



Ricerca di Sistema elettrico

Studi aggiuntivi per la realizzazione di celle in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a singola giunzione e tandem

C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, M. Congiu, D. Dini,
M. Tucci, A. Mittiga

STUDI AGGIUNTIVI PER LA REALIZZAZIONE DI CELLE IN $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ A SINGOLA GIUNZIONE E TANDEM

C. Malerba^{2,1}, M. Valentini^{3,1}, E. Salza¹, M. Congiu³, D. Dini³, M. Tucci¹, A. Mittiga¹

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

Dicembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: B.1.2 Ricerca su tecnologie fotovoltaiche innovative

Obiettivo: B: Celle a base di film policristallini a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Responsabile del Progetto: Paola delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 ANALISI DELLA DISTRIBUZIONE DEL SODIO NEI CAMPIONI DI CZTS ED EVOLUZIONE DURANTE LA FABBRICAZIONE DEI DISPOSITIVI.....	5
2.1 ANALISI GDOES DELLA DISTRIBUZIONE DEL SODIO DURANTE I DIVERSI STEP DI PROCESSO.....	6
2.2 EVOLUZIONE DEL PROFILO DEL SODIO DURANTE IL PDA DEI DISPOSITIVI COMPLETI.....	8
3 REALIZZAZIONE DELLA PRIMA CELLA TANDEM CZTS/SILICIO.....	10
4 STUDIO DI POSSIBILI STRATEGIE PER LA DEPOSIZIONE CHIMICA DI FILM SOTTILI DI MOS_2	14
5 CONCLUSIONI.....	15
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	16

Sommario

In questo rapporto vengono presentati i risultati delle attività svolte in Enea durante il periodo ottobre-dicembre 2018 volte allo sviluppo del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici sia a singola giunzione che tandem su Silicio.

Una delle attività è stata lo sviluppo di metodi per introdurre sodio all'interno del CZTS nel caso in cui esso venga cresciuto su substrati privi di sodio, con l'obiettivo di trasferire poi le tecniche sviluppate alla realizzazione di celle su substrati di silicio. Nel rapporto annuale esteso del PAR 2017 erano già stati presentati i risultati ottenuti evaporando un film di NaF in due diverse fasi del processo ed utilizzando dei vetri con strati di FTO, che funge da barriera per la diffusione del sodio proveniente dai comuni vetri soda lime durante i processi di solforizzazione ad alta temperatura. Oltre alla caratterizzazione dei campioni di CZTS:Na, era stata anche presentata una caratterizzazione dei dispositivi completi fabbricati con i metodi di drogaggio sviluppati.

A completamento di questo lavoro, in questo rapporto viene presentato uno studio dettagliato del profilo di sodio e della sua evoluzione durante i diversi step di processo necessari alla fabbricazione dei dispositivi completi e il loro successivo annealing. I risultati delle caratterizzazioni GDOES hanno evidenziato una accentuata perdita del sodio introdotto inizialmente nel CZTS, generando probabilmente una passivazione incompleta dei difetti, sia di bulk che di interfaccia, nei dispositivi finali. Alla luce di questi esperimenti si prevede di sviluppare nuove strategie per provare ad introdurre una ulteriore quantità di sodio non solo durante la crescita del materiale assorbitore, ma anche durante qualche step successivo di processo.

Una seconda parte delle attività ha portato alla produzione del primo prototipo funzionante di cella tandem CZTS/silicio. Anche questa attività era già iniziata nell'annualità precedente con 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 più critica di solforizzazione in forno. I primi esperimenti mostrati nel rapporto esteso basati su strutture bilayer MoS_2/ITO e MoS_2/ZnO avevano evidenziato problemi di degradazione delle proprietà ottiche e/o elettriche dopo i trattamenti di solforizzazione necessari per la crescita del CZTS, oltre a problemi legati a reazioni chimiche indesiderate dello ZnO con gli strati adiacenti di MoS_2 e CZTS ad alta temperatura. Nell'estensione trimestrale del progetto è stata quindi sviluppata una nuova struttura trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$ con l'obiettivo di migliorare la stabilità chimica del contatto tra la top e la bottom cell. I risultati mostrati in questo rapporto evidenziano che lo strato aggiuntivo di FTO permette di proteggere gli strati sottostanti dalla reazione con lo zolfo. Questo ha permesso di ottenere il primo dispositivo tandem CZTS/Si effettivamente funzionante, con tensione di circuito aperto superiori a 1 Volt (con un massimo fino a 1160 mV). Nonostante l'efficienza sia ancora troppo bassa (0.54%) questo risultato apre una strada concreta per lo sviluppo delle tecnologia tandem CZTS/Si.

Infine il rapporto contiene uno studio di letteratura (effettuato dal gruppo del Prof. Dini del Dipartimento di Chimica dell'Università "Sapienza di Roma) relativo alla deposizione chimica di film sottili di MoS_2 da utilizzare nella realizzazione delle celle tandem. I film di MoS_2 che abbiamo utilizzato finora infatti sono stati realizzati a partire da molibdeno metallico successivamente solforizzato attraverso processi ad alta temperatura in presenza di zolfo. Questo processo però risulta essere molto aggressivo e potrebbe influenzare negativamente gli strati sottostanti (TCO e silicio) a causa della diffusione dello zolfo. È perciò interessante indagare su processi alternativi a più bassa temperatura per ottenere film sottili di MoS_2 . Lo studio ha permesso di individuare alcuni processi chimici per la deposizione di film sottili di MoS_2 che evitano trattamenti termici ad alta temperatura ed evitano l'utilizzo di reagenti cancerogeni come l'idrazina.

1 Introduzione

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

Le attività portate avanti nei Laboratori di Tecnologie Fotovoltaiche del Centro di Ricerche Enea – Casaccia durante l'ultima annualità (PAR2017) erano state rivolte verso due obiettivi:

- sviluppo di metodi di drogaggio del CZTS con il sodio tramite evaporazione di NaF per la produzione di celle solari su substrati privi di sodio, utilizzando vetri ricoperti da uno strato di FTO che funge da barriera per la diffusione del sodio (ENEA – Casaccia).
- fabbricazione di celle in CZTS su silicio e studio delle problematiche connesse allo sviluppo di contatti trasparenti da interporre tra CZTS e silicio e alla loro degradazione durante i processi di fabbricazione ad alta temperatura in presenza di zolfo.

Tuttavia questo lavoro non aveva ancora portato alla realizzazione di una cella tandem CZTS/silicio funzionante.

In questo rapporto vengono riportati i risultati ottenuti nell'estensione trimestrale di queste attività e cioè:

- Approfondimento dello studio della distribuzione del sodio all'interno dei campioni di CZTS cresciuti su vetri FTO ed evoluzione del profilo di distribuzione durante i processi di fabbricazione dei dispositivi finali e i successivi trattamenti termici.
- Sviluppo di una nuova struttura multilayer trasparente nell'IR per l'interconnessione cella top/cella bottom in celle tandem CZTS/Silicio e realizzazione della prima cella tandem funzionante.
- Studio di letteratura (effettuato dal gruppo del Prof. Dini del Dipartimento di Chimica dell'Università "Sapienza di Roma) relativo alla deposizione chimica di film sottili di MoS_2 per l'ottimizzazione del contatto con il CZTS, da utilizzare nella realizzazione delle celle tandem.

