso di 1 litro/min corrisponde a circa 1,13 grammi/min e siccome il calore specifico a pressione costante dell'azoto è di 1035 J/(K kg) si ha che la potenza assorbibile da questo gas per passare da 25 C a 550 C è di soli 10 W. Misure dirette con una pinza amperometrica hanno mostrato che la potenza necessaria a mantenere il piattello a 552 C è di circa 1445 W ( 211 A per 6.85 V). Con questo livello di potenza (62% del massimo) mettere o no un flusso di azoto fino a 2 l/min non cambia in maniera apprezzabile la temperatura del piattello. Oltretutto il gas passa prima attraverso il riscaldatore superiore in grafite e quindi potrebbe già subire un sostanziale preriscaldamento prima di arrivare sul campione.

Sospettando un imperfetto contatto termico della termocoppia (che è semplicemente infilata dentro un forellino profondo circa 4 cm) con il piattello di grafite non sia sufficientemente buono, abbiamo provato a migliorarlo cospargendo la termocoppia di grasso contenente solfuro di molibdeno ma la differenza tra le due temperature è diminuita di soli 4 C.

Consideriamo ora il ruolo dell'irraggiamento nel determinare la differenze di temperatura. Come primo controllo abbiamo provato ad usare due striscette, di cui una schermata dall'irraggiamento da un "ponticello" di grafite. Scaldando il piattello a 220 C nominali, quella scoperta ha raggiunto una temperatura di circa 250 C mentre quella schermata ha misurato circa 240 C. Concludiamo quindi che, seppure sia presente un piccolo effetto dovuto all'irraggiamento, questo non sembra sufficiente a spiegare le differenze di temperatura osservate. Inoltre, da effetti di questo tipo ci si aspetterebbe una differenza di temperatura maggiore al crescere della temperatura impostata, mentre si osserva una lieve diminuzione ( $\Delta T=40$  C per  $T_{\text{piattello}}$  sopra i 550 C e  $\Delta T=47$  C per  $T_{\text{piattello}}$  circa 250 C) .

Questi esperimenti hanno quindi mostrato che la temperatura dei campioni è più vicina a quella del forno misurata dalla termocoppia floating che a quella inserita nel piattello e che, entro l'errore di misura delle striscette, è uniforme sul porta campione. Questo risultato è ovviamente valido nel range di temperature esplorato con questi rivelatori. Per avere indicazioni sull'omogeneità del processo a temperature maggiori studieremo direttamente l'uniformità dei campioni dopo la solforizzazione.

### 3.3.2 Studio dell'omogeneità dei campioni solforizzati

Per studiare l'omogeneità dei campioni sono stati provati due tipi di processi: i) solforizzazione in flusso, in cui cioè si utilizza un carrier gas che trasporta vapori di zolfo nella camera di solforizzazione durante tutto il processo e ii) solforizzazioni "statiche", in cui la valvola di uscita della camera di solforizzazione viene mantenuta chiusa durante tutto il processo e il carrier gas viene mantenuto attivo solo per i primi minuti per creare un'atmosfera di zolfo nel forno.

Tutti gli esperimenti effettuati in flusso, variando sia l'entità dei flussi che la loro distribuzione all'interno della camera, hanno evidenziato problemi di omogeneità dei campioni dovuti proprio a questioni di fluidodinamica. Molti dei campioni solforizzati in questo modo mostrano infatti un alone centrale, in cui il materiale tende a decomporsi formando un film ricco di voids e cluster di fasi secondarie assorbenti.



KN636: config. Originale (niente)  
 $T_{\text{piattello}}=545$ ,  $T_{\text{forno}}=585$   $t_{\text{dwell}}=60'$   
 $\Phi_{\text{carrier}}=1$  l/min;  $\Phi_{\text{N}_2}=0.5$  l/min  
 $T_{\text{S}_2}=190^\circ\text{C}$



KN634: cornice grafite  
 $T_{\text{piattello}}=545$ ,  $T_{\text{forno}}=585$   $t_{\text{dwell}}=60'$   
 $\Phi_{\text{carrier}}=1$  l/min;  $\Phi_{\text{N}_2}=0.5$  l/min  
 $T_{\text{S}_2}=190^\circ\text{C}$  (Sp241)



KN645: base poli c-Si + zolfo  
 $T_{\text{forno}}=585$ ,  $T_{\text{piattello}}=545$ ,  $t_{\text{dwell}}=30'$   
 $\Phi_{\text{carrier}}=1$  l/min ;  $\Phi_{\text{N}_2}=0$   
 $T_{\text{S}_2}=190^\circ\text{C}$  + con crogiuolo -  
 SP499-SP250

**Figura 7 Immagini di campioni solforizzati usando diverse configurazioni geometriche del forno.**

In Figura 7 a e b sono riportate, come esempio, le foto di due campioni solforizzati a circa  $550^\circ\text{C}$  per un'ora. Nel primo caso il precursore è stato posto semplicemente sul porta campione mentre nel secondo è stata utilizzata una cornice di grafite posizionata intorno ai precursori per provare a ridurre la velocità del flusso di gas che deve scorrere parallelamente alla superficie dei campioni.

Un altro modo per migliorare l'omogeneità dei campioni con questo tipo di processo è quello di aumentare la simmetria del forno, in modo da ottenere dei flussi di gas equivalenti lungo i quattro lati del portacampioni. La prima base porta-campioni usata nel forno è stato un quadrato di grafite di 11 cm di lato, decentrato rispetto alla camera di solforizzazione poiché essendo quasi attaccato alla parete mobile lasciava circa 2 cm di spazio dal lato opposto.

Con questa configurazione il flusso di  $\text{N}_2/\text{S}_2$  all'interno della cameretta può essere sbilanciato producendo una distribuzione asimmetrica della temperatura e della concentrazione delle specie gassose (sia zolfo che eventuali prodotti volatili di decomposizione).

Per omogeneizzare le condizioni all'interno della camera abbiamo quindi introdotto una base porta-campioni di silicio policristallino di area più grande, centrata, e che copre quasi completamente la base della cameretta. In questo modo è stato ottenuto un campione più omogeneo dei precedenti (vedi Figura 7 c), che tuttavia mostra ancora degli aloni che indicano una configurazione non ancora ben simmetrica.

Decidiamo quindi di farci realizzare dalla IONVAC un piattello di grafite con dimensioni maggiori (123 mm di larghezza e 125 mm di lunghezza) che chiude quasi completamente la sezione della cameretta.

Con questo nuovo piattello è stata ottenuta un'omogeneità accettabile ed è questa la configurazione con cui sono stati eseguiti tutti i processi successivi, che hanno dato i campioni e i dispositivi che discuteremo nel seguito.

Abbiamo anche provato a vedere se fosse possibile raggiungere un ulteriore miglioramento dell'omogeneità dei campioni utilizzando processi "statici", effettuati cioè a camera chiusa e in assenza di flussi di gas. In Figura 8 è mostrato un confronto fra tre campioni ottenuti con un trattamento termico a circa  $550^\circ\text{C}$  per 30 minuti, tutti in assenza di zolfo, ma con diversi flussi di gas: nel caso a) i flussi sono fissati

ai valori standard di processo ( $\Phi_{\text{carrier}}=1$  l/min;  $\Phi_{\text{N}_2}=0.5$  l/min) , nel caso b) è stato chiuso il flusso di  $\text{N}_2$  esterno ( $\Phi_{\text{carrier}}=1$  l/min;  $\Phi_{\text{N}_2}=0$  l/min) mentre nel caso c) sono stati rimossi entrambi i flussi ( $\Phi_{\text{carrier}}=0$  ;  $\Phi_{\text{N}_2}=0$ ). Queste prove mostrano che, anche in assenza di zolfo, i soli flussi di gas introducono delle disomogeneità dovute o a gradienti di temperatura o a moti turbolenti non simmetrici all'interno della camera di solforizzazione mentre lavorando in condizioni completamente statiche (ovvero con entrambi i flussi di gas e l'uscita del forno chiusa) l'omogeneità è buona. Eliminare il flusso di azoto esterno alla camera aiuta a ridurre le disomogeneità, ma potrebbe ridurre il confinamento dei vapori di zolfo all'interno della camera di grafite.



KN641: niente S  
 $T_{\text{forno}}=585$ ,  $T_{\text{piattello}}=545$ ,  $t_{\text{dwell}}=30'$   
 $\Phi_{\text{carrier}}=1$  l/min;  $\Phi_{\text{N}_2}=0.5$  l/min  
 $T_{\text{S}_2}=190^\circ\text{C}$  – senza crogiuolo



KN642: niente S  
 $T_{\text{forno}}=585$ ,  $T_{\text{piattello}}=545$ ,  $t_{\text{dwell}}=30'$   
 $\Phi_{\text{carrier}}=1$  l/min;  $\Phi_{\text{N}_2}=0$   
 $T_{\text{S}_2}=190^\circ\text{C}$  – senza crogiuolo



KN640: niente S – uscita chiusa!  
 $T_{\text{forno}}=585$ ,  $T_{\text{piattello}}=545$ ,  $t_{\text{dwell}}=30'$   
 $\Phi_{\text{carrier}}=0$  ;  $\Phi_{\text{N}_2}=0$   
 $T_{\text{S}_2}=30^\circ\text{C}$  – senza crogiuolo

**Figura 8 Immagini di campioni trattati a 585 C ma con diversi flussi di gas.**

Abbiamo allora provato ad effettuare dei processi statici in cui il flusso di azoto nel crogiuolo viene mantenuto a 1 l/min solo per brevi intervalli di qualche minuto. Tutte le uscite venivano chiuse, la camera veniva svuotata e poi riempita fino a circa 800 mbar per non arrivare a pressioni eccessive in seguito al riscaldamento del gas ed ai brevi periodi di flusso.

Queste prove hanno prodotto effettivamente campioni più omogenei, ma i primi dispositivi hanno mostrato problemi di adesione e prestazioni molto scadenti che portarono all'abbandono di questa via. La decisione potrebbe forse essere riconsiderata tenendo conto che i precursori usati avevano una stechiometria ancora troppo ricca in rame e che un altro miglioramento si può avere introducendo uno step a 300 C che esperimenti successivi hanno mostrato aiutare molto l'adesione.

