



Ricerca di Sistema elettrico

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

M. Valentini, M. Bonomo, M. Congiu, C. Malerba,  
D. Dini, C.F.O. Graeff, A. Mittiga

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

M. Valentini<sup>1,2</sup>, M. Bonomo<sup>1</sup>, M. Congiu<sup>1,3</sup>, C. Malerba<sup>2</sup>, D. Dini<sup>1</sup>, C.F.O. Graeff<sup>3</sup>, A. Mittiga<sup>2</sup>

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

Settembre 2018

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – Subtask a.2 “Celle a singola giunzione a base di  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS)”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



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

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Mittiga



Responsabile scientifico Università di Roma: Danilo Dini

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ATTIVITÀ SPERIMENTALE SVOLTA.....	6
2.1 MISURE DI SPETTROFOTOMETRIA .....	6
2.2 MISURE DI GDOES E COMPOSIZIONE DEI CAMPIONI .....	7
2.3 MISURE XRD .....	8
2.4 DEPOSIZIONE DEL BUFFER DI ZNCdS PER CHEMICAL BATH DEPOSITION.....	9
2.5 DEPOSIZIONE DEL BUFFER DI $Zn_xCd_{1-x}S$ TRAMITE TECNICA INK.....	12
3 DISPOSITIVI CZTS/ZnCdS .....	13
4 RISULTATI E CONCLUSIONI.....	15
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	16

## Sommario

In questo rapporto vengono descritti i risultati ottenuti sull'ottimizzazione dello strato buffer nelle celle solari ad eterogiunzione che impiegano il  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) come strato assorbitore. Il buffer di solfuro di Cadmio (CdS) usato tipicamente in questi dispositivi, (e più in generale nei dispositivi a film sottile in CIGS, CdTe) rappresenta un possibile fattore limitante nell'ottimizzazione dei dispositivi.

Uno strato di solfuro misto di zinco e cadmio ( $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ ) è in fase di studio per ottimizzare l'allineamento di banda all'interfaccia, riducendo la discontinuità con la banda di conduzione del CZTS presente nel caso del CdS puro. Tale miglioramento si manifesta sia con l'aumento della Voc della cella che con un incremento della Jsc in quanto l'energy-gap del solfuro misto è più alta, riducendo l'assorbimento ottico parassita.

Sono state a tale scopo esplorate due diverse tecniche di deposizione dello  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ .

La prima è la stessa che viene usata per la deposizione del buffer standard di CdS e cioè la *Chemical Bath Deposition* (CBD). Sono state individuate delle condizioni di processo che hanno prodotto film di  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  di buona uniformità e con la gap voluta. Questi film sono stati utilizzati nelle celle e hanno portato a dispositivi con una risposta spettrale migliorata nel blu e quindi con una corrente di cortocircuito migliore di quelle che utilizzano il CdS. Per il momento però l'aumento della Voc è ancora inferiore alle attese. Probabilmente la qualità dell'interfaccia  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  /CZTS e la discontinuità in banda di conduzione non sono ancora ottimizzate. Questo indica che sono necessari ulteriori miglioramenti del processo ed un miglior controllo della possibile contaminazione da parte di ossidi ed idrossidi di zinco.

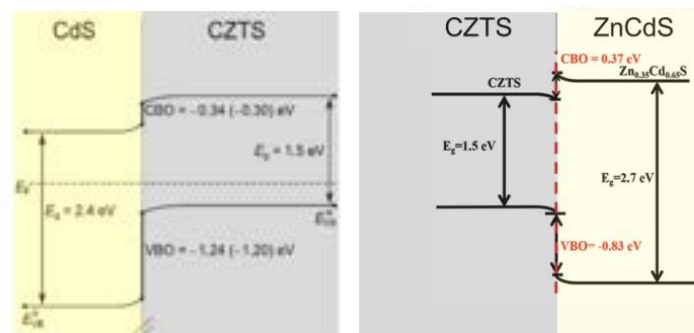
La seconda tecnica esplorata è la deposizione da inchiostro precursore (INK), ossia una miscela di sostanze che, una volta depositate sul substrato, formano un film sottile che viene poi convertito termicamente nel solfuro misto di zinco e cadmio oggetto della nostra ricerca. Questo ultimo metodo offre numerosi vantaggi dal punto di vista chimico-fisico e da quello operativo. Anche in questo caso i dispositivi hanno mostrato un aumento della risposta spettrale nella regione ad alte energie ed un aumento significativo della Voc, ma il leggero calo del Fill Factor ha impedito di registrare un significativo miglioramento in termini di efficienza.

## 1 Introduzione

Il fattore che attualmente limita maggiormente le prestazioni fotovoltaiche dei dispositivi in CZTS sembra essere il basso valore della tensione a circuito aperto. Le cause di questo “*V<sub>oc</sub> deficit*” possono essere molteplici ma sono riconducibili in parte alla ricombinazione non radiativa delle cariche (difetti di bulk, difetti d’interfaccia, code di banda etc). Un altro aspetto che sicuramente può essere migliorato è l’interfaccia CZTS/buffer utilizzando un buffer layer alternativo, infatti l’allineamento tra le bande di conduzione del CdS e del CZTS è di tipo “cliff” e questa è notoriamente una configurazione che riduce la *V<sub>oc</sub>* della cella.

Tra le possibili alternative al CdS, c’è il solfuro misto di zinco e cadmio  $Zn_xCd_{1-x}S$ : l’introduzione di una opportuna concentrazione di zinco è infatti in grado di ottimizzare la discontinuità in banda di conduzione alzando contemporaneamente la gap a valori intorno ai 2.7 eV. Con tale buffer infatti, depositato con la tecnica SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), è stata ottenuta un’efficienza del 9.2% su area di 0.3 cm<sup>2</sup> per celle in CZTS, con un aumento della *V<sub>oc</sub>* di circa 80 mV rispetto alla cella con CdS [1].

Una rappresentazione schematica degli allineamenti di banda nei due casi è mostrata in Figura 1.



**Figura 1: A sinistra una rappresentazione dell’allineamento di banda CZTS/CdS di tipo “cliff” [2]. A destra l’allineamento CZTS/ZnCdS di tipo “spike” [1]**

Sono state quindi esaminate due diverse tecniche di deposizione in grado di produrre per via chimica il film di  $Zn_xCd_{1-x}S$ : la CBD e la tecnica da inchiostro precursore (INK).

