



Ricerca di Sistema elettrico

Fabbricazione e caratterizzazione di celle tandem CZTS/MoS₂/FTO/TCO/Si

C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, M. Izzi, L. Serenelli,
M. Tucci, A. Mittiga

FABBRICAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI CELLE TANDEM CZTS/MOS₂/FTO/TCO/SI

C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, M. Izzi, L. Serenelli, M. Tucci, A. Mittiga

ENEA, C.R. Casaccia, via Anguillarese 301, 00123 Roma, Italia

Dicembre 2019

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package: WP2- Fotovoltaico Piano

Linea di attività: LA11 Celle solari ad alta efficienza: Sviluppo di una struttura di interconnessione per celle solari tandem monolitiche kesteriti/silicio

Responsabile del Progetto: Paola delli Veneri

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 FABBRICAZIONE DI CELLE TANDEM CZTS/SI CON CONTATTO MOS ₂ /FTO/ZNO.....	5
2.1 CARATTERIZZAZIONE DEL PRIMO PROTOTIPO DI CELLA TANDEM.....	7
2.2 STRATEGIE PER ULTERIORI SVILUPPI TECNOLOGICI DELLE CELLE TANDEM CZTS/Si.....	9
3 CRESCITA E OTTIMIZZAZIONE DI FILM DI ITO E FTO PER INTERCONNESSIONI IN CELLE TANDEM.....	10
3.1 PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI BILAYER ITO/FTO.....	10
3.2 PROPRIETÀ DEI BILAYER ITO/FTO COME “STRATI BARRIERA” PER LA DIFFUSIONE DEL SODIO.....	11
3.3 EFFETTO DEL PRE-ANNEALING SULLE PROPRIETÀ DI BARRIERA.....	13
3.4 CONCLUSIONI: RISULTATI DELLE CARATTERIZZAZIONI DEI CAMPIONI ITO/FTO.....	14
3.5 STRUTTURE ITO/FTO UTILIZZATE NEI DISPOSITIVI.....	15
4 INTRODUZIONE DEL BACK SURFACE FIELD NELLA CELLA BOTTOM.....	16
5 CELLE TANDEM CON TRILAYER ITO/FTO/MOS ₂	17
5.1 TANDEM CZTS/Si SU WAFER FLAT.....	18
5.1.1 <i>Analisi GDOES del dispositivo e proprietà chimiche del bilayer ITO/FTO</i>	19
5.1.2 <i>Caratterizzazione ottica del dispositivo e del contatto trilayer: misure spettrofotometriche e EQE</i>	20
5.2 TANDEM CZTS/Si SU WAFER TESTURIZZATI.....	23
5.3 CONCLUSIONI.....	27
6 CELLE TANDEM CON TRILAYER ZNO/FTO/MO E BSF SU WAFER FLAT.....	27
6.1 PRODUZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI NUOVI DISPOSITIVI E NUOVO RECORD DI EFFICIENZA.....	27
6.2 CARATTERIZZAZIONI IQE: ANALISI DEI FATTORI LIMITANTI PER LA JSC.....	29
6.3 CARATTERIZZAZIONE OTTICA DEL CONTATTO TRILAYER E DELLO STACK SUPERIORE DELLA TANDEM.....	30
6.4 ANALISI DEL CONTATTO POSTERIORE: CELLE TANDEM CON BSF ED EFFETTO DELL’AL SUL BACK.....	32
6.5 CELLE TANDEM SENZA LIMITAZIONI IN CORRENTE NELLA BOTTOM-CELL: EFFICIENZE OLTRE IL 6%.....	36
7 CONCLUSIONI.....	37
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	38

Sommario

In questo rapporto vengono presentati i risultati delle attività effettuate in Enea volte allo sviluppo del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) come materiale assorbitore per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici tandem su Silicio.

Questa attività è stata avviata nell'ultimo anno dello scorso triennio della ricerca di sistema ed aveva condotto allo sviluppo della struttura di interconnessione tra cella in CZTS e cella in Si. Il primo dispositivo tandem CZTS/Si funzionante è stato ottenuto utilizzando come contatto intermedio il trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$, struttura in grado di soddisfare i requisiti di trasparenza, conducibilità e stabilità chimica necessari per il corretto funzionamento del dispositivo in configurazione monolitica. Nonostante i valori di tensione di circuito aperto (V_{oc}) superiori ad 1 Volt raggiunti da questa prima cella tandem, la sua efficienza di conversione risultò molto bassa (0.83%) a causa dei bassi valori di corrente di corto-circuito (J_{sc}) e Fill Factor (FF).

Nel corso della ricerca svolta sono state esplorate diverse strade per ottimizzare sia la struttura trilayer di interconnessione che la cella in silicio: i) utilizzo di uno strato di ITO al posto dello ZnO nel trilayer per evitare la diffusione dello Zn nel silicio ii) utilizzo di celle in silicio testurizzate al posto di quelle *flat*, per migliorare sia l'adesione della top-cell che per sfruttare celle commerciali ad alta efficienza, iii) introduzione di un Back Surface Field (BSF) nella cella in silicio per migliorare il contatto posteriore e l'efficienza quantica nell'infrarosso. L'introduzione di un layer di ITO al posto dello ZnO ha in effetti mostrato che la diffusione dell'indio nel Si è meno accentuata di quella dello Zn. Tuttavia le celle con ITO cresciute su wafer *flat* presentano problemi di adesione ben più gravi rispetto alle celle con ZnO tanto che non si è riusciti ad avere dispositivi di buona qualità. L'adesione è invece migliore su wafer testurizzati, dove però si è evidenziata la formazione di *platelets* esagonali di solfuri di stagno durante la solforizzazione necessaria alla formazione dello strato di MoS_2 provenienti probabilmente da una parziale decomposizione dello strato di FTO. Queste *platelets* vengono inglobate nella cella top durante la successiva fase di crescita del CZTS e sono la causa del basso valore di resistenza di *shunt* della cella top stessa. E' da notare che queste fasi spurie non si formano se si utilizzano dei wafer *flat* suggerendo una connessione con problemi di fluidodinamica dei vapori di SnS_x . Nonostante questi problemi è stata raggiunta nei dispositivi con trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ITO}$ su wafer testurizzati un'efficienza del 2.75% grazie anche al BSF. L'introduzione del BSF anche nei dispositivi su wafer *flat* con trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$ ha portato a notevoli miglioramenti rispetto all'annualità precedente, permettendo di raggiungere un'efficienza di conversione del 3.5%. Le prestazioni dei dispositivi sono risultate limitate principalmente dalla bassa corrente di corto circuito della bottom-cell. Infatti costruendo celle tandem in cui l'area della cella bottom è sensibilmente maggiore di quella della cella top l'efficienza (calcolata sull'area della piccola cella top) supera agevolmente il 6%. Le perdite ottiche, dovute all'assorbimento dello stack superiore della cella tandem, sono state identificate come principale fattore responsabile di questa limitazione in corrente.

Le misure spettrofotometriche hanno mostrato che queste perdite ottiche sono imputabili principalmente a una bassa trasmittanza del contatto trilayer. Gli studi hanno anche mostrato che le proprietà ottiche dei vari TCO utilizzati non vengono degradate dai processi di solforizzazione e che quindi questi materiali mantengono la loro trasparenza iniziale. Le limitazioni ottiche potrebbero essere dovute alla presenza di uno strato di Mo residuo che non viene trasformato in solfuro. Tuttavia, non disponendo di un software di simulazione ottica sufficientemente raffinato, non è possibile escludere che la trasmittanza sia limitata semplicemente dall'assorbimento intrinseco dei vari materiali utilizzati. Per ulteriori sviluppi delle celle tandem, sarà quindi necessario sviluppare un accurato modello ottico che consenta una migliore interpretazione delle misure ed una ottimizzazione delle proprietà ottiche di tutti i materiali. Questo studio verrà affrontato nella prossima annualità implementando un software già sviluppato in Enea. Un altro punto fondamentale sarà lo sviluppo di una nuova tecnica di crescita diretta del MoS_2 in maniera da evitare sia la eventuale presenza di residui di Mo che la formazione delle *platelets* di SnS_x sui substrati testurizzati.

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.

A tal fine, la ricerca portata avanti nei Laboratori di Tecnologie Fotovoltaiche del Centro di Ricerche Enea – Casaccia nel 2018 [1, 2] è stata rivolta a due attività principali:

- 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.
- fabbricazione di celle in CZTS su wafer di silicio ricoperti da opportuni layer trasparenti e conduttivi e studio del degrado di tali materiali durante i successivi processi per la produzione della cella in CZTS.

Questi studi hanno portato alla fine del 2018 alla realizzazione di un primo prototipo di cella tandem monolitica funzionante CZTS/Si, in cui si è utilizzato come contatto intermedio una struttura a tre strati (trilayer) $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$.

Questo rapporto descrive il lavoro fatto nel corso del 2019 ed è strutturato nel modo seguente:

Nel Capitolo 2 viene riassunta brevemente la tecnologia utilizzata per la produzione di celle tandem CZTS/Si. Vengono riportate inoltre le caratterizzazioni elettriche e ottiche del primo prototipo di dispositivo con contatti a base di FTO/ZnO al fine di indentificare i principali fattori che ne limitano le prestazioni e le linee di ricerca più importanti per gli ulteriori sviluppi tecnologici.

Nei capitoli successivi vengono quindi descritte le attività svolte quest'anno.

Il Capitolo 3 sarà incentrato sull'ottimizzazione di nuovi bilayer FTO/ITO per migliorarne la trasparenza e le proprietà di barriera contro la diffusione di impurezze, per applicazioni come strati di interconnessione nelle celle tandem.

Nel Capitolo 4 si descriverà lo sviluppo del Back Surface Field (BSF) nella cella bottom per migliorare la raccolta dei portatori nell'IR.

Nel Capitolo 5 vengono descritti i dispositivi prodotti utilizzando interconnessioni $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ITO}$, mostrando gli esperimenti condotti su wafer testurizzati.

Nel Capitolo 6 vengono invece ripresi gli esperimenti sulle tandem con contatti a base di ZnO , discutendo i miglioramenti introdotti dal BSF e alcuni aspetti critici legati a perdite ottiche introdotte dall'assorbimento dello stack-superiore dei dispositivi.

Nel capitolo 7 riassumeremo le conclusioni del lavoro svolto e indicheremo le future linee di azione.

2 Fabbricazione di celle tandem CZTS/Si con contatto $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$

Il lavoro svolto nel 2018 sulla realizzazione di celle tandem CZTS/silicio è stato indirizzato verso la realizzazione di strutture di interconnessione a tre layer, sviluppato a seguito di alcune considerazioni.

Innanzitutto 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 e di una probabile interazione tra zolfo e silicio che degraderebbe 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). In un rapporto precedente [1] sono state presentate le

caratterizzazioni di diverse strutture realizzate depositando l'MoS₂ su strati di ossido 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 dell'MoS₂ e del CZTS, mostrando un forte calo della trasmittanza (soprattutto nel caso dell'ITO) o della conducibilità elettrica (come nel caso dello ZnO). Un problema ulteriore dell'ossido di zinco è la sua instabilità chimica durante il processo di solforizzazione: una reazione con i layer adiacenti di MoS₂ 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 all'MoS₂ 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 nei rapporti della scorsa annualità ([1, 2]) hanno infatti dimostrato l'elevata stabilità chimica dell'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 Ωcm²).

Per ottimizzare il contatto tra CZTS e silicio dal punto di vista elettrico abbiamo quindi deciso di puntare su un contatto semi-trasparente con struttura MoS₂/FTO/TCO.

Il dispositivo è stato realizzato su una giunzione n-p in silicio cristallino formato da una diffusione n-type da 100 Ω/□ localizzata sul lato *flat* di un wafer p-type (100) da 500 μm con una resistività di 1 Ωcm. 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 ZnO(50nm)/FTO(620 nm)/Mo(20nm), successivamente solforizzato per trasformare il molibdeno nel corrispondente solfuro. È stato quindi depositato il precursore Cu-ZnS-SnS ricoperto poi con 13 nm di NaF (depositato per evaporazione termica) per ottenere l'assorbitore della top-cell in CZTS tramite un secondo processo di solforizzazione. La cella in CZTS è stata completata utilizzando i processi standard messi a punto nelle passate annualità, che prevedono la deposizione per bagno chimico di un buffer layer di CdS, seguita dallo sputtering dello strato finestra ZnO/ITO. La struttura finale della tandem è mostrata schematicamente in Figura 1, insieme a un'immagine SEM della sezione finale del dispositivo.