### 3.4 Ottimizzazione del CZTS ottenuto tramite solforizzazione nel forno IONVAC

L'ottimizzazione del processo di solforizzazione nel forno IONVAC è più complessa di quella nel forno a tubo perché, oltre ai valori dei due flussi di azoto (carrier dello zolfo e flusso esterno di confinamento), dobbiamo decidere anche l'andamento temporale della temperatura dei riscaldatori principali e di quello dello zolfo.

Utilizzando un profilo di temperatura simile a quello usato nel forno a tubo (una rampa di salita da 20 C/min fino a 580 C, temperatura che viene poi mantenuta per 60 minuti) si ottengono molto spesso dei

campioni che si distaccano dal molibdeno quando vengono immersi nelle soluzioni acquose necessarie per la deposizione del CdS.

Per risolvere questo problema abbiamo provato ad introdurre nel processo uno step intermedio ad una temperatura intorno a 300 C che sembra migliorare molto l'adesione. Dopo diverse prove effettuate variando la temperatura dello step tra 250 e 350°C e variando il tempo di permanenza tra 10 e 30 minuti, abbiamo adottato come processo standard quello con uno step a 300°C da 15 min perché sembra essere quello che fornisce campioni migliori in termini sia di adesione che di prestazioni fotovoltaiche.

Per capire l'effetto dello step a 300 C abbiamo bloccato la solforizzazione di due campioni dopo 15 min (KN671) e dopo 30 min (KN672) a 300 C. Le analisi SEM/EDX, accoppiate con misure di trasmittanza e conducibilità, mostrano che durante lo step il rame diffonde verso la superficie formando un layer superiore in CuS con grani progressivamente sempre più grandi all'aumentare del tempo di annealing.

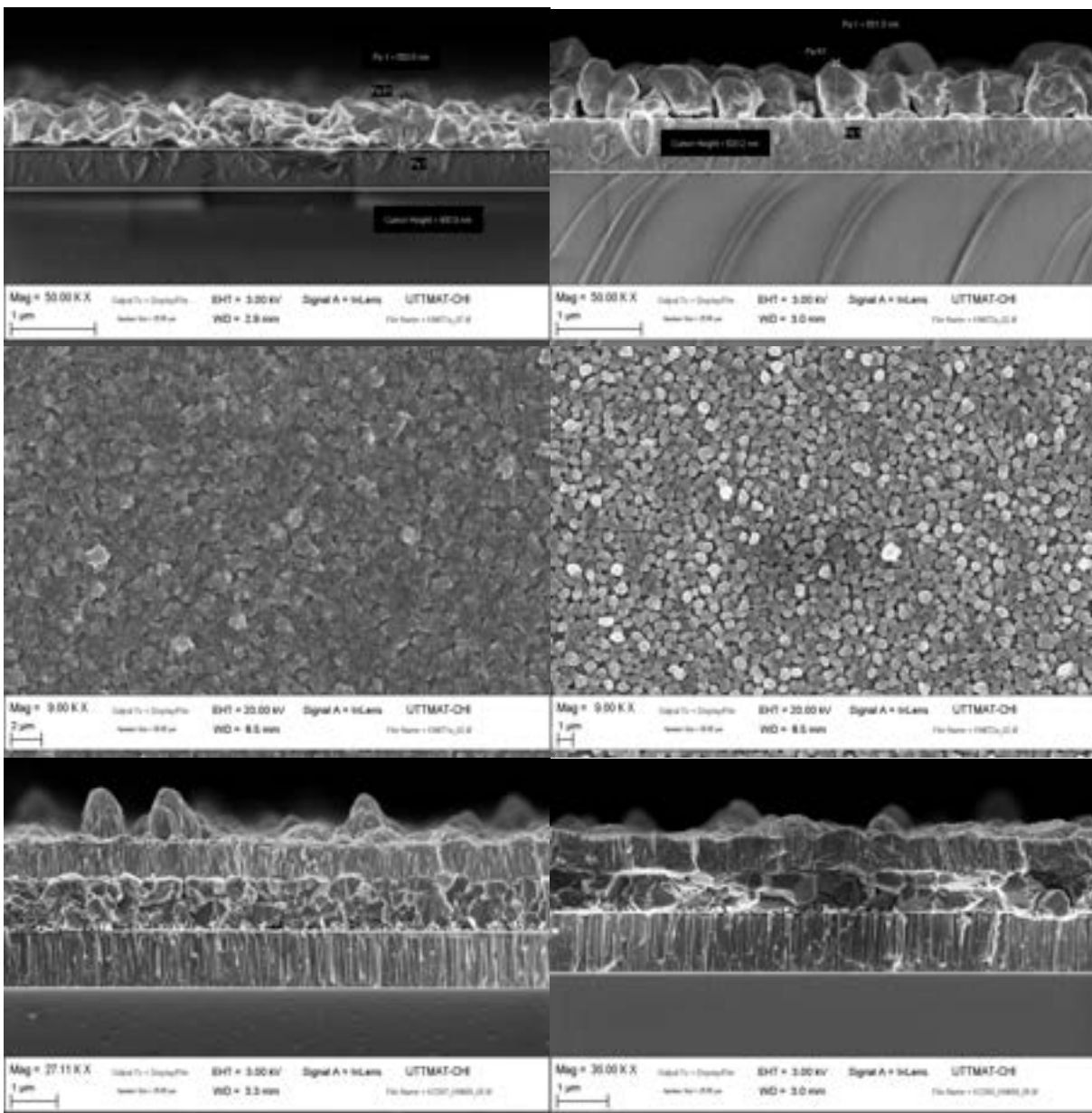


Figura 9 morfologia dei campioni di CZTS dopo lo step a 300 C (in alto e al centro) e nel dispositivo alla fine del processo completo.

Anche se dalle foto sembra che lo step di 30 min dia grani leggermente più grandi, le due celle hanno prestazioni molto simili con una efficienza leggermente più alta utilizzando lo step da 15 min (nello stato “as grown” è stata ottenuta una efficienza del 3.57% con step da 15 min e 2.98% con step da 30 min). Inoltre, il miglioramento delle prestazioni fotovoltaiche dei dispositivi osservato a seguito del PDA (descritto in precedenza) è molto più evidente nei dispositivi ottenuti con uno step da 15 minuti: ad esempio, a seguito del trattamento a 300 C e un invecchiamento di circa 1 mese la cella KC357, con step da 15 min, ha raggiunto una efficienza del 7% mentre dopo l’annealing la cella KC358, con step da 30 min, non è andata oltre il 5.1% .

Osserviamo comunque che un altro dispositivo (KC363) fatto con una solforizzazione con uno step leggermente diverso (15 min a 350 C con T(S)=190 °C), dopo il PDA ha mostrato un’efficienza di 5.89 % , che è poi salita a 6.6% dopo un mese di invecchiamento. Vediamo quindi che durata e temperatura dello step non sono particolarmente critici.

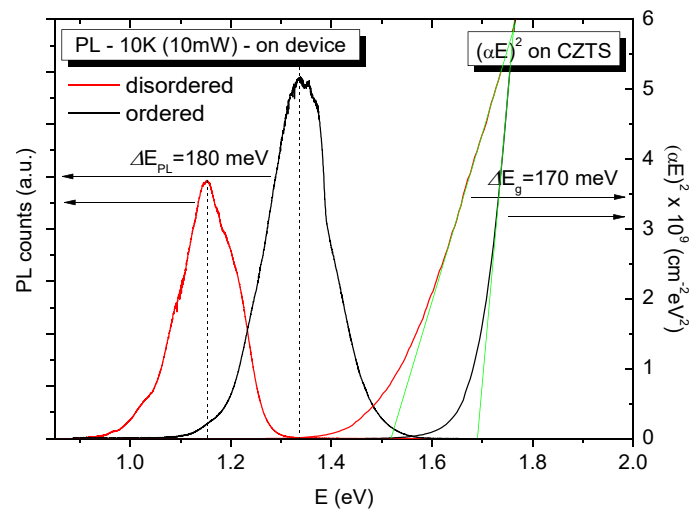
### 3.4.1 Effetto di un “Post-Annealing” sulle celle in CZTS ottenute usando il forno IONVAC

L’effetto del post annealing sulle celle ottenute usando il forno IONVAC è diverso e più evidente di quello riscontrato nelle celle fatte col forno a tubo. In Tabella 4 viene mostrata la variazione dei parametri principali di alcune celle nelle diverse fasi di annealing.

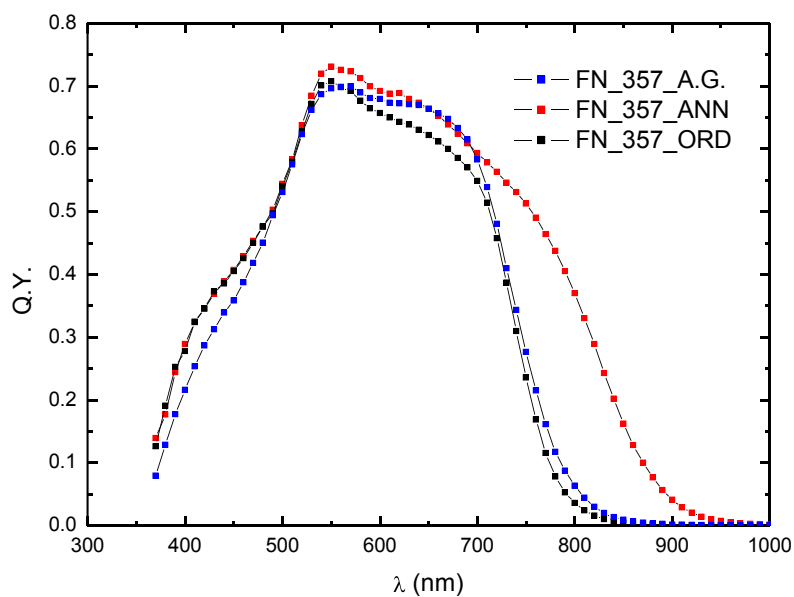
**Tabella 4 variazione dei parametri di alcune celle fatte col forno IONVAC nelle diverse fasi di annealing**

