



Ricerca di Sistema elettrico

Fabbricazione e ottimizzazione di celle a singola giunzione in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ su substrati di vetro e su wafer di silicio

C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, A. Mittiga

FABBRICAZIONE E OTTIMIZZAZIONE DI CELLE A SINGOLA GIUNZIONE IN $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ SU SUBSTRATI DI VETRO E SU WAFER DI SILICIO

C. Malerba^{2,1}, M. Valentini^{3,1}, E. Salza¹, A. Mittiga¹

¹ ENEA, ² Università di Trento, DICAM, ³ Sapienza - Università di Roma, Dip. di Chimica

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 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 STUDIO DEL RUOLO DEL SODIO NEL CZTS	6
2.1 PRIMI RISULTATI NEL FORNO A TUBO	6
2.2 STUDIO DELLA RIPRODUCIBILITÀ DELLA DISTRIBUZIONE DEL SODIO E NECESSITÀ DI VETRI BARRIERA	6
2.3 CAMPIONI DI Na:CZTS CRESCIUTI SU FTO NEL FORNO IONVAC	7
2.3.1 <i>Implementazione del forno IONVAC</i>	7
2.3.2 <i>Morfologia dei campioni con NaF evaporato sul front e sul back</i>	8
2.3.3 <i>Distribuzione del sodio nei campioni di CZTS “as grown”</i>	10
2.4 CELLE SOLARI IN Na:CZTS PRODOTTE NEL FORNO IONVAC SU FTO.....	13
3 CRESCITA DELLE CELLE IN CZTS SU SILICIO.....	16
3.1 STUDIO DI STRATI TRASPARENTI E CONDUTTIVI PER L’INTERCONNESSIONE NELLE CELLE TANDEM	17
3.2 CELLE IN CZTS CRESCIUTE SU SUBSTRATI Mo/ZNO/C-Si.....	19
3.3 CELLE IN CZTS CRESCIUTE SU SUBSTRATI Mo/FTO/C-Si.....	22
4 CONCLUSIONI.....	26
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27

Sommario

Il progetto punta a di sviluppare il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) come semiconduttore innovativo per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici, avendo come obiettivo finale a lungo termine l'uso del CZTS come materiale assorbitore in celle tandem CZTS/silicio. A tal fine sono state seguite due linee di attività in parallelo:

1. La prima è lo sviluppo di metodi di drogaggio del CZTS con il sodio per la produzione di celle solari su vetri con uno strato di ossido di stagno (FTO :Fluorine doped Tin Oxide). L'FTO funge da barriera per la diffusione del sodio durante i processi di crescita. Il sodio è stato quindi introdotto in quantità controllata tramite evaporazione di NaF sulla superficie o sul retro del precursore. Lo sviluppo di metodi per il drogaggio del CZTS con il sodio è importante sia per favorire la crescita dei grani che per la passivazione dei difetti ed è necessario anche per la futura produzione di celle tandem su silicio. E' stato mostrato che 13 nm di NaF sul retro del materiale permettono di ottenere i migliori risultati in termini di morfologia e riproducibilità. Anche analizzando le prestazioni dei dispositivi completi si conferma che le migliori efficienze (intorno al 5%) si ottengono utilizzando 13 nm di NaF, anche se non si osservano differenze significative tra la localizzazione del drogante sulla superficie o sul retro del precursore. Un risultato incoraggiante è l'elevato valore del FF già nei dispositivi as-produced, ovvero prima di un Post-Deposition Annealing (PDA) a 300°C. Infatti, le celle solari realizzate in passato su vetri CSL mostravano efficienze elevate solo dopo il PDA, che però generava un aumento del disordine cationico nel CZTS e corrispondeva quindi a un materiale con una gap minore di circa 1.5 eV. I materiali più interessanti sono invece quelli più ordinati ottenuti nello stato as-grown, caratterizzati da una gap di circa 1.65 eV, ottimale per la fabbricazione di top-cell in dispositivi tandem. Le celle fabbricate in passato su CSL erano limitate nello stato ordinato da una barriera parassita al contatto posteriore tra CZTS e MoS_2/Mo . L'impiego di vetri FTO ha permesso invece di ottenere FF superiori al 50% già con i materiali ordinati, suggerendo quindi la formazione di un migliore contatto ohmico tra CZTS e MoS_2 . Il limite maggiore delle celle prodotte su FTO è la bassa corrente di corto circuito, dovuto probabilmente sia a una morfologia dell'assorbitore ancora non ottimale, ma anche a una passivazione incompleta dei difetti. Parte del sodio introdotto nel CZTS, infatti, potrebbe essere perso durante i successivi passi di fabbricazione dei dispositivi. In futuro quindi si prevede di monitorare l'evoluzione del profilo del sodio durante la fabbricazione delle celle sviluppando eventualmente dei metodi per introdurre un'ulteriore quantità di sodio anche dopo la crescita del CZTS in modo da studiare il suo possibile effetto sullo strato buffer e sulla passivazione delle interfacce.
2. Parallelamente alle attività sui vetri FTO, sono state prodotte le prime celle in CZTS su silicio. I primi dispositivi completi, realizzati su silicio utilizzando il Molibdeno standard da 1 micron usato per le celle convenzionali ed i metodi di drogaggio con sodio sviluppati in precedenza mostrano una buona adesione, una dimensione accettabile dei grani ed efficienze simili a quelle su vetro FTO. Si è poi affrontato lo sviluppo di opportuni contatti trasparenti tra CZTS e Silicio, che garantiscano un buon contatto elettrico, una buona trasparenza e una buona protezione del wafer di silicio durante la fase di solforizzazione in forno. Per avere queste caratteristiche si è cercato di sviluppare in questa annualità un contatto costituito da un bilayer MoS_2/TCO (Transparent Conductive Oxide). Si è valutata la resistenza di diversi tipi di TCO alla solforizzazione caratterizzandoli dal punto di vista elettrico e ottico prima e dopo la solforizzazione. Si è constatato che il bilayer MoS_2/ZnO non è sufficientemente stabile dal punto di vista chimico e della interdiffusione degli elementi e si è perciò iniziato lo sviluppo di un bilayer MoS_2/FTO (Fluorine doped tin oxide). Con questo bilayer sono stati ottenuti dispositivi in CZTS su silicio con ottima morfologia e trasmittanza accettabile. Le prestazioni di queste celle richiedono ulteriori miglioramenti: l'efficienza massima è infatti appena superiore all'1% ed è limitata principalmente dall'elevata resistenza serie (circa $20 \Omega\text{cm}^2$). Per ulteriori sviluppi sarà quindi necessario ottimizzare il contatto posteriore Mo/FTO dal punto di vista elettrico.

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 (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 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (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 13.8% presentato alla PVSEC-26 del 2016 da un gruppo di ricerca del DGIST (Sud-Corea) su una cella in CZTSSe con area 0.181 cm^2 e certificato dal KIER. Questo risultato non è stato mai pubblicato su una rivista e spesso il record citato è il 12.6% ottenuto dall'IBM alla fine del 2013 [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.

Per quanto riguarda le celle basate sul puro solfuro CZTS, inizialmente i due risultati migliori, ottenuti dal gruppo della UNSW, non erano stati pubblicati in un articolo dettagliato ma vennero solo riportati nelle tabelle di tutti i record fotovoltaici [2] indicando come riferimento un articolo [4] in cui si usava un buffer layer di $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ (e quindi diverso dal CdS usato tipicamente nelle celle in CZTS). Quest'anno è uscito invece un articolo [3] che descrive in dettaglio le procedure usate per fabbricare la cella record. Si è così saputo che il record è stato ottenuto con un classico buffer in CdS e che il miglioramento è stato ottenuto solo effettuando un annealing del dispositivo a $270 \text{ }^\circ\text{C}$ per un tempo non specificato subito dopo la deposizione del CdS. Secondo gli autori l'aumento dell'efficienza è dovuto al miglioramento della eterogiunzione CdS/CZTS dovuta all'interdiffusione di Zn, Cd e all'accumulo di sodio all'interfaccia.

Si conferma perciò l'importanza del controllo del sodio nei dispositivi in CZTs. Questo argomento costituisce la prima parte di questo rapporto. La seconda riguarda invece le prime prove condotte per la fabbricazione di celle tandem CZTS/silicio.

2 Studio del ruolo del sodio nel CZTS

2.1 Primi risultati nel forno a tubo

Già nelle passate annualità era stato avviato lo studio dell'effetto del sodio nei film di kesterite. I primi esperimenti erano stati effettuati utilizzando un forno a tubo in cui i campioni venivano solforizzati all'interno di una capsula di vetro, contenente sia i precursori quaternari Cu-Zn-Sn-S che lo zolfo in forma di pellets. Da questi primi esperimenti era già emerso il ruolo importante del sodio nella crescita dei grani, come evidenziato dalle foto SEM riportate in Figura 1: i campioni cresciuti su vetro soda lime (SLG, Pannello 1) mostrano infatti una discreta morfologia, con grani di dimensioni superiori a $0.5 \mu\text{m}$, mentre i materiali cresciuti su vetri con una barriera di FTO (Fluorine doped Tin Oxide, F:SnO_2) per la diffusione del sodio mostrano invece una scarsa qualità morfologica, con grani molto piccoli soprattutto sul retro del film (Pannello 2). Tuttavia, l'introduzione di sodio tramite evaporazione di NaF, depositato sulla superficie del precursore prima della solforizzazione, favorisce la crescita dei grani anche su film cresciuti su FTO. Risultati simili si ottengono anche su Molibdeno (Pannelli 4-6), depositato sugli stessi substrati (SLG e FTO), con la sola differenza che su SLG i grani in presenza di Mo risultano più piccoli (Pannello 4), probabilmente per una quantità ridotta di sodio che viene parzialmente bloccato dal film di Mo.

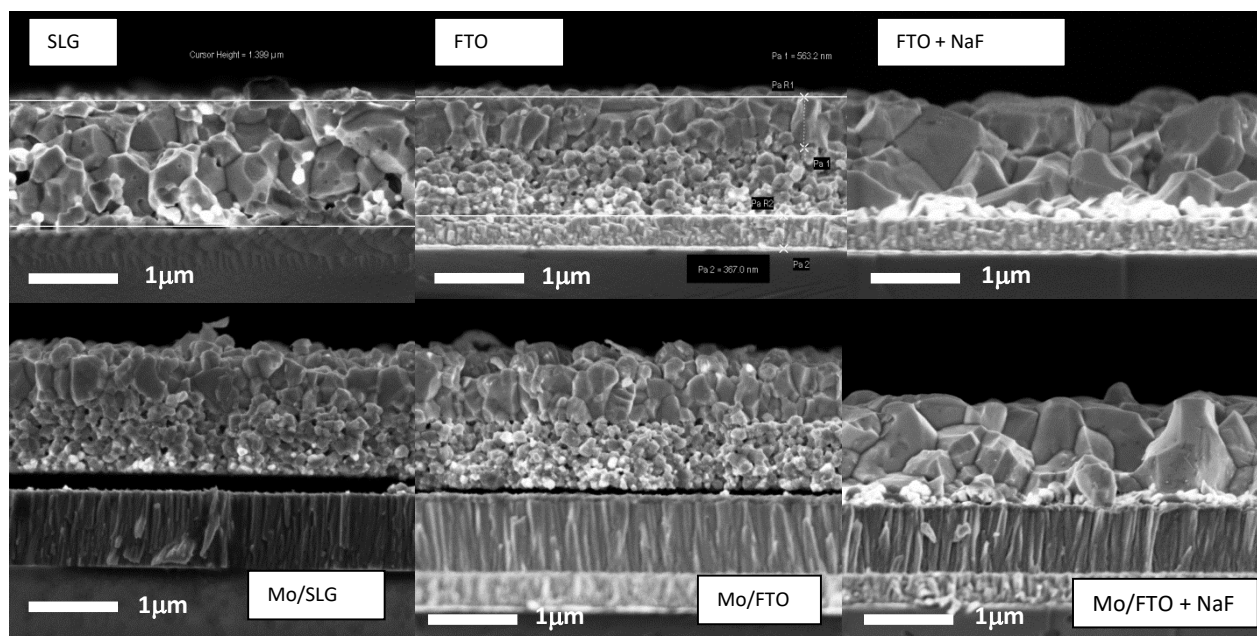


Figura 1: Confronto tra film di CZTS (K620) depositati e solforizzati simultaneamente nel forno a tubo su diversi substrati, con e senza aggiunta di NaF evaporato sul precursore.

La qualità morfologica del CZTS è ovviamente molto importante per l'impiego del materiale come strato assorbitore nelle celle solari perché tipicamente grandi dimensioni dei grani migliorano le prestazioni dei dispositivi minimizzando la ricombinazione a bordo grano.

Pertanto, durante questa annualità gli studi sul drogaggio del CZTS con il sodio sono stati approfonditi, focalizzandoli principalmente sui campioni cresciuti con il nuovo processo di solforizzazione nel forno IONVAC, poiché è quello che nella passata annualità ha permesso di raggiungere le migliori efficienze fotovoltaiche sui dispositivi [8].

2.2 Studio della riproducibilità della distribuzione del sodio e necessità di vetri barriera

Tutti gli studi sul drogaggio con il sodio svolti in questa annualità sono stati concentrati esclusivamente sui materiali cresciuti su vetri barriera, ovvero vetri soda lime ricoperti da uno strato di FTO (Fluorine doped Tin Oxide, $F:SnO_2$) che funge da barriera per la diffusione del sodio. Questo è necessario per poter controllare la quantità di sodio, che viene introdotto in quantità controllata tramite evaporazione di NaF, escludendo completamente il contributo dovuto alla diffusione dal substrato.