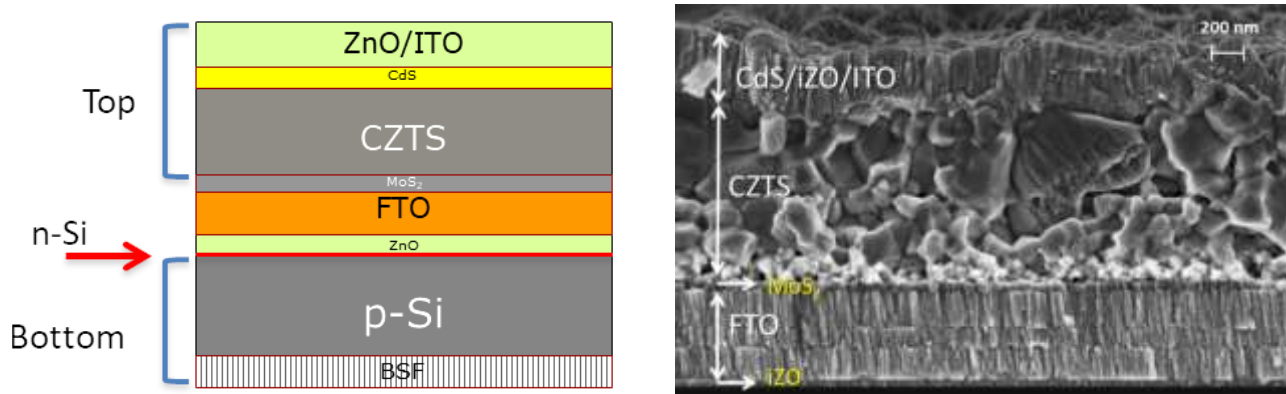


Figura 1: Rappresentazione schematica della struttura di una cella tandem monolitica CZTS/Si; (b) immagine SEM della sezione del primo prototipo di dispositivo.

2.1 Caratterizzazione del primo prototipo di cella tandem

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 2. 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.

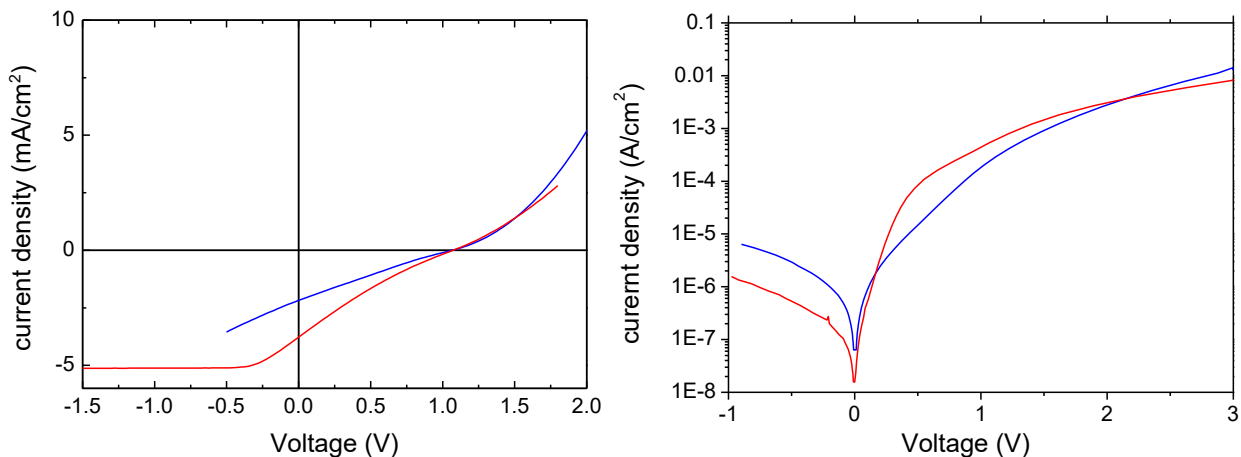


Figura 2: caratteristiche IV della cella Tandem CZTS/Si T3 sotto illuminazione AM1.5G e al buio. Le curve blu si riferiscono alla cella nello stato *as-grown*, quelle rosse alla cella dopo l'*annealing* a 300 °C.

Tabella 1 Caratteristiche della cella TSipn3F

Cella	Stato	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
T3	<i>As-grown</i>	1065	2.17	23	0.54
T3	<i>Annealed</i>	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.

Le risposte spettrali del dispositivo sono mostrate in Figura 3. 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 Jsc di 8.09 mA/cm² e quella della bottom-cell ad una Jsc di 3.53 mA/cm². Dopo l'*annealing* la QY della top-cell corrisponde ad una Jsc di 12.4 mA/cm² e quella della bottom-cell ad una Jsc di 2 mA/cm².

La riduzione della corrente della *bottom-cell* a seguito dell'*annealing* è facilmente spiegabile considerando che il trattamento termico causa una riduzione della gap del CZTS. Ci si aspetterebbe, di conseguenza, anche un peggioramento del dispositivo totale, che invece non è riscontrato dagli esperimenti poiché le misure JV della tandem mostrano un miglioramento delle prestazioni dopo l'*annealing*.

Una possibile spiegazione è suggerita dalla risposta spettrale della bottom-cell (curva verde in Figura 3) ottenuta utilizzando oltre alla luce di bias blu anche un'ulteriore bias nell'infrarosso. Si vede che il bias IR aumenta la corrente della cella in silicio che raggiunge i 3 mA/cm². 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 3 è mostrata anche la risposta spettrale della cella in silicio da sola prima della crescita della cella in CZTS (c-Si cell). La differenza tra questa curva e la QY della bottom-cell misurata nel dispositivo completo potrebbe dipendere sia dall'assorbimento ottico dello stack superiore (cella in CZTS e contatto trilayer) sia da un danneggiamento della cella in silicio causato dall'aggressivo trattamento di solforizzazione utilizzato per la crescita del CZTS. Ad esempio, il danneggiamento dell'interfaccia posteriore della bottom-cell potrebbe contribuire, insieme alle perdite ottiche, al peggioramento della QY nella regione di lunghezze d'onda maggiori di 950 nm. Allo stesso tempo, è necessario anche valutare possibili fenomeni di interdiffusione tra il *top-stack* e la bottom-cell, poichè porterebbero a una degradazione dell'interfaccia frontale (vicino alla giunzione p-n della cella in Silicio), causando un peggioramento della J_{sc} , e quindi della QY.

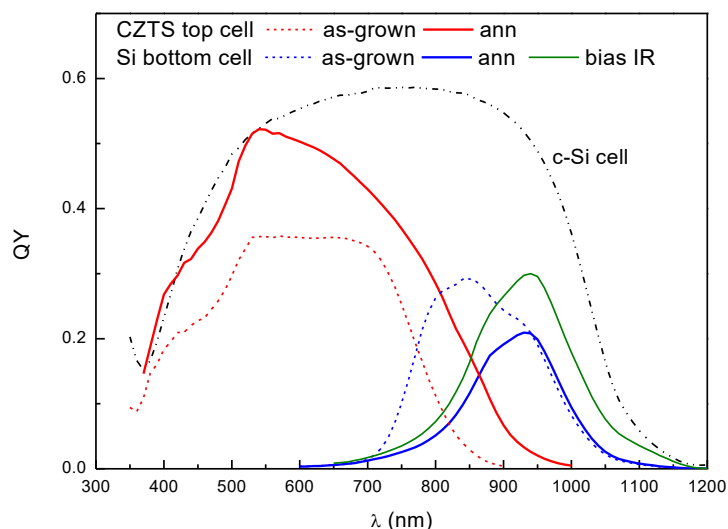


Figura 3: QY della tandem T3: in rosso quella della top-cell in CZTS, in blu quella della bottom-cell in c-Si, misurate nello stato *as-grown* e dopo l'*annealing*. Per la cella in silicio è anche riportata la curva misurata dopo l'*annealing* usando oltre al bias di luce blu anche un ulteriore bias IR (curva verde) e la QY della cella iniziale (c-Si cell) prima della fabbricazione della tandem (curva nera tratteggiata).

Questi possibili effetti di interdiffusione sono stati valutati tramite misure di GDOES sul dispositivo tandem completo (Figura 4).

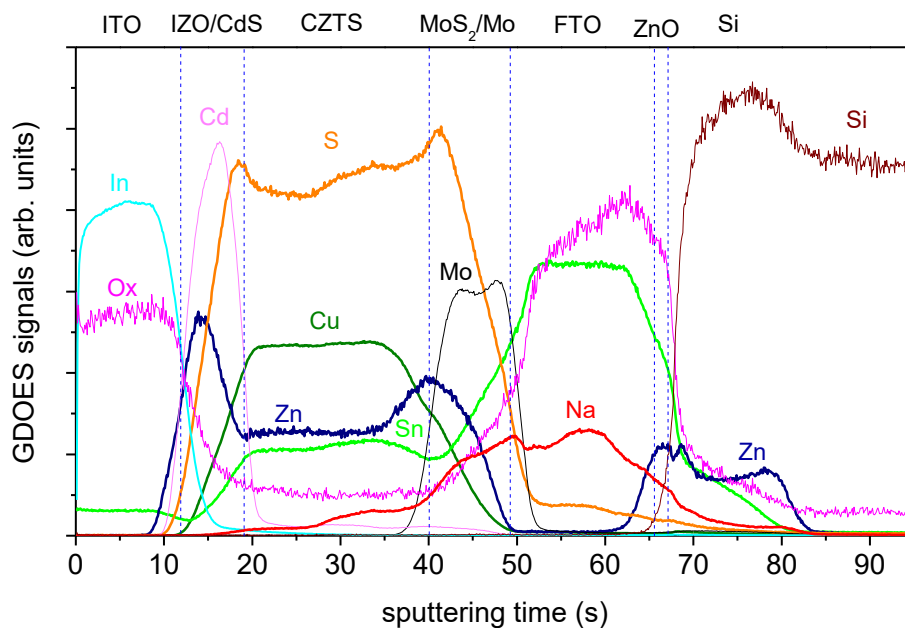


Figura 4: Profili GDOES della cella tandem CZTS/Si T3.

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 di sodio è più evidente di quella osservata all'interno di FTO commerciali, indicando perciò che è necessaria una ottimizzazione dello strato di FTO e/o del bilayer FTO/TCO usato nel contatto, per migliorare l'effetto "barriera".

Il profilo GDOES mostra inoltre una sovrapposizione tra i segnali dello Zn e del Silicio all'interfaccia ZnO/Si. Nonostante questa sovrapposizione dei segnali possa essere dovuta ad artefatti di misura (generati da brusche variazioni delle condizioni di misura all'interfaccia tra TCO e silicio), non è possibile escludere una reazione chimica o comunque un'interdiffusione dei due elementi.

Questo risultato, nonostante richieda ulteriori approfondimenti, suggerisce di provare ad eliminare lo ZnO dalla struttura sostituendolo con un layer di ITO.

2.2 Strategie per ulteriori sviluppi tecnologici delle celle tandem CZTS/Si

Sulla base delle analisi precedenti effettuate sul primo prototipo di tandem prodotto, sono stati identificati i filoni di ricerca ritenuti più importanti per migliorare l'attuale tecnologia che sono stati oggetto del lavoro riportato in questo rapporto:

1. Sviluppo di contatti trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ITO}$, in cui (i) lo ZnO viene sostituito da un layer di ITO e (ii) l'FTO viene ottimizzato per migliorarne le proprietà di *blocking barrier* contro la diffusione di impurezze nel silicio.
2. Introduzione di un Back Surface Field nella bottom-cell per migliorare la raccolta dei portatori nell'IR.
3. Analisi delle perdite ottiche dovute ad una bassa trasmittanza dello stack superiore della cella.
4. Utilizzo di bottom-cell di silicio testurizzate al posto di quelle *flat*. Questo, oltre all'ovvio vantaggio di ottimizzare l'assorbimento ottico nella bottom-cell, potrebbe portare anche a un miglioramento dell'adesione della top-cell e permetterebbe inoltre di utilizzare anche celle in silicio commerciali per la realizzazione delle tandem.

3 Crescita e ottimizzazione di film di ITO e FTO per interconnessioni in celle tandem

3.1 Produzione e caratterizzazione di bilayer ITO/FTO

Prima di procedere con la fabbricazione delle tandem sono stati effettuati degli esperimenti preliminari per caratterizzare le proprietà ottiche e chimiche del bilayer ITO/FTO che si intende usare per la fabbricazione del contatto intermedio con struttura finale ITO/FTO/MoS₂. Questo studio è importante per valutare la trasparenza del contatto, un suo eventuale degrado durante i successivi processi per la fabbricazione dei dispositivi e il suo ruolo come barriera contro l'interdiffusione degli elementi (in particolare sodio) dagli strati superiori verso la bottom-cell.

