



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di buffer in ossidi misti di zinco e stagno per celle a base di CZTS

S. Binetti, A. Le Donne, J. Parravicini, A. Mittiga, M. Acciarri

## SVILUPPO DI BUFFER IN OSSIDI MISTI DI ZINCO E STAGNO PER CELLE A BASE DI CZTS.

S. Binetti, A. Le Donne, J. Parravicini, , M. Acciarri (Università di Milano Bicocca, Dip. di Scienza dei Materiali e centro MIBSOLAR)  
A. Mittiga (ENEA)

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 solari a singola giunzione a base di  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive parte delle attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di strati buffer per celle a base di CZTS"

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Mittiga



Responsabile scientifico Università di Milano Bicocca : Simona Binetti

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DEPOSIZIONE DI UN BUFFER DI ZTO SU FILM DI CZTS ENEA. ....	5
3 CONCLUSIONI.....	12
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	12
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	13

## Sommario

In questo rapporto vengono descritte le attività svolte per valutare la possibilità di sostituire nelle celle solari in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) il tipico strato buffer in solfuro di cadmio (CdS) con un buffer costituito da un film sottile di ossido misto di zinco e stagno ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  o in breve ZTO).

I film di ZTO sono stati depositati via Radio Frequency (RF) sputtering, che non solo è un metodo più facilmente scalabile ed industrializzabile rispetto alla tecnica del bagno chimico universalmente usata per la deposizione del CdS, ma è esente dalle serie problematiche di gestione di elevate quantità di reflui tossici tipiche di quest'ultimo.

Efficienze dell'ordine del 1.2% sono state ottenute sostituendo il CdS con 75 nm di ZTO depositato a 100 W e trattando l'eterogiunzione CZTS/ZTO per 15' in aria a 300°C. E' stato inoltre dimostrato che i migliori risultati vengono ottenuti quando la superficie del CZTS viene preparata tramite lavaggio in una soluzione di ammoniaca e acqua distillata prima della deposizione dello ZTO, simulando ciò che avviene al principio della procedura di bagno chimico utilizzata per il CdS. Ulteriori modifiche di questa procedura (protezione della superficie del CZTS con ZnS durante il trasporto, etching con solfuro d'ammonio, trattamento termico a 300°C dopo la deposizione del TCO, riduzione della potenza di deposizione dello ZTO) sono già in programma per migliorare questo incoraggiante risultato e portarlo ad eguagliare il 7% ottenuto tramite la stessa procedura di annealing applicata ad analoghe celle in CZTS ma con CdS come buffer layer.

## 1 Introduzione

Il miglioramento delle prestazioni delle celle fotovoltaiche in CZTS deve innanzitutto passare per un sostanziale aumento della Voc che attualmente è il parametro più lontano dai suoi valori ottimali. Questo aumento può essere ottenuto migliorando diversi aspetti del dispositivo, ma sicuramente la parte più rilevante dovrà provenire da un cambiamento del buffer layer standard in CdS, sostituzione rilevante anche per le problematiche ambientali connesse all'uso e alla deposizione di composti a base di cadmio.

Tra i possibili film alternativi al CdS uno dei più promettenti è l'ossido misto di zinco e stagno ( $Zn_2SnO_4$  o ZTO in breve). Recentemente depositando questo buffer layer tramite Atomic Layer Deposition (ALD) è stata ottenuta una cella in CZTS con efficienza del 7.4% [1].

In questo lavoro vogliamo invece continuare lo studio iniziato l'anno scorso, volto all'ottimizzazione della deposizione dello ZTO mediante sputtering, cioè mediante un processo veloce, a basso costo e riproducibile su grandi aree.

## 2 Deposizione di un buffer di ZTO su film di CZTS ENEA.

Nella scorsa annualità tre diversi buffer layer erano stati depositati su dei film di CIGS cresciuti presso il centro Mibsolar dell'Università di Milano-Bicocca (UniMiB) per effettuare delle prove preliminari su un materiale ben noto e capace di fornire dispositivi con buone prestazioni. E' però del tutto evidente che le notevoli differenze tra CIGS e CZTS in termini di costanti reticolari, posizione energetica delle bande di conduzione e di valenza e natura chimica della interfaccia rendano necessario un test diretto sul materiale di interesse. Quest'anno si è quindi passati ad utilizzare il più promettente dei tre buffer layer esaminati l'anno scorso (e cioè lo ZTO) su film di CZTS cresciuti in ENEA con diversi processi.