Cella	stato	Prec.	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)	Jo (μA/cm <sup>2</sup> )	n	Rs (Ωcm <sup>2</sup> )	Rsh (Ωcm <sup>2</sup> )
KC357	As grown	SP258	697	15,00	34	3,57	2,8	5	-	10000
	15 min 300 C		626	18,60	43	5,02	0,048	2,3	3	19940
	Dopo 1 mese		649	19,00	56,9	7,01	0,17	2,4	3.5	1885
	ordinata		658	15,09	29,1	2,89	2,9	7,8	6	5837
	15 min 300 C		632	19,35	39,5	4,83	0.33	2.92	4	7683
KC363	As grown	SP260	697	13,35	32	2,98	0,19	3	9	45000
	aged 15 giorni		706	14,30	40	4,03	0,08	2,97	3,5	2088
	15 min 300 C		624	17,40	54	5,89	0,25	2,45	4,5	1860
	dopo 1 mese		642	17,08	60,1	6,6	0,059	2,09	2	848
	ordinata		644	14,64	27	2,55	21	8,2	5	1000
	dopo 1 notte		762	15,60	43	5,13	0,19	3,4	4	756
KC394	As grown	SP273	537	10,35	36,6	2	0,15	2,3	5	18000
	15 min 300 C		578	14,46	50,4	4,2	0,1	2,46	8	5930
	+10 min 300 C		586	16,10	44,7	4,2	0,063	2,3	15	10650
	dopo 1 mese		600	15,65	53,8	5,06	0,164	2,28	4	1906
	ordinata		704	15,00	42	4,4	11	6,5	7	5530
	dopo 1 notte		708	15,10	43,9	4,7	2,5	4,9	5	5200
	15 min 300 C		581	15,80	26	2,4	2	4,35	8	62000
	Dopo 4 giorni		616	15,46	54,7	5,21	0,28	2,42	2,8	3719
KC397	As grown	SP274	580	7,00	26	1,07				
	15 min 300 C		630	18,70	55,5	6,53	0,0057	1,8	4	4365
	dopo 2 giorni		634	19,20	56,5	6,89	0,0047	1,75	3,5	4932
	AR MgF <sub>2</sub>		636	20,44	55,1	7.17	0,0054	1,76	3,5	4570
	ordinata		710	10,60	28,1	2,12	2,2	6	<12	9758
	Dopo 25 giorni		715	15,14	41,8	4,52	0,168	3,08	4,5	12900

Con l'annealing a 300 C (disordinamento) la corrente di corto circuito aumenta come nelle celle fatte col forno a tubo, si ha un netto miglioramento del FF, mentre la Voc, che è già piuttosto alta nello stato "as grown", diminuisce leggermente. Come spiegato in precedenza, anche in questo caso l'aumento della Jsc è connesso al restringimento della gap a seguito del processo di disordinamento. Come visto per il forno a tubo, anche per i campioni cresciuti nel forno IOVAC si osserva infatti una variazione della Eg di circa 170 – 180 meV, evidenziato sia da misure spettrofotometriche sui campioni di CZTS che da misure di fotoluminescenza effettuate sull'intero dispositivo nei due diversi stati di ordine. I dati sono riportati in Figura 10. Anche la variazione della risposta spettrale può essere attribuito allo stesso effetto (Figura 11). Questo fenomeno è reversibile poiché è legato allo stato di ordine del CZTS: lo stato ordinato può infatti essere ripristinato con un opportuni annealing a 160°C seguito da un raffreddamento lento, come evidenziato dalle risposte spettrali riportate in Figura 11.



**Figura 10: Spettri di assorbimento e di fotoluminescenza su campioni e relativi dispositivi in diversi stati di ordine.**



**Figura 11: Risposta spettrale di una cella realizzata usando il forno IOVAC in tre stati diversi: "as grown" (curva blu), disordinato dopo annealing a 300 °C e raffreddamento rapido (curva rossa) e ordinato dopo annealing a 160 °C e raffreddamento lento (curva nera).**

Oltre al miglioramento dei parametri della cella sotto luce, nello stato disordinato si osserva un notevole miglioramento anche della IV di buio, con valori di  $J_0$  che possono scendere fino a  $5 \cdot 10^{-9} \text{ A/cm}^2$  dopo l'annealing a 300 C. Questo miglioramento suggerisce un miglioramento della giunzione CZTS/CdS dopo l'annealing a 300°C.

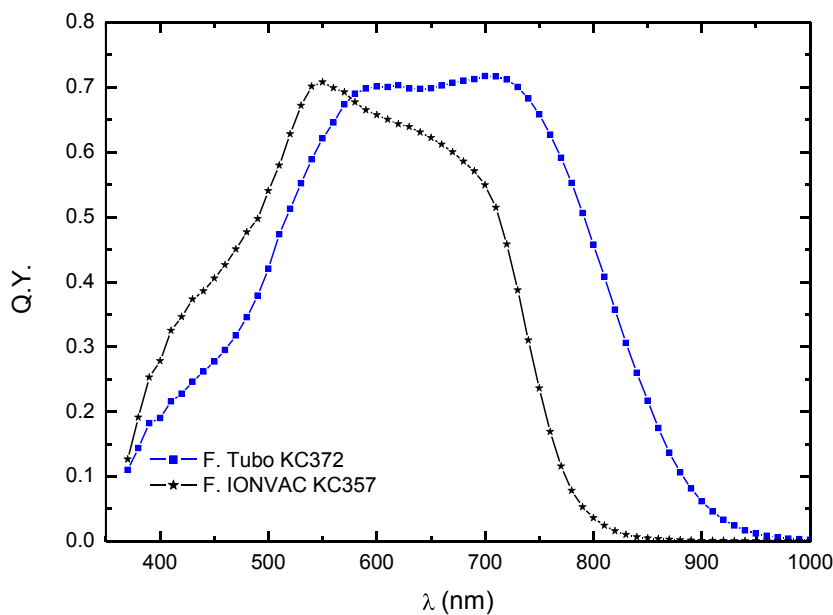
Si nota inoltre che, a prescindere dallo stato di ordine del materiale, l'invecchiamento porta ad un notevole miglioramento delle prestazioni del dispositivo. L'origine di questo effetto non è chiara e necessita di ulteriori indagini.

### 3.5 Confronto tra i due diversi tipi di solforizzazione

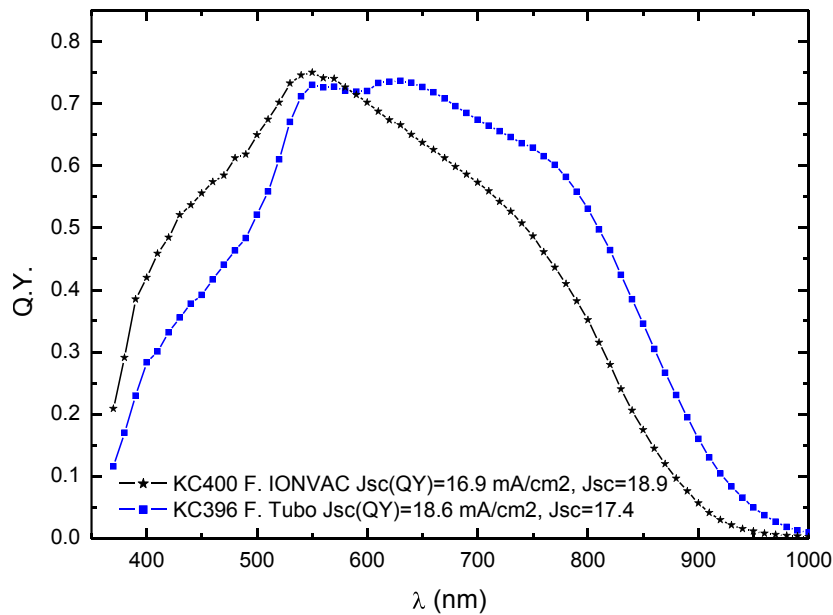
Avendo a disposizione due diversi processi di solforizzazione è naturale effettuare uno studio delle differenze nei relativi dispositivi.

La differenza più evidente è che le celle realizzate con una solforizzazione nel forno IONVAC hanno, nella maggior parte dei casi, una  $V_{oc}$  molto più alta ed una IV di buio nettamente migliore delle precedenti già nello stato "as grown". Dopo l'annealing  $J_0$  può scendere fino a pochi  $\text{nA/cm}^2$  e il fattore di idealità ( $n$ ) può scendere fino a 1.7. Nelle celle fatte col forno a tubo, invece, la  $J_0$  minima non è mai al di sotto di  $100 \text{ nA/cm}^2$  e il fattore di idealità  $n$  non è mai inferiore a 1.9. Questo indica che lo stato della superficie ottenuto col forno IONVAC è nettamente migliore di quello ottenibile col forno a tubo. Probabilmente la solforizzazione in un flusso continuo permette una maggiore pulizia della superficie, la riduzione delle fasi spurie (tipicamente rivelate come  $\text{Sn}_x\text{S}_y$  nei campioni solforizzati nel forno a tubo) e una stechiometria più corretta dello strato superficiale.

L'altra differenza evidente riguarda la Quantum Yield delle celle: quelle fatte col forno IONVAC hanno una migliore risposta nel blu mentre sembrano peggiori nella parte infrarossa rispetto a quelle fatte col forno a tubo. Questo effetto si vede sia nello stato ordinato (Figura 12) che in quello disordinato (Figura 13).



**Figura 12: Risposta spettrale di due celle fatte usando i due processi di solforizzazione, nel forno a tubo e nel forno IONVAC. Entrambe le celle sono nello stato ordinato ottenuto dopo un annealing a 160 C seguito da un raffreddamento molto lento.**



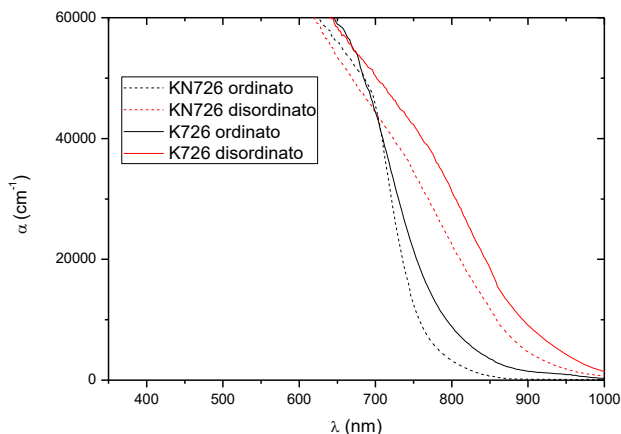
**Figura 13: Risposta spettrale di due celle fatte usando i due processi di solforizzazione, nel forno a tubo e nel forno IONVAC. Entrambe le celle sono nello stato disordinato ottenuto dopo un annealing a 300 C seguito da un raffreddamento rapido.**

Stranamente queste differenze nella Q.Y. non si riflettono direttamente nella Jsc delle celle. Come si vede dai dati riportati nell'inserito della Figura 13, la corrente calcolata integrando la QY della cella fabbricata con il forno IONVAC è inferiore alla Jsc misurata al simulatore solare mentre per la cella fabbricata col forno a tubo avviene l'opposto. La spiegazione più plausibile di questo fatto è che la misura di risposta spettrale viene fatta con una intensità luminosa piccola e monocromatica e quindi con una eccitazione molto diversa da quella tipica delle misure sotto AM1.5. Abbiamo fatto un primo tentativo per provare questa ipotesi misurando la dipendenza della Jsc dalla intensità della luce attenuando l'illuminazione fornita dal simulatore solare con dei filtri neutri: una sua dipendenza sub-lineare in un caso e sopralineare nell'altro potrebbe infatti spiegare il fenomeno. Tuttavia nel range di intensità accessibile ad una misura in continua (attenuazione massima di un fattore circa 15) la dipendenza per le celle fatte nel forno IONVAC è risultata lineare e non sopralineare come necessario per spiegare i dati. Anche il tentativo di misurare la risposta spettrale con un bias di luce in continua ha dato risultati anomali con una Q.Y. maggiore di uno nella regione del blu. Una risposta spettrale maggiore di uno non è una cosa impossibile da osservare quando le misure vengono fatte usando un bias di luce o di tensione [18] e quando il dispositivo è ben lontano dall'essere lineare.