2 Analisi della distribuzione del sodio nei campioni di CZTS ed evoluzione durante la fabbricazione dei dispositivi

Nel report annuale [1] è stato presentato lo studio di metodi di drogaggio basati sull'evaporazione di NaF per introdurre sodio all'interno del CZTS durante la crescita su substrati privi di sodio, con l'obiettivo futuro di trasferire le tecniche sviluppate alla crescita su substrati di silicio. In particolare è stata presentata una caratterizzazione dei campioni di CZTS:Na cresciuti su vetri con strati di FTO, che funge da barriera per la diffusione del sodio proveniente dal sottostante vetro soda lime durante i processi di solforizzazione ad alta temperatura ed è stata inoltre presentata una caratterizzazione dei corrispondenti dispositivi fotovoltaici, realizzati su vetri FTO con le tecniche di drogaggio studiate.

E' stato mostrato che l'evaporazione di 13nm NaF sulla superficie o sul retro del precursore permettono di ottenere i risultati migliori sia in termini di morfologia dell'assorbitore che in termini di prestazioni delle celle, che raggiungono efficienze intorno al 5% (4.7% su dispositivo ordinato e 5.1% nel caso disordinato).

Il limite maggiore delle celle prodotte su FTO è stato identificato con 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.

Il miglioramento morfologico del CZTS richiederà probabilmente una ottimizzazione più fine sia della stechiometria dei precursori che del contenuto di sodio e verrà affrontato in seguito.

In questi ultimi mesi di attività abbiamo iniziato ad affrontare il secondo punto, ovvero il possibile ruolo del sodio nella passivazione dei difetti. Il drogaggio del CZTS con il sodio, infatti, oltre ad avere un effetto sulla

crescita del materiale, può anche giocare un ruolo importante nella passivazione di difetti, in analogia a quanto riportato per il CIGS [2]. Oltre ad analizzare il profilo di distribuzione del sodio nei campioni “as grown”, si è ritenuto quindi molto importante esaminare la dinamica del sodio anche dopo che il film di CZTS è stato cristallizzato. Non è infatti escluso che il contenuto e la distribuzione del sodio vengano ulteriormente modificati dai successivi step di processo necessari a completare la cella (etching, deposizione chimica del buffer di CdS, deposizione del contatto trasparente, annealing termici del dispositivo finito), con conseguenze sulla passivazione dei difetti sia nel materiale che alle diverse interfacce.

2.1 Analisi GDOES della distribuzione del sodio durante i diversi step di processo

Le misure GDOES effettuate sui campioni “as grown” già mostrate nel report annuale [1] hanno evidenziato 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, dove i campioni mostrano tipicamente grani di dimensioni minori, in accordo con la tendenza del sodio a localizzarsi a bordo grano [3]. Un profilo di distribuzione tipico è riportato in Figura 1. Quando la struttura a doppio strato è molto evidente come nell’esempio in Figura 1, 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.

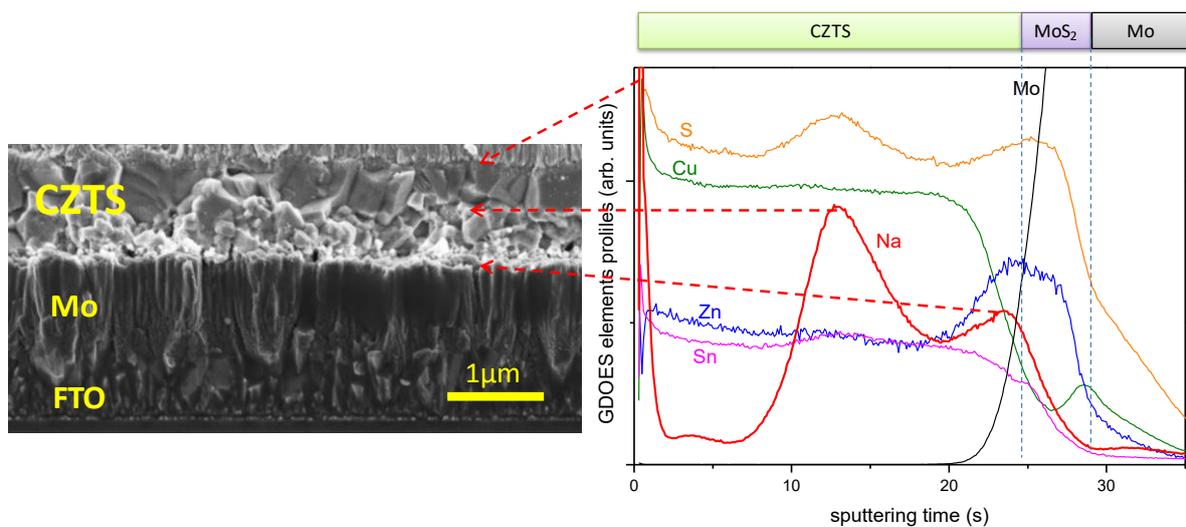


Figura 1: Cross section di un film di CZTS (KN893b2N) cresciuto con 13 nm di NaF sul front e relativi profili GDOES misurati nello stato “as grown”.

Nei campioni depositati su molibdeno bisogna anche considerare che parte del sodio introdotto nel campione viene perso a seguito della diffusione attraverso lo strato di molibdeno usato per il contatto ohmico posteriore, accumulandosi all’interfaccia Mo/FTO, come mostrato in Figura 2.

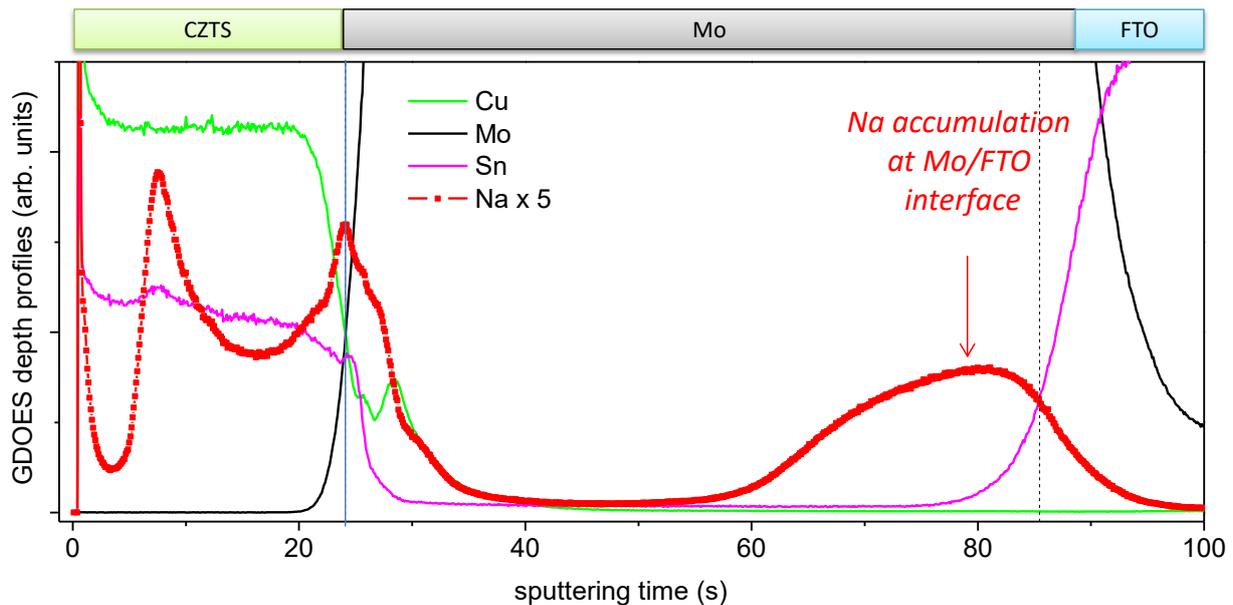


Figura 2: Profili GDOES in campioni di CZTS con quantità crescenti di sodio. Viene anche mostrato l'accumulo di Na all'interfaccia tra Mo e FTO.