A tale scopo, sono stati depositati per sputtering dei campioni ITO/FTO a tre diverse temperature: T ambiente, 270°C e 450°C (Tabella 2), utilizzando le condizioni di sputtering riportate in Tabella 3. I campioni sono stati depositati su vetri boro-silicato (CBS) per le caratterizzazioni ottiche e su silicio per le caratterizzazioni GDOES dei profili di distribuzione degli elementi chimici.

Tabella 2: Campioni bilayer ITO/FTO con relative temperature di deposizione, spessori nominali dei singoli TCO e ρ_{sheet} del bilayer totale.

sample	T (°C)	ITO thick (nm)	FTO thick (nm)	ρ_{sheet} (ohm/sq)
ITO/FTO_51	amb	100	650	29
ITO/FTO_52	270	100	650	23
ITO/FTO_53	450	100	650	16

Tabella 3: Condizioni di sputtering per la deposizione dei singoli TCO.

	Scan (#)	P (mbar)	Potenza (W)	Thick (nm)
ITO	70	1.1E-3	150 (RF)	100
FTO	80	8.0E-3	300 (DC)	650

In Figura 5 sono riportate le sezioni SEM dei due campioni depositati su silicio a T ambiente e a 270°C. Lo spessore totale del bilayer è in accordo con gli spessori nominali dei due singoli strati (Tabella 2).

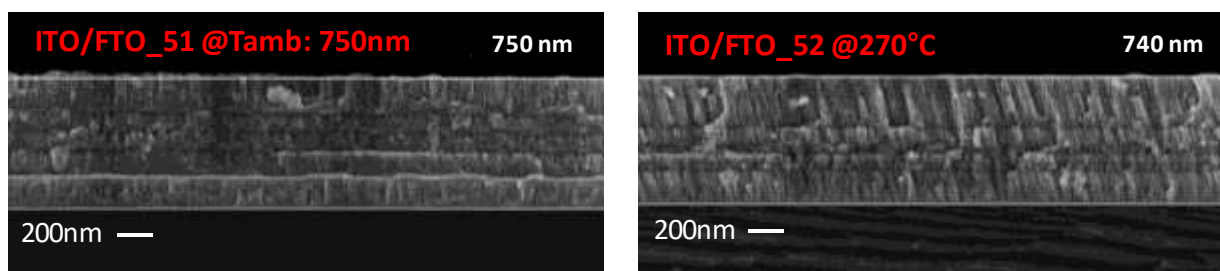


Figura 5: immagini SEM delle sezioni di due campioni ITO/FTO (#51 e 52) su silicio.

Le caratterizzazioni ottiche e GDOES sono state effettuate sia sui campioni nello stato *as-grown* (AG) che dopo un *annealing* (Ann) effettuato in atmosfera quasi inerte, ovvero nel forno IONVAC a 580°C in flusso di N₂ senza zolfo (a parte le tracce presenti nel forno stesso). Inoltre, per valutare il comportamento del bilayer come barriera per la diffusione di sodio, è stato effettuato un diverso tipo di *annealing* (annNaF), sempre a 580°C ma in presenza di sodio, evaporando 13nm di NaF sulla superficie dei campioni *as-grown* prima del trattamento.

Le misure ottiche mostrano proprietà abbastanza simili tra i campioni depositati a diverse temperature (Figura 6), con trasmittanze intorno al 70-80% tra 550 e 1200 nm.

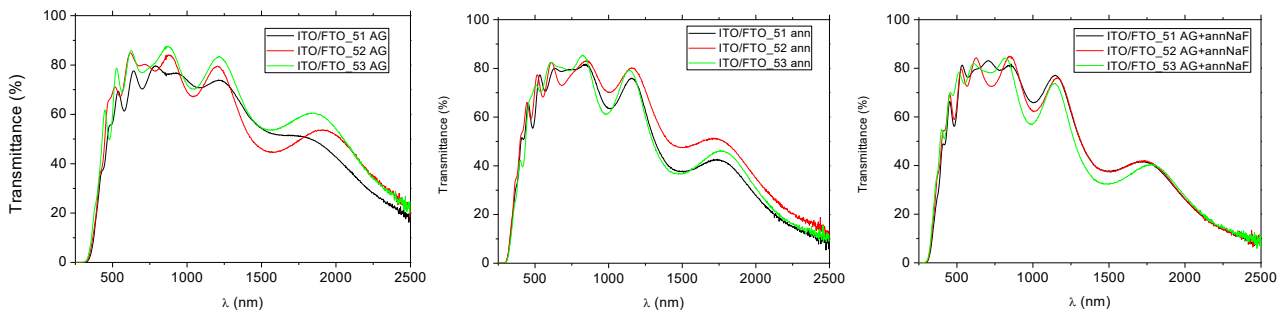


Figura 6: Spettri di trasmittanza dei tre bilayer FTO/ITO/CBS (51,52,53, Tabella 2) misurati nello stato *as-grown* AG (a), e dopo i due trattamenti di *annealing*: Ann (b) e annNaF (c).

In tutti i campioni dopo gli *annealing* si osserva (i) un calo della trasmittanza per $\lambda > 1000$ nm (Figura 7), probabilmente riconducibile all'aumento di conducibilità dell'ITO con conseguente aumento dell'assorbimento da parte dei portatori liberi, e (ii) un leggero spostamento della soglia di trasmittanza, compatibile con un allargamento della gap dei TCO.

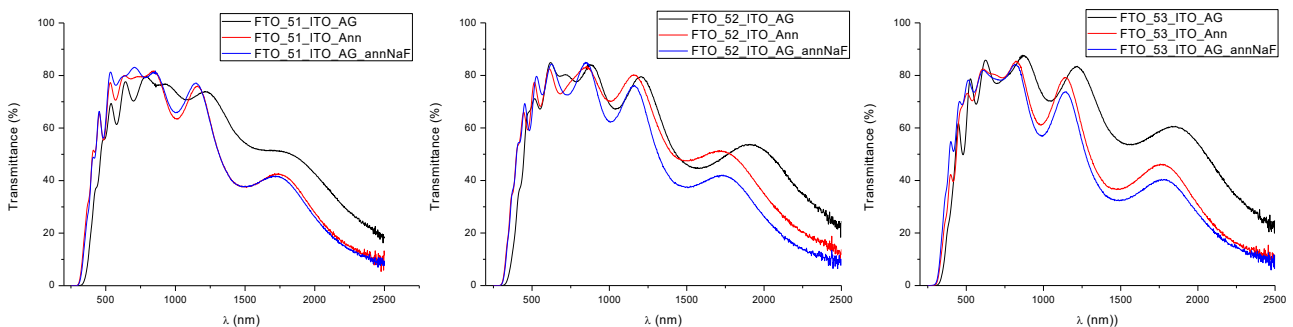


Figura 7: Confronto tra le trasmittanze di campioni FTO/ITO/CBS misurati (i) *as-grown* (AG), (ii) dopo l'*annealing* (ann) e (iii) dopo il trattamento di *annealing* in presenza di NaF (AG+ann_NaF).

3.2 Proprietà dei bilayer ITO/FTO come "strati barriera" per la diffusione del sodio

Per analizzare le proprietà di queste strutture come strati barriera contro la diffusione di impurezze sono state effettuate delle misure GDOES sui campioni sottoposti ad *annealing* termico (a 580°C) in presenza di sodio (annNaF), introdotto tramite evaporazione di 13nm di NaF sulla superficie del campione AG, per studiarne il profilo di diffusione. Lo stesso trattamento è stato effettuato anche su un vetro FTO commerciale fornito dalla Pilkington (FTO_Pilk) per confrontarne le proprietà di *blocking barrier* con quelle riscontrate nei nostri film depositati per sputtering.

In Figura 8 è riportato un confronto tra i profili di sodio misurati nell'FTO della Pilkington e in due campioni di FTO/ITO depositati a 270°C e a T ambiente. Per questo confronto abbiamo utilizzato campioni depositati su vetro in modo da utilizzare substrati simili a quello dell'FTO commerciale (che è depositato su vetro soda-lime): questo permette di avere condizioni di misura GDOES simili nei diversi campioni rendendo i profili dei vari elementi più facilmente confrontabili.

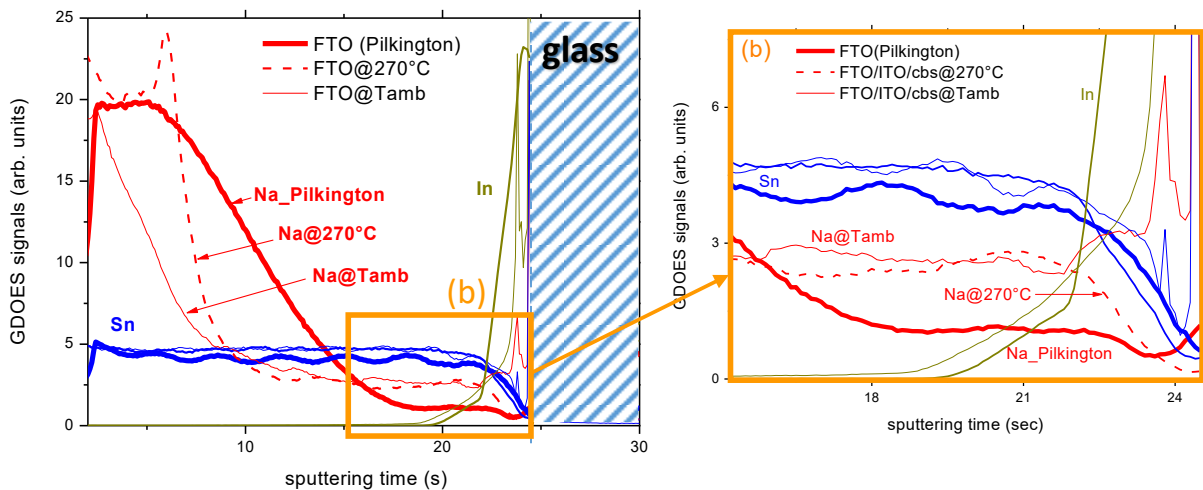


Figura 8: profili GDOES di Sn, In e Na in due campioni di FTO/ITO/CBS depositati per sputtering a Tamb e a 270°C e in un FTO/CSL commerciale (Pilkington). Il pannello b mostra in dettaglio la zona di interfaccia ITO/Si.

Anche se nell'FTO della Pilkington si osserva un profilo di diffusione del sodio più largo rispetto a quello nei campioni depositati per sputtering (sia a 270°C che a T ambiente), nella regione vicina all'interfaccia con il substrato (mostrata in dettaglio in Figura 8b) la concentrazione del Na è minore nel FTO commerciale evidenziando un migliore effetto barriera.

Ciononostante, nei campioni preparati per sputtering ad alta temperatura si riesce ad ottenere comunque un soddisfacente comportamento di blocco grazie alla presenza del layer posteriore di ITO che sembra dare un ulteriore contributo come barriera alla diffusione: il segnale GDOES del sodio nel campione depositato a 270°C infatti si riduce rapidamente appena superata l'interfaccia FTO/ITO (Figura 8b). Oltre questa interfaccia, i segnali GDOES diventano molto rumorosi, probabilmente a causa della brusca variazione del rate di sputtering e delle condizioni di misura non appena, dai TCO, si arriva alla superficie del substrato isolante di vetro.

L'uso di wafer di silicio come substrati, oltre a permettere un'analisi più accurata fornendo dei segnali GDOES molto meno rumorosi, permette anche di valutare l'eventuale diffusione del sodio all'interno del wafer stesso. In Figura 9 è mostrato un confronto tra i profili GDOES misurati nei campioni ITO/FTO_51-52-53 depositati su silicio *flat* e misurati dopo lo stesso trattamento dei campioni precedenti, ovvero *l'annealing* con 13 nm di NaF.

I risultati mostrano che l'innalzamento della temperatura migliora l'effetto di barriera alla diffusione del sodio: i profili GDOES (dettaglio in Figura 9b) mostrano che la quantità di sodio all'interfaccia ITO/Si è maggiore nel bilayer FTO 51 (Tamb) e diminuisce progressivamente innalzando la temperatura nei campioni FTO_52 e FTO_53 depositati rispettivamente a 270 e 450°C.