La differenza tra le due spettrali è notevole e non è di facile spiegazione. Una prima ipotesi potrebbe essere che il materiale fatto nel forno IONVAC abbia una lunghezza di diffusione molto minore di quello fatto nel forno a tubo e che questo spieghi il calo della Q.Y. nell'infrarosso. Per verificare questa ipotesi abbiamo effettuato delle misure di risposta spettrale anche applicando un bias di tensione inversa alle celle. Una cella con bassa lunghezza di diffusione dovrebbe infatti mostrare, in polarizzazione inversa, un aumento di Q.Y. più grande di quello mostrato da una cella con lunghezza di diffusione maggiore. Le misure mostrano, però, che non ci sono differenze particolarmente evidenti: solo la cella KC396 ordinata mostra effettivamente una dipendenza dal bias meno accentuata delle altre e solo nella regione di lunghezze d'onda vicina alla gap.

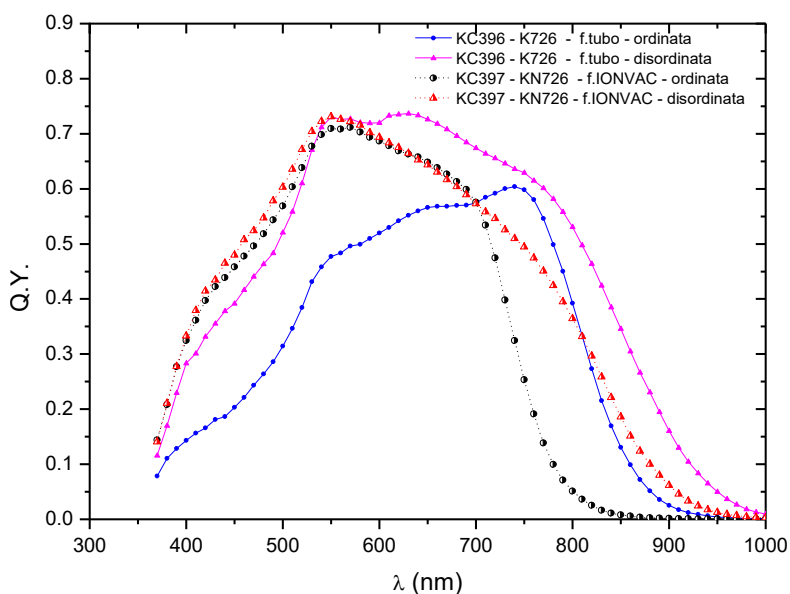
Bisogna quindi ipotizzare che i due materiali abbiano un diverso coefficiente di assorbimento nell'infrarosso.

Le misure di assorbanza e trasmittanza effettuate sui campioni K726 e KN726 (Figura 14) provenienti dallo stesso precursore (SP274), ma solforizzati con i due diversi metodi, confermano questa ipotesi mostrando che il materiale ottenuto usando il forno IONVAC ha una gap maggiore di quello ottenuto col forno a tubo.



**Figura 14** Coefficiente di assorbimento di due film di CZTS derivati dallo stesso precursore con una solforizzazione nel forno a tubo (K726) e nel forno IONVAC (KN726). Il grafico mostra il coefficiente di assorbimento sia nello stato ordinato che in quello disordinato.

Abbiamo inoltre misurato la risposta spettrale di due celle fabbricate con questi due materiali per valutare la correlazione tra Q.Y. e coefficiente di assorbimento: la cella KC396 fatta con il materiale K726 e la cella KC397 fatta con il materiale KN726.



**Figura 15** Quantum Yield di due celle realizzate dallo stesso precursore con una solforizzazione nel forno a tubo (K726) e nel forno IONVAC (KN726). Il grafico mostra le curve di Quantum Yield sia nello stato ordinato che in quello disordinato del materiale.

Questi spettri possono essere interpretati utilizzando i dati di assorbimento ottico misurati in precedenza e mostrati in Figura 14.

La relazione tra risposta spettrale e  $\alpha(\lambda)$  è abbastanza complicata, ma può essere semplificata se si suppone che la raccolta dei portatori sia perfetta all'interno della regione di svuotamento, avvenga solo per

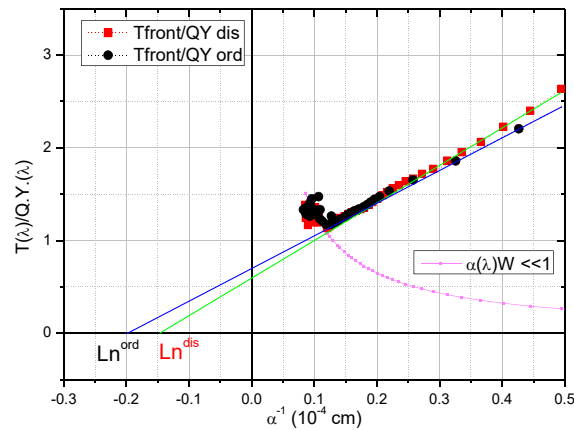
diffusione al suo esterno e che lo spessore  $W$  del CZTS sia grande rispetto alla larghezza della regione di svuotamento ( $W_{SCR}$ ) e alla lunghezza di diffusione degli elettroni ( $L_n$ ). In questo caso si ha:

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

dove  $T(\lambda)$  è la trasmittanza del contatto frontale CdS/ZnO/AZO, che è stato misurato su una struttura vetro/CdS/ZnO/AZO depositato in parallelo al dispositivo. La lunghezza di diffusione dei portatori minoritari può essere ricavata da un fit lineare (Figura 16) utilizzando l'espressione

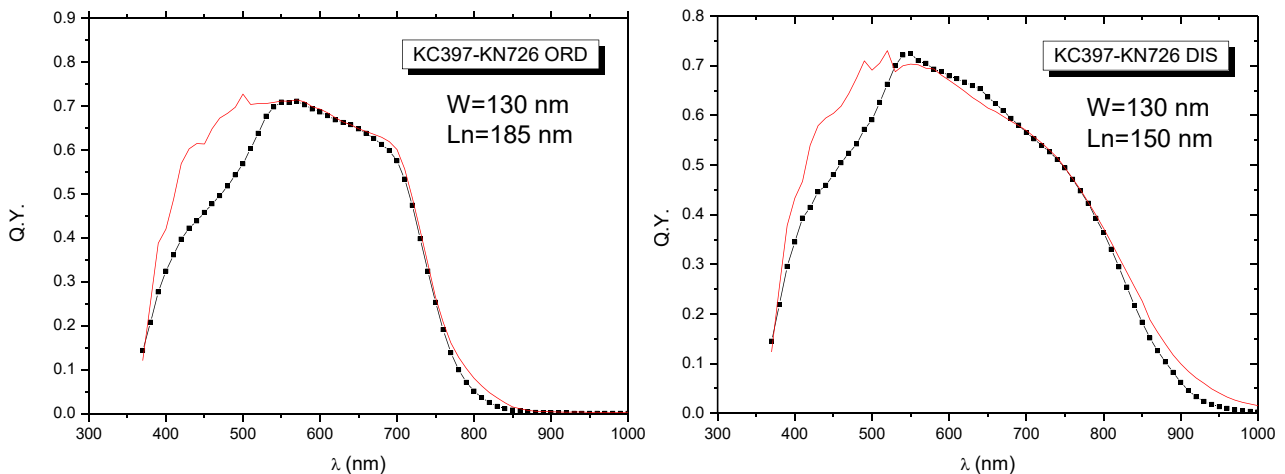
$$\frac{T(\lambda)}{QY(\lambda)} \approx \left[ \frac{1}{\alpha(L_n + W)} + \frac{L_n}{L_n + W} \right] \quad (2)$$

valida per  $\alpha \ll 1$ .



**Figura 16: Fit lineare dei dati di Q.Y. per ricavare la lunghezza di diffusione dei minoritari, come descritto nel testo (vedi eq. 2)**

Le risposte spettrali sono state quindi analizzate con l'equazione 1 utilizzando  $W$  come parametro di fit. I risultati di queste analisi sulla cella KC397 sono mostrati nella Figura 17.



**Figura 17 Quantum Yield della cella KC397 nello stato ordinato e in quello disordinato. La curva rossa è il fit ottenuto usando l'eq. 1 con i valori riportati in figura.**

I fit mostrano che la regione di svuotamento all'interno del CZTS ( $W^{CZTS}$ ) è di circa 130 nm in entrambi i casi di materiale ordinato e disordinato e che la lunghezza di diffusione dei minoritari peggiora leggermente nell'ultimo caso (circa 185 nm nel caso ordinato e 150 nm nel caso disordinato).

Per verificare che la larghezza della regione di svuotamento ottenuta dal fit sia ragionevole, abbiamo infine effettuato delle misure di capacità-tensione (CV) (inset in Figura 18).