Le misure di GDOES hanno infatti evidenziato come i vetri soda lime commerciali introducano una quantità di sodio non controllata e quindi irripetibile, che non permette una corretta ottimizzazione dei processi e dei materiali.

Un chiaro esempio è mostrato nella Figura 2, dove viene mostrata la variabilità dell'accumulo di sodio sul retro di tre film di CZTS nominalmente uguali, cresciuti su vetro soda lime ricoperto di molibdeno. Nello stesso grafico si vede che l'accumulo di sodio nel campione cresciuto direttamente su vetro (KN797_CSL) è confrontabile con quello misurato su Molibdeno (KN797_Mo). Tuttavia, come mostrato nel pannello 2, si trovano altri casi in cui su CSL l'accumulo di sodio è molto maggiore rispetto a quello che si trova quando è presente anche lo strato di Molibdeno.

Sulla base di questi risultati, per eliminare possibili cause di non riproducibilità dei materiali, sono stati abbandonati i vetri soda lime e le attività sono state svolte utilizzando solo vetri FTO.

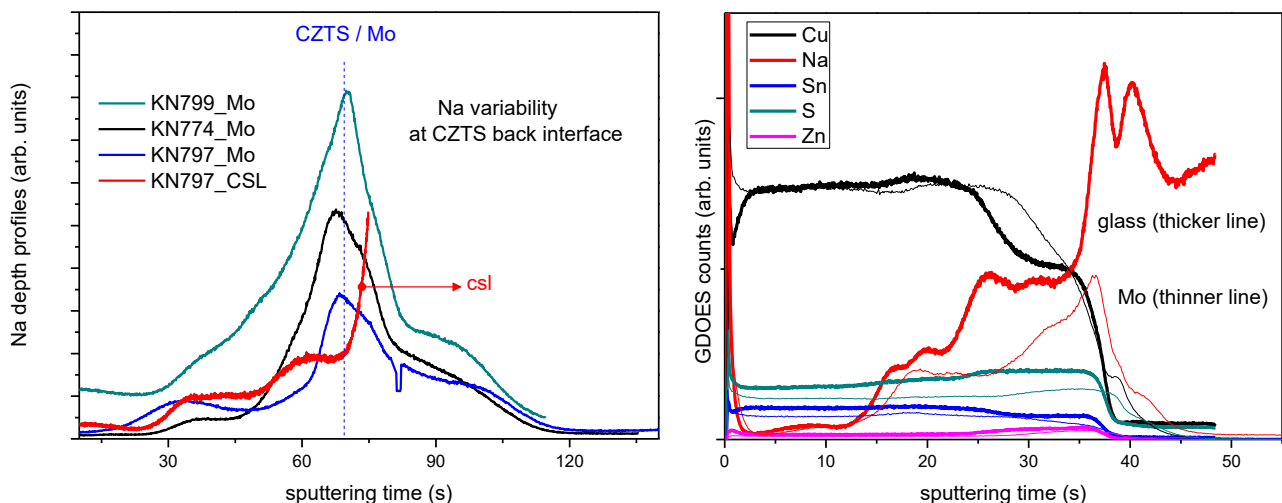


Figura 2: Pannello 1: Accumulo di sodio sul retro di campioni di CZTS nominalmente uguali cresciuti su Mo/CSL e su CSL. Pannello 2: confronto tra i profili GDOES misurati in due campioni cresciuti in parallelo su vetro (KN869a) e su Moli (KN869b).

2.3 Campioni di Na:CZTS cresciuti su FTO nel forno IONVAC

2.3.1 Implementazione del forno IONVAC

Per migliorare l'omogeneità dei campioni sono state effettuate delle modifiche al sistema IONVAC: infatti in passato i due riscaldatori di grafite erano alimentati da due elettrodi di rame raffreddati ad acqua e adiacenti alla camera di solforizzazione. Questi due elementi a temperatura molto più bassa degli altri portavano a una distribuzione di temperatura (e probabilmente dei flussi di gas) non omogenea all'interno del forno. Questi elettrodi sono stati quindi sostituiti con due nuovi contatti di grafite che si scaldano insieme al resto del sistema migliorando l'omogeneità della temperatura. La necessità di riscaldare masse e volumi maggiori di prima ha richiesto però la sostituzione del trasformatore per raggiungere temperature di processo uguali (o eventualmente maggiori) a quelle utilizzate in passato.

Queste implementazioni hanno quindi richiesto del tempo per ottimizzare nuovamente le rampe di processo, permettendo però un guadagno sull'omogeneità dei materiali trattati, soprattutto quando si lavora su larga area, ad esempio per la preparazione di ampi substrati di Mo/MoS₂ (7.5x7.5 cm²) o per la solforizzazione simultanea di molti campioni.

2.3.2 Morfologia dei campioni con NaF evaporato sul front e sul back

- NaF sul front del precursore

Il primo metodo esplorato per introdurre sodio nei campioni di CZTS è quello basato sull'evaporazione di quantità variabili di NaF sulla superficie del precursore prima della solforizzazione, come mostrato nello schema in Figura 3. I primi esperimenti con questa procedura erano stati già avviati lo scorso anno e sono stati ripetuti in questa annualità dopo l'implementazione del forno IONVAC.

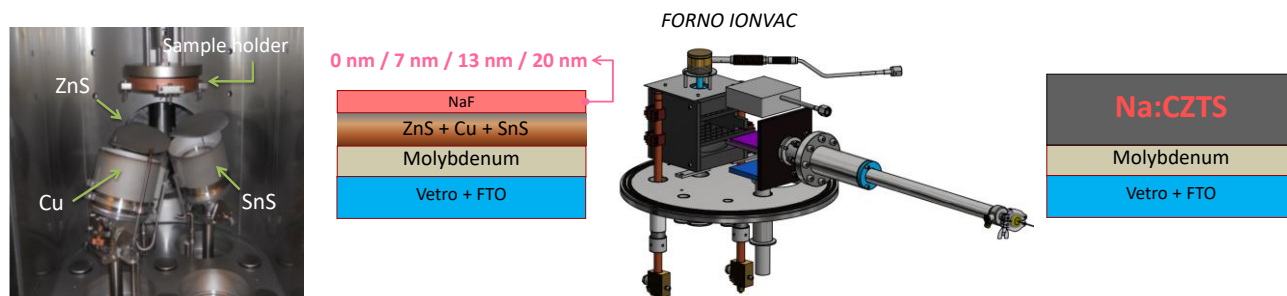


Figura 3: schema del processo di crescita dei campioni di CZTS drogati con il sodio usando NaF sul front: 1. Deposizione del precursore per co-sputtering; 2. Evaporazione di NaF sulla superficie del precursore; 3. Solforizzazione nel forno IONVAC; 4. Campione di Na:CZTS finale drogato.

I risultati confermano che l'introduzione di sodio favorisce la crescita dei grani. Nell'esempio riportato in Figura 4 è mostrata una serie di quattro campioni preparati a partire dallo stesso precursore con l'evaporazione rispettivamente di 0, 7, 13 e 20 nm di NaF. I due campioni con 0 e 7 nm di NaF mostrano quasi una completa assenza di cristallizzazione, mentre già con 13 nm di NaF si ha una buona crescita dei grani.

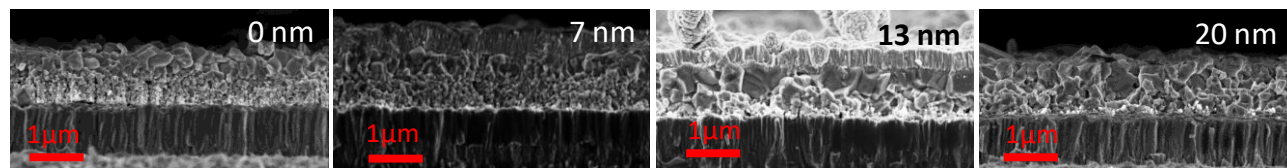


Figura 4: Campioni di CZTS KN895, KN890, KN893 e KN894 cresciuti su vetro FTO rispettivamente con 0, 7, 13 e 20 nm di NaF evaporato sul front. La solforizzazione è stata effettuata nel forno IONVAC a 560°C.

Il campione con 20 nm di NaF di questa serie, nonostante mostri anch'esso una chiara cristallizzazione del film, sembrerebbe avere grani leggermente più piccoli rispetto al film con 13 nm. Tuttavia, non è perfettamente chiaro quale sia la quantità di NaF ottimale per favorire la crescita dei grani, poiché in alcuni casi, contrariamente all'esempio precedente, i campioni con 13 nm hanno mostrato una morfologia ancora scadente e la cristallizzazione migliore si è ottenuta invece utilizzando 20 nm di NaF. Un esempio è mostrato in Figura 5, dove si osserva un trend crescente delle dimensioni dei grani al crescere della quantità di NaF.

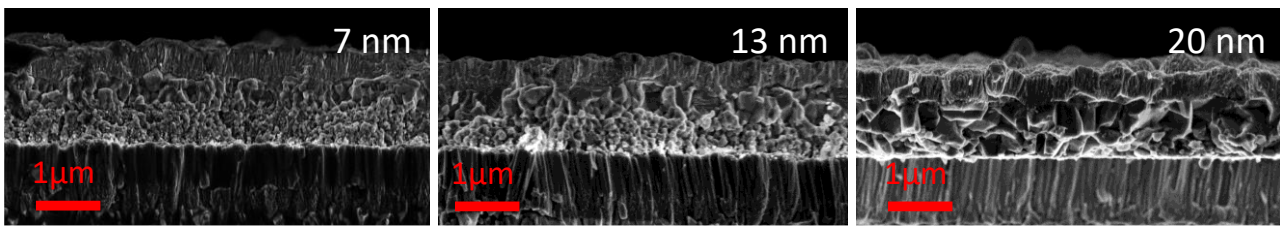


Figura 5: Campioni di CZTS (KN890, KN887, KN889) cresciuti dallo stesso precursore SP352 con 7, 13 e 20 nm di NaF evaporato sul front. La solforizzazione è stata effettuata nel forno IONVAC a 560°C.

Una possibile spiegazione per queste variabilità morfologiche può essere uno scarso controllo della quantità di sodio che, dallo strato di NaF evaporato sulla superficie del precursore, diffonde effettivamente dentro al campione, poiché parte di questo può facilmente rievaporare durante la solforizzazione. La perdita di sodio per evaporazione ad alta temperatura è un fenomeno già noto dalla letteratura [9] ed è stato anche osservato nei nostri esperimenti. Infatti, in alcuni casi, anche in campioni di CZTS cresciuti su vetro barriera e senza NaF sono state rivelate tracce di sodio, rilasciato per evaporazione da altri campioni (depositati ad esempio su vetri soda lime o contenenti NaF) che hanno agito come sorgenti di sodio per i campioni adiacenti nella camera di solforizzazione.

È bene osservare che nonostante le possibili perdite per rievaporazione di sodio durante la solforizzazione, le misure GDOES effettuate sui campioni “as grown” confermano comunque che la quantità di sodio all’interno del film di CZTS aumenta all’aumentare dello spessore di NaF evaporato. L’esempio riportato in Figura 6 si riferisce a tre campioni analoghi ai precedenti, ma depositati direttamente su FTO, con quantità crescenti di NaF. In assenza di standard opportuni la misura di GDOES non può dare alcuna informazione quantitativa sulla concentrazione di sodio, ma da calcoli basati sui volumi molari si può dedurre che la sua concentrazione nel campione con 20 nm di NaF evaporati non può essere maggiore del 1.5 at%. Nello stesso grafico viene anche mostrato il profilo di un campione su FTO senza NaF, dove si conferma che su vetro barriera il sodio viene completamente bloccato e non ne viene rilevata alcuna traccia all’interno del film.

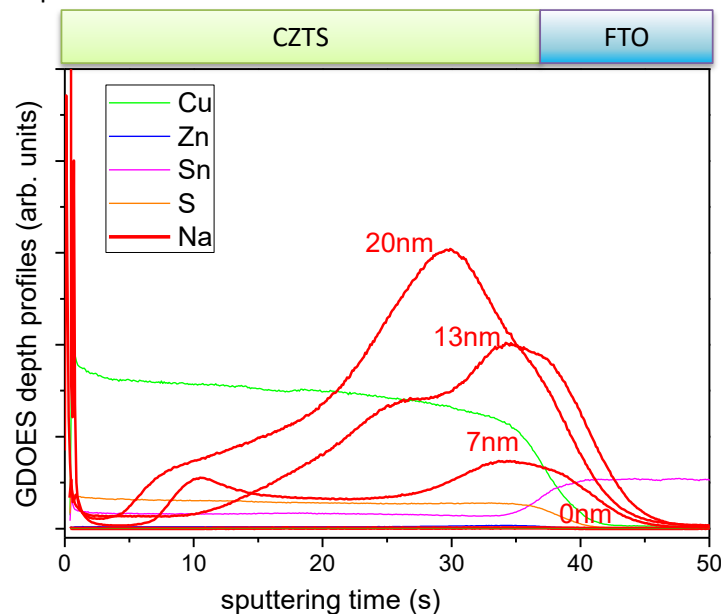


Figura 6: Profili di distribuzione del sodio nella serie di campioni KN888a2, KN890a2N, KN887a2N e KN889a2N, cresciuti su vetro FTO rispettivamente con 0, 7, 13 e 20 nm di NaF.

- **NaF sul retro del precursore**

Alla luce dei risultati precedenti, una diversa strategia che è stata seguita sia per migliorare la riproducibilità dei campioni drogati con il sodio è stata quella di depositare il NaF sul retro del film, ovvero sul substrato di FTO/Mo prima della deposizione del precursore (Figura 7).