Per le prime prove con il nuovo buffer layer sono stati preparati in ENEA 5 campioni nominalmente uguali provenienti dallo stesso precursore depositato su vetro soda lime ricoperto da circa  $1 \mu m$  di Molibdeno cresciuto per DC-sputtering. I precursori sono stati poi solforizzati in un forno a tubo a  $570^\circ C$  per 60 min chiudendoli dentro una capsula di vetro contenente 190 mg di zolfo. I campioni mostrano qualche alone superficiale legato alla presenza di segregazioni di  $SnS_x$ . L'etching chimico con  $(NH_4)_2S$  si è dimostrato abbastanza efficiente per eliminare queste segregazioni superficiali. La composizione è comunque omogenea e dai dati EDX risulta la seguente composizione media (campioni as-grown):

Cu (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	S (at%)
22,5	15,1	12,4	50,0

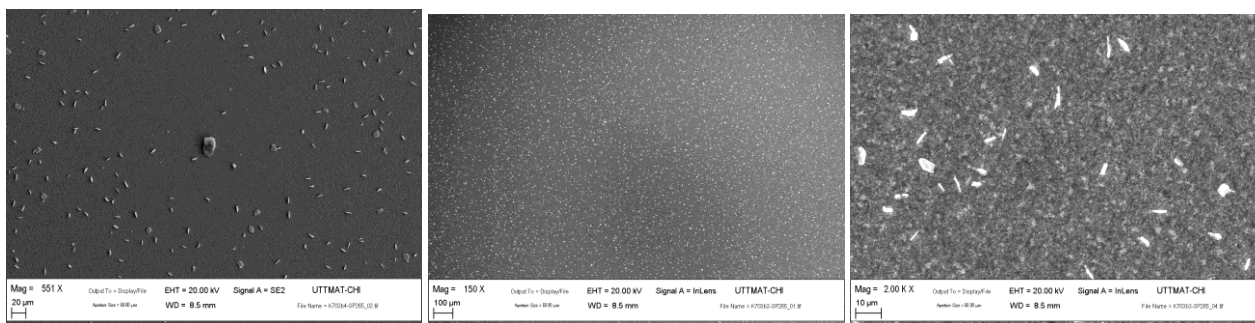


Figura 1 Immagini SEM dei campioni di CZTS K703b4 (a sinistra) e K703b3 (centro e destra).

Tre campioni sono stati poi ricoperti con circa 150 nm di ZnS evaporato per e-beam, al fine di proteggere la superficie durante la spedizione a Milano. Il sottile strato di ZnS può essere facilmente rimosso tramite etching in HCl. Un campione è stato spedito senza alcun trattamento (K703\_b4), mentre l'ultimo campione (K703\_b5) è stato trattato con  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  e poi ricoperto con il buffer layer di CdS tipicamente usato in ENEA.

K703_b1	Ricoperto con 150 nm di ZnS
K703_b2	Ricoperto con 150 nm di ZnS
K703_b3	Ricoperto con 150 nm di ZnS
K703_b4	As grown
K703_b5	Etch. con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ + CdS

Tre di questi campioni (b1,b4 e b5) sono stati usati per fare due primi confronti preliminari:

- tra il CdS preparato in ENEA e quello preparato presso il centro Mibsolar
- tra campioni protetti con ZnS e campioni non protetti

I campioni b2 e b3 sono stati tenuti per fare il confronto tra celle con il buffer in CdS e celle con il buffer in ZTO e come riserva nel caso in cui si verificasse qualche problema.

A parte il campione b5 già trattato in ENEA gli altri due campioni sono stati attaccati in  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  in soluzione acquosa al 20% a temperatura ambiente per 60 secondi, prima della deposizione di CdS o ZTO e, eventualmente, dopo la rimozione di ZnS.

Per la rimozione dello strato protettivo di ZnS si è invece immerso il campione in una soluzione di HCl (5% vol) a  $T=75^\circ\text{C}$  per 90 secondi.