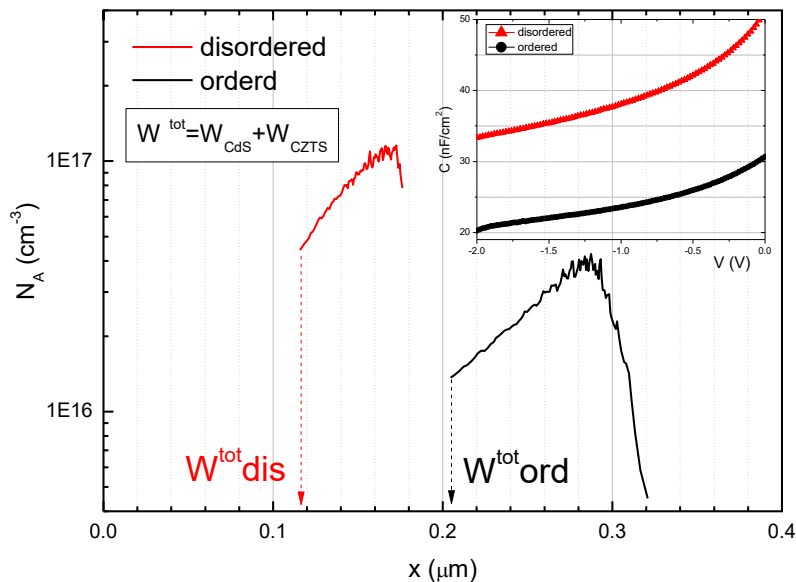


Figura 18 Densità di carica ricavata dalle misure C-V sulla cella KC397 negli stati ordinato e disordinato

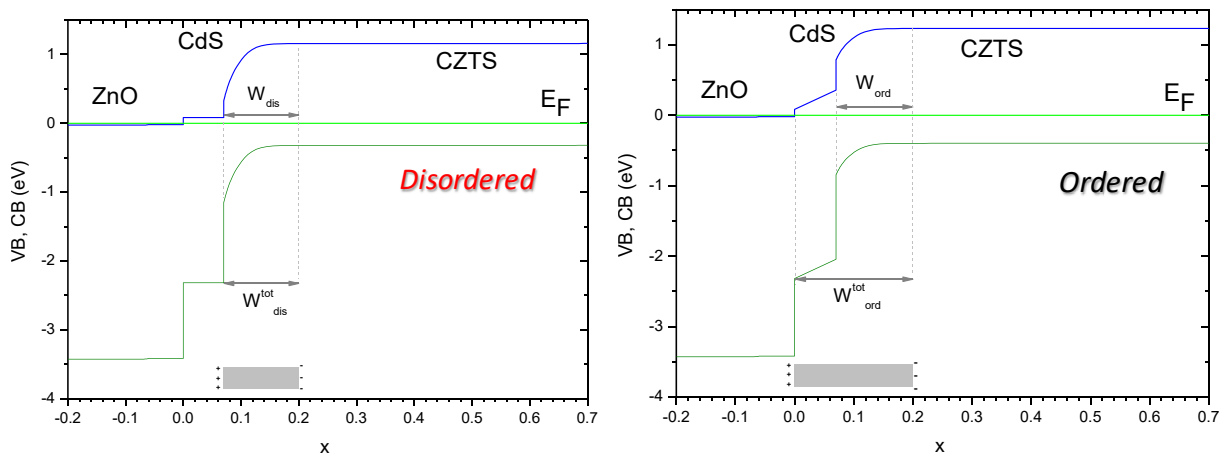
I profili di densità di carica (Figura 18) ricavati dalle misure C-V (utilizzando una costante dielettrica relativa  $\epsilon_r=6.7$  per il CZTS) mostrano un aumento della densità di difetti carichi nel caso disordinato. Questo risultato è in accordo con le misure di conducibilità elettrica, che risulta maggiore nel CZTS disordinato.

Gli stessi profili mostrano che la regione di svuotamento  $W^{tot}$  è diversa nel caso di dispositivo ordinato o disordinato.

Nel caso ordinato, infatti, si ottiene una regione di svuotamento totale ( $W^{tot} = W^{CZTS} + W^{CdS}$ ) di circa 200 nm, che, se si suppone che il CdS (di spessore pari a 70 nm) sia completamente svuotato, corrisponde a una regione di svuotamento nel CZTS di circa 130 nm. Questo valore è in accordo con quanto ottenuto dalle analisi precedenti degli spettri di Q.Y in Figura 17.

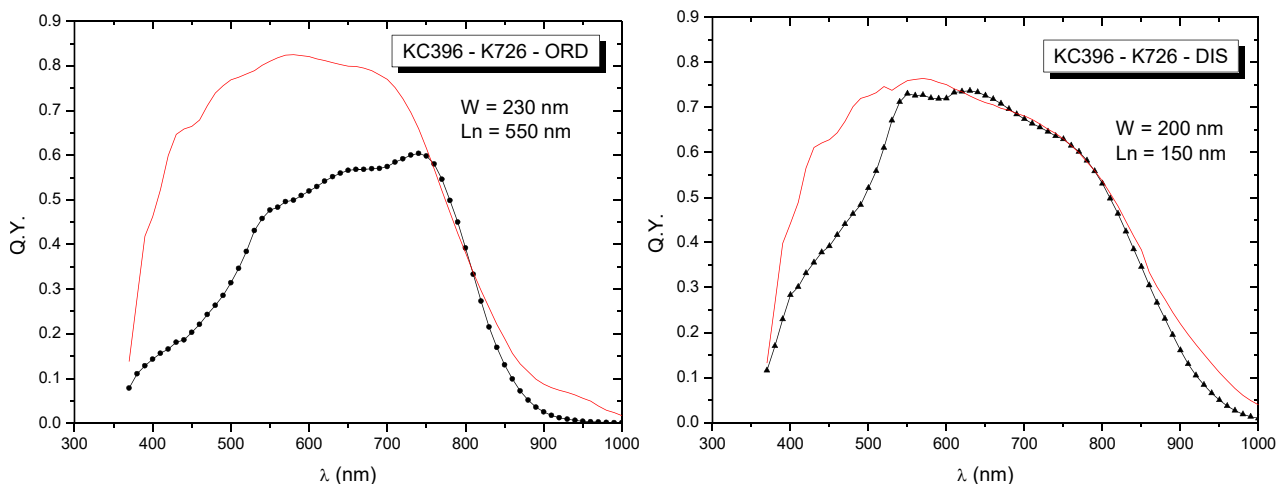
Viceversa, nel caso disordinato, le C-V forniscono un valore di  $W^{tot}$  di circa 130 nm. Questo risultato può essere in accordo con le Q.Y. solo ipotizzando che  $W^{CdS}=0$ , ovvero che tutta la regione di svuotamento si estenda solo all'interno del CZTS.

Questi risultati suggeriscono quindi che i trattamenti di ordinamento/disordinamento generano una variazione della distribuzione dei difetti carichi di interfaccia, come rappresentato schematicamente in Figura 19. In una visione molto semplice, si può immaginare che nel caso disordinato si abbia una carica positiva localizzata all'interfaccia CZTS/CdS e che perciò il dispositivo (a tensione applicata nulla) possa essere schematizzato come un condensatore con armature a distanza  $W^{tot}=W^{CZTS}$  (Figura 19, a). Viceversa, immaginando un'interfaccia CZTS/CdS con una densità di difetti carichi molto bassa, la carica positiva deve essere localizzata nello ZnO (nella regione di interfaccia ZnO/CdS) e la regione di svuotamento comprende quindi anche lo spessore del CdS (Figura 19, b).



**Figura 19** Possibile distribuzione del campo elettrico nella giunzione CdS/CZTS della cella KC397 negli stati ordinato e disordinato

Un'analisi analoga sul dispositivo fatto nel forno a tubo (KC396) mostra che nello stato disordinato i parametri di fit,  $W$  e  $L_n$ , sono molto simili a quelli ricavati nelle celle fatte nel forno IONVAC. Nel caso ordinato, invece, troviamo una lunghezza di diffusione molto maggiore, dell'ordine di 550 nm, mentre la regione di svuotamento nel CZTS resta simile a quella nel materiale disordinato. Questo risultato suggerisce che i materiali cresciuti nel forno a tubo hanno, nello stato ordinato, una qualità molto migliore rispetto a quelli cresciuti nel forno IONVAC. Questo può essere legato a una migliore cristallizzazione dei film cresciuti nel forno a tubo (come evidenziato dal confronto tra le immagini SEM delle sezioni delle due celle in Figura 21) che permette una riduzione della densità di difetti a bordo grano. Tuttavia, nello stato disordinato i due campioni sembrano molto più simili, suggerendo quindi che il disordine cationico ha una forte influenza sulla lunghezza di diffusione dei minoritari.



**Figura 20:** Spettri di Quantum Yield e relativi fit di un dispositivo ottenuto da un campione solforizzato nel forno a tubo e misurato nello stato ordinato e disordinato. I parametri di fit  $W$  e  $L_n$  sono riportati nel grafico.

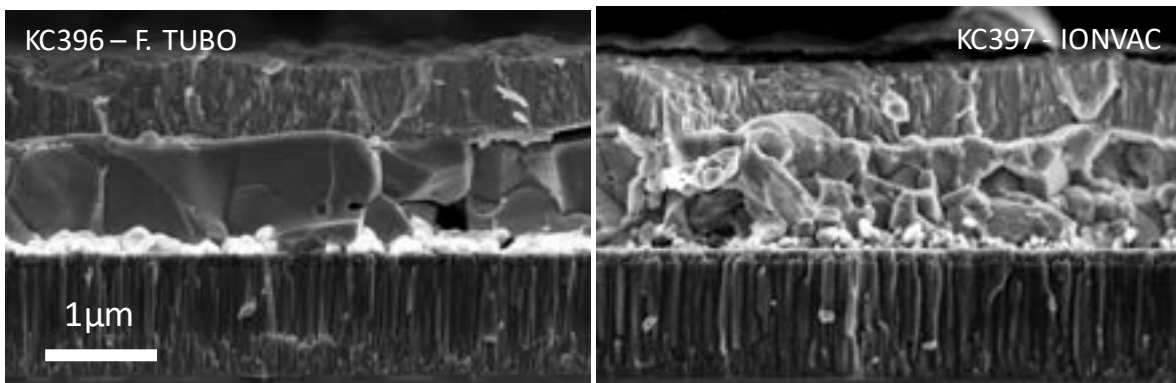


Figura 21: Confronto tra le sezioni di due dispositivi ottenuti utilizzando la solforizzazione nel forno a tubo e nel forno IONVAC.