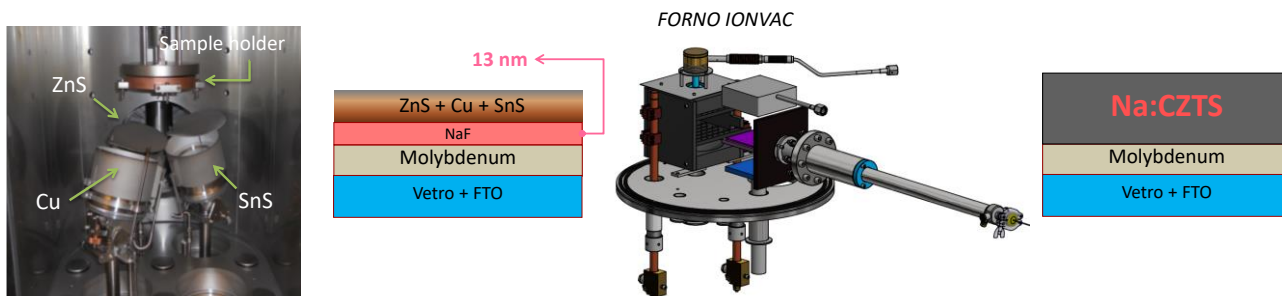


Figura 7: schema del processo di crescita dei campioni di CZTS drogati con il sodio usando NaF sul back: 1. Evaporazione di NaF sul substrato Mo/FTO; 2. Deposizione del precursore per co-sputtering; 3. Solforizzazione nel forno IONVAC; 4. Campione di Na:CZTS finale drogato.

Per il momento sono stati effettuati esperimenti solo con 13 nm di NaF, poiché è stata la quantità che, negli esperimenti precedenti con il NaF sul front, ha fornito il miglior compromesso tra crescita dei grani e adesione del film sul substrato; usando invece 20 nm di NaF si sono talvolta verificati dei problemi di delaminazione del CZTS, che potrebbero essere ragionevolmente peggiori nel caso di deposizione sul back a causa del maggiore confinamento del sodio all'interno del materiale.

I primi esperimenti hanno già evidenziato buoni risultati sia in termini di morfologia che di riproducibilità. In Figura 8 sono mostrati due esempi di campioni di CZTS cresciuti entrambi utilizzando 13 nm di NaF sul back e solforizzati a 560°C e 580°C nel forno IONVAC. In entrambi i casi si osservano grani piuttosto grandi, che arrivano quasi a 1µm nel caso del campione cresciuto a temperatura maggiore. Si individuano comunque alcune zone dei campioni con grani di dimensioni minori sul retro del film.

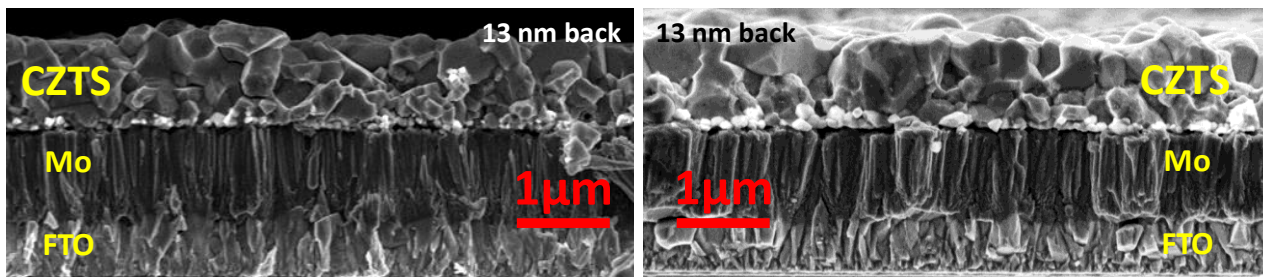


Figura 8: Cross section di due campioni di CZTS (KN903b2N e KN905b2N) cresciuti con evaporazione di 13 nm di NaF sul retro del film e solforizzati nel forno IONVAC rispettivamente a 560 e 580 °C.

2.3.3 Distribuzione del sodio nei campioni di CZTS “as grown”

Le misure GDOES effettuate sui campioni “as grown” mostrano che il sodio tende ad accumularsi sia sulla superficie del film che all’interfaccia sul retro (CZTS/Mo o CZTS/FTO). Inoltre, all’interno del CZTS il sodio non è distribuito uniformemente, ma tende ad aumentare nella porzione posteriore del film. Questo fenomeno, già visibile nei profili in Figura 6 per campioni su FTO, viene osservato anche su molibdeno come mostrato nell’esempio in Figura 9. L’aumento del livello di sodio sul retro del film è infatti un fenomeno generale osservato in tutti i campioni e può essere spiegato tenendo conto che questi materiali hanno una struttura a doppio strato con la parte posteriore caratterizzata da una minore dimensione dei grani. L’aumento della

concentrazione del sodio in questa regione corrisponde quindi ad una sua localizzazione preferenziale nei bordi di grano. Questa conclusione è supportata anche da misure dirette riportate in [10].

Quando la struttura a doppio strato è molto evidente come nel caso dell'esempio in Figura 9, si osserva un picco del sodio in corrispondenza di una nuova interfaccia, quasi netta, che viene a formarsi tra la zona superiore del film a grani più grandi e quella inferiore con grani più piccoli. È interessante osservare che i picchi nel profilo del Na corrispondono anche a un aumento del segnale dello zolfo, suggerendo probabilmente la reazione tra i due elementi con la segregazione di una fase secondaria.

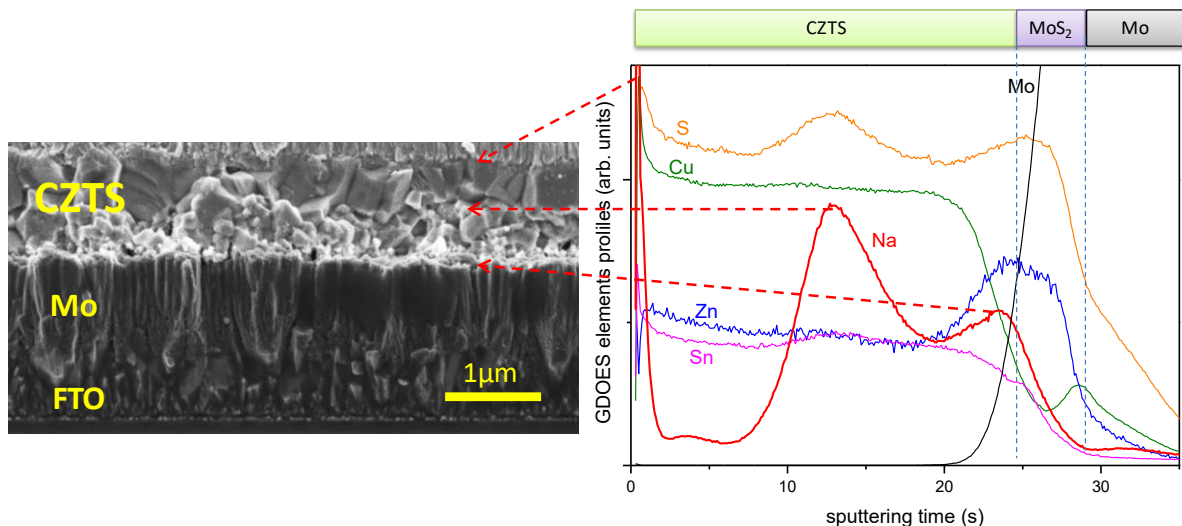


Figura 9: Cross section di un film di CZTS (KN893b2N) cresciuto con 13 nm di NaF sul front e relativi profili GDOES misurati nello stato "as grown".

Nei campioni cresciuti depositando il NaF sul back il profilo del sodio è molto simile a quello dei materiali con il NaF sul front. Un confronto è mostrato in Figura 10. Questo potrebbe essere ancora compatibile con la tendenza del sodio ad accumularsi a bordo grano poiché, nonostante il netto miglioramento morfologico, si individuano alcune zone dei campioni che mostrano ancora una struttura a doppio strato, con dei grani di dimensioni minori sul retro del film.

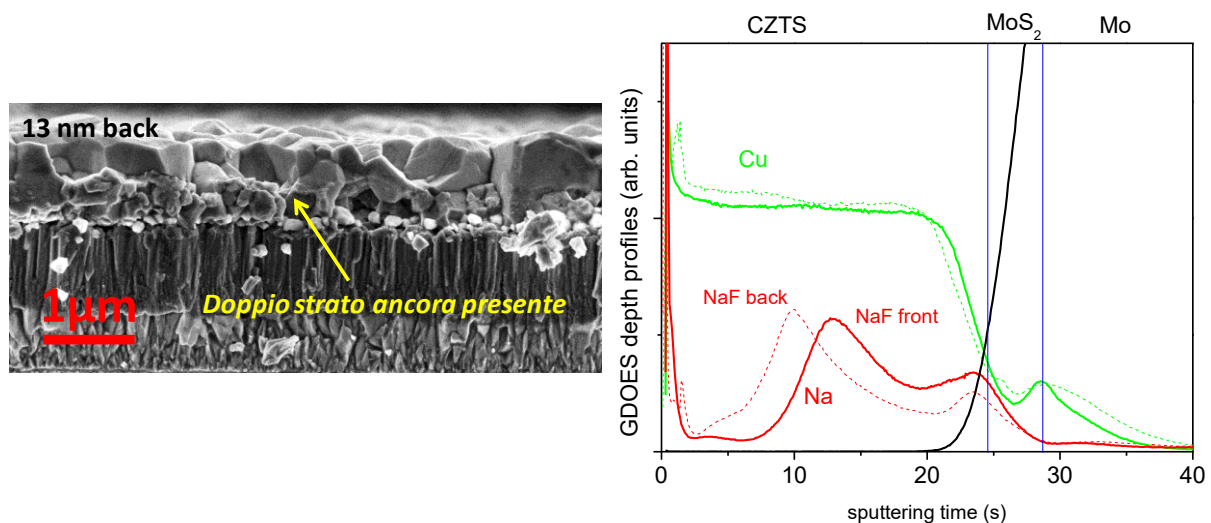


Figura 10: Profili GDOES nel campione KN905b2Nb con 13 nm di NaF sul retro e confronto con un campione analogo con NaF sul front. L'accumulo di sodio nella zona posteriore è compatibile con la struttura a doppio strato osservabile in alcune zone del campione, evidenziata nella cross section riportata a sinistra.

L'accumulo di sodio sul retro del film è molto più evidente su campioni depositati direttamente su FTO (Figura 11) a causa dell'effetto barriera per la diffusione del sodio. Viceversa, nel caso in cui sia presente anche lo strato di Molibdeno, il sodio diffonde attraverso il metallo e si accumula all'interfaccia Mo/FTO (Figura 12), con la conseguente riduzione della quantità totale all'interno del CZTS.

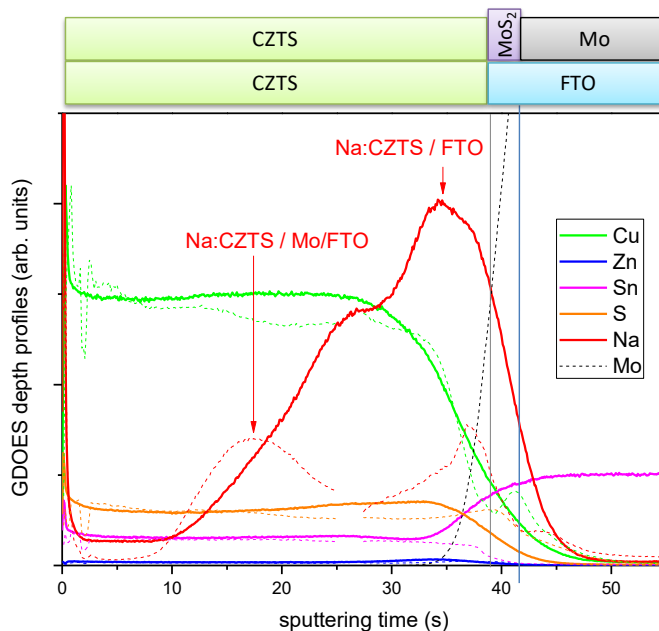


Figura 11: Confronto dei profili GDOES misurati in due campioni di Na:CZTS (KN887a2N e KN887b2N) con 13 nm di NaF sul front, cresciuti in parallelo su vetro FTO e su Mo/FTO.