Per ogni campione sono state realizzate 8 celle da  $0.15\text{ cm}^2$ , ottenute come riportato qui di seguito. Per depositare tramite bagno chimico il CdS, i campioni di CZTS vengono posti in un beaker contenente una soluzione 0.0137 M di CdAc in acqua bidistillata, una soluzione 0.0908 M di  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in acqua bidistillata e  $\text{NH}_3$  al 33% in rapporto di volumi 17.5 : 17.5 : 1. Il tutto viene posto sotto agitazione magnetica e la temperatura viene portata a  $75^\circ\text{C}$ . Al raggiungimento dei  $75^\circ\text{C}$  viene aggiunta una soluzione 0.079 M di tiourea in acqua bidistillata in rapporto di volume con le soluzioni di CdAc,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e  $\text{NH}_3$  precedentemente mescolate di 1 : 6.17. Il campione viene lasciato nel bagno chimico 11'30'' per raggiungere lo spessore di 75 nm, dopo di che viene sonicato in acqua bidistillata per 10 minuti e fatto asciugare in stufa a  $100^\circ\text{C}$ . Uno strato di ZnO intrinseco (80 nm), che previene eventuali shunt, viene quindi depositato tramite RF sputtering, mentre l'ossido trasparente conduttivo (TCO) costituito da 350 nm di ZnO drogato Al (AZO) viene cresciuto tramite DC pulsed (2 kHz) sputtering. La cella viene completata tramite evaporazione di una griglia di contatti in Al. Le celle sono state misurate sia appena preparate che dopo un annealing a  $200^\circ\text{C}$  su piastra per 30' in aria.

- Confronto del CdS

K703\_b1 → HCl → (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S → CdS → TCO + cella

K703\_b5 (CdS ENEA) → TCO + cella

		J <sub>sc</sub> medio (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> medio (mV)	Efficienza media %
PRE annealing	b1	10.23	165.06	0.52
	b5	8.77	82.73	0.25
POST annealing	b1	6.97	178.11	0.36
	b5	9.25	176.51	0.49

Il confronto tra b1 e b5 mostra che ci sono delle differenze tra il CdS/i-ZnO/AZO preparato presso il centro Mibsolar ed in ENEA, specie per quanto riguarda l'effetto dell'annealing post-deposizione (che a 200°C ha un effetto positivo sul CdS ENEA, mentre ha un effetto negativo su quello preparato presso il centro Mibsolar), ma comunque entrambe le celle sono molto scadenti.

- Confronto con/senza copertura di ZnS

K703\_b1 → HCl → (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S → CdS → TCO + cella

K703\_b4 → HCl → (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S → CdS → TCO + cella

		J medio (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc medio (mV)	Efficienza media %
PRE annealing	b1	10.23	165.06	0.52
	b4	11.54	155.57	0.54
POST annealing	b1	6.97	178.11	0.36
	b4	7.86	181.44	0.39

Il confronto tra b1 e b4 mostra che la ricopertura con lo ZnS non sembra particolarmente utile. Vista però la bassa qualità delle celle solari in esame sarà necessario verificare questa evidenza in futuro su dispositivi più efficienti.

Al fine di comprendere l'origine della non ottimale qualità dei film di CZTS, molto probabilmente responsabile dei bassi valori di efficienza ottenuti anche con il buffer layer standard in CdS, sono state effettuate presso il centro Mibsolar misure micro-Raman a temperatura ambiente mediante spettrofotometro Jasco Ventuno. L'apparecchiatura è equipaggiata con un CCD raffreddato Peltier (temperatura di esercizio: -50°C) e con un laser He-Ne ( $\lambda_{exc}$  = 633 nm). Per ottenere un buon rapporto segnale-rumore senza provocare un allargamento o uno spostamento dei picchi Raman associati a riscaldamento locale del campione sono stati scelti un obiettivo 20X-0.46 NA che fornisce uno spot di 4  $\mu$ m di diametro e una potenza del laser di 0.8 mW. Su tutti i campioni studiati (b1, b4 e b5) sono stati acquisiti spettri Raman prima e dopo l'annealing post-deposizione, ottenendo risultati del tutto identici sia in più punti dello stesso campione sia tra i tre diversi campioni, dimostrando una buona omogeneità. In Figura 2 è riportato un tipico spettro Raman misurato su una cella solare a base CZTS/CdS prima dell'annealing post-deposizione.