Nonostante la buona qualità dell'assorbitore ottenuto nel forno a tubo e ordinato, i dispositivi corrispondenti hanno efficienze molto basse (mediamente inferiori al 3%). Questo è dovuto a una scarsa qualità della giunzione con il CdS, che invece è migliore nei dispositivi realizzati con il forno IONVAC, specialmente nello stato disordinato. In questo ultimo caso, infatti, le curve IV al buio mostrano un evidente miglioramento della  $J_0$  e del fattore di idealità  $n$  rispetto alle celle fatte nel forno a tubo.

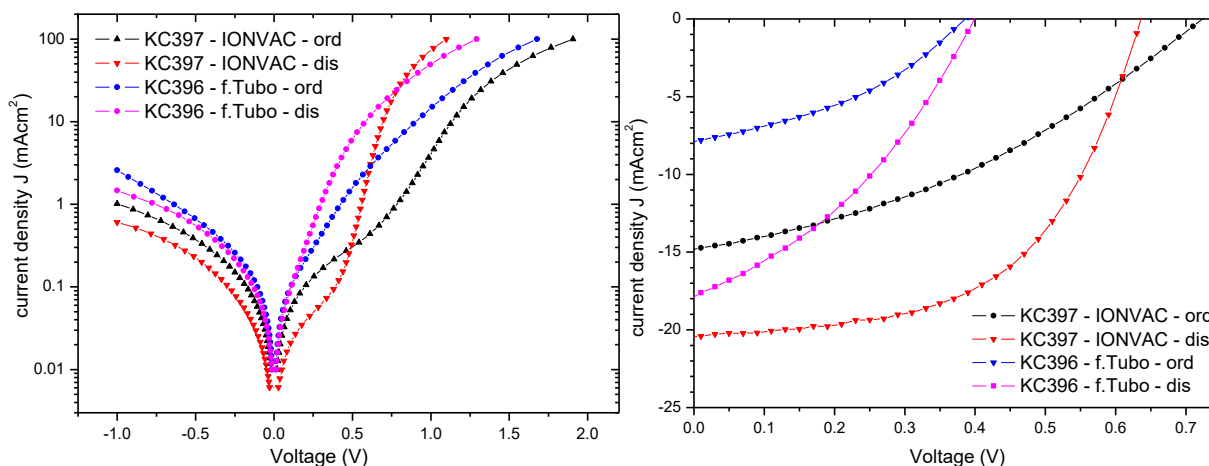


Figura 22 Curve IV al buio e sotto illuminazione AM1.5 per le celle KC 396 (forno a tubo) e KC397 (forno IONVAC) nello stato ordinato ed in quello disordinato.

Per aumentare ulteriormente l'efficienza dei dispositivi è perciò necessario ottenere contemporaneamente sia una buona giunzione, sia una buona cristallizzazione del CZTS. Questo sembra fattibile ottimizzando ulteriormente il processo di solforizzazione nel forno IONVAC, grazie alla possibilità di impostare diversi profili sia di temperatura che di pressione di zolfo.

### 3.6 Ottimizzazione dello strato di TCO

Oltre all'ottimizzazione del materiale e delle proprietà della giunzione, per avere dispositivi con buone prestazioni è particolarmente importante utilizzare uno strato frontale di TCO (Transparent Conductive Oxide) con alta trasmittanza (specialmente da 500 a 900 nm dove la risposta spettrale del dispositivo è maggiore) per massimizzare la  $J_{sc}$  e con una bassa resistenza di sheet per assicurare una buona raccolta della corrente e massimizzare il fill factor.

Nel caso particolare dei nostri dispositivi, accanto a questi requisiti ovvii se ne devono considerare altri due meno scontati: il primo è una buona stabilità anche dopo trattamenti termici come quelli descritti in precedenza (300 °C per alcune decine di minuti); il secondo è una work function più bassa possibile utile nel

caso in cui il buffer layer non sia sufficiente a generare un piegamento delle bande ottimale per creare il campo di giunzione.

Per avere un primo screening veloce dei diversi TCO abbiamo fabbricato quattro diverse celle con lo stesso assorbitore, con lo stesso buffer layer di CdS e con lo stesso strato di ZnO intrinseco ma con quattro diversi tipi di TCO: lo strato standard di ZnO drogato con Alluminio (AZO), ZnO:(Al,H) ad alta conducibilità cresciuto in presenza di idrogeno, ITO, ed un bilayer ITO/AZO.

I risultati sono presentati nella seguente Tabella 5.

**Tabella 5: parametri fotovoltaici di celle con diversi tipi di contatto frontale trasparente.**

Cella	Front TCO	stato	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)	Jo (μA/cm <sup>2</sup> )	n	Rs (Ωcm <sup>2</sup> )	Rsh (Ωcm <sup>2</sup> )
KC397	AZO	As grown	580	7,00	26	1,07				
KC397_A300		15 min 300 C aria	630	18,70	55,5	6,53	0,0057	1,8	4	4365
KC397_A300bis		dopo 2 giorni	634	19,20	56,5	6,89	0,0047	1,75	3,5	4932
KC397_AR		AR MgF2 90 nm	636	20,44	55,14	7,17	0,0054	1,76	3,5	4570
KC399	AZO:H	As grown	697	14,30	30	3	0,23	3,2	<5	56000
KC399_A300		15 min 300 C aria	619	16,90	47,6	4,97	3,3	3,52	<6	774
KC400	ITO	As grown	685	15,30	29,4	3	0,22	3,1	<5	32000
KC400_A300		15 min 300 C aria	635	19,68	56	6,98	0,04	2,2	<5	3750
KC400_A300_2d		dopo 2 giorni	643	18,10	64,3	7,49	0,008	1,81	2,9	2470
KC400_A300_AR		AR MgF2 90 nm	641	18,92	64,4	7,81	0,006	1,75	2,3	3282
KC401	AZO/ITO	As grown	642	11,27	24,27	1,75				
KC401_A300		15 min 300 C aria	633	17,40	53,9	5,93	0,0098	1,96	5	6800
KC401_A300_d1		dopo 1 giorno	635	17,60	52	5,8	0,011	2	3	7800
KC401_A300_AR		AR MgF2 90 nm	632	18,70	52	6,17	0,088	2,4	3,5	3060

Vediamo che inizialmente, nello stato “as grown”, i TCO più conduttivi danno i risultati migliori, ma a seguito dei trattamenti termici di PDA solo l’ITO fornisce celle nettamente migliori rispetto all’AZO standard. Il minore valore della resistenza serie nelle celle con il contatto frontale in ITO suggerisce che parte dell’effetto sia dovuto alla sua maggiore conducibilità che aumenta ulteriormente dopo l’annealing a 300 °C. L’eventuale differenza attribuibile ad una minore work function andrà ulteriormente investigata su un insieme di campioni più numeroso.

## 4 Acquisizione di uno strumento per il GDOES.

In questa annualità è stata completata l’acquisizione di una macchina per la misura di profili di composizione tramite la tecnica GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy).

Questa tecnica sperimentale sarà molto utilizzata, sia nell’immediato per studiare la disuniformità composizionale dei campioni di CZTS, sia in futuro applicata al filone di ricerca relativo alle giunzioni tunnel per le celle tandem CZTS/silicio. È infatti evidente che durante la realizzazione di questi nuovi dispositivi si verificheranno processi di interdiffusione degli elementi alle varie interfacce e che questi fenomeni saranno di importanza fondamentale nel determinare le prestazioni dei dispositivi stessi. Le tecniche di caratterizzazione a nostra disposizione per le analisi di routine (SEM con EDX e XRD) non sono le più

appropriate a indagare con sufficiente chiarezza questi aspetti. Servono infatti tecniche di indagine con maggiore risoluzione spaziale, e la GDOES sembra nettamente più rapida e meno costosa delle alternative classiche come XPS e SIMS.

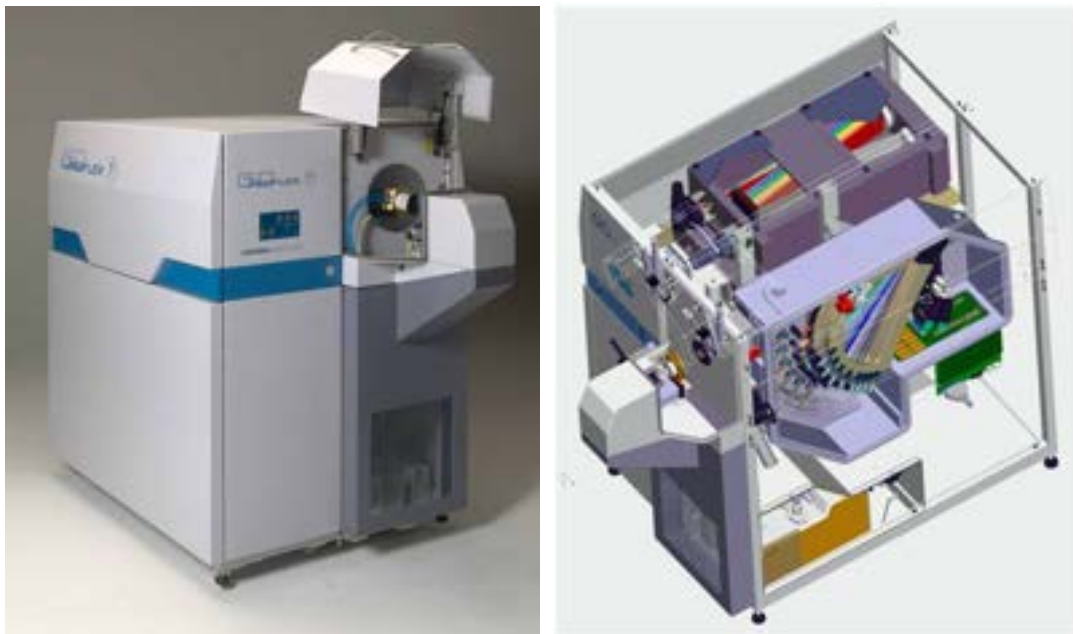


Figura 23: Strumento GD-Profilier 2 della Horiba Jobin-Ivon per la GDOES.