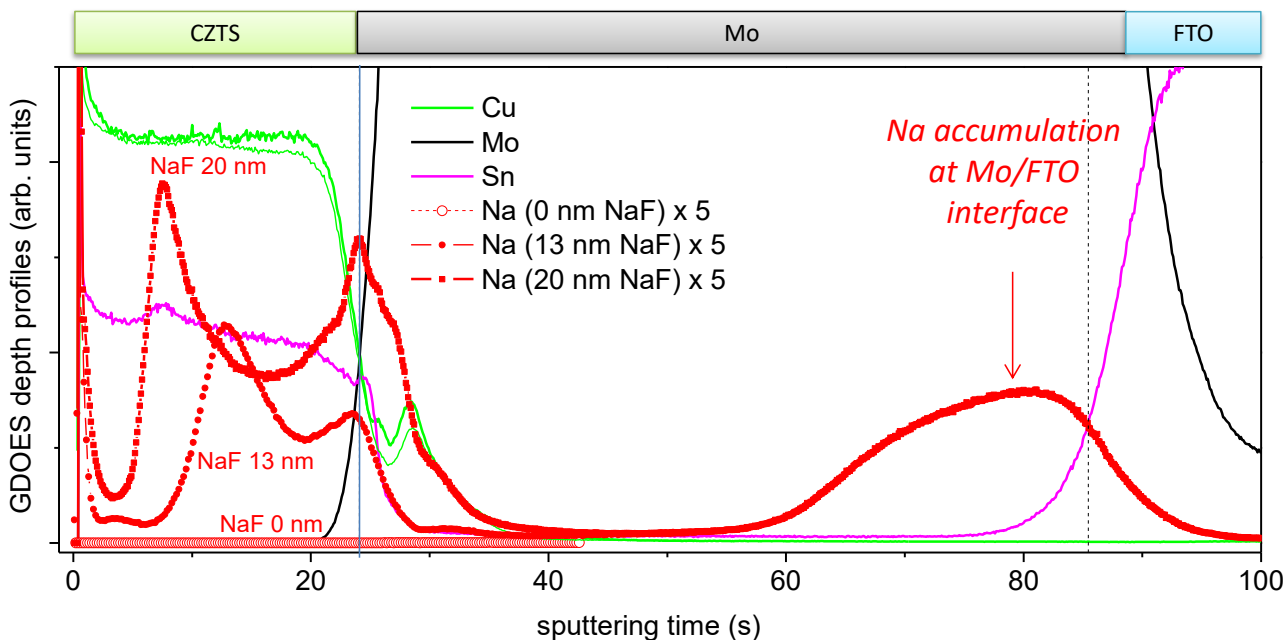


Figura 12: Profili GDOES in campioni di CZTS con quantità crescenti di sodio. Viene anche mostrato l'accumulo di Na all'interfaccia tra Mo e FTO.

2.4 Celle solari in Na:CZTS prodotte nel forno IONVAC su FTO

I campioni di Na:CZTS prodotti con i metodi di drogaggio descritti in precedenza sono stati utilizzati per produrre dispositivi fotovoltaici a eterogiunzione, con la struttura standard FTO/Mo/CZTS/CdS/i:ZnO/ITO, utilizzando i processi già ottimizzati nelle passate annualità e riportati nei precedenti report.

Nei grafici in Figura 13 sono riportati i parametri fotovoltaici Voc, Jsc, FF ed efficienza di tutte le celle prodotte utilizzando diverse quantità di NaF. Per ogni parametro è riportata la variazione statistica (range di variabilità e valor medio) ricavato da misure su diversi dispositivi nominalmente uguali. I risultati mostrano che le migliori prestazioni si ottengono utilizzando 13 nm di NaF, senza differenze apprezzabili tra i dispositivi realizzanti depositando NaF sul front o sul back. Questo è in accordo con i risultati mostrati in precedenza che hanno evidenziato caratteristiche simili tra i campioni di CZTS prodotti con i due metodi. L'ampio scattering di risultati nel caso dei campioni con 20 nm di NaF è probabilmente riconducibile, più che alle caratteristiche non ottimali dell'assorbitore, a dei problemi di adesione tra CZTS e Molibdeno che si riscontrano quando si utilizza una quantità eccessiva di sodio.

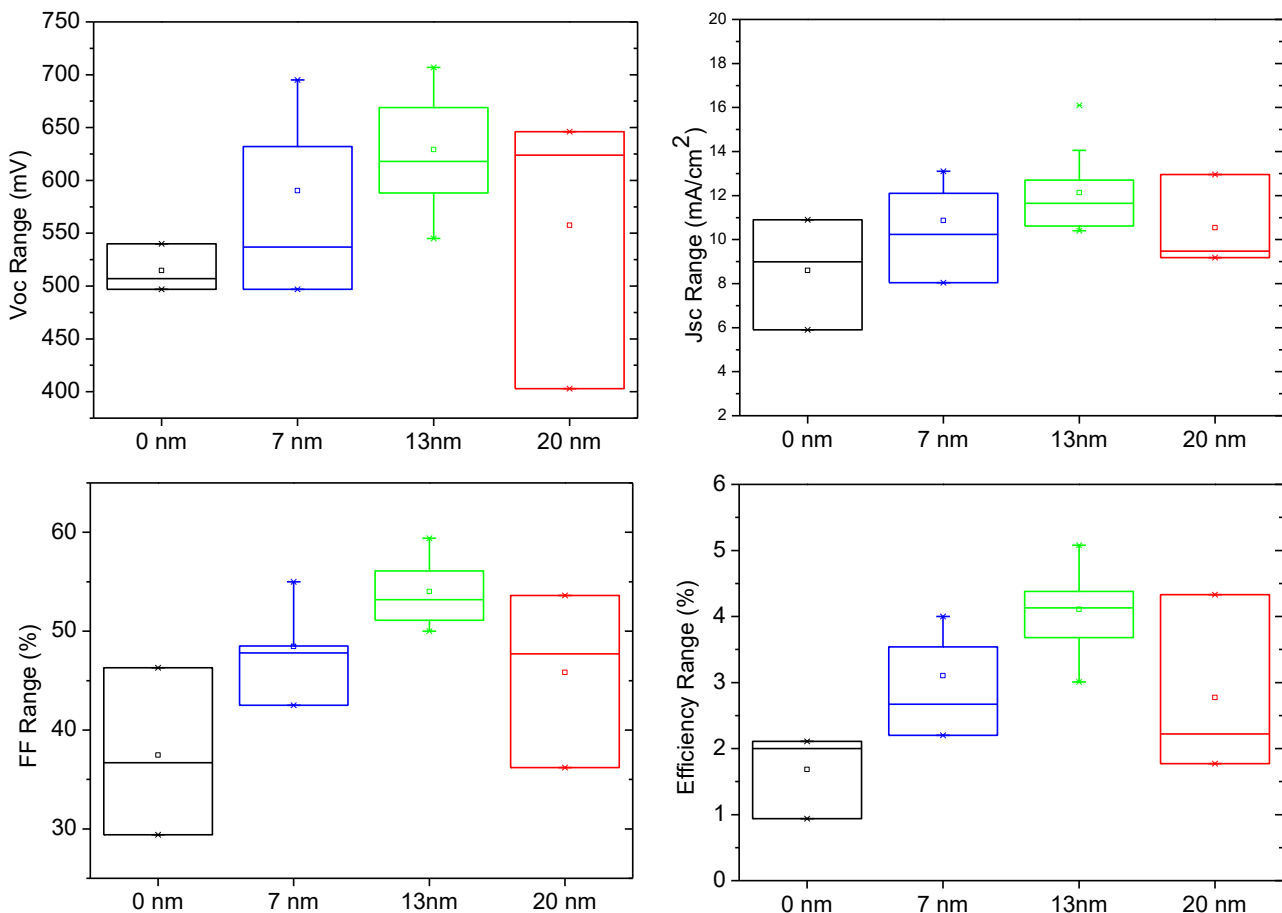


Figura 13: Parametri fotovoltaici Voc, Jsc, FF e Efficienza misurati in diversi dispositivi realizzati utilizzando quantità crescenti di NaF durante la crescita del CZTS.

Tutte le celle riportate nei grafici precedenti (dati in Tabella 1) sono state misurate sia nello stato "As-Produced" (AP) che dopo un Post Deposition Annealing ad alta temperatura (HT-PDA), effettuato a 300°C in aria su una hot-plate. Questo trattamento era stato messo a punto nella scorsa annualità e anche quest'anno è stato sistematicamente effettuato su tutte le celle prodotte. Infatti, nei dispositivi fabbricati in passato su vetri soda lime avevamo osservato che questo trattamento portava ad un netto miglioramento delle prestazioni delle celle, dovuto principalmente a un miglioramento del Fill Factor e della corrente di corto

circuito. L'aumento della corrente era già stato spiegato con il restringimento della gap a seguito dell'aumento del disordine cationico a 300°C, mentre il miglioramento del FF, più difficile da spiegare, era stato attribuito al miglioramento del contatto ohmico CZTS/(MoS₂)Mo nel caso di materiali disordinati, grazie a un allineamento di banda più favorevole per la raccolta delle buche.

Tabella 1: Parametri fotovoltaici di luce (Voc, Jsc, FF ed efficienza) e buio (J0, n, Rs, Rsh) di diverse celle in CZTS con diverse quantità di NaF sul front (F) o sul back (B). Per ogni dispositivo è anche riportata la Temperatura di solforizzazione, il precursore e il trattamento della cella, "As Produced" (AP) / HT-PDA, con il corrispondente stato di ordinamento del CZTS: Ordinato / Disordinato.

campione ID	T °C	prec. ID	NaF nm	stato	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	J ₀ (A/cm ²)	n	Rs (Ωcm ²)	Rsh (Ωcm ²)
CN895b2	560	SP354	0	AP-ord	507	9.00	46.3	2.1	5.60E-07	2.4	5.5	3000
KC421	580*	SP292	0	PDA-dis	497	10.90	36.7	2	4.70E-05	5.5	11	975
CN890b2N	560	SP352	7F	AP-ord.	497	8.04	55	2.2	8.90E-08	1.8	1.4	960
				PDA-dis.	537	10.24	48.5	2.7	4.70E-09	1.6	4.7	470
KC425	580*	SP291	7F	PDA-dis.	632	13.10	42.5	3.5	8.70E-08	2.5	<8	3200
KC553	560	SP348	13F	AP-ord.	672	11.65	59.4	4.7	1.20E-08	2	2.5	3200
				PDA-dis.	597	12.39	56.1	4.2	3.90E-09	1.7	6.7	900
CN887b2N	560	SP352	13F	AP-ord.	618	10.61	53.3	3.5	3.40E-08	2.1	3.6	1600
				PDA-dis.	545	10.81	51.1	3.0	2.00E-07	2.2	5.6	250
CN893b2N	560	SP354	13F	AP-ord.	672	11.38	56.6	4.3	1.50E-08	2.1	2.3	2900
				PDA-dis.	569	14.05	56.1	4.5	9.00E-09	1.7	4.6	800
CN903b2Nb	560	SP356	13B	PDA-dis.	618	12.70	50.7	4.0	4.80E-08	2.2	13.7	710
CN905b2Nb	580	SP356	13B	AP-ord.	669	10.55	52.1	3.7	7.90E-09	2	3.4	21000
				PDA-dis.	588	12.78	58.3	4.4	2.40E-08	1.9	3.9	3000
CN908b2Nb	570	SP356	13B	AP-ord.	707	10.40	53.2	3.9	7.60E-09	2.1	6.7	4100
				PDA-dis.	664	12.13	51.2	4.1	2.50E-08	2.4	6.1	7000
KC423	580*	SP291	13F	PDA-dis.	632	16.10	50.0	5.1	3.50E-08	2.1	5.5	5300
CN894b2N	560	SP354	20F	AP-ord.	403	9.18	47.7	1.8	2.70E-07	1.8	4.7	1500
CN889b2N	560	SP352	20F	AP-ord.	646	9.48	36.2	2.2	5.50E-07	3.5	3.9	7600
				PDA-dis.	624	12.96	53.6	4.3	1.50E-09	1.6	15.8	980

I grafici in Figura 14 mostrano l'effetto del HT-PDA sui nuovi dispositivi prodotti su FTO: per ogni quantità di NaF sono riportati separatamente i dati dei dispositivi misurati nei due diversi stati (AP-ordinato e HT-PDA disordinato). Vediamo che l'effetto del disordine cationico si riflette ancora nell'aumento della Jsc e in una leggera riduzione del valor medio della Voc, compatibile con il restringimento della gap, mentre non si evidenziano particolari trend nel FF. Questo può essere spiegato considerando che i vecchi dispositivi fabbricati su vetro soda lime nello As-Produced mostravano prestazioni molto scadenti, limitate da una S-shape riconducibile a una barriera parassita che si riduceva in modo evidente con l'annealing a 300°C; al contrario, invece, le nuove celle su FTO mostrano valori di FF tipicamente superiori al 50% già nello stato ordinato (ovvero subito dopo la fabbricazione) e perciò non si osservano evidenti cambiamenti dopo l'HT-PDA. Questo risultato, in base all'ipotesi della presenza di una barriera sul back, suggerisce la formazione di

un migliore contatto ohmico tra CZTS e Mo quando quest'ultimo viene depositato su FTO piuttosto che su vetro soda lime.

Anche l'efficienza fotovoltaica mostra particolari miglioramenti solo nei dispositivi più scadenti prodotti con 0 e 20 nm di NaF, mentre resta mediamente stabile nel caso di dispositivi migliori realizzati con 7 e 13 nm.

Il fatto di ottenere dispositivi con migliori prestazioni già nello stato ordinato è un punto molto importante nella prospettiva di utilizzare questi materiali nelle celle tandem su silicio, poiché il maggiore ordine cationico nel CZTS corrisponde a una energy-gap più elevata, di circa 1.65 eV, ottimale per l'impiego come top-cell.