Nei nostri processi di fabbricazione dei dispositivi, il CZTS viene successivamente trattato chimicamente con un etching in una soluzione HCl:H₂O (1:50). Questo trattamento viene utilizzato sia per rimuovere piccole segregazioni superficiali di solfuro di stagno, sia per migliorare l'adesione dei campioni di Na:CZTS sul substrato durante i successivi step di deposizione da bagno chimico. Le celle vengono infatti fabbricate con la struttura standard FTO/Mo/CZTS/CdS/i:ZnO/ITO: il processo di fabbricazione prevede quindi una deposizione di uno strato buffer di CdS per chemical bath (in cui il campione viene immerso in una soluzione basica di H₂O e ammoniacca, insieme alla tiourea e ad un sale di cadmio) e la successiva deposizione del doppio strato finestra di IZO/ITO (i:ZnO/In:SnO₂) fatta per sputtering a 180 °C.

Il grafico in Figura 3 relativo a un film CZTS/FTO mostra che, già dopo l'etching in HCl:H₂O, l'eccesso di sodio viene quasi totalmente rimosso dalla superficie fino al retro del film.

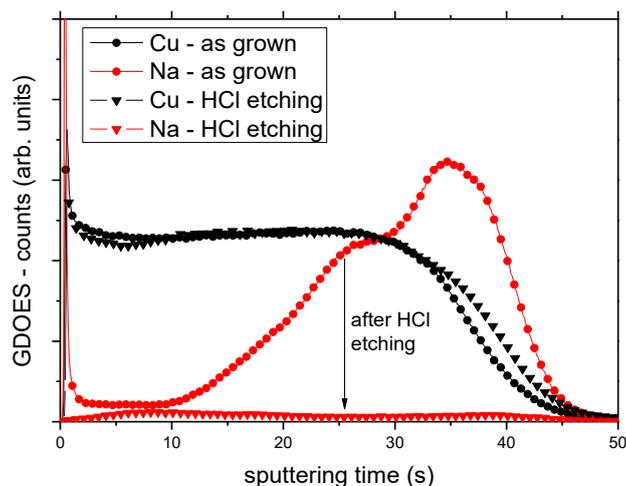


Figura 3: Profilo di distribuzione del sodio all'interno di un campione di CZTS (KN882) su FTO nello stato as grown e dopo l'etching in HCl.

Un altro esempio relativo a un campione su Mo/FTO è mostrato in Figura 4, dove viene riportato anche il profilo del sodio misurato dopo la deposizione dello strato buffer in CdS e dopo la deposizione dei due TCO

(IZO/ITO). Quello che si osserva è che, dopo la diminuzione a seguito dell'etching in HCl, il profilo del sodio rimane praticamente invariato durante tutti gli step di fabbricazione successivi. Questa perdita di sodio potrebbe quindi portare a una passivazione incompleta dei difetti sia nel materiale che alle diverse interfacce del dispositivo.

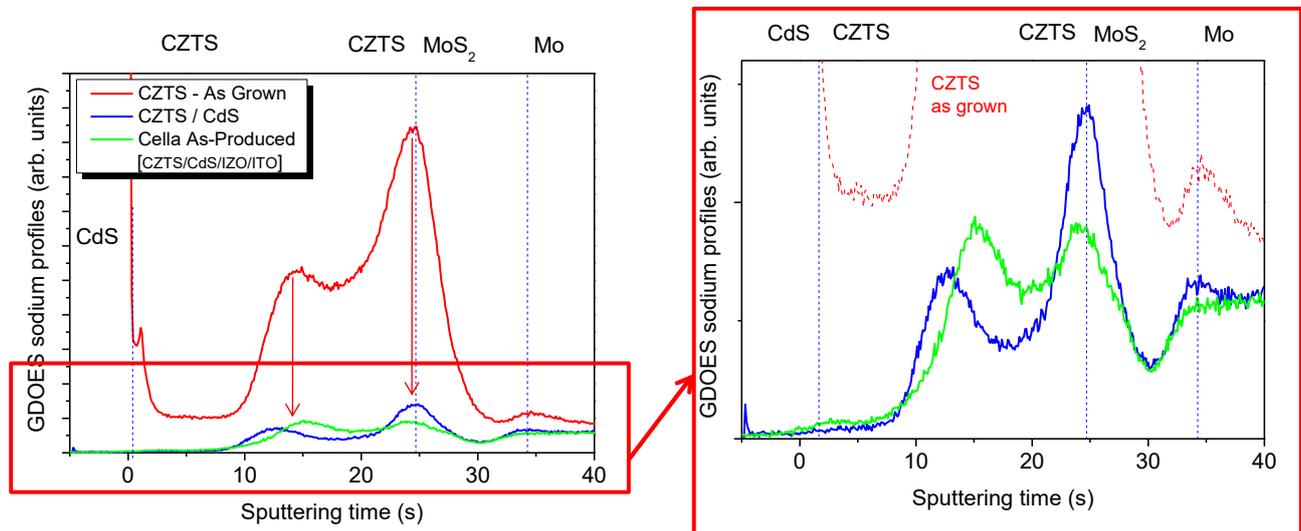


Figura 4: Evoluzione del profilo del sodio durante i diversi trattamenti del dispositivo (celle su Mo/FTO).

2.2 Evoluzione del profilo del sodio durante il PDA dei dispositivi completi

Tutte le celle prodotte con i campioni di CZTS drogati con il sodio sono state sottoposte ad un trattamento di 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 annealing ad alta temperatura (HT-PDA) 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 [4]. L'effetto del PDA sui nuovi dispositivi su vetri FTO è stato già descritto nel rapporto esteso e consiste, in sintesi, in variazioni della J_{sc} e della V_{oc} analoghe a quanto osservato in precedenza, in accordo con le variazioni della gap del CZTS, mentre il FF resta praticamente stabile, con valori superiori al 50% già prima del PDA, a causa probabilmente di migliori proprietà ohmiche del back-contact CZTS/(MoS₂)Mo quando questo viene cresciuto su FTO. L'effetto finale è che i nuovi dispositivi su FTO funzionano meglio già nello stato ordinato (as-produced), con efficienze intorno al 5%, senza mostrare sensibili miglioramenti a seguito del PDA.

La teoria basata sulla variazione del back contact indotta dal PDA, ampiamente descritta nel nostro precedente lavoro [4], permetteva di spiegare sia i cambiamenti nelle prestazioni delle celle che la reversibilità del fenomeno. Tuttavia, un secondo aspetto da considerare è la possibile diffusione e redistribuzione del sodio all'interno del dispositivo durante il PDA poiché, seppure come effetto secondario, potrebbe giocare un ruolo benefico nel miglioramento delle celle e merita quindi ulteriori approfondimenti. Per indagare su questo aspetto sono state effettuate delle misure di GDOES per monitorare l'evoluzione del profilo del sodio durante il PDA sia nei vecchi dispositivi cresciuti su vetri soda lime che nelle nuove celle

prodotte su FTO. Dal confronto dei risultati in Figura 5 si osserva che la distribuzione del sodio nel dispositivo “as produced” (AP) su FTO non subisce particolari variazioni a seguito del PDA a 300°C, mentre su vetri CSL, grazie alla abbondante disponibilità di sodio proveniente dal substrato, durante l’annealing si ha un’ulteriore diffusione del sodio, che si accumula sia all’interno del CZTS (a bordo grano) che all’interfaccia frontale CZTS/CdS. Questa differenza nel contenuto finale di sodio nei dispositivi su CSL e su FTO potrebbe spiegare le peggiori prestazioni di questi ultimi, che potrebbero risentire di una peggiore passivazione dei difetti di bulk e di interfaccia.