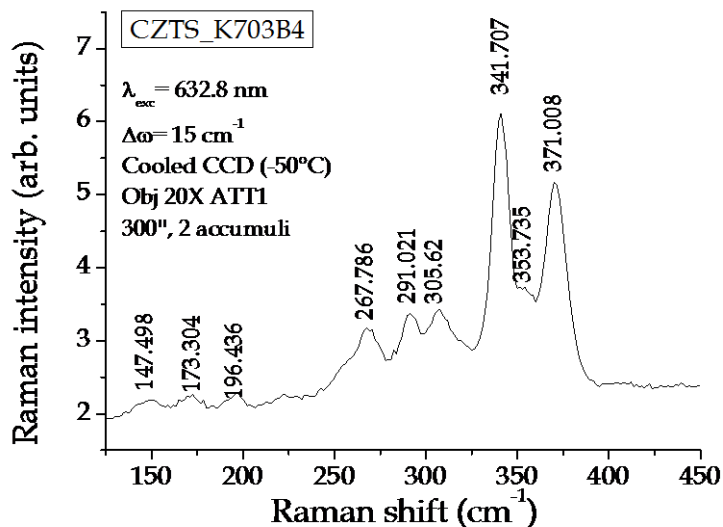


Figura 2 Spettro Raman del campione K703\_b4

E' possibile notare come i modi caratteristici del CZTS (267, 338 e 368  $\text{cm}^{-1}$ ) risultino posizionati a Raman shift più alti di circa 3  $\text{cm}^{-1}$ , la qual cosa, come noto in letteratura [2], può essere associata alla presenza di strain compressivo nella regione superficiale dello strato di CZTS sondato dal laser in dotazione allo spettrofotometro utilizzato. E' stato accuratamente verificato che questo spostamento non sia legato né a una errata centratura del sistema di acquisizione (che è stato calibrato imponendo che la posizione del picco principale di un campione di riferimento in silicio sia 520.65  $\text{cm}^{-1}$ ) né al riscaldamento locale dei campioni (effettuando test con potenza del laser pari a 0.08 mW). Nel caso di film sottili di  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  [3], un simile spostamento indotto da strain compressivo è stato dimostrato essere associato a una mancanza di rame nella regione più superficiale dello strato in esame. Oltre alla presenza di un probabile strain compressivo, gli spettri Raman hanno evidenziato la presenza di picchi normalmente non attribuiti al CZTS: i modi a circa 290, 305 e 355  $\text{cm}^{-1}$  potrebbero essere associati a una fase secondaria molto comune, cioè il CTS [4], oppure potrebbero essere quelli del CZTS a 287 e 353 elencati in [5]. Per i modi fra 140 e 200  $\text{cm}^{-1}$  non è stata trovata invece nessuna corrispondenza con le possibili fasi secondarie del CZTS, rendendo necessari ulteriori approfondimenti.

In Figura 3 è invece riportato un tipico spettro Raman misurato su una cella solare a base CZTS/CdS dopo l'annealing post-deposizione.



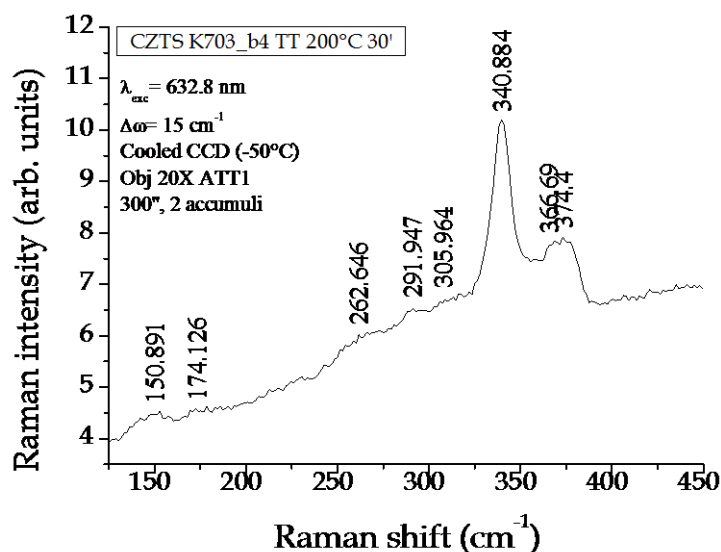


Figura 3 Spettro Raman del campione K703\_b4 dopo l'annealing a 200°C 30'

E' possibile notare come lo spostamento dei picchi Raman osservato in Figura 2 risulti ridotto in Figura 3, il che porta a supporre che il trattamento termico abbia portato a una riduzione dello strain compressivo.