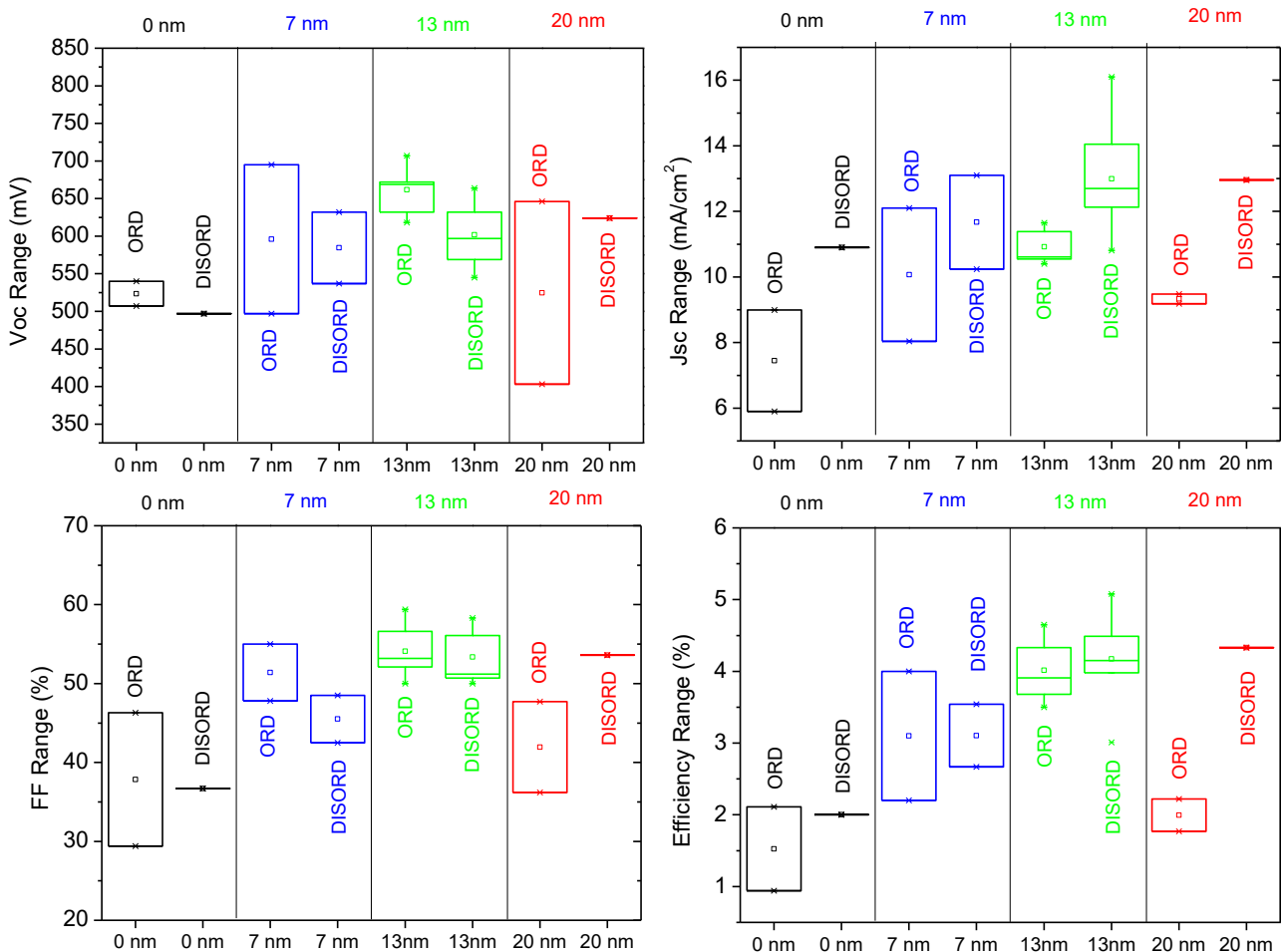


Figura 14: Parametri fotovoltaici Voc, Jsc, FF e Efficienza misurati in diversi dispositivi realizzati utilizzando quantità crescenti di NaF. Per ogni quantità di NaF, i dati sono distinti a seconda che i dispositivi siano misurati nello stato Ordinato (cella as produced) o disordinato (dopo l'HT-PDA).

Tuttavia la migliore efficienza ottenuta su FTO resta ancora piuttosto bassa, con un valore intorno al 5% (4.7% su dispositivo ordinato e 5.1% nel caso disordinato). Il limite maggiore è la bassa corrente di corto circuito, dovuto probabilmente sia a una morfologia dell'assorbitore ancora non ottimale, ma anche a una passivazione incompleta dei difetti.

Per questo lavoro si prevedono quindi ampi margini di miglioramento. Le condizioni di sputtering del precursore, infatti, sono state lasciate invariate rispetto a quelle già ottimizzate nella passata annualità. Tuttavia, sia per lenti cambiamenti nell'impianto di deposizione (usura dei target, condizionamento della camera) che per l'introduzione di una diversa quantità di sodio nel materiale rispetto al passato, sarà necessaria una ottimizzazione fine della composizione del precursore.

Un ulteriore punto su cui investigare è il ruolo del sodio non solo sulle proprietà dell'assorbitore ma anche sugli altri strati e interfacce della cella. Nel lavoro futuro ci proponiamo quindi di monitorare l'evoluzione del profilo del sodio durante i vari step di fabbricazione dei dispositivi. Infatti, l'etching in HCl tipicamente effettuato sull'assorbitore as-grown, la successiva deposizione del buffer di CdS per Chemical bath deposition in ambiente basico, lo sputtering del contatto frontale di i:ZnO/ITO a circa 180°C e infine il trattamento finale HT-PDA a 300°C potrebbero alterare sia la quantità di sodio all'interno del campione (rimuovendone l'eccesso), sia cambiare la sua distribuzione all'interno dei diversi strati della cella, alterando così lo stato e la passivazione dei difetti di interfaccia. Questi studi potranno quindi chiarire se, oltre al drogaggio del CZTS durante la crescita del materiale, non sia necessario introdurre un'ulteriore quantità di sodio durante gli step successivi di produzione del dispositivo finale.

3 Crescita delle celle in CZTS su silicio

Nella annualità precedente si era ottenuta una prima cella di CZTS su silicio con una efficienza massima del 3.5 % dopo un annealing in grado di disordinare il materiale assorbitore. Questa cella era stata fabbricata depositando innanzitutto su entrambe le facce di un wafer *p-type* di silicio uno strato di alluminio di circa 130 nm. Successivamente si era depositato per *sputtering* un sottile strato di molibdeno di circa 110nm sul lato superiore, e uno strato di molibdeno di circa 1 μm sul retro (Figura 15). L'idea era che durante le solforizzazioni del Mo e del CZTS, l'alluminio potesse diffondere nel silicio formando un buon contatto ohmico.

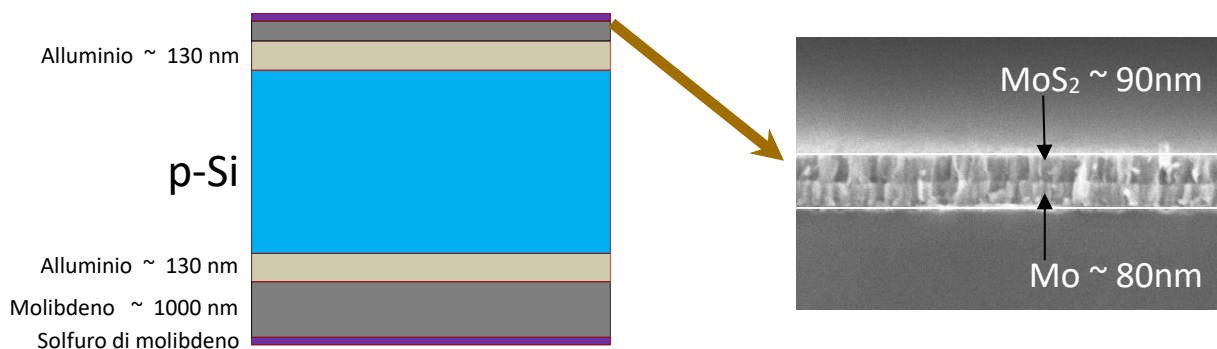


Figura 15: Schema del substrato ottimizzato per la crescita del CZTS e foto SEM in sezione dello strato di molibdeno e solfuro di molibdeno

Per indurre poi la crescita dei grani si era evaporato un layer spesso circa 7 nm di NaF sul precursore prima della sua solforizzazione: in effetti questo layer di NaF aveva indotto una certa crescita dei grani almeno nella metà superiore del film di CZTS (Figura 16).

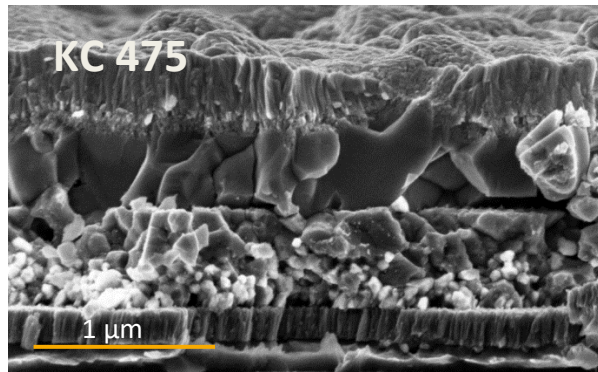


Figura 16. Foto SEM in sezione delle celle KC475 con 7 nm di NaF

Nonostante la presenza di molibdeno pre-solforizzato, in questi dispositivi si era notato (vedi Tabella 2) un netto miglioramento a seguito del trattamento termico a 300°C che non sembrava da attribuire solo agli effetti del disordine del materiale, in quanto il miglioramento riguardava anche la Voc del dispositivo. L'effetto andava ulteriormente investigato riordinando il materiale e verificando la reversibilità dei vari parametri. In questa annualità il dispositivo è stato così sottoposto ad un lungo annealing a 160 °C in maniera da ottenere il riordino cationico del CZTS. Dopo questo trattamento la cella è degradata fortemente e sono stati necessari molti mesi prima che recuperasse le prestazioni iniziali (vedi Tabella 2). Si vede perciò che le variazioni di efficienza in questo particolare campione non dipendono solo dalla transizione ordine-disordine ma anche dai (finora incompresi) meccanismi di invecchiamento.

Tabella 2 Caratteristiche della cella KC475 depositata su wafer p-type con l'aggiunta di 7 nm di NaF

stato	Aging (giorni)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Jsc ^{QY} (mA/cm ²)	J ₀ (A/cm ²)	n	Rs (Ωcm ²)	Rsh (Ωcm ²)
As grown	1	350	11.00	24	0.88				4	9000
disordered	1	538	13.00	30.4	2.12		4.00E-06	5	7.5	4940
disordered	77	526	18.08	36.73	3.49	15.74			3	338
ordered	1	149	3.76	21.6	0.12				3	460
Ordered	190	300	9.73	27.7	0.81	10	8.5e-6	3.5	0.5	260

Un risultato positivo ed interessante emerso da queste prove è che si osserva una buona adesione dei film di CZTS cresciuti su silicio nonostante la grossa differenza nei coefficienti di espansione termica dei due materiali.

3.1 Studio di strati trasparenti e conduttivi per l'interconnessione nelle celle tandem

Il passaggio successivo verso la realizzazione di una cella tandem è quello di eliminare il residuo strato di molibdeno metallico in maniera da ottenere uno strato di MoS₂ con una sufficiente trasmittanza nell'infrarosso. Gli studi effettuati sulle celle in CZTS a singola giunzione hanno mostrato che un sottile layer di MoS₂ con un sufficiente drogaggio *p-type* è in grado di dar luogo ad un buon contatto ohmico con il CZTS, ma è del tutto improbabile che esso sia anche in grado di dare un buon contatto ohmico con il sottostante silicio di tipo *n*. Ciò dipende dal non adatto allineamento delle bande, da un livello di drogaggio del MoS₂ non sufficiente e dalla probabile interazione tra zolfo e silicio che degraderebbe in maniera inaccettabile la parte di wafer più superficiale.

Un materiale che invece ha le caratteristiche giuste per dare un buon contatto ohmico con il silicio di tipo *n* è lo ZnO. L'idea è quindi quella di sviluppare dei contatti costituiti da un bilayer MoS₂/ZnO. Si pone però il problema di sapere se lo ZnO ha la capacità di resistere ai processi di solforizzazione senza perdere le sue caratteristiche e senza permettere a zolfo, rame e sodio di arrivare a reagire con il silicio. In caso la risposta

fosse negativa si dovrebbe pensare di aggiungere un ulteriore strato di TCO tra MoS₂ e ZnO in grado di fare da barriera per i tre elementi sopra citati.

Per valutare la resistenza allo zolfo di alcuni TCO che siamo in grado di crescere per sputtering abbiamo depositato tre diversi strati su vetro borosilicato: uno strato di ZnO non drogato (IZO), un bilayer IZO/AZO (dove AZO sta per ZnO drogato con alluminio) ed uno strato di ITO. Alcune caratteristiche di questi strati sono riportate in Tabella 3.