Visto il differente prodotto di solubilità dei solfuri di zinco e di cadmio, rispettivamente  $3 \times 10^{-25}$  e  $1 \times 10^{-28}$  [3], la semplice aggiunta di zinco nel bagno chimico della CBD non sarebbe sufficiente per ottenere il solfuro misto. Infatti termodinamicamente la precipitazione del CdS è favorita rispetto allo ZnS e questo rende difficile la co-precipitazione dei due composti nello stesso ambiente di reazione. È stato quindi necessario ottimizzare la procedura utilizzando un complessante in grado di rendere più simili i rate di deposizione dei due metalli.

La seconda metodologia di deposizione (INK) utilizza un inchiostro precursore, a base di tiourea ed acetati di cadmio e zinco in metanolo. Tale precursore viene depositato sul substrato formando una pellicola sottile che viene convertita termicamente in  $Zn_xCd_{1-x}S$ . Il metodo dell’inchiostro permette quindi di aggirare la diversa solubilità e la precipitazione preferenziale del CdS sfruttando un meccanismo di sintesi nel quale l’acqua non è presente (avviene sul film secco).

Oltre a non risentire della diversa solubilità delle due specie, questa tecnica non utilizza grandi volumi di soluzione ma solo il volume di inchiostro necessario a ricoprire efficacemente il substrato.

I campioni ottenuti con le due tecniche sono stati caratterizzati sia singolarmente depositandoli su substrati trasparenti di vetro, sia in termini di prestazioni fotovoltaiche quando utilizzati come *buffer layer* nel dispositivo.

## 2 Attività sperimentale svolta

Le due tecniche di deposizione utilizzate per ottenere un sottile strato di solfuro misto di  $Zn_xCd_{1-x}S$  sono state studiate andando a variare alcune condizioni sperimentali e, nel caso della CBD, il tempo di deposizione. È stato quindi necessario ottimizzare dapprima la deposizione su substrati trasparenti di CSL per permetterne la caratterizzazione tramite:

- misure di trasmittanza e riflettanza per stimare spessore ed energy-gap
- misure di GDOES per verificare la composizione del buffer
- misure di XRD ad incidenza radente per analizzare la struttura cristallina

I campioni che hanno mostrato caratteristiche soddisfacenti in termini di composizione, energy gap e spessore sono stati quindi depositati su materiale attivo (Mo/CZTS) per produrre un dispositivo funzionante. I dispositivi sono stati infine caratterizzati tramite misure di J-V (al buio e sotto illuminazione AM 1.5G) e di risposta spettrale, e confrontati con il dispositivo di riferimento con il buffer di CdS per poter isolare gli effetti del solfuro misto  $Zn_xCd_{1-x}S$ .

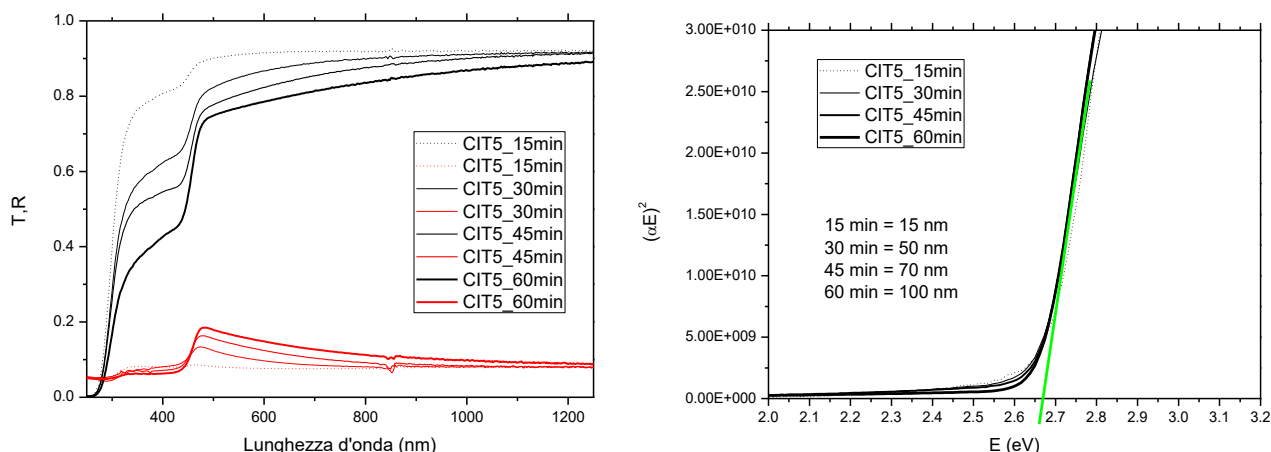
### 2.1 Misure di spettrofotometria

La caratterizzazione ottica dei film ottenuti su substrati trasparenti è stata condotta attraverso misure di spettrofotometria. Visto che il  $Zn_xCd_{1-x}S$  ha una gap di tipo diretto, la gap può essere estratta dal "plot di Tauc" e cioè da un plot di  $(\alpha h\nu)^2$  verso l'energia (in eV) dove  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento del materiale. Il coefficiente di assorbimento può essere calcolato a partire dalla seguente equazione approssimata:

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

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

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



**Figura 2. SINISTRA - Un esempio di misure di trasmittanza (nero) e riflettanza (rosso) sullo stesso set di campioni al variare della durata del bagno chimico. DESTRA - Plot di Tauc: stima dello spessore dei film al variare della durata del bagno chimico tenendo costante l'energy gap dei film.**

Il plot di Tauc, una volta individuata una zona di linearità sufficientemente ampia, consente di estrapolare il valore della energy gap. Lo spessore del film analizzato è stato ricavato dalla foto SEM in sezione solo nel caso di 60 minuti (Figura 3). Gli altri spessori sono stati poi riscaldati in modo da far coincidere la regione lineare nel plot, come riportato in Figura 2b e sono riportati in Figura 4.