Nel corso del lavoro, si è poi capito che i risultati poco soddisfacenti ottenuti in queste prime prove erano dovuti al fatto che sono state effettuate su campioni di CZTS solforizzati nel forno a tubo. Esperimenti successivi hanno mostrato che se il campione viene preparato in ENEA solforizzandolo nel nuovo forno IONVAC si possono ottenere risultati molto migliori, specie se l'annealing post-deposizione viene fatto a 300°C per 15 min.

Un esempio dei risultati ottenuti in ENEA con questo processo su celle solari a base di CZTS/CdS è fornito dai dati riportati in Tabella 1.

Tabella 1 Variazione dei parametri di una cella fatta col forno IONVAC nelle diverse fasi di annealing.

Cella	Note	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)	A (cm <sup>2</sup> )
KC397	As Grown	580	7.00	26	1.07	0.1
KC397_A300	15 min 300 C in aria	630	18.70	55.5	6.53	0.1
KC397_A300bis	dopo 2 giorni al buio	634	19.20	56.5	6.89	0.1
KC397_AR	AR MgF2 90 nm	636	20.44	55.14	7.17	0.1
KC397_ord	dopo riordinamento	654	8.70	25.35	1.44	0.1

I due campioni b2 e b3 non sono stati perciò utilizzati ed è stato invece prodotto un campione con lo stesso processo utilizzato per la cella KC397 che ha dato buoni risultati. Il campione, tagliato in tre parti tutte conservate sotto vuoto fino all'effettivo utilizzo, è stato inviato presso il centro Mibsolar. Su di esse è stato depositato il buffer layer alternativo  $Zn_2SnO_4$  (ZTO) tramite RF sputtering da target ceramico (75 wt.% ZnO–25 wt.%  $SnO_2$ ). I parametri utilizzati per tutte le deposizioni sono:

- base pressure  $1.5 \times 10^{-5}$  mbar
- working pressure  $6 \times 10^{-3}$  mbar
- flusso di Argon 2.7 sccm
- potenza 100 W
- nessun riscaldamento intenzionale del substrato.

Questi parametri sono il risultato dell'ottimizzazione riportata in [6].

Per tutti i campioni è stato usato un tempo di deposizione di 29 minuti per ottenere uno spessore di 75 nm, comunemente utilizzato per i buffer layer in celle CZTS. La calibrazione dello spessore è stata fatta mediante profilometro a stilo. Di seguito è riportata la sequenza di azioni intraprese per ciascun campione, precedentemente concordata con ENEA:

- CZTS 1: deposizione di 75 nm di ZTO, deposizione di i-ZnO e AZO, evaporazione contatti in Al, I-V sotto illuminazione, trattamento in aria a 300°C per 15 min su piastra, I-V sotto illuminazione
- CZTS 2: deposizione di 75 nm di ZTO, trattamento in aria a 300°C per 15 min su piastra, deposizione di i-ZnO e AZO, evaporazione contatti in Al, I-V sotto illuminazione
- CZTS 3: lavaggio CZTS per 10 min in acqua deionizzata e ammoniacale (al 33%) in proporzione 4:1, deposizione di 75 nm di ZTO, trattamento in aria a 300°C per 15 min su piastra, deposizione di i-ZnO e AZO, evaporazione contatti in Al, I-V sotto illuminazione.

I risultati della caratterizzazione I-V sotto illuminazione di 1 sun in condizioni AM1.5G dei tre campioni sono riportate nella tabella che segue. Per ognuno dei 3 campioni sono state realizzate e caratterizzate da 6 a 9 celle. Nel caso del CZTS 1 sono riportate le misure prima e dopo il trattamento su piastra, mentre per gli altri non è stato possibile acquisirle dato che il trattamento termico è stato fatto prima della deposizione del TCO e della griglia di contatto.