Tabella 3 caratteristiche di tre strati di TCO su vetro borosilicato

	Spessore (nm)	ρ_{sheet} (Ω/\square)	ρ (Ωcm)
IZO	580	650	3.8e-2
IZO-AZO	450	50	2.2e-3
ITO	485	8	3.9e-4

Su tutti e tre i TCO è stato depositato un layer molto sottile (55 nm) di molibdeno con l'obiettivo di trasformarlo completamente in MoS₂ a seguito di un opportuno trattamento di solforizzazione. Per essere sicuri di non lasciare molibdeno metallico abbiamo sottoposto i tre campioni ad un processo particolarmente pesante chiudendoli in un pesafiltri di pyrex con 200 mg di zolfo e cuocendoli a 570 °C per due ore. Le trasmittanze dei tre campioni dopo questo trattamento sono riportate in Figura 17

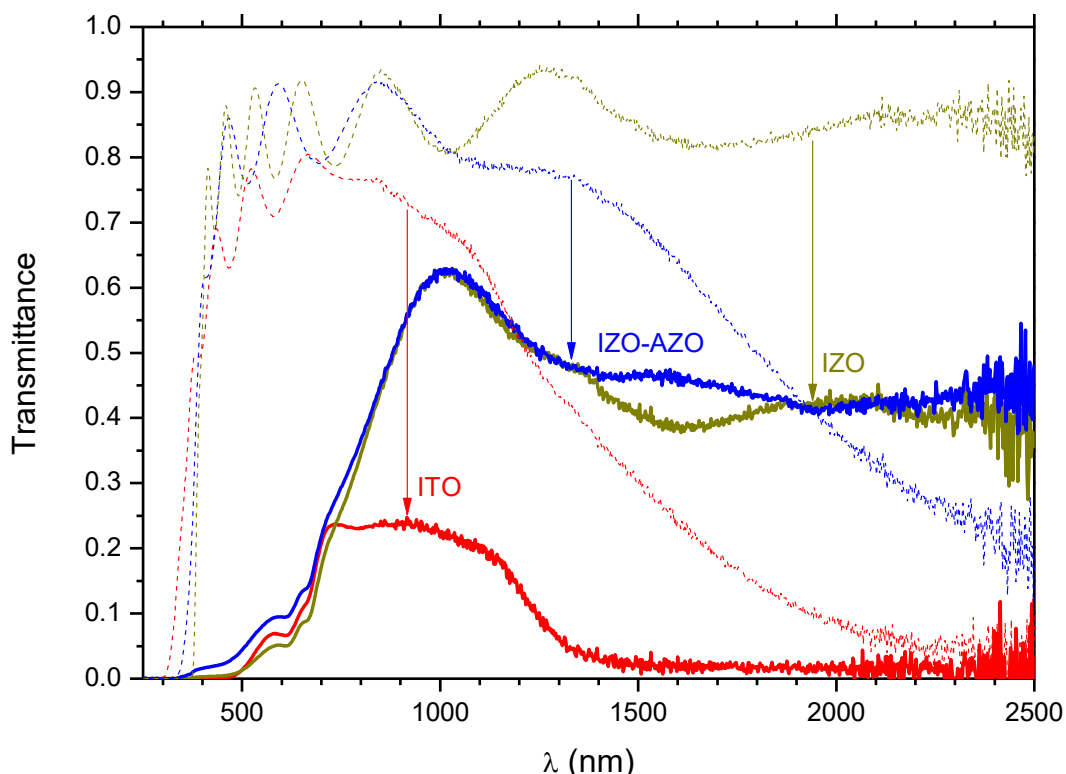


Figura 17: Trasmittanza di diversi campioni bilayer TCO/MoS₂ ottenuti dopo il trattamento di solforizzazione del molibdeno. Le linee tratteggiate rappresentano le trasmittanze dei relativi TCO prima della deposizione del Mo.

La soglia intorno ai 700 nm visibile nelle trasmittanze dei bilayer MoS₂/TCO corrisponde proprio alla gap del MoS₂. Il risultato però non è molto incoraggiante perché i due campioni MoS₂/IZO e MoS₂/IZO/AZO che hanno

una trasmittanza apprezzabile hanno una ρ_{sheet} non misurabile ($\rho_{\text{sheet}} > 400 \text{ k}\Omega/\square$) dal nostro quattro punte mentre l'ITO che addirittura migliora arrivando a $\rho_{\text{sheet}} = 4 \text{ }\Omega/\square$ trasmette solo il 20%. C'è però da notare che $\rho_{\text{sheet}} > 400 \text{ k}\Omega/\square$ con uno spessore di circa 500 nm corrisponde a $\rho_s > 20 \text{ }\Omega\text{cm}$ e quindi ad una resistenza serie $R_s > 10^{-3} \text{ }\Omega\text{cm}^2$ che potrebbe quindi ancora essere compatibile con un dispositivo di ottima qualità. Inoltre il trattamento di solforizzazione utilizzato è stato particolarmente aggressivo e potrebbe essere sufficiente una ricottura fatta in condizioni più delicate.

3.2 Celle in CZTS cresciute su substrati Mo/ZnO/c-Si

Visto che lo ZnO sembra mantenere una trasmittanza apprezzabile anche dopo la solforizzazione abbiamo deciso di fabbricare altre celle in CZTS con tre diversi tipi di substrato:

- Un wafer di silicio n-type che dovrebbe in prospettiva assicurare tandem con prestazioni migliori rispetto all'uso di wafer p-type. Questo wafer è stato trattato sulla faccia posteriore (con le rugosità da taglio) con la deposizione di circa 100 nm di titanio per e-beam seguito dalla deposizione di circa 600 nm di molibdeno per sputtering. Sulla faccia anteriore (flat) sono invece stati depositati per sputtering circa 270 nm di ZnO:Al sui cui sono stati poi depositati due tipi di layer di Mo: uno da 35 nm (substrato Sin1) ed uno da circa 1 micron (Sin2). Prima delle deposizioni le superfici del silicio sono state attaccate con HF 1% per 30 sec.
- Un wafer di silicio n-type testurizzato proveniente dal progetto europeo AMPERE (spessore=110 um e resistività 2 ohm cm. Sulla faccia anteriore sono stati depositati per sputtering circa 360 nm di ZnO sui cui sono stati poi depositati due tipi di layer di Mo: uno da 35 nm (substrato SiA1) ed uno da 1080 nm (SiA2). Prima delle deposizioni le superfici del silicio sono state attaccate con HF 1% per 30 sec.
- Un wafer p-type testurizzato su cui è presente una diffusione n-type passivata con nitruro di silicio. Questi wafer erano dei precursori di celle in silicio della Q-cell e sono spessi circa 200 um. Il nitruro frontale è stato rimosso con un etching in HF 5% per 5 min. Anche in questo caso sulla faccia anteriore sono stati depositati per sputtering circa 360 nm di ZnO sui cui sono stati poi depositati due tipi di layer di Mo: uno da 35 nm (substrato Sipn1) ed uno da 1080 nm (Sipn2).

Tutti questi sei tipi di substrati sono poi stati solforizzati nel forno IONVAC per 20 min a 580 C per ottenere subito un layer di MoS₂ sul molibdeno. I sei substrati sono poi stati suddivisi a metà per poter confrontare l'effetto di mettere lo strato di NaF drogante sopra oppure sotto al precursore. Le celle fotovoltaiche derivanti dai sei campioni con il NaF evaporato sopra al precursore di CZTS sono state chiamate CSipn1F, CSipn2F, CSin1F, CSin2F, CSiA1F, CSiA2F dove F sta per "front" ed indica la posizione del layer di NaF, 1 o 2 indica lo spessore del molibdeno e (pn, n, A) indica il tipo di wafer di silicio. In questa annualità lo spessore del layer di NaF evaporato è stato aumentato a 13 nm perché questo è sembrato il valore ottimale dagli esperimenti discussi in precedenza.

I risultati hanno evidenziato due problemi.

Il primo problema è rappresentato dalla presenza della testurizzazione. Esaminiamo per prime le due celle su wafer testurizzato con molibdeno spesso 1 micron: (CSipn2F su giunzione p-n e CSiA2F su wafer n-type non diffuso). In entrambi i casi si ha una buona deposizione conformale dei vari strati. Tuttavia la cella CSipn2F è sostanzialmente in cortocircuito mentre la cella CSiA2F mostra valori di Jsc incompatibili con il CZTS (fino a 50 mA/cm²).

Nel caso della cella CSipn2F la spiegazione più probabile è che la lametta utilizzata non riesce a rimuovere lo strato di ITO dalle cavità piramidali nell'area estesa qualche mm quadrato utilizzata per contattare il

substrato di molibdeno e che quindi il contatto laterale di eutettico Indio-gallio metta in contatto molibdeno e ITO causando il cortocircuito.

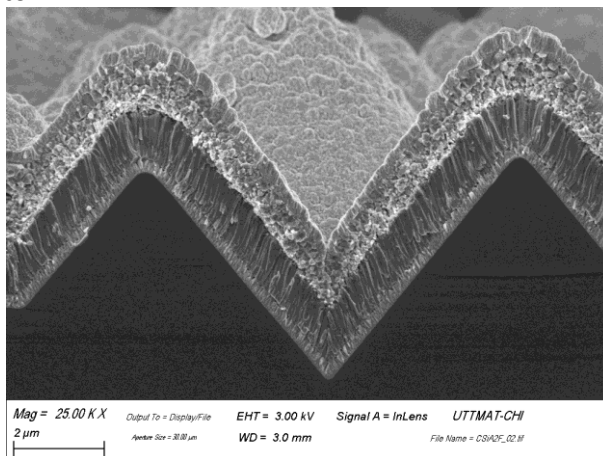


Figura 18 immagine SEM della sezione della cella CSipn2F.

Nel caso della cella CSiA2F invece è probabile che il contatto laterale sia stato fatto correttamente mentre probabilmente rimangono dei problemi di definizione dell'area dei dispositivi perché la presenza delle piramidi impedisce alla punta che usiamo per lo scratch del perimetro di rimuovere completamente lo strato di ITO dal sottile solco che delimita la cella.

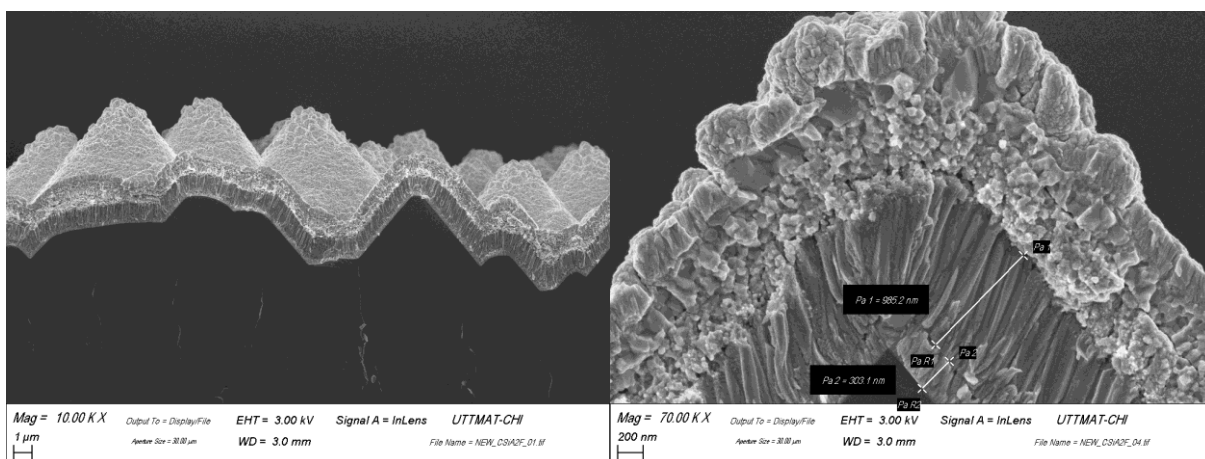


Figura 19 immagine SEM della sezione della cella CSiA2F.

Da questo risultato emerge la necessità di utilizzare per questo tipo di substrati dei processi fotolitografici accoppiati a degli attacchi chimici per rimuovere selettivamente gli strati di TCO. Vista la loro complessità queste procedure verranno messe in opera solo in un fase successiva quando si saranno risolti altri problemi più rilevanti.

La cella CSin2F cresciuta su wafer flat e su molibdeno da 1 micron invece funziona bene fin da subito e cioè anche nello stato as-grown che corrisponde ad una distribuzione dei cationi di rame e di zinco abbastanza ordinata.

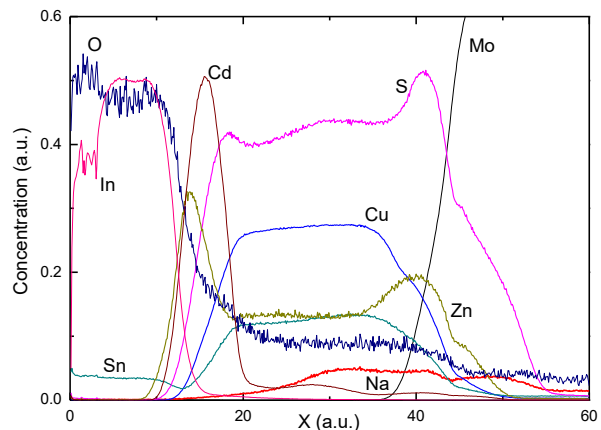
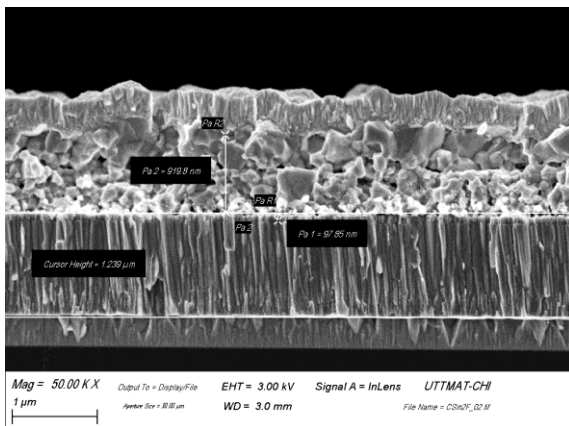


Figura 20 immagine SEM della sezione della cella CSin2F cresciuta su wafer di silicio n-type flat e profilo della sua composizione chimica da misure GDOES.

L'evoluzione delle sue caratteristiche è riassunta in Tabella 4

Tabella 4 Caratteristiche della cella CSin2F depositata su wafer n-type con l'aggiunta di 13 nm di NaF

stato	Aging (giorni)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Jsc ^{QY} (mA/cm ²)	J ₀ (A/cm ²)	n	Rs (Ωcm ²)	Rsh (Ωcm ²)
As grown	1	661	10.12	44.7	2.99		2.40E-08	2.2	6.4	1.90E+04
As grown	3	664	10.35	51.4	3.53	12.08	2.20E-08	2.2	6.2	7.00E+03
As grown	10	665	10.69	52.3	3.72		1.40E-08	2	6.5	4.00E+03
As grown	12	664	10.73	52.4	3.74	12.00	1.10E-08	2	5.6	3.90E+03
disordered	1	560	10.15	46	2.62		1.10E-04	9.4	7.1	4.10E+02
disordered	2	583	12.26	55.6	3.98		1.40E-07	2.3	7.4	1.00E+03
disordered	7	584	12.49	55.8	4.07	13.99	1.10E-07	2.2	6.8	8.70E+02

Le prestazioni migliori rispetto alla cella preparata nella scorsa annualità sono probabilmente dovute al miglioramento nella procedura di evaporazione del NaF sul precursore (13 nm invece di 7 nm ed uso di NaF di maggiore purezza).