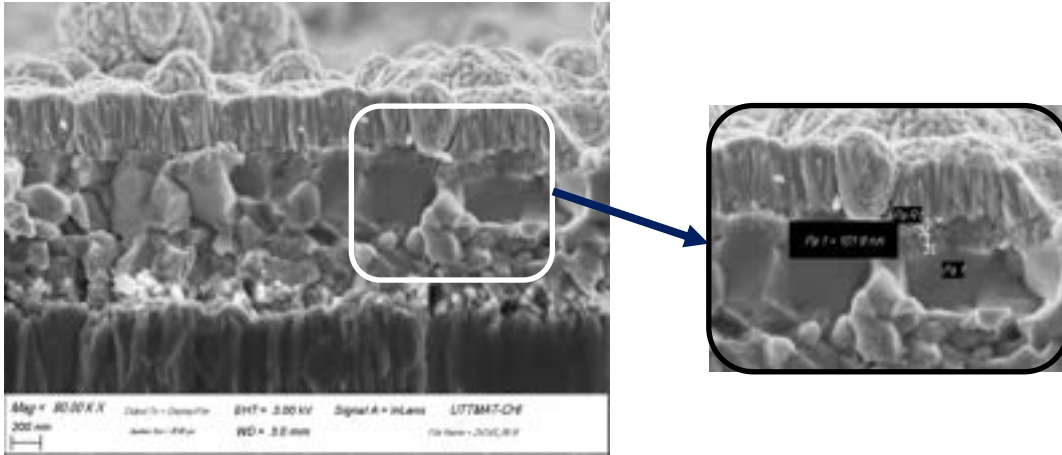
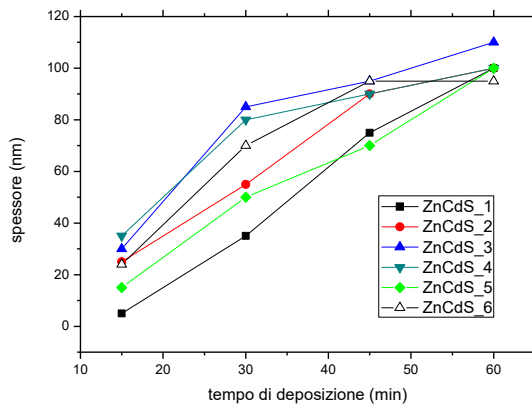


Figura 3. Foto SEM in sezione di un dispositivo con il buffer di  $Zn_xCd_{1-x}S$  realizzato per CBD, tempo 60 minuti



Nome	15' (nm)	30' (nm)	45' (nm)	60' (nm)
ZnCdS_1	5	35	75	100
ZnCdS_2	25	55	90	100
ZnCdS_3	30	85	95	110
ZnCdS_4	35	80	90	100
ZnCdS_5	15	50	70	100
ZnCdS_6	24	70	90	90

Figura 4: Spessore dei film al variare del tempo di deposizione e tabella riassuntiva

## 2.2 Misure di GDOES e composizione dei campioni

Al fine di ricavare una stima del rapporto tra Cd e Zn in un film di ZnCdS è stata messa a punto una procedura che utilizza il profilo GD-OES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) del campione: questa tecnica produce infatti dei profili dei singoli elementi in funzione dello spessore del film ma su scala diversa per ogni elemento. Dato che la riga di emissione del cadmio è molto più intensa rispetto a quella dello zinco, è stato necessario normalizzare i due segnali mettendo a confronto lo spettro di un campione di ZnS ottenuto per sputtering con uno di CdS depositato per CBD. Una volta verificato che i segnali dello zolfo, presente al 50% in entrambi i campioni, hanno la stessa intensità, è stato calcolato il fattore di scala tra Cd e Zn facendo il rapporto tra Cd/S e Zn/S (Figura 5). Tale rapporto risulta essere circa 28, e per avere una stima approssimata del rapporto Cd/Zn effettivo il segnale dello Zn verrà sistematicamente moltiplicato per questo fattore.

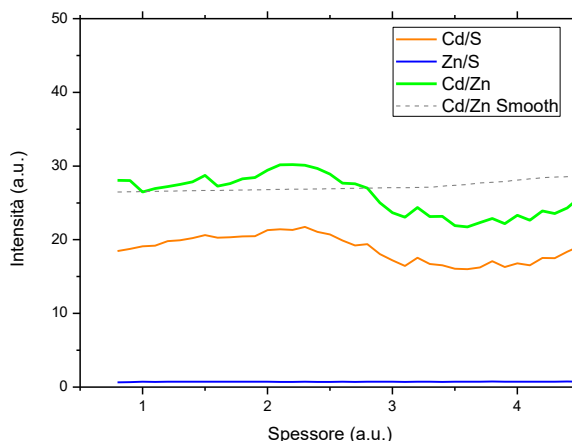


Figura 5. Rapporto sperimentale tra i segnali GDOES del cadmio e dello zinco

Altra informazione utile che si può ricavare è se il campione si sia depositato come solfuro oppure ossido/idrossido, infatti soprattutto nel caso del zinco, la formazione di ossido è competitiva con quella di solfuro [3]. In Figura 6 si vede come in un vecchio campione depositato per CBD senza complessante, aumentando molto la concentrazione nominale di zinco si ottiene la formazioni di Zn(O,OH) a discapito dello ZnS. Infatti nei due campioni oltre al rapporto Cd/Zn cambia significativamente anche l'intensità del segnale di ossigeno e di zolfo a testimonianza della formazione di Zn(O,OH).

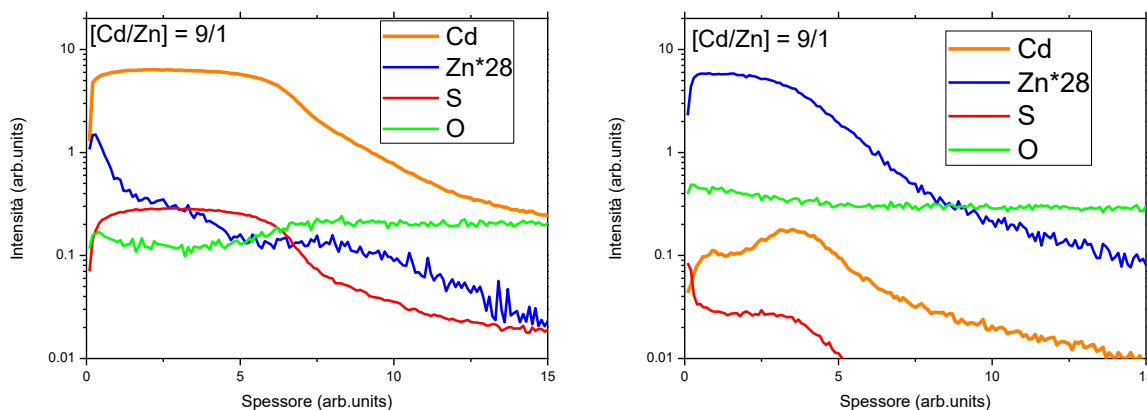
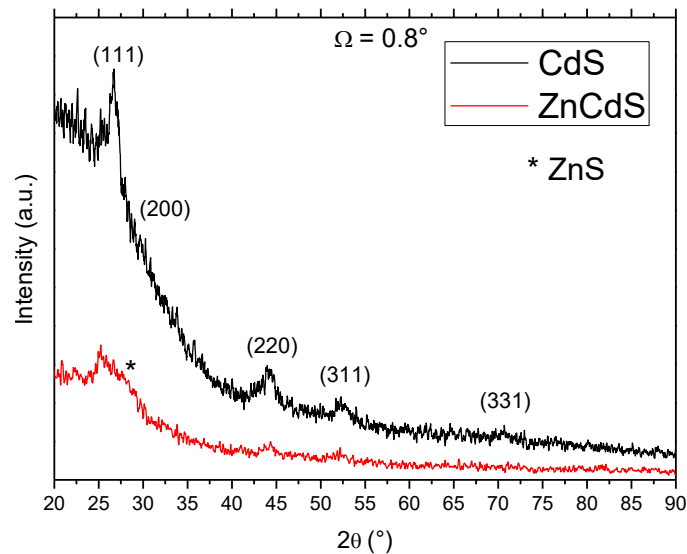