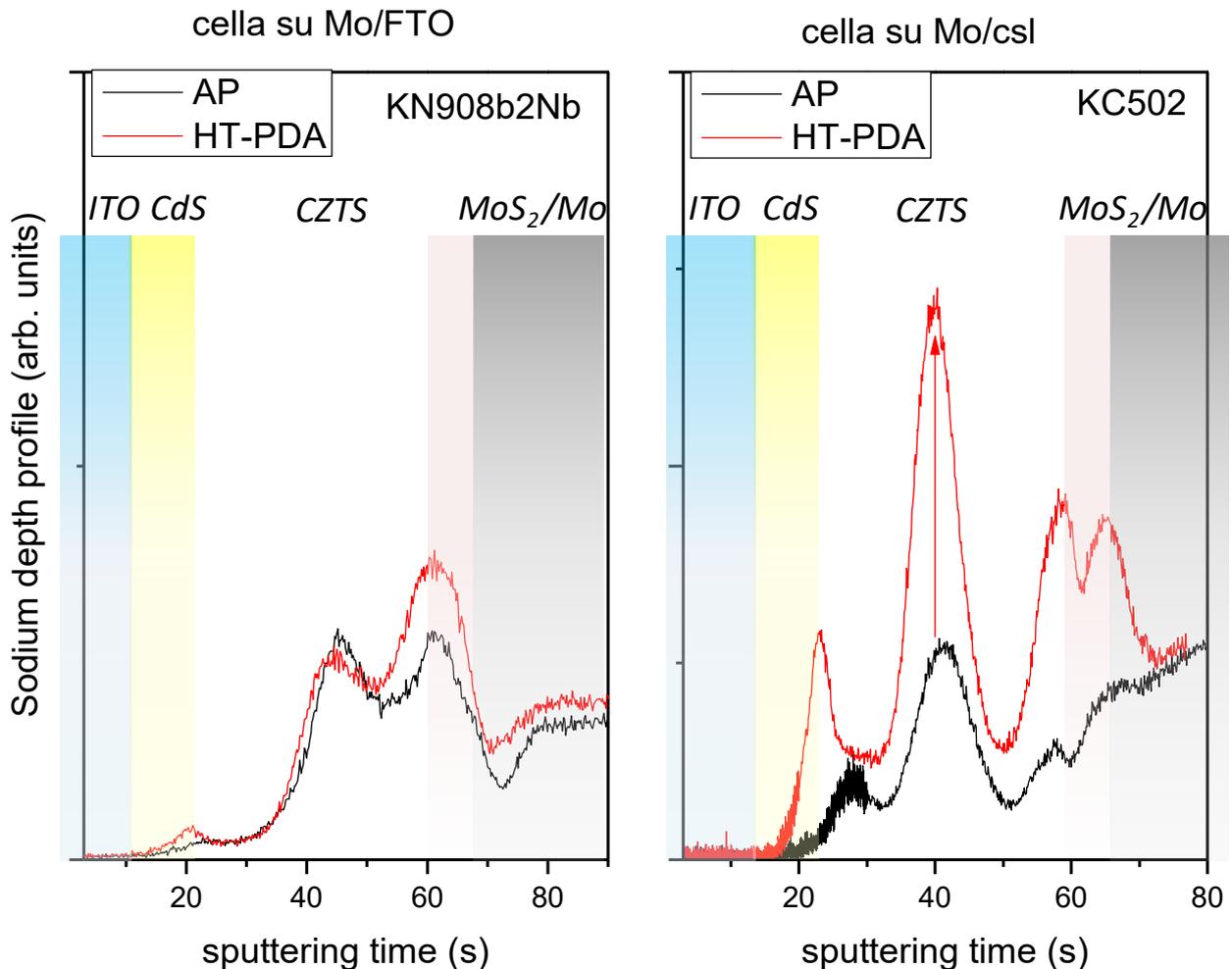


Figura 5: confronto tra i profili del sodio misurati in due celle in CZTS su Mo/FTO e su MO/CSL, prima (AS-Produced, AP) e dopo l’annealing a 300°C (HT-PDA).

Questi risultati suggeriscono, come possibile strategia, quella di studiare dei metodi per introdurre un’ulteriore quantità di sodio non solo durante la crescita del CZTS, ma anche durante qualcuno degli step successivi della fabbricazione del dispositivo, per vedere se questo porta a un miglioramento delle prestazioni finali delle celle e valutare così l’effettivo ruolo del sodio nelle proprietà dello strato buffer e nella passivazione delle interfacce. Questo è ovviamente molto utile anche nella prospettiva di impiegare queste tecnologie in celle tandem su silicio, essendo questo un substrato privo di sodio e che perciò richiede la sua introduzione dall’esterno.

3 Realizzazione della prima cella tandem CZTS/Silicio

Nella relazione annuale estesa [1] sono stati descritti gli esperimenti effettuati per iniziare a realizzare le prime celle tandem in CZTS su Silicio e studiare le problematiche connesse a questa tecnologia.

I primi dispositivi sono stati realizzati utilizzando il silicio semplicemente come substrato per la cella in CZTS. La cella è stata cioè fabbricata su un film non trasparente di molibdeno (spessore di circa 1 micron) depositato sul wafer di silicio per iniziare a verificare eventuali problemi di adesione. Nonostante l'elevata differenza tra i coefficienti di espansione termica dei due materiali, l'adesione si è rivelata piuttosto buona e la ricerca si è dunque rivolta allo sviluppo di opportuni contatti trasparenti tra la top e la bottom cell, 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.

Gli studi effettuati sulle celle in CZTS a singola giunzione hanno mostrato che il MoS_2 è in grado di dare luogo ad un buon contatto ohmico con il CZTS, garantendo allo stesso tempo una buona trasmittanza nell'infrarosso. Tuttavia, questo materiale non permette di avere un contatto ohmico altrettanto buono con il wafer di silicio sottostante a causa di un allineamento delle bande non favorevole, di un insufficiente livello di drogaggio del MoS_2 e di una probabile interazione tra zolfo e silicio che degraderebbe in maniera inaccettabile la parte di wafer più superficiale. Per tale motivo abbiamo iniziato a realizzare e caratterizzare delle strutture bilayer basate su MoS_2 e diversi tipi di TCO (Transparent Conductive Oxide). Nel rapporto annuale esteso [1] sono stati presentate le caratterizzazioni di diverse strutture realizzate depositando l' MoS_2 su strati di ossido di zinco (intrinseco, i:ZnO e/o drogato con alluminio Al:ZnO) e su ossido di stagno drogato indio (Indium doped Tin Oxide, ITO), che potrebbero essere dei buoni candidati per ottenere un contatto ohmico su Silicio n-type. Tuttavia, gli esperimenti hanno mostrato che questi materiali si degradano fortemente con i trattamenti di solforizzazione ad alta temperatura necessari per la crescita del CZTS, mostrando un forte calo della trasmittanza (soprattutto nel caso dell'ITO) o della conducibilità elettrica (come nel caso dello ZnO). Tuttavia, il problema principale dell'ossido di zinco è la sua instabilità chimica durante il processo di solforizzazione: una reazione con i layer adiacenti di MoS_2 e CZTS dà infatti luogo alla formazione di un materiale misto, in cui non si distinguono più i diversi strati della cella.