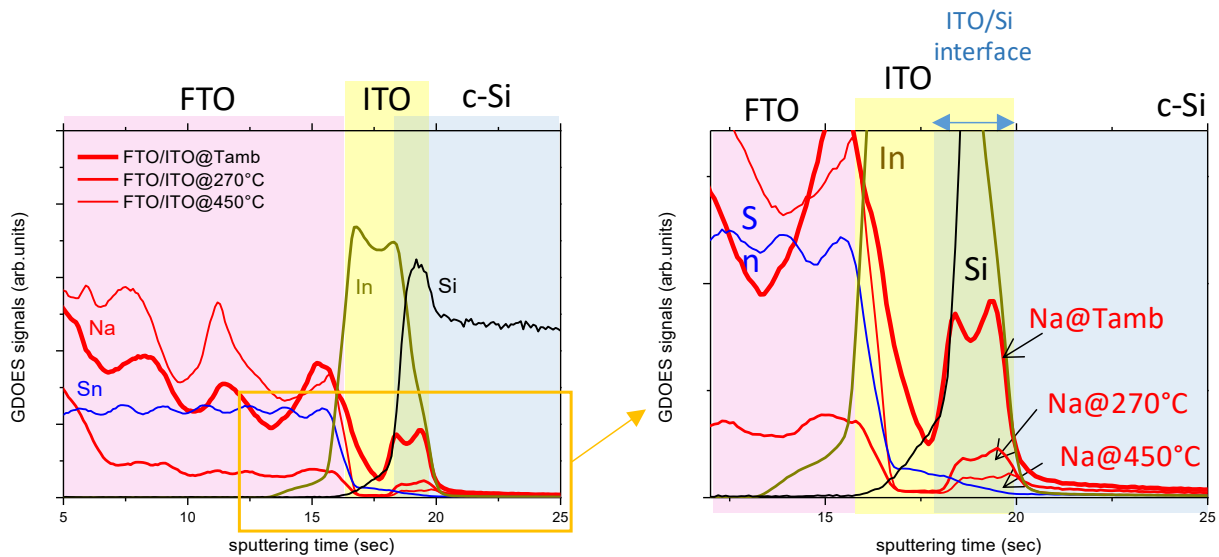


Figura 9: Profili GDOES nei campioni FTO51-52-53 depositati su wafer di silicio e dettaglio del profilo del sodio nella regione di interfaccia ITO/Si.

3.3 Effetto del pre-annealing sulle proprietà di barriera

Abbiamo provato a vedere se un *pre-annealing* del bilayer FTO/ITO porta a dei benefici nel comportamento di blocco rispetto ai campioni *as-grown* (AG) riscaldando i vetri per 60 minuti a 580°C in atmosfera inerte. Successivamente sono stati evaporati 13 nm di NaF sulla superficie e i campioni sono stati sottoposti a un secondo *annealing*, analogo a quello precedente (annNaF), per studiare la diffusione del sodio. I profili GDOES misurati in questi campioni sono stati confrontati con quelli ottenuti evaporando il NaF direttamente sui campioni *as-grown*, senza *pre-annealing*.

In Figura 10 i profili GDOES misurati nel campione FTO/ITO_51 (Tamb) sottoposto a *pre-annealing* e *annealing* con NaF (annNaF) sono confrontati con quelli misurati nel campione FTO_51 (*as-grown*) sottoposto al solo trattamento annNaF. L'accumulo di sodio all'interfaccia ITO/Si dopo l'*annealing* con NaF è molto simile nei due campioni ITO/FTO con e senza *pre-annealing*, mostrando così che il *pre-annealing* non porta a cambiamenti apprezzabili nel comportamento dei film come barriera alla diffusione.

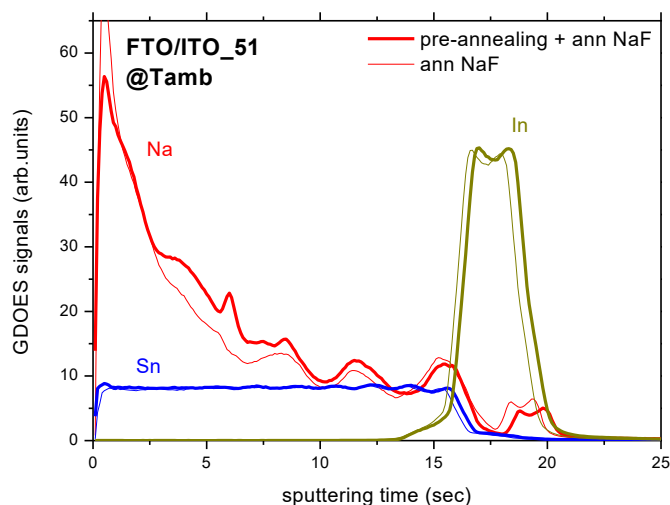


Figura 10: profili GDOES di due campioni FTO/ITO_51 sottoposti (i) a *pre-annealing* + ann-NaF e (ii) al solo *annealing* con NaF (*as-grown* + ann_NaF)

Un ulteriore esempio è mostrato in Figura 11, dove le misure GDOES sono state effettuate sul campione FTO/ITO_53 (a 450°C) con e senza *pre-annealing* (*pre-annealing* + ann-NaF, *as-grown* + ann_NaF). Anche in questo caso i risultati mostrano che nella regione di interfaccia con il substrato (area evidenziata in Figura 11 e mostrata in dettaglio in Figura 11b), le quantità di sodio sono confrontabili.

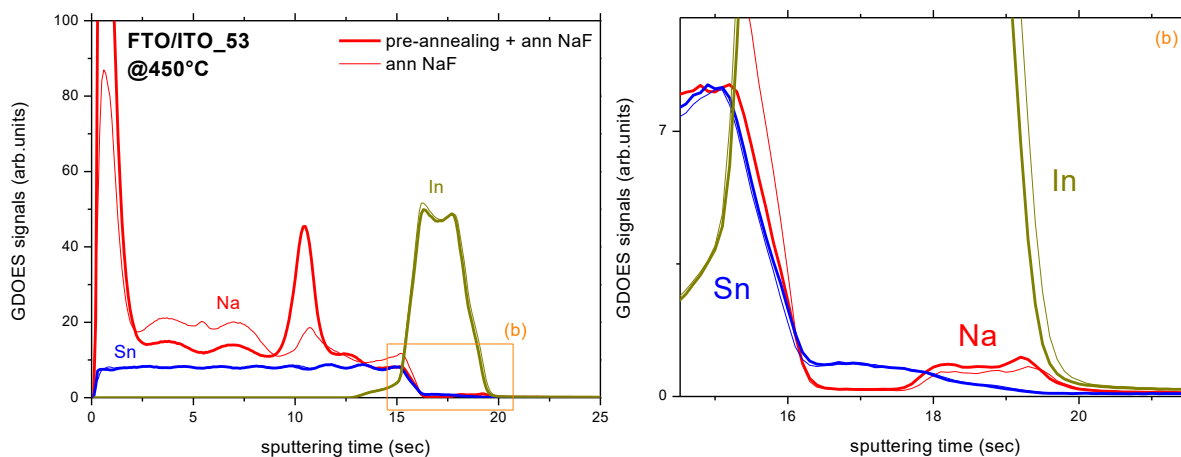


Figura 11: FTO 53 AG_NaF vs ann_NaF. Il sodio e' piu basso nel camp ann NaF mentre lo zolfo sembra bloccato meglio dal campione AG NaF.

Da un punto di vista di economia di processo, per lo sviluppo dei contatti nei dispositivi tandem è quindi più conveniente utilizzare strutture bilayer FTO/ITO *as-grown*, senza introdurre ulteriori step di *pre-annealing*.

3.4 Conclusioni: risultati delle caratterizzazioni dei campioni ITO/FTO

1. L'effetto barriera del bilayer ITO/FTO contro la diffusione del sodio aumenta al crescere della temperatura di deposizione.
2. L'effetto barriera osservato nei campioni sottoposti a *pre-annealing* non mostra miglioramenti apprezzabili rispetto ai campioni *as-grown*. Da un punto di vista di economia di processo è quindi più conveniente utilizzare i bilayer appena depositati, senza introdurre ulteriori step.
3. Oltre allo strato di FTO, anche l'ITO sembra dare un contributo all'effetto barriera: il sodio all'interno del layer di ITO è presente in concentrazioni molto basse mentre tende ad accumularsi all'interfaccia ITO/Si. Tale accumulo si riduce all'aumentare della temperatura di deposizione dei TCO.
4. Nonostante i risultati migliori siano stati ottenuti con deposizioni a 450°C, tale temperatura genera un surriscaldamento eccessivo del sistema di sputtering. Per mantenere elevate temperature di deposizione senza causare danneggiamenti al sistema di deposizione si è quindi optato per processi a 350°C.

3.5 Strutture ITO/FTO utilizzate nei dispositivi

Sulla base delle conclusioni precedenti (in particolare i punti 3 e 4), per lo sviluppo dei contatti di interconnessione nei dispositivi tandem è stato scelto di produrre dei bilayer ITO/FTO a 350°C e di aumentare lo spessore dell'ITO da 100 a 350 nm per aumentare il suo contributo come barriera alla diffusione. Questo cambiamento permette ragionevolmente di ridurre lo spessore di FTO da 600 a 300nm: gli esperimenti di *annealing* mostrati in precedenza, infatti, mostrano che già 300 nm di FTO sono in grado di abbassare di oltre il 50% il contenuto di sodio che diffonde sul retro (vedi ad esempio Figura 8), che viene poi ulteriormente bloccato dal secondo strato di ITO. Inoltre, questi esperimenti di *annealing* sono stati effettuati utilizzando un grande eccesso di sodio (13nm di NaF direttamente sul bilayer) rispetto a quello a cui saranno effettivamente esposti i TCO durante la produzione dei dispositivi, poiché nelle celle il NaF viene depositato sopra al CZTS e non a contatto diretto con l'FTO. Le condizioni di sputtering usate per depositare i due TCO sono le stesse utilizzate in precedenza e riportate in Tabella 3, ad eccezione del numero di scan (scansioni del substrato sotto il target) che è stato riscaldato per ottenere lo spessore desiderato.

La sezione di un tipico campione ITO(350nm)/FTO(300nm) depositato su silicio è mostrato in Figura 12, insieme alla trasmittanza del campione corrispondente depositato su vetro borosilicato. Nello stesso grafico sono anche riportati gli spettri dei due singoli TCO con spessori simili a quelli utilizzati nel bilayer.

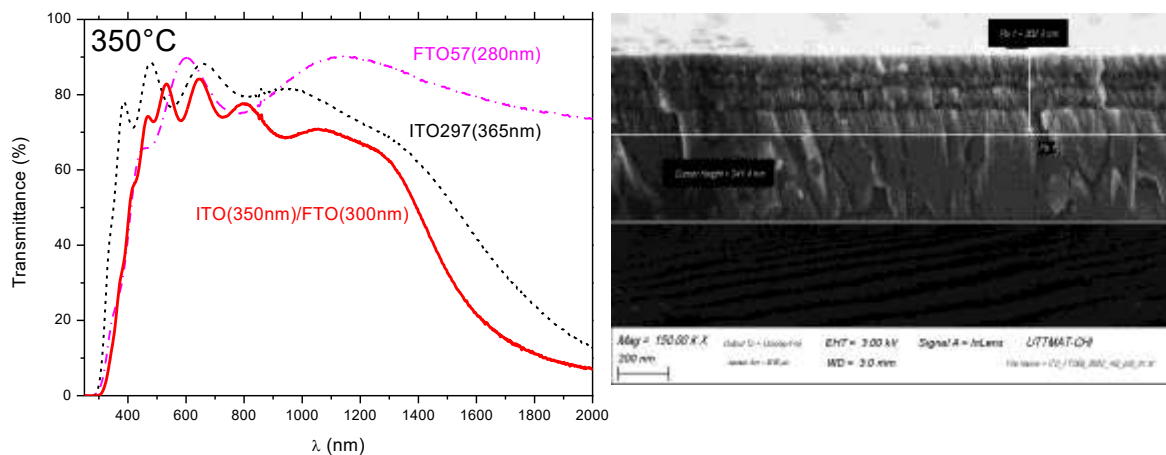


Figura 12: Spettro di trasmittanza e cross-section del bilayer ITO/FTO (56) depositato a 350°C, con ITO e FTO rispettivamente da 350 nm e 300 nm.