Figura 6. Profili GDOES di due campioni di ZnCdS con rapporti nominali Cd/Zn 9/1 nel profilo di destra e 1/9 nel profilo di sinistra

### 2.3 Misure XRD

Lo spettro di diffrazione del campione ZnCdS\_4 è riportato in Figura 7 insieme a quello di riferimento del CdS. La misura è stata acquisita utilizzando una geometria ad angolo di incidenza radente ( $\Omega=0.8^\circ$ ) in modo da aumentare il segnale che, nel caso di misura ad angolo normale per un film sottile nanocristallino, sarebbe troppo basso. I tre picchi di diffrazione più intensi, corrispondenti ai piani (111) (220) e (311) della struttura cristallina cubica del CdS sono visibili rispettivamente a  $2\theta = 28^\circ, 46^\circ$  e  $54^\circ$ . Lo spettro del ZnCdS\_4 presenta alcuni picchi del CdS e un picco più largo nella posizione (111). Questo potrebbe far pensare o alla presenza di una soluzione solida ZnCdS con Zn in piccole quantità che giustifica lo shift della (111) verso  $d$ -spacing più piccoli. Lo shift rispetto al CdS degli altri picchi non è visibile a causa del basso rapporto segnale/rumore nello spettro.



**Figura 7: Spettro XRD ad incidenza radente del campione ZnCdS\_4 e del CdS come riferimento. Misura ottenuta ad incidenza radente ( $\Omega=0.8^\circ$ )**

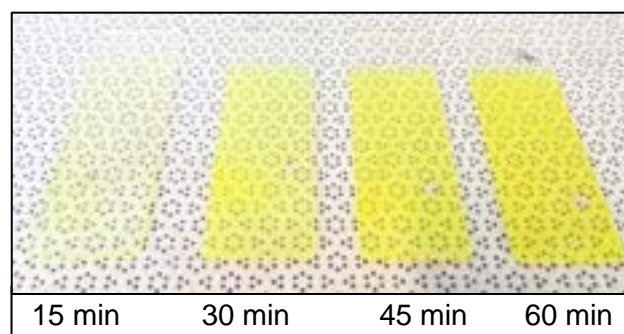
Il solfuro misto obbedisce alla legge di Vegard secondo la quale c'è una relazione lineare tra le costanti reticolari e la composizione [4]:

$$d_{A_{1-x}B_xC}^p(x) = (1-x)d_{AC}^p + xd_{BC}^p$$

## 2.4 Deposizione del buffer di ZnCdS per Chemical Bath Deposition

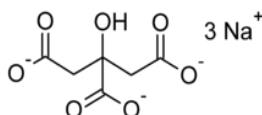
La deposizione tramite CBD permette di ottenere campioni ad elevata omogeneità sia a livello superficiale che lungo lo spessore del film di ZnCdS ottenuto. Come già evidenziato nei paragrafi precedenti, l'ottimizzazione del rapporto Zn/Cd all'interno del solfuro misto risulta indispensabile per l'ottenimento di buffers che possano essere efficientemente implementati in dispositivi CZTS completi.

Sperimentalmente, un sale di zinco (ZnCl) e uno di cadmio (CdI) sono stati solubilizzati in quantità tali da avere le concentrazioni desiderate; 17 ml di  $\text{NH}_4\text{OH}$  (soluzione acquosa al 28%) vengono aggiunti per ottenere un pH fortemente basico ( $\text{pH} \sim 11$ ) indispensabile per l'idrolisi della tiourea (utilizzata come sorgente di ioni solfuro). La soluzione con la tiourea viene aggiunta, già calda, quando la soluzione di Cd e Zn ha raggiunto i  $75^\circ\text{C}$ . In poco tempo, circa 3 minuti, la soluzione inizia a ingiallirsi, sintomo della formazione dei primi nuclei di aggregazione di ZnCdS che successivamente si depositano sul substrato (nel nostro caso vetro CSL). Per testare l'effetto del tempo di deposizione i vetrini sono stati estratti dopo 15, 30, 45 o 60 minuti dall'aggiunta della tiourea (Figura 8).



**Figura 8: Campioni di ZnCdS al variare del tempo di deposizione, da 15 a 60 minuti**

Come riportato in letteratura [1], il valore ottimale del rapporto [Zn]/[Cd] è 35/65; tuttavia questo risulta essere difficilmente ottenibile in seguito alla sola aggiunta di un sale di Zn (i.e. ZnCl) alla soluzione di CdI. Infatti, il prodotto di solubilità (a 25 °C) del CdS è circa 3 ordini di grandezza minore rispetto a quello del ZnS. Pertanto, anche utilizzando  $[Zn^{2+}] > 100 [Cd^{2+}]$  si otterrebbe un film eccessivamente povero in Zn. Allo scopo di ottenere l'appropriata concentrazione di Zn all'interno del film, si è pensato di utilizzare una molecola in grado di complessare il  $Cd^{2+}$  per ridurne l'effettiva attività: tra le varie possibilità, si è scelto di utilizzare il citrato tribasico di sodio (CIT), che viene aggiunto alla soluzione contestualmente ai sali di cadmio e zinco [5].