Il lavoro per la produzione di celle tandem è quindi proseguito guardando a strutture trilayer più complesse, in cui, oltre al MoS_2 e allo ZnO, viene utilizzato uno strato intermedio di FTO, con una migliore stabilità chimica, per garantire una maggiore protezione degli strati sottostanti. Esperimenti preliminari mostrati nel rapporto annuale hanno infatti dimostrato l'elevata stabilità chimica del FTO anche dopo i processi di solforizzazione ad alta temperatura. Sono state quindi realizzate delle celle in CZTS su wafer di silicio ricoperti con semplici bilayer Mo/FTO. Queste celle non hanno mostrato particolari problemi di interdiffusione tra i vari strati ma quando sono state misurate contattando il retro del wafer hanno mostrato efficienze molto basse (<0.5%) ed in particolare hanno mostrato un valore di resistenza serie particolarmente alto (circa $100 \Omega\text{cm}^2$).

Dovendo quindi ottimizzare il contatto tra CZTS e silicio dal punto di vista elettrico abbiamo deciso di puntare direttamente alla realizzazione della cella tandem lavorando su un contatto che funzioni bene su silicio di tipo n. In questi ultimi mesi abbiamo quindi prodotto delle strutture tandem complete, utilizzando come contatto trasparente una struttura $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$. Il dispositivo è stato realizzato su una giunzione n-p in silicio cristallino realizzata con una diffusione n-type da $100 \Omega/\square$ localizzata sul lato flat di un wafer p-type (100) da $500 \mu\text{m}$ con una resistività di $1 \Omega\text{cm}$. Il contatto posteriore è stato realizzato tramite evaporazione di alluminio, successivamente coperto con uno strato di Molibdeno per proteggere il materiale dalla reazione con lo zolfo durante i processi successivi.

Sul front (lato n-type) è stato quindi depositato per sputtering un trilayer di $\text{ZnO}(50 \text{ nm})/\text{FTO}(620 \text{ nm})/\text{Mo}(20\text{nm})$, successivamente solforizzato per trasformare il molibdeno nel corrispondente solfuro. E' stato poi depositato il precursore Cu-ZnS-SnS con 13 nm di NaF per ottenere l'assorbitore della top-cell in CZTS. La cella superiore è stata completata con i processi standard, quindi con un buffer layer di CdS

depositato per chemical bath e uno strato finestra di IZO/ITO. Una immagine SEM della sezione del dispositivo è mostrata in Figura 6.

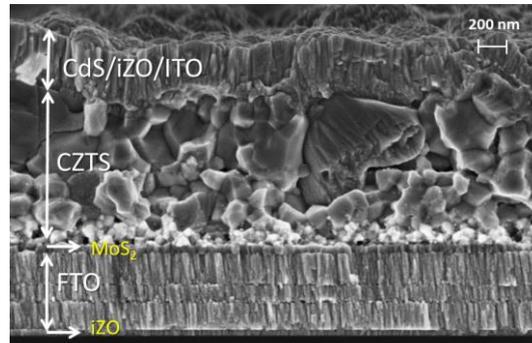


Figura 6 Immagine SEM della sezione della cella tandem CZTS/silicio

Le caratteristiche IV di luce e di buio del dispositivo, nello stato as-grown e dopo un annealing a 300 °C in aria per 15 minuti, sono mostrate in Figura 7.

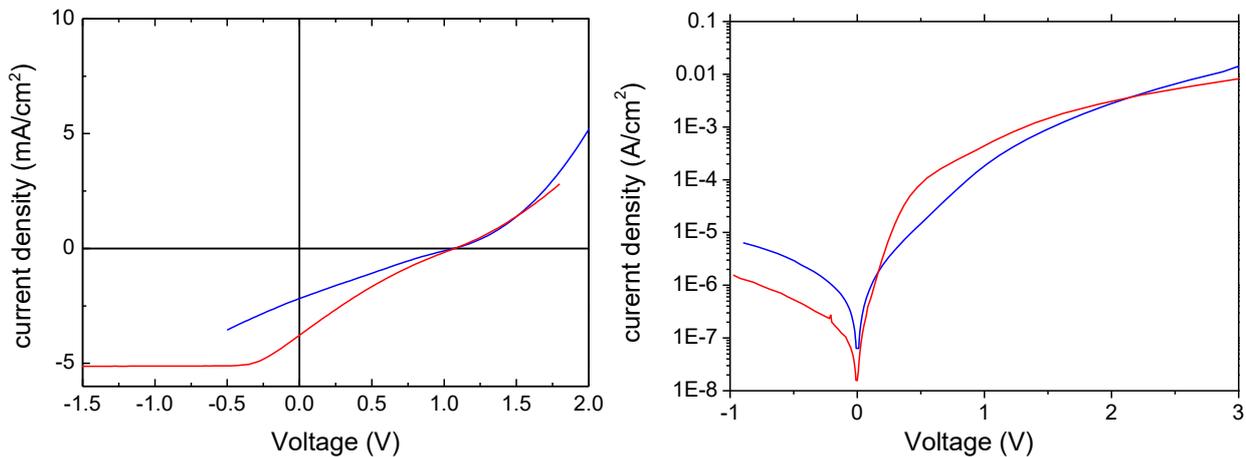


Figura 7: caratteristiche IV della cella Tandem CZTS/Si TSipn3F sotto illuminazione AM1.5G e al buio. Le curve blu si riferiscono alla cella nello stato as-grown, quelle rosse alla cella dopo l'annealing a 300 °C.

Le prestazioni di questo primo prototipo sono ancora scadenti (Tabella 1): l'efficienza massima (dopo l'annealing) è pari allo 0.83%, limitata da una bassa corrente di corto circuito e un basso FF. Il FF minore del 25% deriva da una S-shape nella curva J-V di luce dovuta probabilmente ad una barriera di potenziale parassita. Ciononostante, la tensione di circuito aperto maggiore di 1 volt mostra la formazione effettiva di una cella tandem CZTS/Si.

Tabella 1 Caratteristiche della cella TSipn3F

Cella	Stato	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
TSipn3F	As-grown	1065	2.17	23	0.54
TSipn3F	Annealed	1073	3.77	20.6	0.83

Le curve J-V al buio sono riportate solo a scopo indicativo perché non possono essere facilmente analizzate. Per una loro analisi quantitativa bisognerebbe infatti tenere conto oltre alle due giunzioni in serie, a due resistenze di shunt, alla resistenza serie e ai parametri della barriera parassita. Questo tipo di analisi verrà quindi tentata solo in futuro su dispositivi di migliore qualità almeno privi della barriera parassita.

Una ulteriore conferma del funzionamento della cella tandem è data dalle risposte spettrali del dispositivo mostrate in Figura 8. La risposta spettrale della cella top è stata ottenuta usando una luce di bias a 1020 nm mentre quella della cella bottom è stata ottenuta usando una luce di bias a 470 nm. Nello stato as-grown la QY della top-cell corrisponde ad una J_{sc} di 8.09 mA/cm^2 e quella della bottom-cell ad una J_{sc} di 3.53 mA/cm^2 . Dopo l'annealing la QY della top-cell corrisponde ad una J_{sc} di 12.4 mA/cm^2 e quella della bottom-cell ad una J_{sc} di 2 mA/cm^2 . Questi risultati sono abbastanza strani se confrontati con quelli delle JV. La spettrale indica infatti che la J_{sc} della cella tandem è limitata dalla corrente della cella in silicio. Ci si aspetterebbe quindi che l'annealing, riducendo la gap del CZTS, riducesse anche la corrente della cella bottom e quindi la corrente totale della cella tandem. Tuttavia la prima previsione è verificata dall'esperimento mentre la seconda no, e la cella in pratica migliora. Una possibile spiegazione è suggerita dalla risposta spettrale della bottom-cell ottenuta utilizzando oltre al la luce di bias blu anche un ulteriore bias nell'infrarosso e riportata con la curva verde in Figura 8. Si vede che il bias IR aumenta la corrente della cella in silicio che raggiunge i 3 mA/cm^2 . Sembrerebbe quindi che siano presenti degli effetti non-lineari che portano ad una migliore raccolta dei portatori quando l'intensità della luce aumenta.