Run Id	Device	Note	Jsc	Voc	FF	Eff
			[mA/cm <sup>2</sup> ]	[mV]	[%]	[%]
CZTS 1	2f1p	AG	0.209	326	21.9	0.015
CZTS 1	2f2p	AG	0.203	302	24.7	0.015
CZTS 1	3f1p	AG	0.337	371	18.1	0.022
CZTS 1	3f2p	AG	0.0007	-	-	0
CZTS 1	3f3p	AG	0.272	114	27.1	0.008
CZTS 1	3f4p	AG	0.203	318	20.8	0.013
CZTS 1	3f1p	300°C 30'	2.798	502	22.2	0.312
CZTS 1	3f2p	300°C 30'	3.042	523	22.6	0.359
CZTS 1	3f3p	300°C 30'	3.603	470	23.3	0.395
CZTS 1	3f4p	300°C 30'	4.218	478	21.8	0.441
CZTS 1	2f1p	300°C 30'	3.4	507	22.5	0.388
CZTS 1	2f2p	300°C 30'	2.516	494	22.2	0.276
CZTS2	2f1p	300°C 15' pre-TCO	0.911	438	25.1	0.100
CZTS2	2f2p	300°C 15' pre-TCO	1.340	455	24.7	0.150
CZTS2	2f2p	300°C 15' pre-TCO	1.343	452	24.6	0.149
CZTS2	2f1p	300°C 15' pre-TCO	0.895	442	25.2	0.099
CZTS2	2f2p	300°C 15' pre-TCO	1.303	455	24.2	0.143
CZTS2	2f3p	300°C 15' pre-TCO	1.744	480	24.1	0.202
CZTS2	3f1p	300°C 15' pre-TCO	1.888	486	23.8	0.218
CZTS2	3f2p	300°C 15' pre-TCO	1.829	460	22.8	0.192
CZTS2	3f3p	300°C 15' pre-TCO	2.060	209	23.8	0.102
CZTS3	3f1p	H2O-NH3+300°C 15' pre-TCO	4.607	364	27.3	0.457
CZTS3	3f2p	H2O-NH3+300°C 15' pre-TCO	6.276	428	28.1	0.755
CZTS3	3f3p	H2O-NH3+300°C 15' pre-TCO	8.942	456	28.5	1.161
CZTS3	2f1p	H2O-NH3+300°C 15' pre-TCO	8.569	375	29.6	0.950
CZTS3	2f2p	H2O-NH3+300°C 15' pre-TCO	6.432	465	26.9	0.805
CZTS3	2f3p	H2O-NH3+300°C 15' pre-TCO	5.851	452	26.8	0.710
CZTS3	2f3p	H2O-NH3+300°C 15' pre-TCO	5.913	452	26.8	0.717

Come si vede in tabella, le performance iniziali della cella CZTS 1 AG sono risultate pessime, con  $J_{sc}$  dell'ordine dei 0.2 mA/cm<sup>2</sup>. Tutte le celle trattate su piastra hanno mostrato un miglioramento sostanziale delle performance, sia in termini di  $J_{sc}$  che di  $V_{oc}$ . L'unico parametro che stenta a migliorare è il FF, che non arriva mai al 30%. Questo valore è analogo a quello osservato in ENEA per le celle AG, che però miglioravano molto dopo il trattamento su piastra. Resta quindi da capire perché la stessa cosa non sia avvenuta con le celle solari a base di CZTS/ZTO. Il risultato migliore è stato ottenuto con la cella 3f3p del campione CZTS 3:  $J_{sc}$  8.94 mA/cm<sup>2</sup>,  $V_{oc}$  456 mV, FF 28.46%, efficienza 1.16 %. Sembra quindi che la preparazione della superficie che avviene al principio della procedura di bagno chimico utilizzata per il CdS sia fondamentale anche in questo caso. Ulteriori differenze tra l'annealing post-deposizione effettuato da ENEA su celle solari a base CZTS/CdS e quello eseguito presso il centro Mibsolar su dispositivi a base CZTS/ZTO sono:

- dopo il trattamento su piastra la corrente di buio e il fattore di idealità del dot migliore sono rispettivamente  $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  e 2.9 per celle solari a base CZTS/ZTO, mentre per celle solari a base CZTS/CdS sono risultati dell'ordine dei  $\text{nA}/\text{cm}^2$  e  $< 2$ ;

- l'ulteriore miglioramento di efficienza osservato in ENEA su celle solari a base CZTS/CdS conservate per qualche giorno al buio non è stato riscontrato presso il centro Mibsolar su celle a base CZTS/ZTO.

Le ragioni delle differenze appena citate sono ancora oggetto di indagine.

### 3 Conclusioni

I risultati di questo lavoro hanno messo in evidenza la possibilità concreta di utilizzare ZTO depositato tramite RF sputtering come buffer layer alternativo al CdS in celle solari a base di CZTS. Le pessime prestazioni ottenute sui primi campioni erano da imputare principalmente alla scarsa qualità dell'assorbitore in CZTS.