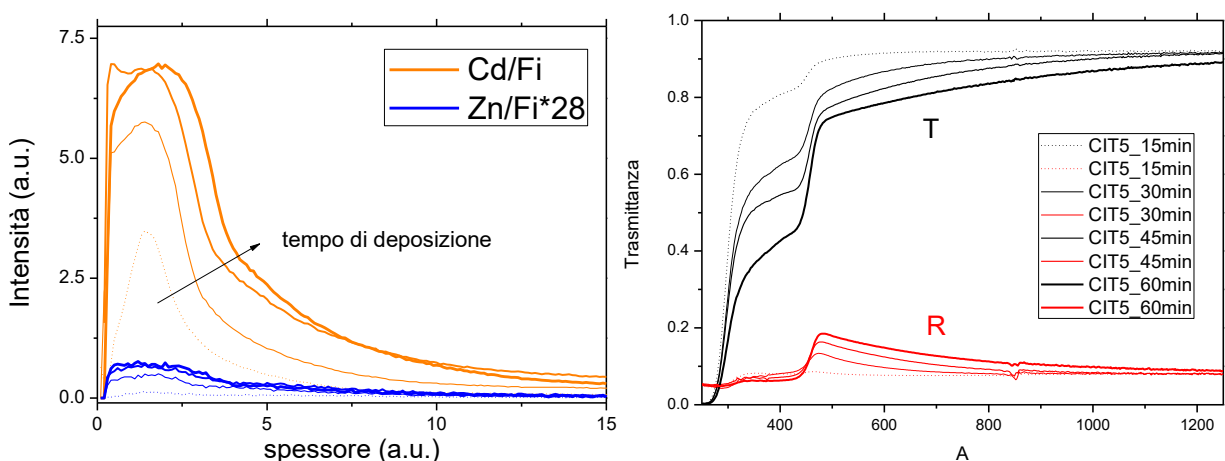


Tre diverse concentrazioni di CIT, i.e. 25mM, 37mM o 50 mM, sono state testate in abbinamento a diversi rapporti Zn/Cd.

**Tabella 1: Campioni di ZnCdS ottenuti per CBD in diverse condizioni sperimentali**

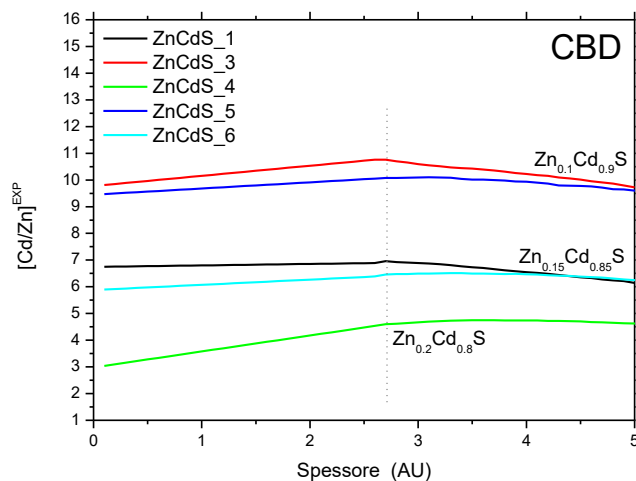
Campione	CIT (mM)	[Zn <sup>2+</sup> ] (mM)	[Cd <sup>2+</sup> ] (mM)	[Cd/Zn] nominale	[Cd/Zn] GDOES	Eg (eV)
ZnCdS_1	25	30	20	0.67	7	2.69
ZnCdS_2	50	15	20	1.33	22	2.62
ZnCdS_3	50	30	20	0.67	10	2.68
ZnCdS_4	25	45	20	0.45	4	2.7
ZnCdS_5	50	45	20	0.45	10	2.67
ZnCdS_6	37	45	20	0.45	6	2.69

Per tutti i campioni riportati in Tabella 1 sono state effettuate misure di spettrofotometria e di GDOES al variare del tempo di deposizione (15, 30, 45, 60 minuti). In Figura 9 è riportato un esempio di tali caratterizzazioni per il campione ZnCdS\_5:



**Figura 9: Profilo GDOES (sinistra) e spettri di Trasmissione/Riflettanza del campione ZnCdS\_5 al variare del tempo di deposizione**

In Figura 10 sono poi riportati i profili del rapporto Cd/Zn in funzione della profondità per tutti e sei i campioni da 60 min.



**Figura 10** Andamento del rapporto Cd/Zn all'interno dei film da 60 min

Quello che si evidenzia dall'analisi dei dati riportati in Tabella 1 è una chiara correlazione tra il rapporto Cd/Zn e la bandgap del film: minore è il rapporto Cd/Zn (film più ricco in Zinco) maggiore è la bandgap: il migliore risultato si ottiene con una concentrazione di CdI, ZnCl e CIT pari a 20, 45 e 25 mM, rispettivamente, ottenendo un film con bandgap maggiore di 2.7 eV derivante da un rapporto Cd/Zn pari a circa 4.

Dalla tabella si nota inoltre la grande differenza tra la composizione nominale del film e la composizione stimata da misure GDOES: in tutti i campioni la concentrazione di zinco effettivamente stimata nel film è minore di quella nominale. Oltre a motivi termodinamici legati a valori dei prodotti di solubilità molto diversi, bisogna considerare che la concentrazione di zinco nominale è sovrastimata poiché il sale di zinco (ZnCl) è altamente igroscopico e, nonostante sia stato essiccato prima della pesata, non è certo che sia anidro, e la presenza di acqua compromette la pesata.

Da un punto di vista puramente teorico, più alta è la concentrazione di CIT, maggiore l'efficienza della complessazione degli ioni  $\text{Cd}^{2+}$ , minore dovrebbe essere il rapporto Cd/Zn nel solfuro misto. Praticamente quello che si osserva è il contrario: la più bassa concentrazione di citrato,  $[\text{CIT}] = 25 \text{ mM}$ , permette di ottenere film a più elevato contenuto di Zn. L'analisi di questo fenomeno verrà affrontato in futuro: ciò che può essere anticipato è che l'aggiunta di citrato influenza il pH della soluzione (e conseguentemente sia la cinetica che la termodinamica del processo di deposizione). L'effetto dell'aggiunta del citrato rimane costante anche variando le concentrazioni relative dei sali di Cadmio e Zinco.

Un secondo punto da considerare è che l'ambiente basico (indispensabile per l'idrolisi quantitativa della tiourea) provoca la formazione di idrossidi di Zn e Cd, solo parzialmente solubili. Pertanto, bisogna considerare che durante la deposizione del ZnCdS, possano essere incorporate impurezze di  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  o  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ . Le  $K_{ps}$  dei due idrossidi sono molto simili ( $10^{-14}$  e  $10^{-15}$  rispettivamente) e in ambiente fortemente basico entrambi tendono a precipitare. Per evitare la co-precipitazione di tali idrossidi si dovrebbe diminuire la concentrazione dei cationi (via non praticabile, poiché ciò limiterebbe pesantemente lo spessore del film di ZnCdS ottenibile) o, alternativamente, abbassare il pH, riducendo, conseguentemente la concentrazione degli ioni idrossido presenti in soluzione. Anche quest'ultima via risulta impraticabile in quanto un ambiente (più) acido previene una dissociazione quantitativa della tiourea con effetti negativi sulla deposizione del solfuro misto. Per risolvere questa problematica si è tentato un approccio innovativo: poche gocce (circa 2 ml) di acido cloridrico (HCl) sono state aggiunte alla soluzione solo successivamente ad un primo ingiallimento della soluzione. In questo modo, l'acidificazione della soluzione dovrebbe prevenire la deposizione degli idrossidi di Cd e Zn senza influenzare sensibilmente l'idrolisi della tiourea. Quello che si nota è che, in seguito all'aggiunta di HCl, la deposizione del solfuro misto subisce un lieve rallentamento (film meno spesso a parità di tempo di deposizione). Tuttavia, tale rallentamento della cinetica di deposizione non dovrebbe influenzare, se non lievemente, la termodinamica del processo, quindi la percentuale di Zn e Cd incorporati nel solfuro, né tantomeno avere ripercussioni sull'omogeneità del film

ottenuto. Questo approccio è però ancora da ottimizzare e non è stato ancora ben caratterizzato né utilizzato nei dispositivi.