Le celle depositate su molibdeno sottile mostrano ulteriori gravi problemi. Iniziamo dalla cella depositata su wafer di silicio n-type flat (cella CSin1F). Questo dispositivo ha una debole Voc (circa 90 mV) di segno invertito rispetto alle attese e valori di Jsc bassissimi. Il segnale potrebbe forse provenire dal substrato di silicio tenendo conto che una eventuale diffusione di zolfo (un drogante n-type per il silicio) all'interfaccia potrebbe portare alla formazione di una giunzione n+/n. La diffusione dello zolfo potrebbe avvenire dopo la completa solforizzazione del molibdeno se lo strato di IZO non è una buona barriera.

Lo stesso fenomeno si verifica nella cella depositata su wafer n-type testurizzato con molibdeno sottile (cella CSiA1F) : anche essa mostra una debole Voc (circa 70 mV) invertita ma Jsc un po' più alta (circa 0.4 mA/cm²). La spiegazione potrebbe essere la stessa a parte una minore resistenza di shunt della cella in CZTS dovuta alla testurizzazione come discusso in precedenza.

La cella depositata sul wafer testurizzato con la giunzione pn ha la Voc di segno giusto e Jsc di circa 4 mA/cm². La risposta spettrale mostra che questa fotocorrente proviene dalla giunzione nel wafer di silicio perché il segnale diventa apprezzabile solo sopra gli 800 nm. Anche questo risultato è spiegabile pensando che il molibdeno sia diventato trasparente e che la cella in CZTS sia quasi in cortocircuito a causa della testurizzazione.

Il problema più grave però emerge guardando la immagine SEM della sezione della cella CSin1F (Figura 21).

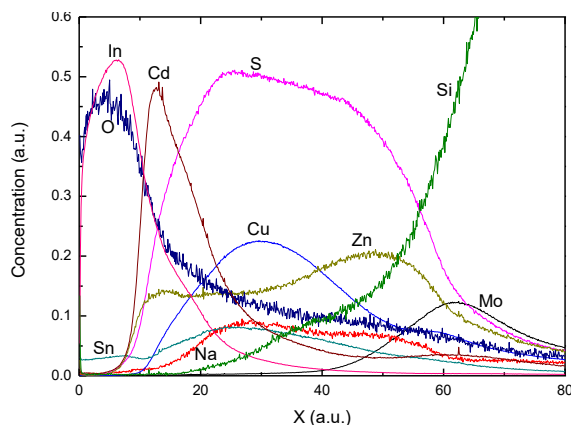
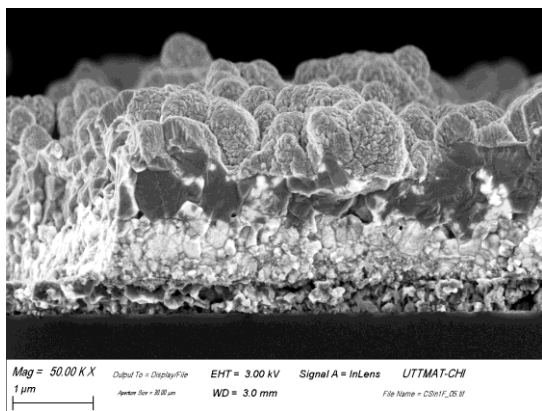


Figura 21 immagine SEM della sezione della cella CSin1F cresciuta su wafer di silicio n-type flat e profilo della sua composizione chimica da misure GDOES.

La foto mostra infatti che i due layer di MoS₂ e di ZnO (ancora perfettamente visibili e separati nella cella con il molibdeno spesso) si sono mescolati anche insieme al CZTS in un materiale misto ed apparentemente poco definito. Anche la morfologia generale del dispositivo ne ha risentito con un sensibile aumento della rugosità. Il profilo di composizione ricavato dalle misure di GDOES è mostrato anch'esso in Figura 21 e sembra confermare questo mescolamento tra gli elementi anche se l'accentuata rugosità e la possibile presenza di pin holes introduce senz'altro una sfumatura ulteriore dei confini tra i vari layer.

Per vedere se sia possibile avere risultati migliori posizionando la sorgente di NaF sul retro del CZTS invece che sulla faccia anteriore abbiamo ripetuto la prova sui wafer n-type flat depositando però questa volta 13 nm di NaF sul molibdeno e depositando poi il precursore del CZTS.

Anche in questo caso la cella con il molibdeno sottile (CSin2B) è risultata quasi isolata e con valori di Voc casuali ed a volte di segno opposto alle attese.

La cella su molibdeno spesso invece funziona normalmente anche se la deposizione del NaF sul retro ha causato dei problemi di adesione del film e quindi ha portato a prestazioni inferiori (Eff max=2.6%) rispetto a quella con il NaF depositato sul top del CZTS (Eff max=4%).

Vediamo in conclusione che eliminare il residuo strato di molibdeno metallico in maniera da ottenere uno strato di MoS₂ con una sufficiente trasmittanza nell'infrarosso non è semplice. Questo passaggio essenziale per la realizzazione di una cella tandem necessita di uno strato barriera molto resistente alla diffusione dello zolfo e dei vari elementi metallici. Lo ZnO utilizzato in queste prime prove ha dimostrato di non essere adatto allo scopo.

3.3 Celle in CZTS cresciute su substrati Mo/FTO/c-Si

Visti questi risultati negativi abbiamo deciso di vedere se uno strato di ossido di stagno drogato con fluoro (Fluorine doped Tin Oxide : FTO) possa essere più adatto allo scopo. Abbiamo quindi avviato uno studio per valutare la possibilità di depositare dei film di FTO con il nostro sputtering in linea Kenosistec. E' stato acquistato un target con composizione SnO₂(97 wt%)-SnF₂(3wt%). Sono state poi provate diverse condizioni di crescita variando tipo di eccitazione (DC,DC impulsata, RF), pressione del gas di scarica, temperatura del substrato, rapporto Ar/O₂ (vedi Tabella 5).

Tabella 5 Parametri di deposizione dei film di FTO e loro resistività

sample	Tipo scarica	Pressione (mbar)	Potenza (W)	Tsub (°C)	f _{pulse} (kHz)	t _{rev} (μs)	Φ(Ar) (sccm)	Φ(O ₂) (sccm)	ρ _{sheet} Ω/□	d (nm)
FTO_005	DC	5e-3	300	amb	No Pulse		38	2	4000	
FTO_006	DC	5e-3	300	amb	No Pulse		35	5	57	660
FTO_007	DC	5e-3	300	amb	No Pulse		30	10	100	620
FTO_008	DC	5e-3	300	180	No Pulse		30	10	100	680
FTO_009	DC	1e-2	300	amb	No Pulse		35	5	53	620
FTO_010	DC+	1e-2	300	amb	50	5	35	5	54	620
FTO_011	DC+	1e-2	300	amb	100	3	35	5	64	600
FTO_012	RF	5e-3	300	amb	No Pulse		35	5	140	420
FTO_013	RF	5e-3	300	amb	No Pulse		39.2	0.8 H ₂	>4e5	440
FTO_014	DC+	5e-3	300	amb	50	5	30	10	74	640
FTO_015	DC+	5e-3	300	amb	20	8	30	10	64	640
FTO_016	DC+	1e-2	300	amb	50	5	30	10	110	
FTO_017	DC+	3e-2	300	amb	50	5	30	10	>4e5	
FTO_018	DC+	3e-2	300	amb	50	5	35	5	12000	
FTO_019	DC+	3e-2	300	amb	50	5	38	2	115	
FTO_020	DC+	3e-2	300	amb	50	5	40	0	4000	
FTO_021	DC	5e-3	300	amb	No pulse		30	10	60	620

La trasmittanza dei film migliori sono riportate invece in Figura 22. I risultati mostrano che serve una certa quantità di ossigeno per avere film con una sufficiente trasparenza e che l'uso della eccitazione in DC impulsata o RF non porta a risultati migliori rispetto alla DC. Anche l'unica prova effettuata riscaldando il substrato a circa 180 C ha portato solo ad un peggioramento della trasmittanza.

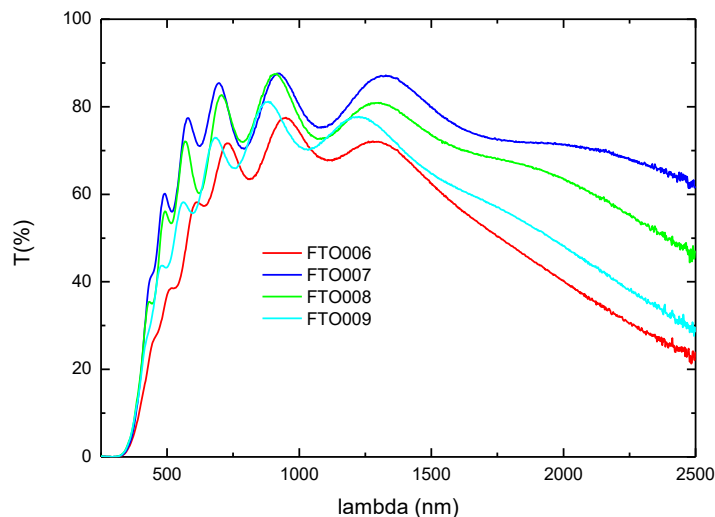


Figura 22 trasmittanza di alcuni film di FTO

In definitiva uno dei campioni migliori sembra essere lo FTO_007 che ha la trasmittanza più alta ed una conducibilità accettabile ($R_{sheet}=100 \Omega/\square$ che con uno spessore di 620 nm dà $\rho=6.2e-3 \Omega cm$). Oltretutto ripetendo la deposizione (campione FTO_021) si nota un miglioramento della conducibilità ($R_{sheet}=60 \Omega/\square$ corrispondente a $\rho=3.6e-3 \Omega cm$) dovuta probabilmente ad un progressivo condizionamento della superficie del target.

Abbiamo poi utilizzato questo layer di FTO_007 con tre diversi tipi di substrato:

- Lo stesso wafer di silicio n-type flat utilizzato in precedenza con la faccia posteriore ricoperta dal bilayer Ti/Mo.
- Un wafer di silicio p-type flat lappato su entrambe le facce per le misure ottiche e per le celle (spessore=250 μm e resistività 2 ohm cm).
- Un semplice vetro Corning soda lime (CSL) per le misure ottiche.

Su tutti e tre questi substrati sono stati depositati per sputtering il layer di FTO_007 e poi un layer di Mo spesso circa 35 nm. Prima delle deposizioni le superfici del silicio sono state attaccate con HF 1% per 30 sec. Tutti e tre i substrati sono poi stati solforizzati nel forno IONVAC per 20 min a 580 C per ottenere subito un layer di MoS₂ sul molibdeno. Successivamente è stato depositato il precursore di CZTS sui cui sono stati evaporati 13 nm di NaF e per finire i tre campioni sono stati solforizzati con il processo standard statico a 580 C. La trasmittanza del campione su vetro è stata misurata dopo la deposizione del molibdeno e dopo le due solforizzazioni ed i dati sono riportati in Figura 23.

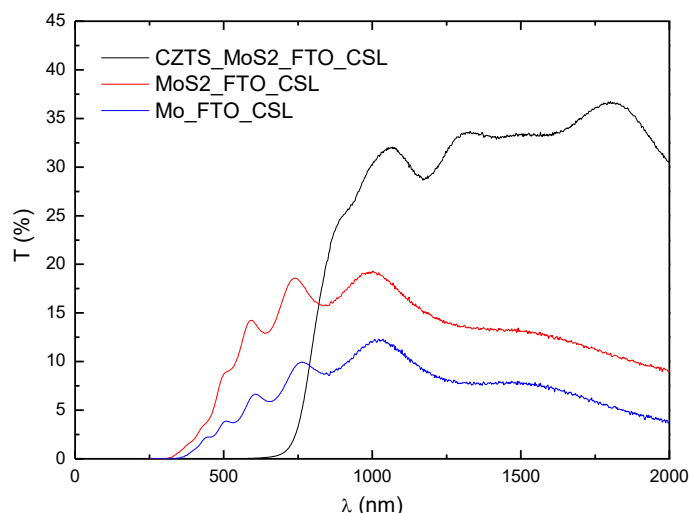


Figura 23 Trasmittanza del bilayer Mo/FTO_007 (curva blu) su vetro e dello stesso bilayer dopo la prima solforizzazione (curva rossa). La curva nera mostra invece la trasmittanza dello stesso campione dopo la deposizione del precursore di CZTS e la sua solforizzazione.

Le misure mostrano che la prima solforizzazione non è sufficiente a dare un bilayer con una alta trasmittanza segno evidente che non tutto il molibdeno si trasforma in MoS₂. Tuttavia la trasmittanza aumenta nettamente dopo la seconda solforizzazione necessaria a ricristallizzare il film di CZTS specie tenendo conto della assorbanza del CZTS sotto gap e della riflettanza dell'interfaccia frontale aria/CZTS. Questo indica che la seconda solforizzazione riduce molto la percentuale di molibdeno metallico.