#### 4.1 *Descrizione dello strumento e principi di funzionamento*

Lo strumento acquisito combina una sorgente di plasma (Glow Discharge) con uno spettrometro ottico ad emissione (Optical Emission Spectroscopy). Il plasma viene generato all'interno di una piccola camera in cui il campione funge da catodo: l'Argon flussato all'interno della camera viene ionizzato e accelerato verso il catodo/campione con energia sufficiente per eroderlo. Durante questo processo di "sputtering" gli atomi che vengono emessi dal campione vengono eccitati per collisione all'interno del plasma stesso e rilassando emettono fotoni di energia caratteristica per ogni elemento. Quindi le variazioni di luce emessa riflettono in tempo reale i cambiamenti di composizione lungo lo spessore del campione. Uno schema dei fenomeni che avvengono nella camera di sputtering (erosione, eccitazione, emissione di fotoni) è rappresentato in Figura 24a.

Nello spettrometro ottico i fotoni emessi simultaneamente nel plasma vengono discriminati con un policromatore in base alla loro energia e rivelati da una serie di fotomoltiplicatori, ciascuno dei quali fornisce un segnale relativo ad un singolo elemento (Figura 24b). È importante sottolineare che, in assenza di opportuni standard di calibrazione, le intensità dei segnali sono relative, e da esse non si possono ottenere informazioni sul valore assoluto della concentrazione dei diversi elementi, ma solo il loro profilo di concentrazione in unità arbitrarie.

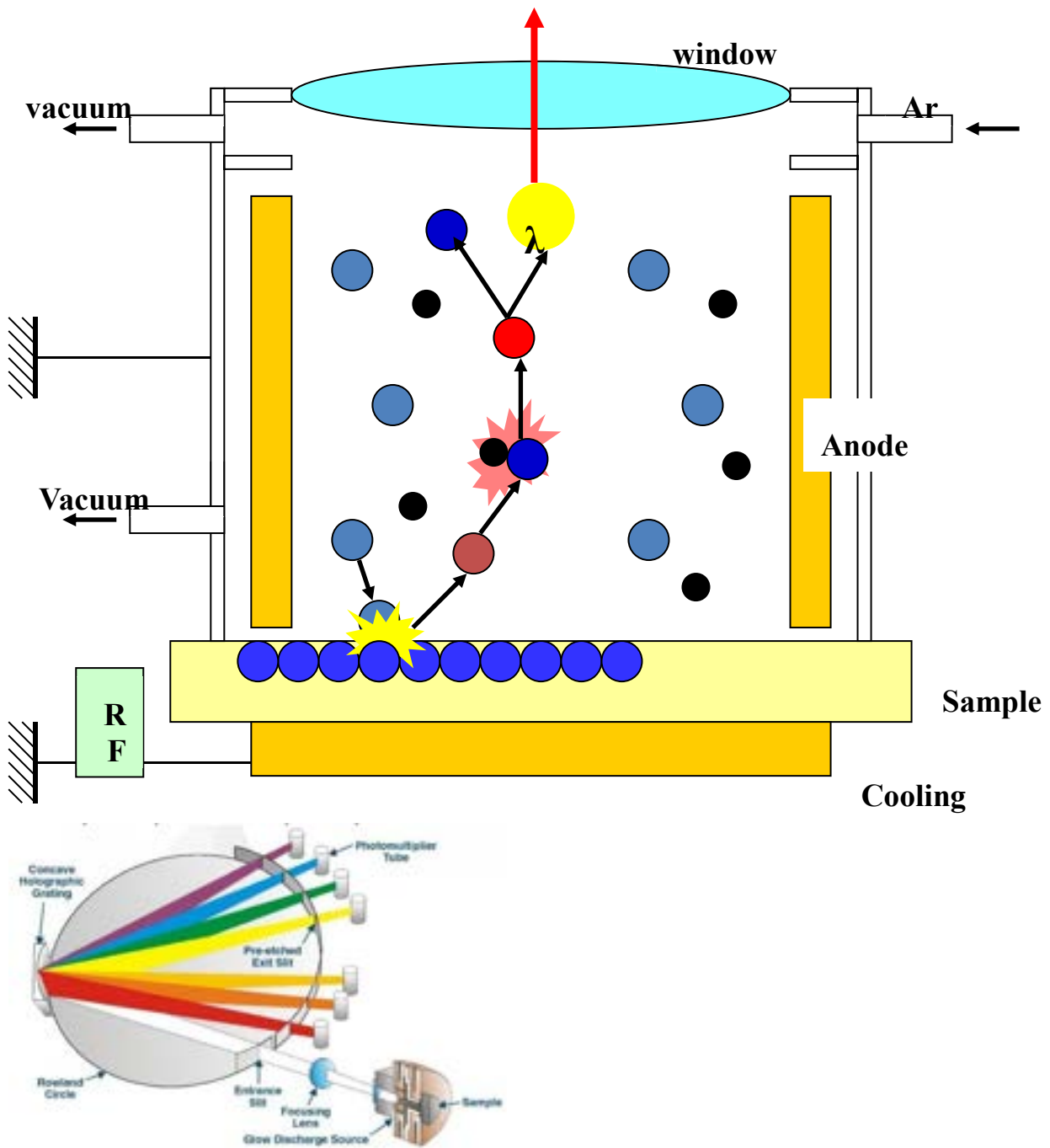


Figura 24: a) Schema dei fenomeni che avvengono nella camera di sputtering: erosione, eccitazione, emissione di fotoni; b) schema del policromatore.

Tra i vantaggi della tecnica ricordiamo l'alta sensibilità a tutti gli elementi (inclusi quelli gassosi), la velocità di analisi (minuti o secondi) e l'assenza di preparativa del campione. Lo svantaggio più evidente è che si tratta di una tecnica distruttiva, infatti il campione viene eroso in un'area di circa 5 mm di diametro. L'attuale set-up sperimentale comprende 8 canali relativi ai seguenti elementi: Cu, Zn, Sn, S, Si, Mo, Na, O.

#### 4.2 Risultati preliminari e prospettive future

Abbiamo iniziato a valutare la tecnica GDOES su alcuni campioni tipici. Gli spettri ottenuti, mostrati in Figura 25 e Figura 26, riportano il profilo qualitativo (normalizzato) di ogni elemento in funzione del tempo di sputtering, che è proporzionale alla profondità di campione eroso.

L'analisi, che come ricordiamo è solo qualitativa, mette in risalto le differenze morfologiche dei due campioni. Il primo è un precursore formato da tre strati di ZnS, SnS e Cu depositati in successione su substrato di Molibdeno. Il suo spettro in Figura 25 mostra chiaramente la struttura a strati, con interdiffusioni alle interfacce, (più marcata per il rame che notoriamente è molto mobile).

Il secondo campione è una kesterite ottenuta dopo il trattamento di solforizzazione. Il suo spettro in Figura 26 evidenzia un profilo di composizione omogeneo fino all'interfaccia con il Molibdeno, dove si osserva sia una segregazione di ZnS (tipica nei campioni di CZTS) che la formazione di MoS<sub>2</sub>.

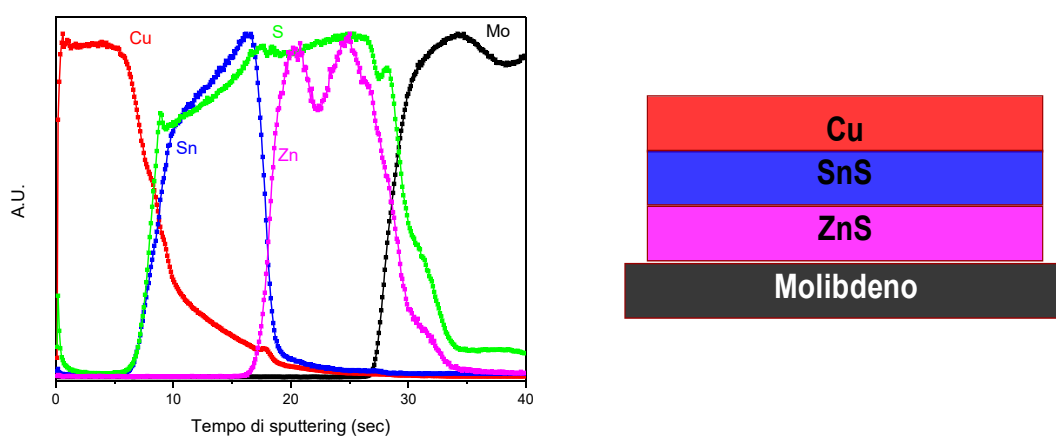


Figura 25: Spettro GDOES di un precursore multi-strato.

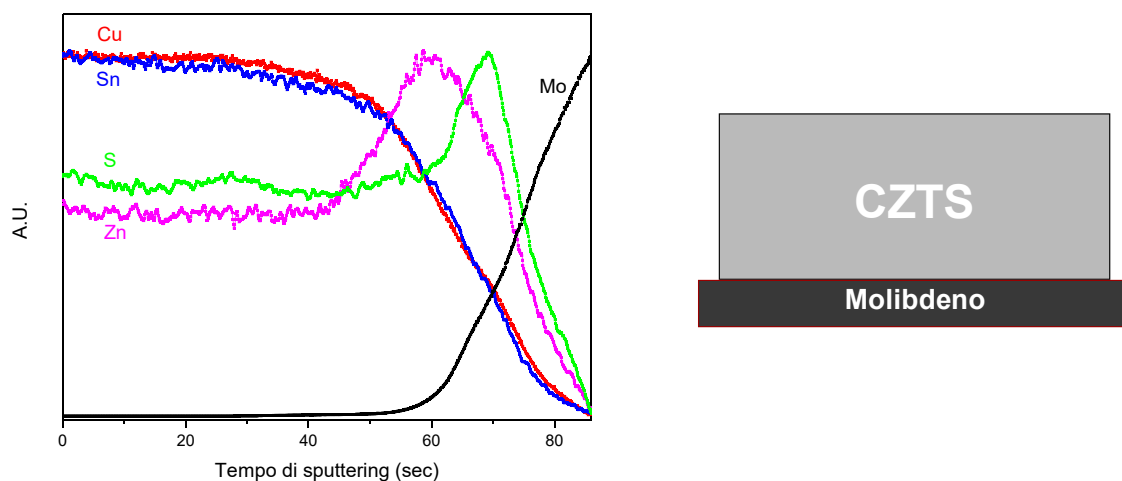


Figura 26: Spettro GDOES di un campione di kesterite.

Già i risultati preliminari mostrano le potenzialità della nuova tecnica di misura a disposizione nella caratterizzazione dei profili composizionali e di interdiffusione.

La tecnica verrà usata per una caratterizzazione sistematica dei campioni e dei dispositivi e consentirà approfondimenti su numerose tematiche di interesse, come ad esempio la diffusione del sodio dal substrato di vetro o la segregazione di fasi spurie all'interno dei campioni.