Basandosi sui risultati ottenuti, l'attività di ricerca che verrà svolta nell'immediato futuro riguarderà diversi punti: (i) studio di film con rapporti Zn/Cd maggiori di 45/20; (ii) variazione della concentrazione del citrato di sodio tribasico per valori minori di 25 mM; (iii) utilizzo di complessanti alternativi al citrato; (iv) variazione del pH della soluzione di partenza.

Va ricordato che tutte le modifiche proposte avranno lo scopo di ottenere un film omogeneo di ZnCdS con un rapporto molare dei due metalli tale da ottenere una bandgap il più vicina possibile al valore ottimale (2.75 eV). Successivamente, la deposizione dovrà essere ulteriormente ottimizzata considerando come substrato non più il vetro ma la superficie del CZTS policristallino, come nel dispositivo completo.

## 2.5 Deposizione del buffer di $Zn_xCd_{1-x}S$ tramite tecnica INK

La soluzione utilizzata per questa tecnica di deposizione è stata ottenuta introducendo 500  $\mu$ L di una miscela a composizione variabile di acetato di cadmio ( $Cd(CH_3COO)_2$ ) 0.1 M e di acetato di zinco ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) 0.1 M sciolti in acido acetico glaciale in un matraccio tarato contenente metanolo di grado HPLC ( $H_2O < 5\%$ ). Quindi 10 mg di Tiourea sono stati sciolti nel matraccio e il volume della soluzione è stato portato a 10 ml aggiungendo metanolo. Questa soluzione può essere conservata al buio a 5 °C fino a 5 giorni. I substrati quadrati di vetro CSL (2.5 x 2.5 cm) sono stati accuratamente puliti nel bagno a ultrasuoni utilizzando tre diversi solventi: acqua deionizzata, acetone e isopropanolo per 10 minuti ciascuno. Dopo il ciclo di pulizia, i substrati sono stati essiccati sotto flusso di azoto e conservati al riparo da polvere ed umidità fino al momento dell'uso.

Si può facilmente variare la composizione del  $Zn_xCd_{1-x}S$  su tutto l'intervallo a disposizione ( $0 < x < 1$ ) cambiando il rapporto tra le due soluzioni iniziali.

Le deposizioni avvengono in due passaggi: nel primo il substrato viene dapprima ricoperto dall'inchiostro precursore e successivamente asciugato in vuoto per far evaporare il solvente; il secondo è invece un trattamento termico in azoto a 250°C per 30 minuti.

**Tabella 2: Campioni di ZnCdS con diversa composizione ottenuti tramite tecnica INK**

Nome	[Cd/Zn] nominale	[Cd/Zn] GDOES	Eg (eV)
$Zn_{0.7}Cd_{0.3}S\_INK$	0.43	0.7	3.4 ÷ 3.55
$Zn_{0.4}Cd_{0.6}S\_INK$	1.5	1.9	3.1

Il metodo di deposizione è stato studiato finora utilizzando solamente due composizioni nominali ( $x=0.4$  e  $x=0.7$ ) come riportato in Tabella 2 ed ottimizzando parametri come il volume di soluzione depositato per  $cm^2$  di substrato, il numero di deposizioni, il trattamento termico (temperature e tempi) e soprattutto la tecnica di asciugatura dei campioni, la quale si è rivelata cruciale per l'ottenimento di strati omogenei.

In Figura 11 sono mostrati 3 campioni di  $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S\_INK$  che, nonostante siano nominalmente uguali, presentano una morfologia diversa e disomogenea a causa di differenti processi di asciugatura.

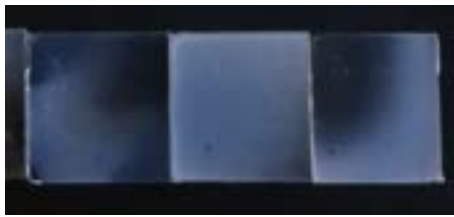


Figura 11: Immagine di 3 campioni di  $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S$ \_INK nominalmente uguali depositati su substrato di vetro CSL

Le varie prove hanno mostrato che per ottenere una buona omogeneità è necessario asciugare il campione più rapidamente possibile mediante la sua introduzione in una camera da vuoto seguita da un pompaggio più veloce e simmetrico possibile.

I campioni ottenuti sono stati caratterizzati attraverso misure di spettrofotometria e di GDOES come i precedenti, mostrando valori di energy-gap e concentrazioni di Zn maggiori rispetto ai campioni ottenuti per CBD, come riportato in Figura 12. In Tabella 2 si nota una differenza tra il valore nominale della composizione e il valore ottenuto da misure GDOES, che risulta essere più ricco in Cadmio; inoltre la disomogeneità dei campioni è evidenziata nel caso del campione  $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S$  da 3 valori diversi di  $E_g$  ottenuti su campioni nominalmente uguali.

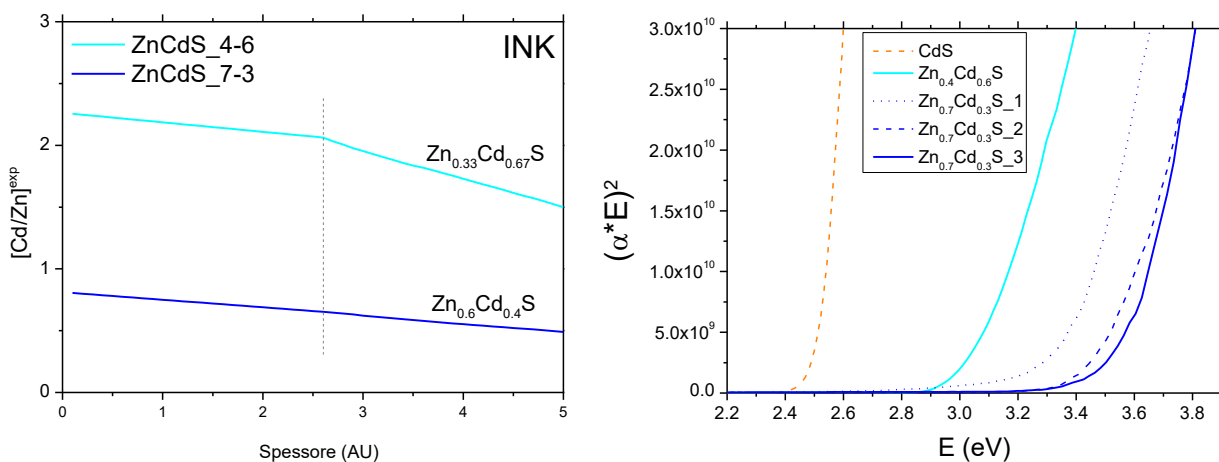


Figura 12: Andamento del rapporto Cd/Zn all'interno dei film e plot di  $Tauc$  di due campioni di  $ZnCdS$  ottenuti con la tecnica INK