4 Introduzione del Back Surface Field nella cella bottom

Uno dei problemi riscontrati nel primo prototipo di tandem è la cattiva raccolta dei portatori liberi fotogenerati sul retro della cella bottom nella regione IR dello spettro solare. Per migliorare questo aspetto, le prestazioni della cella in silicio sono state migliorate sfruttando l'effetto del "Back Surface Field" (BSF), che consiste nella formazione di una regione maggiormente drogata in prossimità della superficie posteriore della cella. All'interfaccia, tra le regioni aventi diverso drogaggio p/p^+ , agisce quindi un campo elettrico che funge da barriera per i portatori minoritari, i quali vengono tenuti lontani dal contatto posteriore diminuendo così la loro ricombinazione come schematizzato in Figura 13.

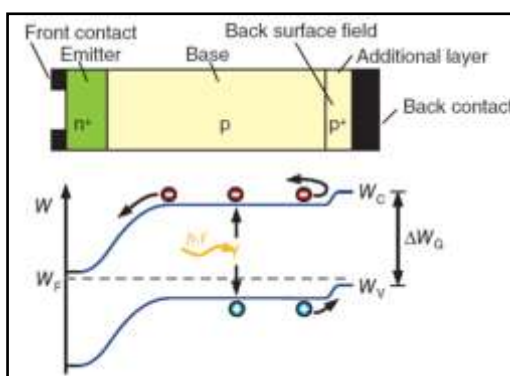


Figura 13: Rappresentazione schematica dell'effetto del Back Surface Field

Questo drogaggio della superficie posteriore della cella avviene utilizzando uno strato di alluminio, depositato tipicamente per serigrafia, che forma con il silicio una lega eutettica la cui temperatura di fusione è $T_{eut}=577^{\circ}C$. La fusione dell'eutettico favorisce l'interdiffusione Al/Si, e durante il raffreddamento il silicio ricristallizza in condizione di massima solubilità creando una regione di silicio sovra-drogata.

Sperimentalmente si procede con la deposizione per serigrafia di uno strato spesso alcune decine di micron di pasta a base di alluminio sul retro della cella, seguita da un rapido riscaldamento in forno a nastro per circa un minuto (*firing*), che consente di raggiungere $T_{MAX}= 910^{\circ}C$. Si ottiene così il BSF, la cui estensione dipende da vari fattori tra cui la composizione della pasta di alluminio utilizzata e le condizioni di tempo e temperatura del *firing*.

Per valutare se l'efficacia del BSF venga diminuita in seguito ai trattamenti termici necessari per la fabbricazione del dispositivo tandem, abbiamo sottoposto una cella in silicio con BSF (i) ad un *annealing* termico di 60 min in un'atmosfera inerte di azoto a temperatura nominale di $575^{\circ}C$ (che corrisponde a circa $560^{\circ}C$ sul campione, minore di T_{eut}) e (ii) ad un processo di solforizzazione con la stessa rampa di temperatura, ma in atmosfera di zolfo, analogo a quello utilizzato per la produzione della top-cell. La EQE della cella è stata misurata nello stesso punto della cella "as-produced" dopo questi due trattamenti.

I risultati, visibili in Figura 14a, mostrano chiaramente che la leggera perdita di prestazioni a seguito dei trattamenti termici non dipende da un peggioramento nella raccolta di cariche generate a grandi lunghezze d'onda e quindi nel retro della cella. Questo assicura che l'efficacia del BSF non risente dei trattamenti necessari alla fabbricazione del dispositivo tandem.

È importante considerare che il massiccio eccesso di pasta d'alluminio sul retro della cella dopo il *firing*, visibile in Figura 14b, non è stato rimosso prima dei trattamenti termici di questa prova e non viene comunemente rimosso poiché funge da contatto posteriore. Purtroppo però questo strato di pasta di alluminio ha mostrato un'estrema reattività durante il bagno caldo in ambiente basico, utilizzato per la deposizione chimica del buffer di CdS della top-cell, rilasciando idrogeno. Per evitare questa reazione dannosa durante la produzione dei dispositivi tandem con BSF, questo eccesso di alluminio è stato rimosso meccanicamente e chimicamente (con HF e HCl) subito dopo il *firing*. Per completare la metallizzazione del

contatto posteriore è stato dunque depositato uno strato di Molibdeno di circa 1 μm per garantire un buon contatto elettrico e proteggere il retro della cella durante la solforizzazione.

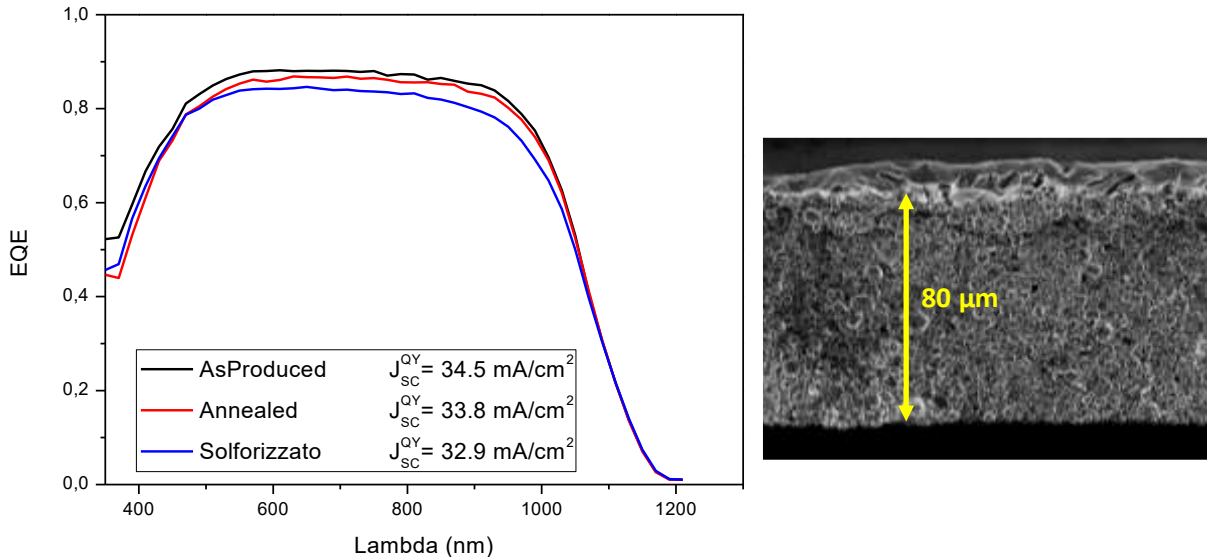


Figura 14: Curve di risposta quantica esterna (EQE) misurata nello stesso punto e della stessa cella in condizioni “as-produced” (curva nera), dopo *annealing* (curva rossa) e dopo solforizzazione (curva blu). A destra: Immagine SEM in sezione dello strato di pasta d’alluminio dopo il *firing*.

5 Celle tandem con trilayer ITO/FTO/MoS₂

Le strutture bilayer ITO/FTO ottimizzate e descritte nei paragrafi precedenti sono state utilizzate per produrre delle celle tandem complete in cui l’interconnessione tra top e *bottom-cell* è costituita da un trilayer ITO/FTO/MoS₂, analogamente a quanto sperimentato lo scorso anno utilizzando lo ZnO al posto dell’ITO.

In Figura 15 è mostrata la cross-section del trilayer ITO/FTO/Mo depositato a 350°C su un wafer di Si *flat*, prima della solforizzazione necessaria a trasformare il Mo in MoS₂.

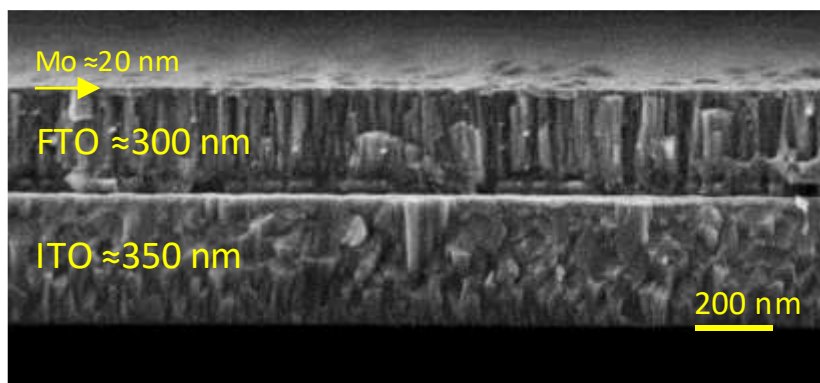


Figura 15: Cross-section del trilayer ITO/FTO/Mo (#55) su wafer *flat*, prima della solforizzazione necessaria a trasformare il Mo in MoS₂.

Gli esperimenti sono stati effettuati in parallelo utilizzando sia celle in silicio prodotte su wafer *flat* che celle commerciali testurizzate:

1. per le celle *flat* è stato usato lo stesso wafer (ENpn) utilizzato lo scorso anno per il primo prototipo, ovvero un wafer p-type (100) da 500 μm e $\rho=1 \Omega\text{cm}$ con una diffusione n-type da 100 Ω/\square , senza BSF sul retro;
2. per le celle testurizzate abbiamo invece utilizzato delle omogiunzioni commerciali della Q-cell, in cui è stato realizzato un BSF in alluminio per serigrafia e successivamente è stato rimosso il nitruro dalla faccia superiore. Questi substrati verranno indicati con la sigla QC-BSF.

5.1 Tandem CZTS/Si su wafer flat

Gli esperimenti su celle *flat* non hanno portato ai risultati desiderati: il contatto trilayer ITO/FTO/Mo depositato su substrati *flat* mostra tipicamente problemi di adesione, che si manifestano spesso già dopo la prima solforizzazione del MoS₂. Questo, nella maggior parte dei casi, non ha permesso di completare la produzione dei dispositivi.

In un solo caso è stata ottenuta una adesione soddisfacente che ha permesso di portare a termine la fabbricazione del dispositivo (T6). La cross-section della cella completa è mostrata in Figura 16.

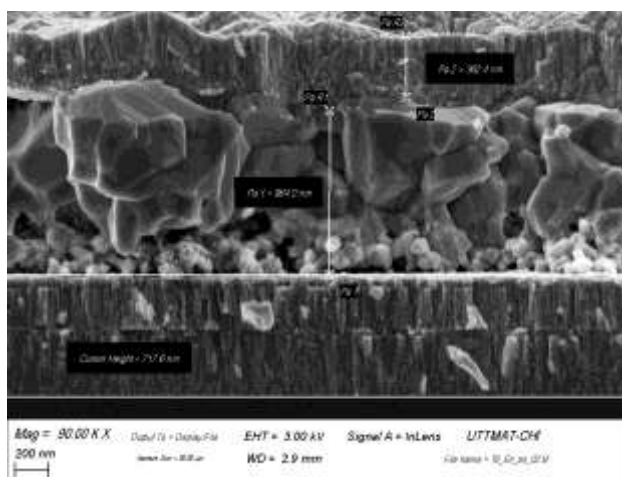


Figura 16: Immagine SEM della sezione della cella tandem TSipn6F

Il dispositivo, tuttavia, è risultato fortemente limitato da problemi di *shunt* della *top-cell*, mostrando valori di Voc inferiori a 500 mV e Jsc di circa 2 mA/cm² (Tabella 4). Inoltre, il suo comportamento non è quello di una cella tandem: la sua risposta spettrale, infatti, può essere misurata anche senza alcun bias di luce ed è quella di una cella in silicio schermata dal CZTS (curva nera in Figura 19), evidenziando appunto una cella top in CZTS completamente in cortocircuito.

Tabella 4: parametri fotovoltaici del dispositivo T6 su wafer flat

		Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	EFF (%)	Jsc(QY_Si) (mA/cm ²)
T6	EN-pn	470	2.2	33.6	0.3	1.97

Le cause di questo problema non sono chiare, ma i problemi di adesione riscontrati non permettono di approfondire questi studi né di aumentare la statistica degli esperimenti per capire se la bassa resistenza di *shunt* della top-cell sia o meno un caso isolato dovuto semplicemente a dei problemi sperimentali avvenuti durante il processo. Nel caso particolare di questo dispositivo, ad esempio, ci sono stati dei problemi durante la prima deposizione del CdS poiché nel bagno chimico, in parallelo, era presente anche una cella testurizzata con contatto posteriore in Al che ha iniziato a sviluppare delle bolle a causa della reazione con l'ammoniaca. Il dispositivo T6 è stato recuperato dal bagno, trattato in HCl per rimuovere tracce del CdS e sottoposto a una secondo bagno per la deposizione di un nuovo CdS. Non possiamo quindi escludere che questi successivi trattamenti abbiano danneggiato chimicamente o meccanicamente la top-cell.