Sempre in Figura 8 è mostrata anche la risposta spettrale della cella in silicio da sola prima della crescita della cella in CZTS. Il confronto tra le due curve mostra chiaramente un peggioramento della risposta del silicio per lunghezze d'onda maggiori di 950 nm non spiegabile solo in base all'assorbimento ottico della cella in CZTS. Dobbiamo quindi supporre che la crescita della cella top abbia in qualche modo danneggiato la sottostante cella in silicio.

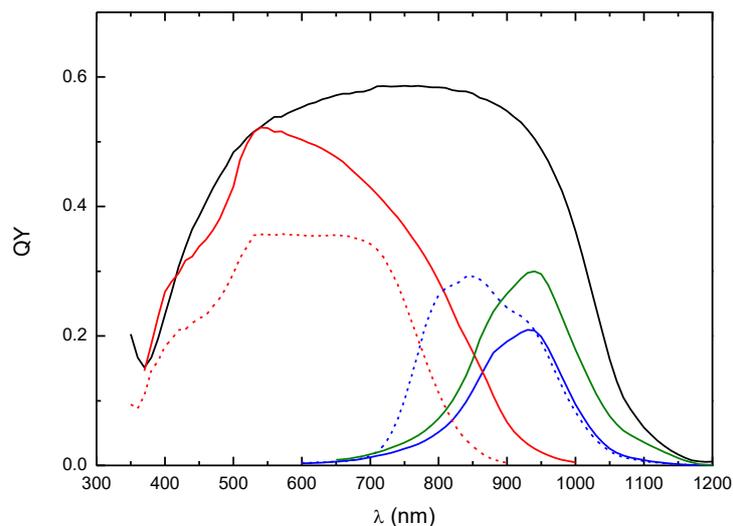


Figura 8 Risposte spettrali della cella tandem: in rosso quella della cella top in CZTS , in blu quella della cella bottom in c-Si. Le curve tratteggiate si riferiscono alla cella nello stato as-grown mentre quelle continue si riferiscono alla cella dopo l'annealing. La curva verde è stata ottenuta per la cella bottom dopo l'annealing utilizzando oltre al la luce di bias blu anche un ulteriore bias nell'infrarosso. La curva nera è la risposta della cella in c-Si prima della realizzazione della cella in CZTS.

Per chiarire le possibili ragioni di questa degradazione abbiamo effettuato delle misure di GDOES sia sul dispositivo tandem completo (Figura 9) sia su un campione ottenuto dopo aver eliminato la top-cell in CZTS tramite etching chimico e scribing (Figura 10), in modo da minimizzare i problemi di risoluzione dovuti alla rugosità dei layer superiori e alla geometria non flat del cratere di sputtering. Queste misure mostrano innanzitutto che lo strato di FTO utilizzato non è stato in grado di bloccare completamente il sodio, che viene invece rilevato sia all'interno dello stesso FTO, che nello strato sottostante di ZnO, fino all'interfaccia con il wafer di silicio. Questa diffusione del sodio è più evidente di quanto si osserva quando si utilizza l'FTO commerciale e indica che dobbiamo migliorare il processo di deposizione del nostro FTO in maniera da renderlo più compatto.

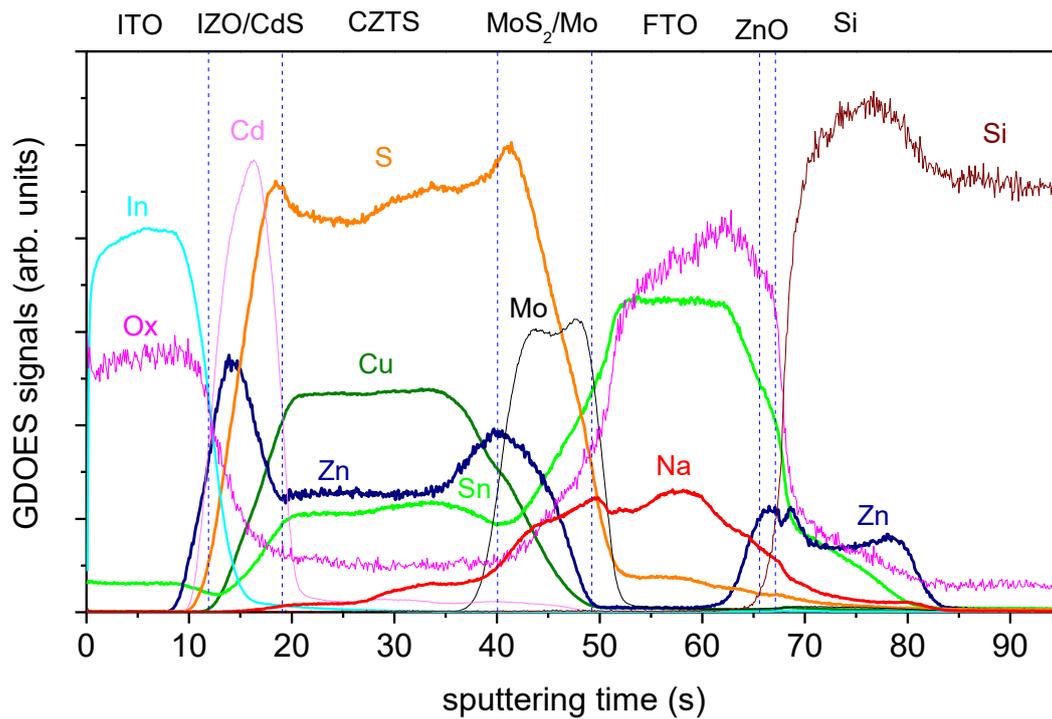


Figura 9: Profili GDOES della cella tandem CZTS/Si TSipn3F

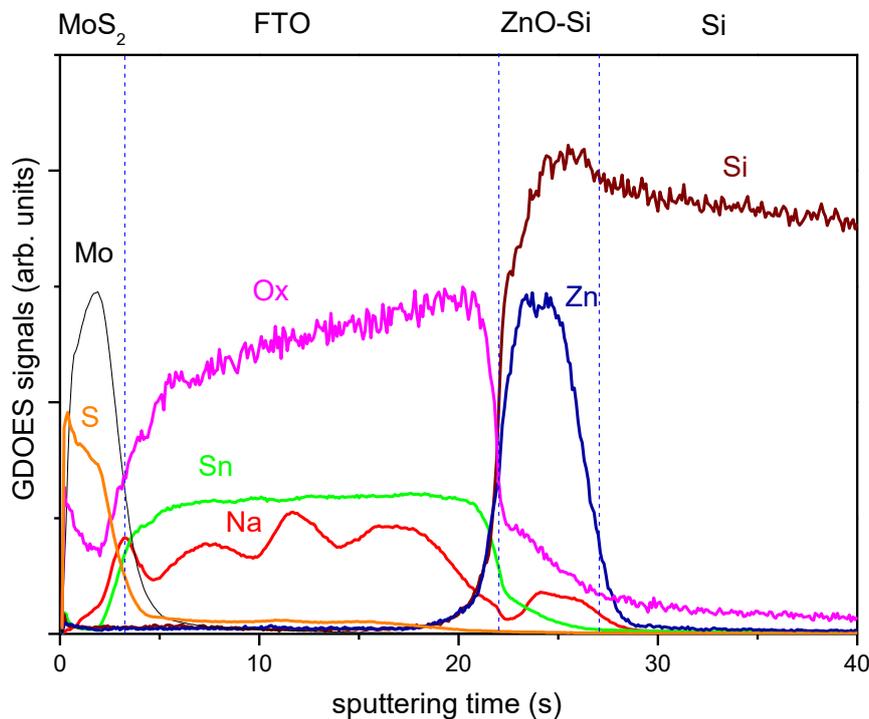


Figura 10: Misura GDOES del contatto posteriore della cella tandem CZTS/Si TSipn3F, dopo la rimozione della top-cell.