### 3 Dispositivi CZTS/ZnCdS

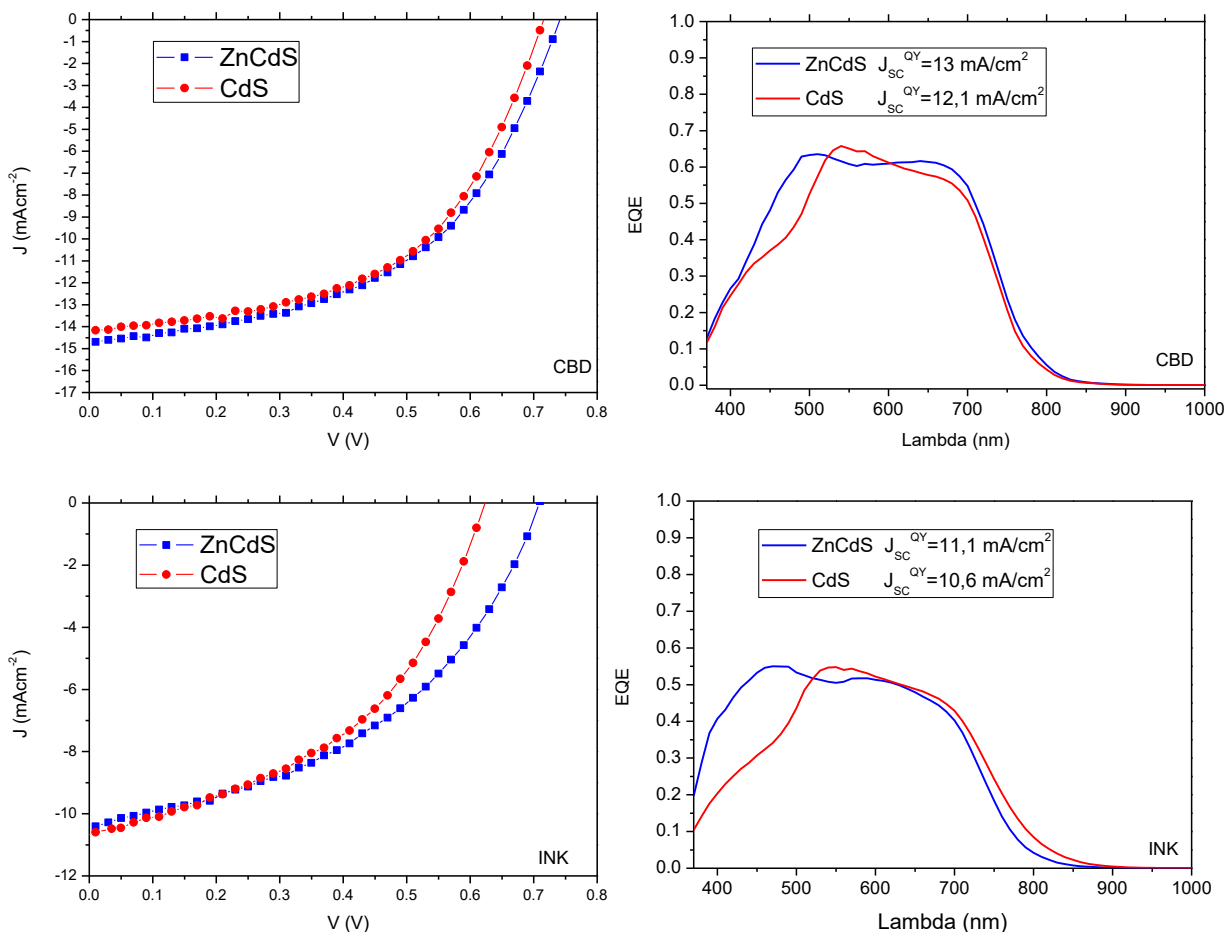
I campioni depositati su substrato di vetro che hanno mostrato le migliori caratteristiche di composizione ed energy gap, sono stati depositati nelle stesse condizioni su CZTS per ottenere dispositivi funzionanti e caratterizzare in questo modo le loro proprietà optoelettroniche. Nel caso della CBD è stato scelto il campione  $ZnCdS_4$  che ha un energy gap di circa 2.7 eV e una composizione stimata  $x=0.2$ , mentre nel caso della deposizione da inchiostro, a causa di una sperimentazione tuttora poco estesa, è stato scelto il campione  $Zn_{0.7}Cd_{0.3}S$  con concentrazioni effettive di zinco elevate  $x=0.6$  e di conseguenza alti valori di energy gap ( $E_g$  circa 3.4 eV).

Le celle così ottenute sono state misurate nel loro stato "as-grown" e quindi senza trattamenti termici successivi che, come riportato in Malerba et al. [6], migliorano le prestazioni del dispositivo. Per questo motivo le prestazioni delle celle riportate in Tabella 3 non raggiungono la loro massima efficienza. Inoltre la differenza che si nota tra le prestazioni delle due celle di riferimento con CdS evidenzia la scarsa riproducibilità dei dispositivi (soprattutto nello stato "as-grown"). Non è stato possibile misurare i

dispositivi dopo il trattamento termico perché inaspettatamente c'è stato un brusco calo delle prestazioni per entrambi i dispositivi, compatibile con una netta diminuzione della resistenza di shunt. Questa verifica verrà riprovata su nuovi dispositivi nella prossima annualità.