Solamente nel mese di settembre l' ENEA ha fornito un CZTS di qualità migliore (ottenuto utilizzando il nuovo forno di solforizzazione IONVAC invece del vecchio forno a tubo) con il quale sono stati messi in evidenza alcuni importanti aspetti del processo di realizzazione delle celle ZTO/CZTS.

Si è innanzitutto confermato il benefico effetto di un trattamento termico post-deposizione a  $300^\circ\text{C}$  già osservato in ENEA.

Ancora più rilevante è però il miglioramento mostrato in seguito ad un lavaggio in una soluzione di ammoniaca e acqua distillata prima della deposizione dello ZTO, simulando ciò che avviene al principio della procedura di bagno chimico utilizzata per il CdS. Ulteriori miglioramenti della interfaccia ZTO/CZTS (e di conseguenza della efficienza dei dispositivi) potrebbero quindi essere ottenuti con una ottimizzazione delle procedure di preparazione della superficie del CZTS prima della deposizione dello ZTO o dall'uso di pressioni o potenze di sputtering in grado di minimizzare la creazione di difetti interfacciali durante la deposizione stessa.

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1] 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.
- [2] I. De Wolf, "Micro-raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits," *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, p. 139, 1996.
- [3] S. Binetti, P. Garattini, R. Mereu, A. Le Donne, S. Marchionna, A. Gasparotto, M. Meschia, I. Pinus, and M. Acciarri, "Fabricating  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells on flexible substrates by a new roll-to-roll deposition," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, p. 105006, 2015.
- [4] S. Marchionna, P. Garattini, A. Le Donne, M. Acciarri, S. Tombolato, and S. Binetti, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells grown by sulphurisation of sputtered metal precursors," *Thin Solid Films*, vol. 542, pp. 114 – 118, 2013.
- [5] M. Dimitrievska, A. Fairbrother, X. Fontane, T. Jawhari, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, and A. Perez-Rodriguez, "Multiwavelength excitation raman scattering study of polycrystalline kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 021901, 2014.
- [6] R. A. Mereu, A. Le Donne, S. Trabattoni, M. Acciarri, and S. Binetti, "Comparative study on structural, morphological and optical properties of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  thin films prepared by r.f. sputtering using Zn and Sn metal targets and  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2$  ceramic target," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 626, pp. 112 – 117, 2015.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

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

CIGS –  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

CdS – solfuro di cadmio

ZTO-  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,ossido misto di zinco e stagno

ZnS - solfuro di zinco

$\text{In}_2\text{S}_3$  - solfuro di indio

RF - radio frequency

Ar – argon

Cd - cadmio

CBD - bagno chimico

ALD - Atomic Layer Deposition

ILGAR - Ion Layer Gas Reaction

MOCVD - deposizione chimica di vapori metallo-organici (Metal Organic Chemical Vapour Deposition)

ED - electrodeposizione

Eg – energy gap

### **Curriculum scientifico del gruppo di lavoro**

Il gruppo della Prof.ssa Binetti e del Prof. Acciarri lavora da anni sulle tecniche di crescita e caratterizzazione di semiconduttori per applicazioni optoelettroniche e fotovoltaiche. L'attività scientifica è stata orientata in particolare allo studio dell'influenza delle impurezze e dei difetti reticolari sulle proprietà elettriche e ottiche di semiconduttori elementari e composti (silicio, carburo di silicio, e leghe di rame, gallio e selenio, leghe a base di elementi III-V). Le competenze sulle tecniche di caratterizzazione sono molto ampie e vanno dalla microscopia elettronica per analisi chimiche e strutturali alle tecniche ottiche (luminescenza e Raman) ed elettriche (effetto Hall) anche in funzione della temperatura. Dal punto di vista più tecnologico, il gruppo ha negli ultimi anni sviluppato forti competenze nella crescita di film sottili di CIGS e di CZTS e di altri materiali finalizzati alla realizzazione di celle fotovoltaiche del tutto simili a quelle oggetto della linea di attività B.1.3. Di particolare interesse per il progetto ENEA sono le tecnologie sviluppate per la deposizione di film sottili di tipo n per la realizzazione degli strati di buffer dei dispositivi completi. Il gruppo rappresenta anche una componente importante del Centro MIB-Solar (Centro Milano-Bicocca per lo Studio di Materiali, Processi e Dispositivi per l'Energia Solare) e partecipa a diversi progetti Europei, Nazionali e Regionali sul fotovoltaico.