Sui due campioni su silicio abbiamo poi continuato il processo depositando il CdS ed i contatto frontale di ITO/IZO in modo da completare il dispositivo fotovoltaico in CZTS. La trasmittanza del campione su wafer p-type è stata misurata dopo la deposizione del molibdeno, dopo la prima solforizzazione e sul dispositivo completo ed i dati sono riportati in Figura 24.

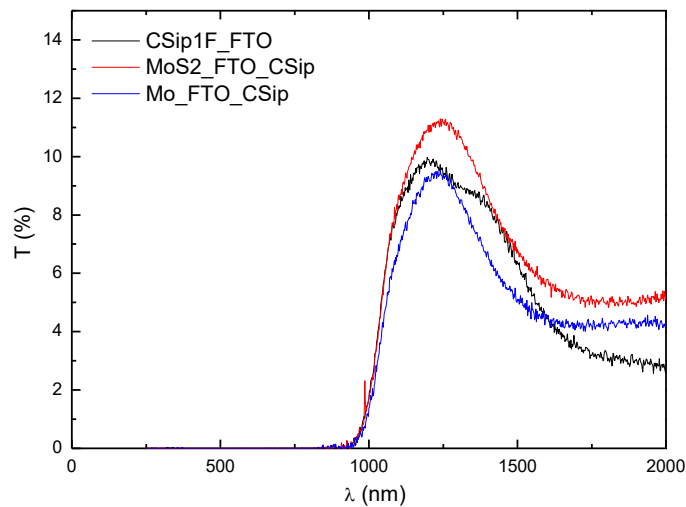


Figura 24 Trasmittanza del bilayer Mo/FTO_007 (curva blu) su wafer p-type e dello stesso bilayer dopo la prima solforizzazione (curva rossa). La curva nera mostra invece la trasmittanza dello stesso campione dopo il completamento della cella solare in CZTS.

Anche queste misure confermano che la prima solforizzazione non è stata sufficiente a trasformare tutto il molibdeno in MoS_2 . La trasmittanza del dispositivo completo su silicio è notevolmente più bassa del campione su vetro ma include anche la riduzione della trasmittanza dovuta alla riflettività della seconda faccia del silicio e soprattutto all'assorbimento dell'ITO frontale.

La immagine SEM della sezione della cella su wafer p-type è mostrata in Figura 25.

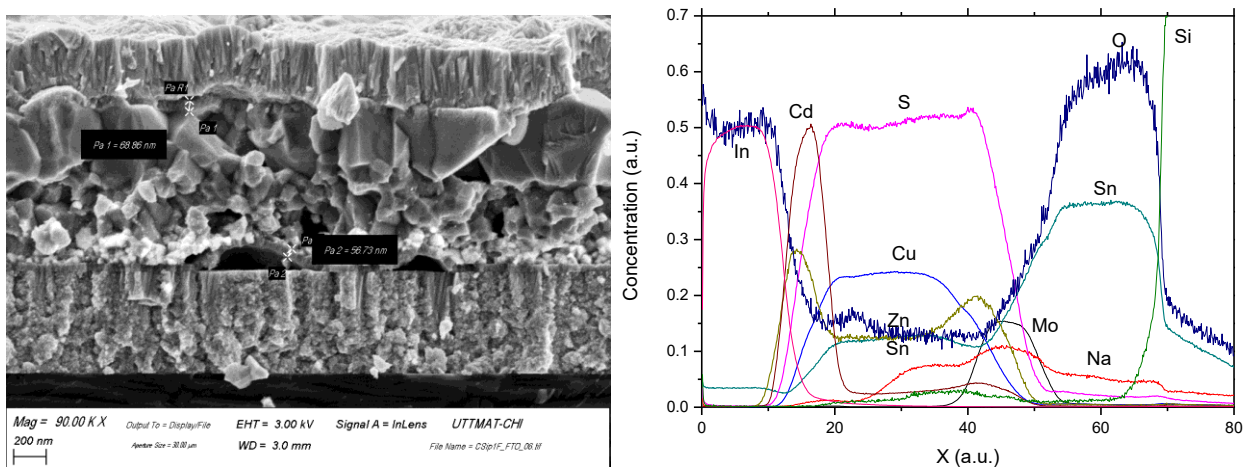


Figura 25 immagine SEM della sezione della cella CSip1F_FTO cresciuta su wafer di silicio p-type ricoperto da un bilayer Mo/FTO, e profilo della sua composizione chimica da misure GDOES.

Si vede che il layer di FTO è riuscito ad impedire la reazione chimica del MoS_2 che infatti è ben distinguibile. Si notano alcuni blister del solfuro di molibdeno: questi difetti sono già presenti nel molibdeno appena depositato e sono più numerosi nella cella su silicio n-type. La loro presenza può probabilmente essere eliminata aumentando la pressione di deposizione del molibdeno in maniera da avere film con minore stress compressivo.

Per quanto riguarda le prestazioni delle celle i risultati sono ancora non soddisfacenti nel senso che le celle su silicio n-type sono in cortocircuito forse a causa della rottura di alcuni dei blister. Le celle su silicio p-type invece hanno mostrato una efficienza massima appena superiore all'1% ottenuta contattando lateralmente lo strato di FTO che comunque introduce un valore particolarmente alto di resistenza serie (circa $20 \Omega \text{cm}^2$) se confrontato con le celle cresciute su molibdeno spesso. Se invece la misura viene effettuata contattando

solo il retro del wafer di silicio la resistenza serie risulta essere ancora più alta (circa $100 \Omega\text{cm}^2$). E' evidente quindi che il contatto posteriore Mo/FTO è ancora da ottimizzare dal punto di vista elettrico e che a questo punto conviene puntare direttamente alla realizzazione della cella tandem lavorando su un contatto che funzioni bene su silicio di tipo n (per esempio introducendo un ulteriore strato di ZnO tra FTO e silicio). Questo sarà il lavoro fondamentale da svolgere nella prossima annualità.

4 Conclusioni

In questo rapporto sono state presentate le due attività principali svolte in Enea per 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.

La prima è lo sviluppo dei metodi di drogaggio per introdurre sodio all'interno del CZTS durante la crescita su substrati privi di sodio, con l'obiettivo futuro di trasferire le tecniche sviluppate alle celle su silicio. In particolare sono stati presentati i risultati ottenuti utilizzando dei vetri con strati di FTO, che funge da barriera per la diffusione del sodio dai comuni vetri soda lime durante i processi di solforizzazione ad alta temperatura. E' stato mostrato che l'evaporazione di 13nm NaF sul retro del precursore garantisce una buona riproducibilità in termini di morfologia dei campioni e permette di ottenere materiali assorbitori con grani piuttosto grandi (di dimensioni poco inferiori al μm), anche se si osserva una struttura a "doppio strato" con grani di dimensioni minori sul retro del film. L'ulteriore miglioramento morfologico richiede probabilmente una ottimizzazione più fine della stechiometria dei precursori e del contenuto di sodio. È stata inoltre presentata una caratterizzazione dei dispositivi completi in Na:CZTS realizzati su vetri FTO con le tecniche di drogaggio studiate. I risultati confermano che 13 nm di NaF permettono di ottenere le migliori prestazioni fotovoltaiche, con efficienze intorno al 5% (4.7% su dispositivo ordinato e 5.1% nel caso disordinato). Nonostante l'efficienza richieda ancora ulteriori miglioramenti, il risultato incoraggiante è l'elevato valore del FF già nei dispositivi as-produced, ovvero prima dell'Post-Deposition Annealing (PDA) a 300°C . Infatti, le celle solari realizzate in passato su vetri CSL mostravano efficienza elevate solo dopo il PDA, che però generava un aumento del disordine cationico nel CZTS e corrispondeva quindi a un materiale con una gap minore di circa 1.5 eV. I materiali più interessanti sono invece quelli nello stato as-grown, caratterizzati da un maggiore grado di ordine cationico, che corrisponde a una gap più elevata, di circa 1.65 eV, ottimale per l'impiego di questi materiali come strati assorbitori in top-cell di dispositivi tandem. Le celle fabbricate in passato su CSL, nello stato ordinato, erano limitate da una barriera parassita sul contatto posteriore tra CZTS e MoS_2/Mo . L'impiego di vetri FTO ha permesso invece di ottenere valori del FF superiori al 50% già con i materiali ordinati, suggerendo quindi la formazione di un migliore contatto ohmico tra CZTS e MoS_2 .

Il limite maggiore delle celle prodotte su FTO è la bassa corrente di corto circuito, dovuto probabilmente sia a una morfologia dell'assorbitore ancora non ottimale, ma anche a una passivazione incompleta dei difetti. Nel lavoro futuro ci proponiamo quindi di monitorare l'evoluzione del profilo del sodio durante i vari step di fabbricazione dei dispositivi: l'etching in HCl del CZTS, la deposizione del CdS per Chemical bath deposition, lo sputtering del contatto frontale di i:ZnO/ITO a circa 180°C e infine il trattamento finale HT-PDA a 300°C potrebbero alterare sia la quantità di sodio all'interno del campione (rimuovendone l'eccesso), sia cambiare la sua distribuzione all'interno dei diversi strati della cella, alterando così lo stato e la passivazione dei difetti di interfaccia. Questi studi potranno quindi chiarire se, oltre al drogaggio del CZTS durante la crescita del materiale, non sia necessario introdurre un'ulteriore quantità di sodio durante gli step successivi di produzione del dispositivo e studiare così l'effetto del sodio sullo strato buffer e nella passivazione delle interfacce. Nonostante sia necessario ulteriore lavoro per migliorare i dispositivi, i risultati ottenuti finora su

FTO sono stati comunque molto importanti per iniziare già un primo trasferimento tecnologico da vetri barriera a substrati di silicio.

La seconda attività avviata in questa annualità è stata infatti la produzione di celle in CZTS e dei primi prototipi di tandem cresciute direttamente su wafer di silicio. I primi dispositivi completi su silicio sono stati realizzati utilizzando un contatto di molibdeno standard (spesso 1 μm e non trasparente) e crescendo il CZTS drogato con il sodio utilizzando i metodi di drogaggio sviluppati nell'attività parallela su vetri FTO, per iniziare a valutare diversi aspetti fondamentali per lo sviluppo di questa tecnologia. Un punto importante da verificare era innanzi tutto l'adesione del CZTS sui nuovi substrati: un risultato positivo ed interessante emerso da queste prove è che si osserva una buona adesione dei film di CZTS cresciuti su silicio nonostante la grossa differenza nei coefficienti di espansione termica dei due materiali. Queste prime celle hanno raggiunto un'efficienza superiore al 4%, con caratteristiche simili alle celle su substrati FTO.

Oltre a queste prime verifiche meccaniche, l'attività ha richiesto lo sviluppo di opportuni contatti trasparenti tra CZTS e Silicio, in grado di garantire un buon contatto elettrico, una buona trasparenza e una buona protezione del wafer di silicio durante la fase di solforizzazione in forno. Come possibili candidati per il contatto posteriore in celle tandem sono quindi stati prodotti dei bilayer composti da un film di MoS_2 depositato su diversi tipi TCO (Transparent Conductive Oxide): in particolare sono stati provati film di IZO (i:ZnO), AZO (Al:ZnO), ITO (In:SnO₂) e FTO (F:SnO₂) e ne sono state caratterizzate le proprietà elettriche, ottiche e la loro resistenza alla solforizzazione. Sono stati presentati i risultati relativi ai primi dispositivi completi, realizzati su silicio con i due TCO più promettenti.

I risultati hanno mostrato che lo ZnO mantiene una buona trasmittanza anche dopo la solforizzazione, mentre la conducibilità elettrica degrada, anche se potrebbe essere ancora sufficientemente elevata da garantire una buona resistenza serie nei dispositivi finali. Tuttavia, il bilayer contenente l'ossido di zinco ha mostrato di non essere stabile una volta posto tra il CZTS ed il silicio: dopo la solforizzazione infatti i due layer di MoS_2 e di ZnO si sono mescolati insieme al CZTS in un materiale misto ed apparentemente poco definito e i dispositivi relativi hanno mostrato efficienze di conversione praticamente nulle.

Risultati molto più promettenti sono invece stati ottenuti utilizzando contatti di MoS_2 /FTO, che hanno dimostrato una ottima stabilità chimica al processo di solforizzazione. Le prestazioni delle celle richiedono chiaramente ulteriori miglioramenti: l'efficienza massima è infatti appena superiore all'1% ed è limitata principalmente dall'elevata resistenza serie (circa 20 Ωcm^2). Per ulteriori sviluppi sarà quindi necessario ottimizzare il contatto posteriore Mo/FTO dal punto di vista elettrico. Una possibile strategia per i lavori futuri su questo argomento può essere quella di puntare direttamente alla realizzazione della cella tandem lavorando su un contatto che funzioni bene su silicio di tipo n, per esempio introducendo un ulteriore strato di ZnO tra FTO e silicio.

5 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] M. A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, and A. W. Ho-Baillie, "Solar cell efficiency tables (version 50)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 25, pp. 668–676, 2017.
- [3] C. Yan, J. Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J. Cairney, N. Ekins-Daukes, Z. Hameiri, J. A. Stride, S. Chen, M. Green, and X. Hao, "Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over

- 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment," *Nature Energy*, vol. 3, pp. 764 – 772, 2018.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] T. Abzieher and et al, "Source and effect of sodium in solution processed kesterite solar cells," *Phys. Status solidi A*, 213, vol. 2013, no. 4, pp. 1039–1049, 2016.
- [10] C. Andres and et al., "Decoupling of optoelectronic properties from morphological changes in sodium treated kesterite thin film solar cells," *Solar Energy*, vol. 175, pp. 94–100, 2018.