Il profilo GDOES mostra inoltre una sovrapposizione tra i segnali dello Zn dello ZnO e del Silicio, indicando una reazione chimica o comunque un'interdiffusione dei due elementi. Il prossimo tentativo sarà perciò quello di eliminare lo ZnO dalla struttura sostituendolo con un layer di ITO. Gli spazi di miglioramento sono comunque enormi visto il livello di sviluppo primitivo dei layer del contatto intermedio.

4 Studio di possibili strategie per la deposizione chimica di film sottili di MoS₂

Il solfuro di molibdeno (MoS₂) rappresenta il principale candidato come contatto semitrasparente da interporre tra CZTS e Silicio in strutture tandem. Infatti il MoS₂ è in grado di dare luogo ad un buon contatto ohmico con il CZTS (top-cell), garantendo allo stesso tempo una buona trasmittanza nell'infrarosso, necessaria per illuminare la bottom-cell di silicio.

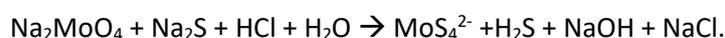
I film di MoS₂ che abbiamo utilizzato finora sono stati realizzati a partire dal molibdeno metallico depositato per sputtering, successivamente solforizzato attraverso processi ad alta temperatura in presenza di zolfo. Questo processo però risulta essere molto aggressivo e potrebbe influenzare negativamente gli strati sottostanti (TCO e silicio) a causa della diffusione e/o reattività chimica dello zolfo. È perciò interessante indagare su processi alternativi a più bassa temperatura per ottenere film sottili di MoS₂.

È stata quindi effettuata una rassegna bibliografica per analizzare in dettaglio la possibilità di depositare direttamente il film di MoS₂ tramite tecniche di deposizione chimica (Chemical Bath Deposition, SILAR, Spin/Dip-coating, Inchiostro-precursore). La letteratura presente per il solfuro di molibdeno è molto ricca e datata, in quanto questo materiale semiconduttore è stato ampiamente studiato ed utilizzato per varie applicazioni: come materiale fotoattivo in celle fotoelettrochimiche in quanto molto resistente alla corrosione da parte dell'elettrolita [5], come catodo in batterie a litio per la sua capacità di intercalarsi con gli ioni di litio [6], come catalizzatore nell'idrosolforazione utilizzata per rimuovere lo zolfo nella raffinazione petrolifera [7] e soprattutto come lubrificante solido in applicazioni tribologiche ad alta temperatura o in vuoto, dove l'uso dei tradizionali lubrificanti è inefficace [8].

Tra le tecniche di deposizione per via chimica ci siamo focalizzati su quelle che non prevedono trattamenti termici ad alta temperatura (T>200 °C) per evitare fenomeni di diffusione o reazioni tra i vari layer che compongono la struttura tandem (vedi Figura 9). Sono dunque da escludere le tecniche dello spin-coating [9] e del dip-coating [10] che necessitano di trattamenti termici da 300° a 800°C per la termolisi dei tiomolibdati ottenuti come prodotti di reazione.

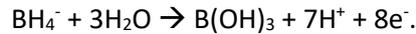
La tecnica di deposizione più diffusa in letteratura è la Chemical Bath Deposition (CBD), in cui la formazione del solfuro avviene in un bagno chimico a temperatura inferiore ai 100°C. Il sale più comunemente usato come sorgente di molibdeno è il molibdato d'ammonio [(NH₄)₂MoO₄], mentre come sorgente di zolfo viene usato il tiosolfato di sodio [11], la tiourea [12] o la tioacetammide [13, 14]. È inoltre possibile utilizzare un sale come precursore unico, che funga cioè da sorgente sia di molibdeno che di zolfo, come il caso del tetra-tio molibdato d'ammonio (NH₄)₂MoS₄ [15]. In tutti questi casi è comunque necessario l'utilizzo di un agente riducente in grado di ridurre il Mo(VI) del sale in Mo(IV) del solfuro. L'agente riducente più comunemente usato è l'idrazina, un composto tossico e cancerogeno che abbiamo escluso dai reagenti utilizzabili per il nostro scopo. Una possibile alternativa all'idrazina è il ditionito di sodio Na₂S₂O₄ [14].

Un'altra tecnica di deposizione chimica presente in letteratura è il SILAR (Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction), tecnica a bassa temperatura e basso costo che consiste nell'immersione ciclica di un substrato in diverse soluzioni; alla fine di ogni ciclo aumenta lo spessore del film depositato sul substrato. Questa tecnica è già stata utilizzata per depositare vari film di calcogenuri metallici [16], e nello specifico anche per il MoS₂ [17]. In un recente lavoro [18] viene descritta nel dettaglio la procedura: molibdato di sodio (Na₂MoO₄) e solfuro di sodio (Na₂S) sono stati usati rispettivamente come sorgente di molibdeno e di zolfo. La procedura completa consiste in quattro beakers: nel primo c'è una soluzione acquosa dei due sali che in presenza di HCl reagiscono tra loro per formare MoS₄²⁻ secondo la reazione:

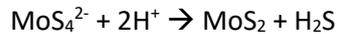


Il MoS₄²⁻ risulta quindi adsorbito sulla superficie del substrato, che viene sciacquato nel secondo beaker contenente acqua distillata per rimuovere le specie ioniche in eccesso più debolmente legate. In un terzo

beaker NaBH_4 in soluzione acquosa si dissocia in Na^+ e BH_4^- , che a sua volta reagisce in acqua liberando protoni ed elettroni secondo la reazione



Le specie Mo^{6+} adsorbite sul substrato vengono quindi ridotte a Mo^{4+}



e infine nel quarto beaker contenente acqua distillata viene risciacquato il substrato.

Una tecnica alternativa e promettente è quella dell'inchiostro precursore (INK) già utilizzata per la deposizione di CoS [19] che utilizza come precursore un complesso idrosolubile di acido tioglicolico (TAA). L'acido tioglicolico, oltre ad essere una fonte di solfuro attivabile termicamente, è anche un ottimo riducente grazie alla sua capacità di formare ponti disolfuro. Un primo vantaggio di questa tecnica è l'utilizzo dell'acqua come solvente, data la buona solubilità della maggior parte dei tioglicolati di metalli di transizione in acqua.

Un'ulteriore variante da sperimentare è la tecnica INK descritta nella relazione estesa per la deposizione del buffer layer [20], che prevede la reazione a caldo di un sale di molibdeno solubile in metanolo con tiourea o con tioacetammide dopo l'evaporazione del solvente [21].

Utilizzando la tioacetammide al posto della tiourea migliora la fase dell'essiccazione dei film in quanto tende a non formare aggregati. Inoltre il vantaggio della tioacetammide sta nel fatto che questa può essere foto-attivata con lampade a infrarossi o con una forte luce bianca.

Sono state dunque individuati alcuni processi chimici che permettono di depositare film sottili di MoS_2 evitando trattamenti termici ad alta temperatura ed evitando l'utilizzo di reagenti cancerogeni come l'idrazina. Le possibili alternative che verranno provate sperimentalmente sono quindi:

- CDB con ditionito di sodio al posto dell'idrazina e la tioacetammide o la tiourea come sorgente di zolfo
- SILAR
- INK-precursor con acido tioglicolico in acqua oppure con sali di molibdeno in metanolo

5 Conclusioni

In questo rapporto sono presentati i risultati delle principali attività svolte in Enea durante il periodo ottobre-dicembre 2018 per sviluppare il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) come semiconduttore innovativo per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici sia singola giunzione che tandem su Silicio.