**Tabella 3. Prestazioni dei dispositivi con il buffer di ZnCdS ottenuto con entrambe le tecniche, rispetto al dispositivo di riferimento con il CdS**

	CBD		INK	
	CdS	ZnCdS_4	CdS	Zn <sub>0.7</sub> Cd <sub>0.3</sub> S
V <sub>oc</sub> (mV)	716	741	624	709
J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	14.2	14.7	10.7	10.4
J <sub>sc</sub> <sup>qy</sup> (mA/cm <sup>2</sup> )	12.1	13	10.6	11.1
FF (%)	53	50.3	45.1	43.9
Eff (%)	5.4	5.5	3	3.2



**Figura 13: In alto - la caratteristica J-V e la risposta spettrale della cella con ZnCdS<sub>4</sub> depositato per CBD confrontata con la cella standard in CdS. In basso - caratteristica J-V e risposta spettrale della cella con Zn<sub>0.7</sub>Cd<sub>0.3</sub>S depositato per INK e la relativa cella di riferimento con CdS**

In Figura 13 sono riportate le caratteristiche J-V di luce e la risposta spettrale dei dispositivi con ZnCdS depositato sia per CBD (alto) che per INK (basso). Le prestazioni vengono valutate in relazione alla cella di riferimento con il CdS standard ottenuto per CDB e processata in parallelo.

Nel caso della cella con lo ZnCdS depositato per CBD si vede un miglioramento sia della risposta spettrale che della corrente di cortocircuito. Tuttavia l'aumento della  $V_{oc}$  è relativamente piccolo essendo di soli 25 mV. Un primo motivo che potrebbe giustificare questo risultato è la concentrazione di zinco ancora inferiore a quella ottimale. Un altro fattore negativo potrebbe essere la presenza di idrossidi di zinco, la cui formazione è favorita dall'ambiente basico durante il bagno chimico. È infatti noto che la sostituzione dei solfuri con gli idrossidi tende a spostare le bande del buffer verso energie inferiori, tendendo così a mantenere un allineamento di tipo "cliff".

Nella cella con il buffer di ZnCdS ottenuto con la tecnica INK, si nota invece un aumento significativo della  $V_{oc}$ , che suggerisce un miglior allineamento tra le bande di conduzione del buffer e del CZTS.

Il miglioramento della raccolta nella regione ad alta energia della risposta spettrale è evidente e pur confermando l'aumento di energy gap del buffer, non si traduce in un aumento sostanziale della  $J_{sc}$ . Visto che il Fill Factor mostra un lieve peggioramento si può ragionevolmente ipotizzare che la qualità dell'interfaccia ZnCdS/CZTS non sia ancora sufficientemente ottimizzata, a causa della disomogeneità della morfologia e dello spessore dei film.

Dall'analisi delle due risposte spettrali di Figura 13 è inoltre possibile apprezzare una netta differenza dei due dispositivi con i buffer di ZnCdS nella regione a bassa lunghezza d'onda: infatti il buffer ZnCdS tipo INK presenta una gap notevolmente maggiore (circa 3,4 eV) rispetto a quello di tipo CBD (2.7eV), e uno spessore mediamente più piccolo. Di conseguenza cambia molto l'assorbimento da parte del buffer nella regione tra 400nm e 500 nm.

## 4 Risultati e conclusioni

Nel corso di questa annualità sono state dunque implementate due tecniche di deposizione da fase chimica che permettono di ottenere buffer layer di  $Zn_xCd_{1-x}S$  per celle solari in CZTS: la Chemical Bath Deposition (CBD) e la tecnica da inchiostro precursore (INK).

Sono state inoltre studiate alcune condizioni sperimentali che consentono di modificare e controllare le caratteristiche del film, in modo da depositare dei buffer layer con composizione e valori di energy gap appropriati. La gap ottica dei materiali è stata stimata da misure di spettrofotometria (T,R) attraverso il plot di Tauc, mentre per controllare l'effettiva composizione del film è stata messa a punto una tecnica di caratterizzazione innovativa basata su misure di GDOES. Nel caso della CBD c'è una notevole differenza tra la composizione stimata e quella nominale (vedi Tabella 1): in particolare il contenuto di zinco sovrastimato deriva in parte dal fatto che non tutto lo zinco presente nel bagno viene incorporato nel film, ma soprattutto dal fatto che il sale di zinco utilizzato (ZnCl) è fortemente igroscopico e la presenza di acqua compromette la pesata. La differenza tra composizione misurata e nominale è invece molto minore nel caso dei film ottenuti per INK (vedi Tabella 2).

Allo stato attuale di sviluppo la tecnica della CBD permette di ottenere film di ZnCdS con buona omogeneità, morfologia e riproducibilità, ma va ancora ottimizzata per alzare ulteriormente il valore della gap e migliorare l'allineamento di banda riducendo eventuali contaminazioni da ossidi e idrossidi di zinco. La tecnica della deposizione da inchiostro presenta notevoli vantaggi operativi, in termini di velocità di preparazione dei film, ampio intervallo di composizione e utilizzo di piccole quantità di reagenti anche tossici (Cadmio), ma deve essere ulteriormente migliorata ed ottimizzata per quanto riguarda la morfologia e lo spessore dei campioni, la riproducibilità e la stabilità del processo. Sono in corso le sperimentazioni di nuovi reagenti e di agenti complessanti che possano aumentare l'omogeneità dei film e permettere quindi di ottimizzarne la composizione e di conseguenza l'energy gap.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] K. Sun, C. Yan, F. Liu, J. Huang, F. Zhou, J. A. Stride, M. Green, and X. Hao, "Over 9% efficient kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cell fabricated by using  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$  buffer layer," *Adv. Energy Mater.*, p. 1600046, 2016.
- [2] A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia, and A. Mittiga, "Valence band offset at the  $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  interface probed by x-ray photoelectron spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 17, p. 175101, 2013.
- [3] C. Hubert, N. Naghavi, A. Etcheberry, O. Roussel, D. Hariskos, M. Powalla, O. Kerrec, and D. Lincot, "A better understanding of the growth mechanism of  $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$  chemical bath deposited buffer layers for high efficiency  $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$  solar cells," *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 205, pp. 2335 – 2339, 2008.
- [4] S. Kumar, A. Kumar, N. Kumar, and R. Chandra, "High temperature powder diffraction study of  $(\text{Zn},\text{Cd})\text{S}$  and  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  nanopowders," *RSC Advances*, vol. 1, pp. 1078 – 1082, 2011.
- [5] H. Yao, H. Shen, X. Zhu, J. Jiao, J. Li, and W. Wang, "Influence of Cd source concentration on photo-current response property of  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  film prepared by chemical bath deposition," *Ceramics International*, vol. 42, pp. 2466 – 2471, 2016.
- [6] C. Malerba, M. Valentini, and A. Mittiga, "Cation disorder in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films: Effect on solar cell performances," *Solar RRL*, vol. 1, SEP 2017.

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

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