Per lo sviluppo di questo tipo di dispositivi su wafer *flat* sarà necessario ripetere gli esperimenti, a valle di una futura ri-ottimizzazione delle condizioni di deposizione dei bilayer ITO/FTO per eliminare i problemi di adesione riscontrati durante il processo di produzione.

Ciononostante, questi esperimenti preliminari hanno comunque permesso di effettuare delle caratterizzazioni dei contatti a base di ITO/FTO per investigarne alcuni aspetti importanti per le applicazioni, come l'interdiffusione alle interfacce, le proprietà come strati barriera contro la diffusione del sodio, il possibile degrado dei TCO con i trattamenti di solforizzazione, le proprietà ottiche del contatto trilayer finale e il conseguente effetto sulla risposta spettrale del dispositivo.

5.1.1 Analisi GDOES del dispositivo e proprietà chimiche del bilayer ITO/FTO

Nel caso dei contatti sperimentati lo scorso anno a base di ZnO, i profili di concentrazioni GDOES (Figura 4) avevano suggerito possibili reazioni chimiche o fenomeni di interdiffusione tra Zn e Si all'interfaccia frontale della bottom-cell. I profili GDOES misurati nel nuovo dispositivo T6 (Figura 17) sembrano invece evidenziare una migliore stabilità dell'interfaccia In/Si, come evidenziato dalla piccola sovrapposizione dei rispettivi segnali, imputabile in massima parte alla limitata risoluzione spaziale della misura.

Per quanto riguarda il segnale del sodio, si osserva una forte riduzione di intensità già all'interno del FTO e diventa praticamente nullo nel ITO, prima di raggiungere l'interfaccia con la bottom-cell. Questo mostra che il comportamento dei nuovi TCO come strati barriera contro la diffusione del sodio è molto più efficiente rispetto ai risultati ottenuti lo scorso anno utilizzando dei bilayer con ZnO sottile e FTO non ottimizzato.

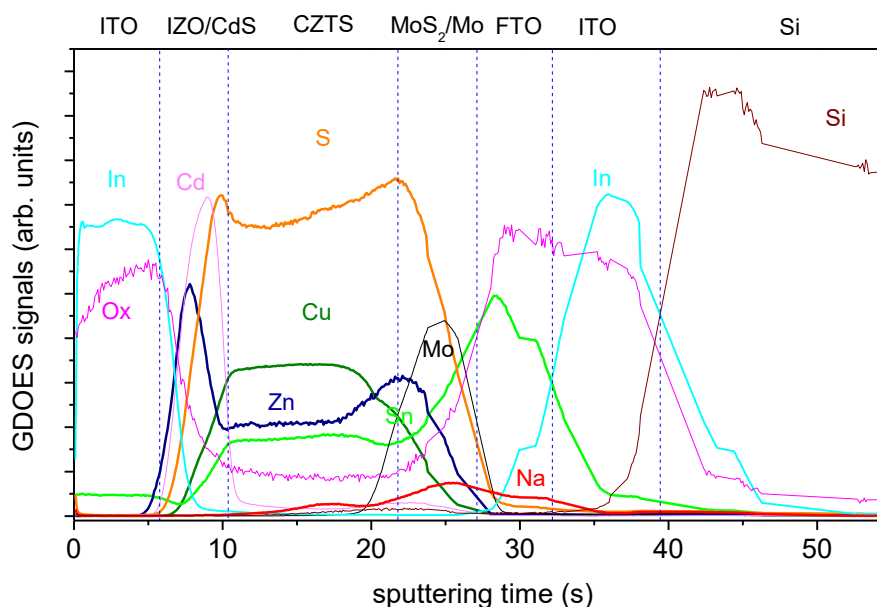


Figura 17: Profilo GDOES della cella Tandem6

Questi risultati potrebbero suggerire che i TCO utilizzati sono in grado di proteggere l'interfaccia della cella in silicio, che dunque non dovrebbe essere danneggiata severamente dai processi di fabbricazione della tandem. Questa conclusione è in accordo con le analisi degli spettri di EQE, descritte di seguito.

5.1.2 Caratterizzazione ottica del dispositivo e del contatto trilayer: misure spettrofotometriche e EQE

Nel grafico (a) in Figura 18 sono riportate le trasmittanze dei campioni:

- ITO-FTO56: bilayer *as-grown* analogo al ITO-FTO55 usato nella T6, depositato su vetro corning borosilicato (CBS)
- Trilayer ITO-FTO55-Mo *as-grown*, usato per il dispositivo T6 e depositato su vetro CBS
- Trilayer ITO-FTO55-MoS₂ (T6) / CBS solforizzato nel forno IONVAC
- Bilayer ITO-FTO55_ after process, ovvero dopo il processo di solforizzazione del trilayer e misurato dopo la rimozione dello strato superiore di MoS₂ in H₂O₂

Nel grafico (b) vengono anche riportati gli spettri misurati dopo la deposizione del CZTS e di tutta la top-cell su trilayer:

- CZTS su ITO-FTO55-MoS₂ (T6) /CBS (curva blu tratteggiata)
- Top-cell (CZTS/CdS/iZnO/ITO) su trilayer ITO-FTO55-MoS₂ (T6) / CBS (curva blu continua)

Dal confronto di questi spettri si osserva immediatamente che:

1. Dopo la solforizzazione si ha un degrado dei TCO per lunghezze d'onda maggiori di 900 nm, dove si osserva un calo della Trasmittanza
2. Il calo della Trasmittanza dei TCO è in accordo con la coda nello spettro del trilayer solforizzato
3. La trasmittanza massima del trilayer solforizzato è 35%
4. Quando viene depositato anche il CZTS, o tutta la top-cell completa, gli spettri sono limitati a basse λ dalla gap del CZTS e ad alte λ dalla coda del trilayer.

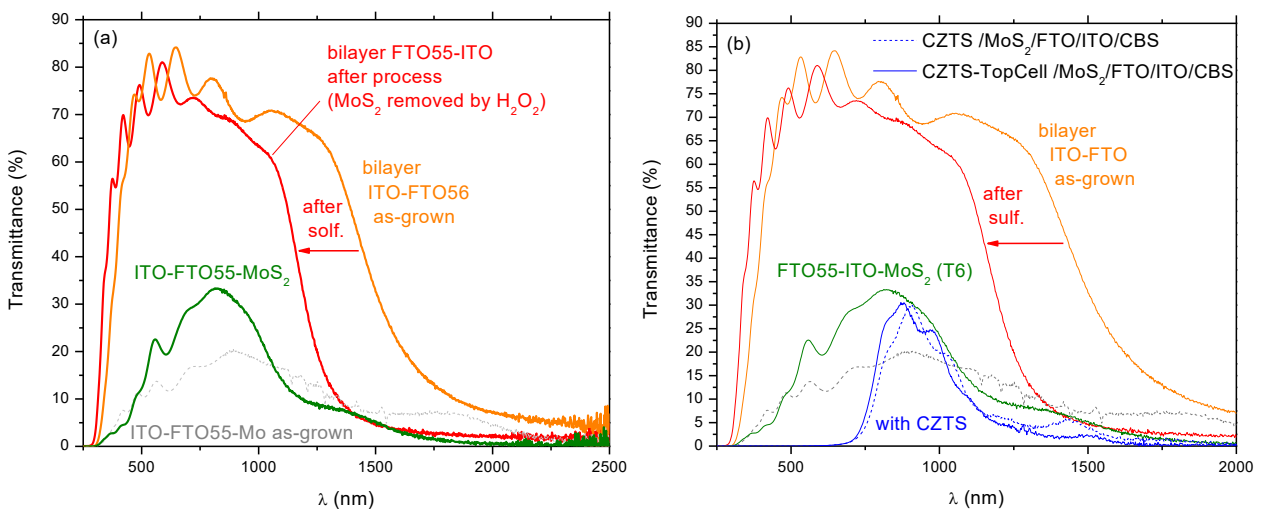


Figura 18: Spettri di trasmittanza delle strutture bilayer e trilayer utilizzate per l'interconnessione ITO/FTO/MoS₂ in celle tandem, misurate prima e dopo la solforizzazione. Nel grafico (b) sono riportate anche le trasmittanze misurate dopo la deposizione del CZTS e della top-cell completa su contatto trilayer.

Queste curve possono essere usate per analizzare gli spettri di Quantum Yield (QY) della cella bottom e capire se le limitazioni in corrente siano dovute a perdite ottiche o se ci sia anche un effetto di danneggiamento del contatto posteriore.

La QY della bottom-cell misurata nella tandem è riportata in Figura 19 (curva nera). La stessa misura è stata ripetuta dopo aver rimosso lo stack superiore del dispositivo (togliendo il CZTS con una lametta e gli ossidi con un attacco in HF) ottenendo la curva blu in Figura 19.

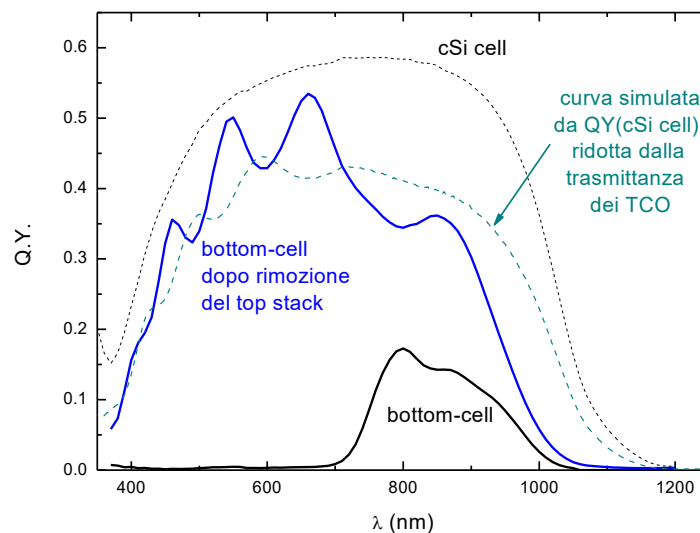


Figura 19: QY della cella tandem T6 su wafer flat misurata senza alcun bias di luce (curva nera continua). La curva blu è stata misurata dopo la parziale rimozione meccanica e chimica (in HF) degli strati superiori di CZTS e TCO. La curva nera tratteggiata è la QY della cella in silicio da sola; la curva verde tratteggiata è invece simulata considerando la QY della c-Si cell ridotta dalla trasmittanza dei TCO.

La presenza delle frange di interferenza in questa curva mostra che l'HF non è in grado di rimuovere tutti gli ossidi. Ciononostante, la QY nel visibile è comunque molto vicina a quella della cella in silicio da sola (c-Si cell, curva tratteggiata) mostrando che la giunzione frontale non viene molto danneggiata, in accordo con quanto suggerito dalle misure di GDOES presentate precedentemente.

Tuttavia, la grande differenza nella regione IR tra le QY della cella in silicio prima e dopo il processo (curva nera tratteggiata e curva blu) rivela un notevole peggioramento della corrente raccolta sul contatto posteriore, legata probabilmente a un danneggiamento del retro della bottom-cell.

Ovviamente la presenza di TCO residui non rimossi correttamente con l'attacco chimico potrebbe introdurre un assorbimento ottico parassita contribuendo al peggioramento della QY nel IR. Tuttavia, il danneggiamento del contatto posteriore sembra l'ipotesi più probabile perché, anche considerando l'effetto di assorbimento dei TCO (nell'ipotesi in cui non fossero stati rimossi), si dovrebbe ottenere una curva che può essere approssimata con quella verde tratteggiata riportata in Figura 19. Questa curva è stata calcolata semplicemente considerando la QY della c-Si cell, ridotta dalla trasmittanza dei TCO (tenendo conto anche della loro degradazione durante il processo). Sebbene questo calcolo sia molto approssimato (poiché si trascurano tutti gli effetti delle riflessioni multiple), il risultato mostra che il brusco calo della QY misurata (curva blu) tra 800 e 1000 nm non è compatibile con l'assorbimento dei TCO, suggerendo invece una degradazione del contatto posteriore.

Questa conclusione è confermata anche da un'analisi analoga, mostrata in Figura 20, effettuata questa volta per descrivere la QY della bottom-cell misurata nella tandem (curva nera). Considerando la QY della c-Si cell e riscalandola per la trasmittanza di tutto lo stack superiore (contatto trilayer e cella in CZTS, curva rossa tratteggiata) si ottiene la curva arancione, che descrive in modo approssimato la QY della bottom-cell che ci si aspetterebbe considerando semplicemente le perdite ottiche. Questa curva, in buon accordo con

quella nera sperimentale, mostra ancora una perdita di corrente nel IR riconducibile a un danneggiamento del contatto posteriore.