È stato effettuato uno studio dettagliato del profilo del sodio e della sua evoluzione durante i diversi step di processo necessari alla fabbricazione dei dispositivi completi e il loro successivo annealing. I risultati delle caratterizzazioni GDOES hanno evidenziato una accentuata perdita del sodio introdotto inizialmente nel CZTS, generando probabilmente una passivazione incompleta dei difetti, sia di bulk che di interfaccia, nei dispositivi finali. Alla luce di questi esperimenti si prevede di sviluppare nuove strategie per introdurre una ulteriore quantità di sodio non solo durante la crescita del materiale assorbitore, ma anche durante gli step successivi della fabbricazione dei dispositivi, in modo da studiare il suo possibile effetto sullo strato buffer e nella passivazione delle interfacce.

Una seconda linea di attività ha riguardato la fabbricazione del primo prototipo di cella tandem CZTS/silicio. Questo ha richiesto lo sviluppo di un opportuno contatto 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 più critica di solforizzazione in forno. I primi esperimenti condotti nell'annualità precedente erano basati su strutture bilayer MoS_2/ITO e MoS_2/ZnO ed avevano evidenziato problemi di degradazione delle proprietà ottiche e/o elettriche dopo i trattamenti di solforizzazione necessari per la crescita del CZTS, oltre a problemi legati a reazioni chimiche indesiderate con gli strati adiacenti di MoS_2 e CZTS ad alta temperatura. In questi ultimi tre mesi è stata quindi sviluppata una nuova struttura trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$ con l'obiettivo di migliorare la stabilità chimica del contatto tra la top e la bottom cell. I risultati mostrati in questo rapporto evidenziano che lo strato aggiuntivo di FTO permette di proteggere gli strati sottostanti dalla reazione con lo zolfo. Questo ha permesso di ottenere il primo dispositivo tandem CZTS/Si effettivamente funzionante, con tensione di circuito aperto superiori a 1 Volt (con un massimo fino a 1160 mV). Nonostante l'efficienza sia ancora molto bassa (0.54%) questo risultato apre una strada concreta per lo sviluppo delle tecnologia tandem CZTS/Si. Inoltre anche le prospettive di miglioramento sono molto incoraggianti considerando che i layer di FTO e di ZnO utilizzati sono ancora non ottimizzati. Per il futuro si prevede di migliorare sia lo strato di FTO per aumentare il suo effetto barriera per la diffusione del sodio, sia di ottimizzare il layer sottostante di ZnO per migliorarne la stabilità ed evitare la reazione chimica con il silicio o eventualmente di sostituirlo con un layer di ITO.

Infine il rapporto contiene uno studio di letteratura (effettuato dal gruppo del Prof. Dini del Dipartimento di Chimica dell'Università "Sapienza di Roma) relativo alla deposizione chimica di film sottili di MoS_2 da utilizzare nella realizzazione delle celle tandem. Queste tecniche di deposizione sono interessanti in quanto potrebbero permettere di minimizzare gli effetti negativi dovuti alla diffusione dello zolfo verso gli strati sottostanti possibili durante i processi ad alta temperatura attualmente utilizzati. Lo studio ha permesso di individuare alcuni processi chimici adatti allo scopo che dovranno essere provati in laboratorio nel prosieguo delle attività.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, and 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.," tech. rep., ENEA, Roma, Italy, 2018.
- [2] A. Chirila, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. Uhl, C. Fella, D. Kranz, L. and Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler, and A. Tiwari, "Potassium-induced surface modification of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films for high-efficiency solar cells," *Nature Materials*, vol. 12, pp. 1107–1111, 2013.
- [3] 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.
- [4] 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, p. 1700101, 2017.
- [5] H. Tributsch, "Electrochemical solar cells based on layer-type transition metal compounds: Performance of electrode material," *Sol. En. Mat.*, vol. 1, pp. 257 – 269, 1979.
- [6] R. Somoano and J. Woollam, "Intercalation compounds of molybdenum disulfide," in *Intercalated Layered Materials*, pp. 307 – 319, Reidel, Dordrecht, 1979.
- [7] S. Srivastava and B. N. Avasthi, "Preparation and characterization of molybdenum disulphide catalysts," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 5032 – 5035, 1993.
- [8] T. Spalvins, "Tribological properties of sputtered MoS_2 films in relation to film morphology," *Thin Solid Film*, vol. 73, pp. 291 – 297, 1980.
- [9] J. Putz and M. Aegerter, "Spin deposition of MoS_x thin films," *Thin Solid Film*, vol. 351, pp. 119 – 124, 1999.

- [10] S. Ray, "Structure and optical properties of molybdenum disulphide (MoS_2) thin film deposited by the dip technique," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, pp. 803 – 804, 2000.
- [11] D. Sathe, P. Chate, S. Sargar, S. Kite, and Z. Sande, "Properties of chemically-deposited nanocrystalline MoS_2 thin films," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, pp. 3834 – 3838, 2016.
- [12] K. Garadkar, A. Patil, P. Hankare, P. Chate, and S. Sathe, D.J. Delekar, "MoS₂: Preparation and their characterization," *Journal of Alloys and Compounds 487 (2009) 786–789*, vol. 487, pp. 786 – 789, 2009.
- [13] K. Mandal and O. Savadogo, "A new chemical method of preparing semiconducting MoX_2 (X=S,Se) thin films," *J. J. Appl. Phys.*, vol. 30, pp. 3484 – 3487, 1991.
- [14] R. Wei, H. Yang, K. Du, W. Fu, M. Li, Q. Yu, L. Chang, Y. Zheng, Y. Sui, H. Zhu, and G. Zou, "Preparation of type-II MoS_2 film by chemical bath deposition onto Si coated with electrolessly Ni," *Materials Science and Engineering B*, vol. 138, pp. 259 – 262, 2007.
- [15] P. Roy and S. Srivastava, "Chemical bath deposition of MoS_2 thin film using ammonium tetrathiomolybdate as a single source for molybdenum and sulphur," *Thin Solid Film*, vol. 496, pp. 293 – 298, 2006.
- [16] H. Pathan and C. Lockande, "Deposition of metal chalcogenide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method," *Bullettin of Materials Science*, vol. 27, pp. 85 – 111, 2004.
- [17] S. Sartale and C. Lokhande, "Studies on large area (50 cm^2) MoS_2 thin films deposited using successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 71, pp. 94 – 97, 2001.
- [18] A. Vyas and S. Sartale, "Modified chemical route for deposition of molybdenum disulphide thin films," *AIP Conf. Proc.*, vol. 1591, pp. 935 – 937, 2014.
- [19] M. Congiu, A. Lanuti, A. di Carlo, and C. Graeff, "A novel and large area suitable water-based ink for the deposition of cobalt sulfide films for solar energy conversion with iodine-free electrolytes," *Solar Energy*, vol. 122, pp. 87 – 96, 2015.
- [20] M. Valentini, M. Bonomo, M. Congiu, C. Malerba, D. Dini, C. Graeff, and A. Mittiga, "Crescita e caratterizzazione di buffer layer in $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ per celle solari a base di CZTS," tech. rep., ENEA, Roma, Italy, 2018.
- [21] M. Congiu, M. Boratto, and C. Graeff, "A synaptic electrochemical memristor based on the $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ cation exchange in Zn: CdS thin films," *Chemistry Select*, vol. 3, pp. 9794–9802., 2018.