Inoltre in futuro si prevede l'implementazione di ulteriori canali di misura per allargare le indagini a 11 nuovi elementi (C, Ni, P, Ti, Se, Ga, W, In, Cd, B, Mg) e l'acquisto di standard di calibrazione con i quali sarà possibile passare da un'analisi qualitativa ad una quantitativa.

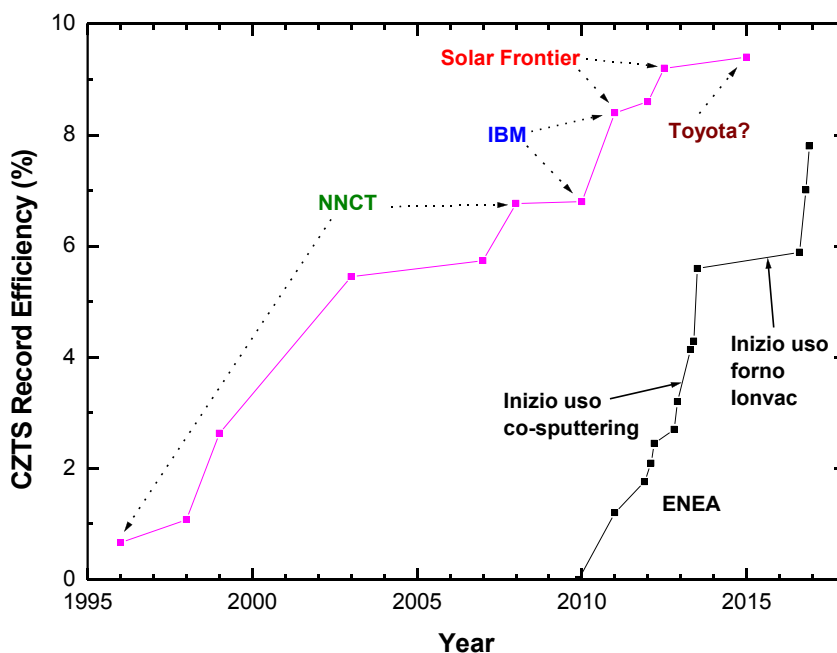
## 5 Conclusioni

Grazie alla elevata riproducibilità nella composizione chimica dei precursori (ottenuta già alla fine della passata annualità utilizzando nel processo di co-sputtering un target di Cu al posto di quello di CuS), durante questo anno gran parte del lavoro è stato dedicato all'ottimizzazione del processo di solforizzazione nel nuovo forno sperimentale IONVAC e dei dispositivi fotovoltaici ottenuti con i nuovi processi.

E' stato inoltre affrontato uno studio molto ampio sulle cause e gli effetti del Post Deposition Annealing, ovvero dei trattamenti termici effettuati sulle celle solari complete. Si è così compreso come questi trattamenti siano in grado di variare sia la gap del materiale (cambiando il livello di disordine cationico) che la sua lunghezza di diffusione e la qualità dell'interfaccia CdS/CZTS.

Sebbene questi argomenti necessitino di ulteriori approfondimenti, il lavoro fatto finora ha portato a un notevole miglioramento delle prestazioni delle celle solari in CZTS prodotte in ENEA, che hanno raggiunto un massimo di efficienza del 7.8%.

Come mostrato in Figura 27 questi nuovi risultati riducono sensibilmente la distanza che ci separa dai gruppi leader del settore.



**Figura 27. 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.**

Le attività per il prossimo anno saranno rivolte ad un'ulteriore ottimizzazione dei dispositivi cercando di ottenere anche col forno IONVAC materiali con grani di dimensioni dell'ordine del micron, per esempio regolando il contenuto di sodio. Vorremmo inoltre riuscire ad ottenere prestazioni migliori dalle celle nello stato ordinato visto che la loro gap è molto più adatta per la realizzazione di celle tandem che è l'obiettivo finale di tutto questo lavoro. Il controllo del contenuto di sodio nel CZTS potrebbe rivelarsi utile anche da questo punto di vista perché potrebbe aiutarci ad ottenere film più conduttivi nello stato ordinato migliorando il FF delle celle. Una seconda via che seguiremo per raggiungere questo risultato sarà quella di sviluppare un buffer layer diverso dal CdS che possieda un allineamento di bande migliore con il CZTS nello stato ordinato.

## 6 Riferimenti bibliografici

- [1] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6 % efficiency," *Advanced Energy Materials*, vol. 4, p. 01465, 2014.
- [2] T. Kato, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, and H. Sugimoto, "Characterization of front and back interfaces on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin-film solar cells," in *Proc. of the 27th EU-PVSEC*, 2012.
- [3] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green, and X. Hao, "Over 9% efficient kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell fabricated by using  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  buffer layer," *Adv. Energy Mater*, p. 1600046, 2016.
- [4] S. Tajima, T. Itoh, H. Hazama, K. Ohishi, and R. Asahi, "Improvement of the open-circuit voltage of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells using a two layer structure.," *Appl. Phys. Expr.*, vol. 8, p. 082302, 2015.
- [5] Y. Feng, T.-K. Lau, G. Cheng, Z. Yin, L. and Li, H. Luo, Z. Liu, L. X., C. Yang, and X. Xiao, "A low-temperature formation path toward highly efficient se-free  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells fabricated through sputtering and sulfurization," *Cryst. Eng. Comm.*, vol. 18, pp. 1070–1077, 2016.
- [6] 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.*, vol. 21, pp. 72–76, 2013. doi: 10.1002/pip.1174.
- [7] F. Jiang, S. Ikeda, Z. Tang, T. Minemoto, W. Septina, T. Harada, and M. Matsumura, "Impact of alloying duration of an electrodeposited Cu/Sn/Zn metallic stack on properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  absorbers for thin-film solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, pp. 1884–1895, 2015.
- [8] K. Yang, J. Sim, D. Son, D. Kim, G. Kim, W. Jo, S. Song, J. Kim, D. Nam, H. Cheong, and J. Kang, "Effects of the compositional ratio distribution with sulfurization temperatures in the absorber layer on the defect and surface electrical characteristics of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 23, pp. 1771–1784, 2015.
- [9] C. Platzer-Bjorkman, C. Frisk, J. Larsen, T. Ericson, S.-Y. Li, J. Scragg, J. Keller, F. Larsson, and T. Torndahl, "Reduced interface recombination in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells with atomic layer deposition  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$  buffer layers," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 243904, 2015.
- [10] 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*, vol. 1, no. 4, p. 041201, 2008.
- [11] H. Hiroi, N. Sakai, T. Kato, and H. Sugimoto, "High voltage  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  submodules by hybrid buffer layer," in *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 863–866, 2013.
- [12] F. Zhou, F. Zeng, X. Liu, F. Liu, N. Song, C. Yan, A. Pu, J. Park, K. Sun, and X. Hao, "Improvement of  $J_{sc}$  in a  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell by using a thin carbon intermediate layer at the  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{Mo}$  interface," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, pp. 22868–22873, 2015.
- [13] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, S. M. Win, H. Araki, K. Oishi, and H. Katagiri, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5997–5999, May 2007.
- [14] T. Dhakal, C. Peng, R. Reid Tobias, R. Dasharathy, and C. Westgate, "Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method," *Solar Energy*, vol. 100, pp. 23–30, 2014.
- [15] A. Khalkar, K.-S. Lim, S.-M. Yu, D.-W. Shin, T.-S. Oh, and J.-B. Yoo, "Effects of sulfurization pressure on the conversion efficiency of cosputtered  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, p. 750846, 2015.
- [16] K. Sardashti, R. Haight, T. Gokmen, W. Wang, L.-Y. Chang, D. Mitzi, and A. Kummel, "Impact of nanoscale elemental distribution in high-performance kesterite solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 5, p. 1402180, 2015.
- [17] M. Neuschitzer, Y. Sanchez, T. Olar, T. Thersle, S. Lopez-Marino, F. Oliva, M. Espindola-Rodriguez, H. Xie, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, I. Lauer mann, K. Leifer, A. Perez-Rodriguez, and E. Saucedo, "Complex surface chemistry of kesterites: Cu/Zn Reordering after low temperature postdeposition annealing and its role in high performance devices," *Chem. Mater.*, vol. 27, pp. 5279–5287, 2015.

- [18] H. Xie, S. Lopez-Marino, T. Olar, Y. Sanchez, M. Neuschitzer, F. Oliva, S. Giraldo, V. Izquierdo-Roca, I. Lauermann, A. Perez-Rodriguez, and E. Saucedo, "Impact of Na dynamics at the  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4/\text{CdS}$  interface during post low temperature treatment of absorbers," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, pp. 5017–5024, 2016.
- [19] C. Krammer, C. Huber, T. Schnabel, C. Zimmermann, M. Lang, E. Ahlswede, H. Kalt, and M. Hetterich, "Order-disorder related band gap changes in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ : Impact on solar cell performance," in *Proc. IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference*, p. 7356096, 2015.
- [20] G. Rey, T. Weiss, J. Sendler, A. Finger, C. Spindler, F. Werner, M. Melchiorre, M. Hala, M. Guennou, and S. Siebentritt, "Ordering kesterite improves solar cells: A low temperature post-deposition annealing study," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 151, pp. 131 – 138, 2016.
- [21] M. Valentini, C. Malerba, F. Menchini, D. Tedeschi, A. Polimeni, M. Capizzi, and A. Mittiga, "Effect of the order-disorder transition on the optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 211909, 2016.
- [22] 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*, vol. 97, no. 14, p. 143508, 2010.
- [23] S. Tajima, R. Asahi, D. Isheim, D. Seidman, T. Itoh, M. Hasegawa, and K. Ohishi, "Atom-probe tomographic study of interfaces of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  photovoltaic cells," *Applied Physics Letters*, vol. 105, p. 093901, 2014.
- [24] H. Xie, Y. Sanchez, S. Lopez-Marino, M. Espindola-Rodriguez, M. Neuschitzer, D. Sylla, A. Fairbrother, V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodriguez, and E. Saucedo, "Impact of  $\text{Sn}(\text{S},\text{Se})$  secondary phases in  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$  solar cells: a chemical route for their selective removal and absorber surface passivation," *ACS Appl. Mater. Interfaces 2014*, vol. 6, pp. 12744 – 12751, 2014.