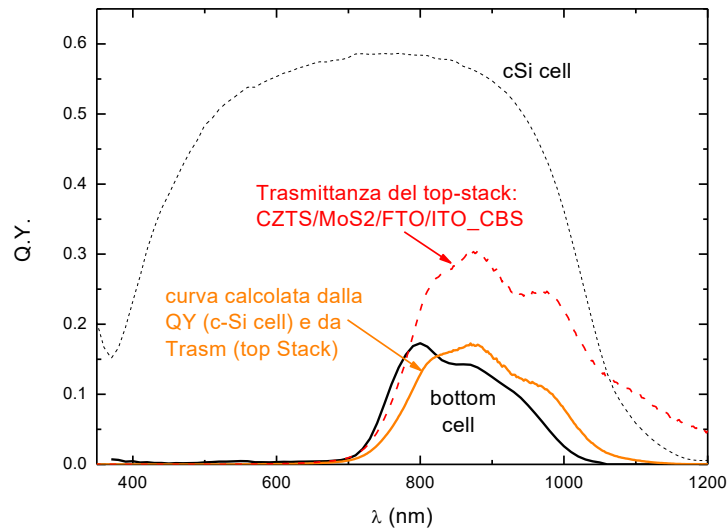


Figura 20: Analisi della QY della *bottom-cell* (curva nera), approssimata con la curva arancione simulata considerando la QY della *c-Si cell* da sola (nera tratteggiata), riscalata per la trasmittanza dello stack superiore della tandem (top-cell e contatto trilayer, curva rossa tratteggiata).

Il problema della bassa corrente nel IR è stato migliorato negli esperimenti successivi grazie all'introduzione di un BSF nella cella in silicio, che, oltre a favorire una migliore raccolta dei portatori sul retro, ha permesso di migliorare anche la protezione del lato posteriore del wafer durante i processi di produzione riducendo il danneggiamento del contatto.

Il fatto che la trasmittanza dello stack superiore della tandem sia inferiore al 35% (Figura 20) mostra comunque un evidente problema di perdite ottiche nel dispositivo, che richiederanno un'ulteriore analisi e ottimizzazione per aumentare la corrente della bottom-cell. Un punto molto importante da capire è se questa trasmittanza sia limitata da uno strato di Mo non completamente solforizzato o se invece sia dovuta all'effettivo assorbimento ottico dei materiali utilizzati.

Per analizzare questo problema possiamo considerare la curva (indicata come curva 1 in Figura 21) calcolata in modo molto approssimato, moltiplicando semplicemente la trasmittanza del bilayer ITO-FTO dopo la solforizzazione (ovvero quella del campione "ITO-FTO after H₂O₂" degradato dal processo) e la trasmittanza di un campione di MoS₂ completamente solforizzato (MoS₂_279), con spessore analogo a quello usato nella struttura trilayer.

Con questo calcolo approssimato non si considerano correttamente né la riflettività dell'interfaccia FTO/MoS₂ né gli effetti di tutte le riflessioni multiple alle diverse interfacce che si hanno invece nel vero campione trilayer, ma è comunque possibile vedere che lo spettro calcolato (curva 1) è in ragionevole accordo con quello del trilayer misurato (curva FTO55-ITO-MoS₂ in verde). In assenza di degrado dei TCO, ovvero considerando la trasmittanza del bilayer *as-grown*, si otterrebbe invece lo spettro indicato come curva 2.

La differenza tra la curva verde misurata sul trilayer e la curva 1 simulata, oltre a dipendere dalle approssimazioni di calcolo già discusse, sembra comunque suggerire la presenza di un sottile strato di Mo residuo, ovvero non trasformato completamente in solfuro. Tuttavia, a prescindere dall'effetto del molibdeno, la trasmittanza del contatto sembra essere limitata già dall'assorbimento intrinseco dei materiali utilizzati. Tale assorbimento peggiora ulteriormente a causa del degrado dei TCO. In particolare, guardando il grafico (b), riscalato solo nella regione di interesse per le applicazioni in celle tandem (cioè fino a 1200 nm), si vede che il degrado dei TCO genera un calo della trasmittanza del trilayer già per $\lambda > 900$ nm.

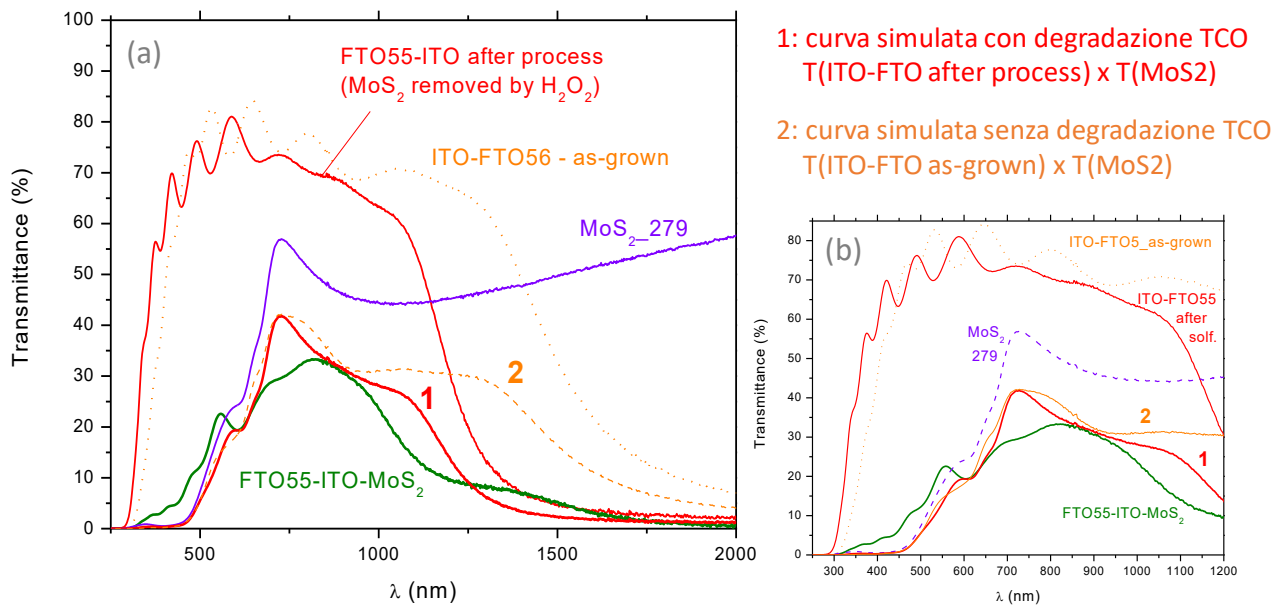


Figura 21: Trasmittanze del contatto trilayer ITO-FTO-MoS₂ solforizzato e confronto con le curve simulate 1 e 2, calcolate in modo approssimato moltiplicando la trasmittanza di un MoS₂ completamente solforizzato (MoS₂_279) per quella del bilayer ITO/FTO degradato dal processo (bilayer after process, curva 1) o in assenza di degradazione (bilayer as-grown, curva 2). In (b) il dettaglio delle stesse curve nella regione di interesse per le applicazioni ($\lambda < 1200$ nm).

L'approfondimento di questi studi richiederà in futuro lo sviluppo di modelli ottici che permettano una descrizione più accurata del dispositivo, consentendo una migliore interpretazione delle proprietà ottiche delle strutture utilizzate e della loro evoluzione durante il processo di produzione.

Questo studio verrà affrontato nella prossima annualità utilizzando un software, già sviluppato in Enea, e che verrà ulteriormente ottimizzato appositamente per questo tipo di analisi.

5.2 Tandem CZTS/Si su wafer testurizzati

Le nuove strutture di interconnessione ITO/FTO/MoS₂ sono state utilizzate per produrre, oltre ai dispositivi su wafer *flat*, dei nuovi prototipi di celle tandem su wafer di silicio testurizzati.

A tal fine, come già accennato all'inizio di questo capitolo, è stata utilizzata come bottom-cell una cella in silicio semi-commerciale (QC-BSF) costituita da un'omogiunzione – prodotta da Q-Cell su wafer *textured* e ricoperta da uno strato di nitrato di silicio – nella quale è stato prima introdotto, nel nostro laboratorio, un BSF in alluminio con un processo di serigrafia (Cap. 4) e successivamente è stato rimosso il nitrato dalla superficie frontale prima di depositare i contatti intermedi e la top-cell.

A differenza degli esperimenti su wafer *flat*, dove sono stati riscontrati spesso problemi di adesione, l'uso dei wafer testurizzati ha permesso di ottenere film bene adesi, consentendo la fabbricazione di dispositivi completi. Il primo esperimento ha mostrato, tuttavia, che il contatto di alluminio che rimane sul retro della cella in silicio dopo il BSF genera dei problemi durante la produzione della top-cell, poiché durante la deposizione chimica del buffer di CdS in soluzione basica si genera una rapida reazione chimica con sviluppo di idrogeno e rilascio di metalli in soluzione.

In un secondo test (dispositivo T7), il contatto posteriore in Al è stato quindi protetto utilizzando uno strato di vernice spray che è risultato inerte in soluzione basica. Questo strato è stato poi rimosso meccanicamente e chimicamente utilizzando metiletiletone.

Il dispositivo finale ha mostrato un'efficienza del 2.75% (Tabella 5), nettamente superiore a quella ottenuta in passato con il primo prototipo (0.80%). Tuttavia, sono state rivelate diverse criticità che richiederanno ulteriore lavoro.

Un primo aspetto piuttosto critico è la preparazione dei bordi poiché le incisioni fatte con una punta di diamante sono risultate inefficaci per fratturare il wafer, a causa dello spesso strato di alluminio posteriore (80 micron, Figura 14) rimanente dopo il BSF. I valori di Voc sono risultati piuttosto bassi finché non si è riusciti a spezzare ed eliminare delle striscioline dai bordi mettendo la cella tra un vetrino e un silicio e facendo pressione sul bordo stesso con uno spessore di plastica. Delle varie celle così preparate solo una ha dato una Voc di 800 mV, con una corrente di 7.05 mA/cm² e un FF di 48.8%. I parametri della cella sono riportati in Tabella 5, insieme a quelli misurati dopo l'*annealing* del dispositivo (15 min a 300°C). In accordo con quanto aspettato, a causa della riduzione della gap del CZTS, si osserva un peggioramento sia della Voc totale che della corrente di corto circuito, dove quest'ultimo effetto è dovuto alla maggiore schermatura della bottom-cell.

Tabella 5: Caratteristiche della cella TSi7_QC_BSF_F

Cella	Stato	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
T7_QC-BSF	<i>As-grown</i>	800	7.05	48.8	2.75
T7_QC-BSF	<i>Annealed</i>	702	5.35	30.3	1.14
T9_QC-BSF	<i>As-grown</i>	497	4.07	61.0	1.23

Il problema della preparazione dei bordi è stato migliorato nel successivo dispositivo (T9), in cui lo strato di Al sul retro è stato rimosso subito dopo il BSF e il contatto posteriore è stato realizzato depositando per sputtering un film di molibdeno da 1 µm. Questo ha permesso di separare il wafer in singoli dispositivi più piccoli tramite una semplice procedura di *cleaving*. Inoltre, l'eliminazione dell'alluminio dal retro permette anche di evitare l'uso dei composti chimici necessari alla protezione del contatto durante il bagno chimico, (e dei solventi usati per la loro successiva rimozione), evitando quindi procedure che possono portare a danneggiamenti anche meccanici delle celle.

Nonostante questo miglioramento tecnico, la cella T9 ha mostrato comunque delle prestazioni peggiori della precedente, a causa di problemi di *shunt* della top-cell più severi rispetto alla T7.

La bassa resistenza di *shunt* della cella in CZTS è un aspetto che si è rivelato particolarmente critico e che è stato riscontrato in entrambi i dispositivi, come evidenziato dalle misure di risposta spettrale. Un esempio è mostrato in Figura 22 (dispositivo T7): la QY della bottom-cell (curva blu), può essere misurata anche senza alcun bias di luce blu, indicando una top-cell fortemente *shuntata*. Questo spettro corrisponde a quello di una cella in silicio schermata dal CZTS, riportata come curva nera tratteggiata e simulata considerando la QY della cella in silicio di partenza (curva verde) e dividendo lo spettro per 2 per simulare lo schermaggio della top-cell. Nonostante questi problemi, il dispositivo mostra comunque un comportamento di tipo tandem poiché la cella in CZTS non è completamente inattiva: utilizzando infatti un bias di luce IR, si misura una QY significativa nel visibile (curva rossa in Figura 22).

Da queste misure (in particolare dal confronto tra la curva nera e blu) è possibile comunque verificare l'efficacia del BSF utilizzato, poiché ha permesso di preservare una buona qualità del materiale di bulk e del contatto posteriore.

Per capire se i problemi di *shunt* riscontrati in questo dispositivo possano essere collegati a problemi morfologici abbiamo effettuato delle caratterizzazioni al SEM. Due immagini della sezione e della superficie del dispositivo T7 sono mostrate in Figura 23. Gli spessori dei diversi strati della cella risultano inferiori di circa un fattore 1.3 rispetto a quelli nominali, calibrati su substrati *flat*, a causa della diversa geometria di deposizione su wafer testurizzati. Osserviamo comunque che il contatto intermedio è uniformemente coperto dallo strato di CZTS, senza evidenti zone scoperte che porterebbero a cortocircuiti nella top-cell.

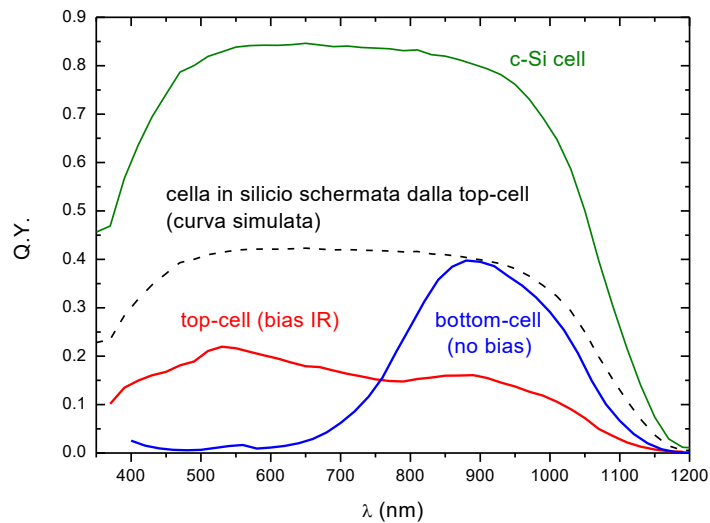


Figura 22: Q.Y. della cella tandem T7_QC-BSF senza alcun bias di luce (curva blu). La curva rossa è stata ottenuta illuminando la cella anche con un bias di luce continua IR. La curva verde è la Q.Y. della cella in silicio da sola mentre quella nera tratteggiata è ottenuta dividendo per 2 la curva precedente, per simulare l'effetto di schermaggio della cella top.

Si osserva inoltre una morfologia non ottimale del CZTS, che mostra una crescita dei grani maggiore nello strato superiore e grani più piccoli sul retro. Le ragioni di questa morfologia, riscontrata molto spesso sia nei nostri campioni che in molti film riportati in letteratura [3], non sono ancora state comprese. Tuttavia, questo aspetto non è particolarmente critico poiché simili morfologie sono state spesso riscontrate anche nei dispositivi in CZTS di più alta efficienza [4] [3].

Il problema principale riscontrato in questo dispositivo tandem sono invece le evidenti segregazioni di solfuri di stagno, visibili come *platelets* esagonali nell'immagine SEM in planare (Figura 23).

Infatti, ulteriori analisi effettuate al SEM hanno mostrato che tali segregazioni di SnS_x si formano già durante la prima solforizzazione del contatto trilayer, necessaria a trasformare il Mo metallico in MoS_2 , a causa della diffusione dello Sn dallo strato di FTO verso la superficie. Alcune immagini sono mostrate in Figura 24. Queste fasi risultano particolarmente critiche durante la successiva deposizione del CZTS, poiché attraversano l'assorbitore della top-cell causando problemi di *shunt*.

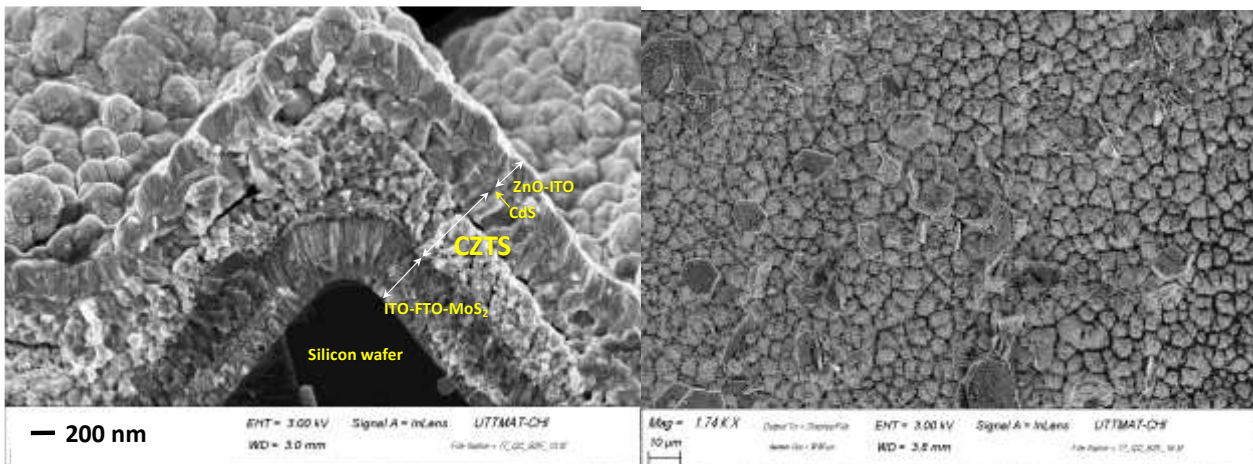


Figura 23 Immagine SEM della sezione e della superficie della cella tandem T7.

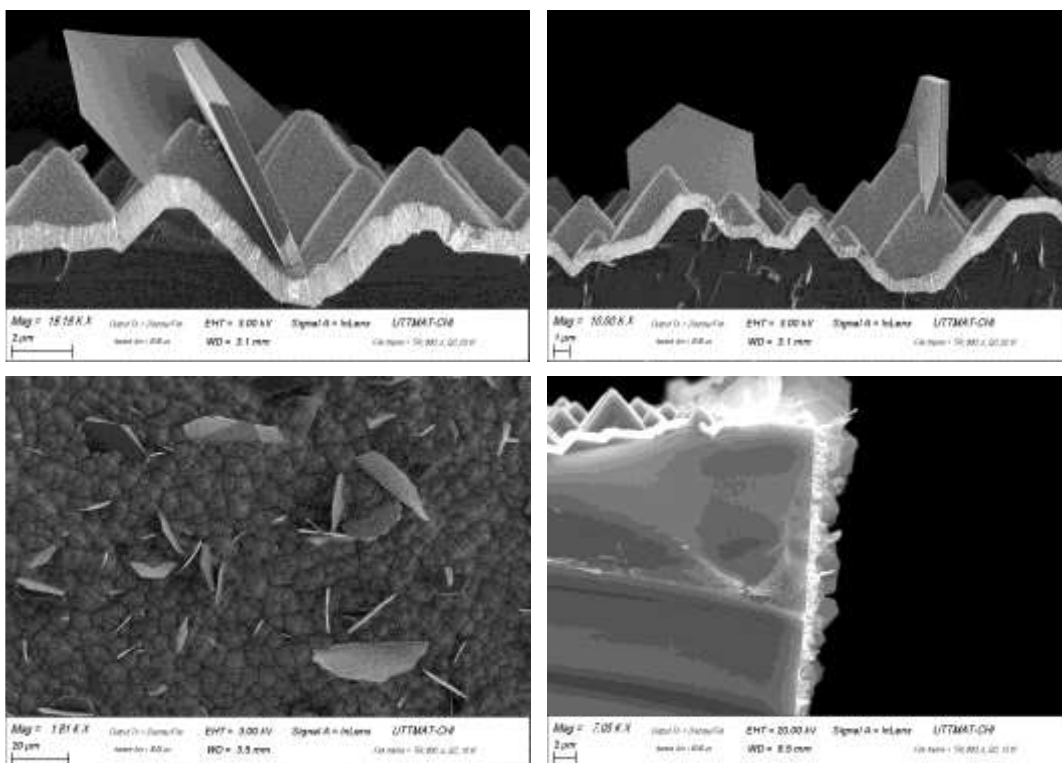


Figura 24: Immagini SEM di tipiche segregazioni di SnS_x osservate dopo la solforizzazione del contatto trilayer su wafer di Si testurizzati.

In Figura 25 sono mostrate delle immagini SEM della sezione del dispositivo tandem T9 (simile al precedente a parte gli spessori ricalibrati) dove si possono individuare chiaramente i *platelets* di SnS_x che attraversano l'intera cella.

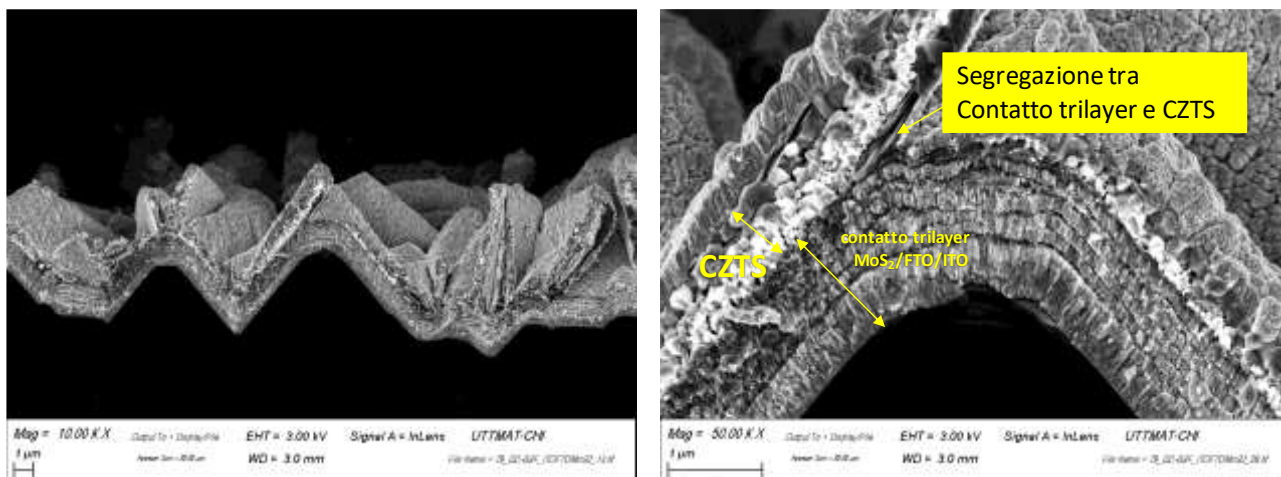


Figura 25: Dispositivo tandem CZTS/Si (T9) su wafer testurizzato con *platelets* di SnS_x.

È importante osservare che la formazione di queste segregazioni è abbinata all'utilizzo di wafer testurizzati e non viene invece osservata quando si utilizzano substrati *flat*. Questo risultato suggerisce che la presenza o meno di queste fasi sia collegata alla diversa fluidodinamica dei gas presenti nel forno di solforizzazione a seconda del tipo di wafer utilizzato: nel caso di wafer testurizzati, la presenza delle piramidi sembra rendere più difficile la rimozione dei vapori di SnS_x che si formano in prossimità della superficie e che quindi condensano come fasi solide.

Per ulteriori sviluppi delle celle tandem su wafer testurizzati sarà dunque necessario ottimizzare il processo di solforizzazione per evitare la segregazione di fasi indesiderate e i conseguenti problemi di *shunt*.

5.3 Conclusioni

Gli esperimenti effettuati con i nuovi contatti ITO/FTO/MoS₂ hanno rivelato una buona stabilità chimica del ITO, i cui elementi non mostrano problemi di interdiffusione all'interfaccia con il wafer di silicio.

Le caratterizzazioni ottiche hanno mostrato tuttavia che le prestazioni del dispositivo sono limitate dalla bassa trasparenza dello stack superiore della tandem, indicando in particolare la necessità di un'ulteriore ottimizzazione del MoS₂ e dei TCO utilizzati per il contatto intermedio.

In assenza di BSF il dispositivo è anche limitato dal danneggiamento del contatto posteriore. Gli esperimenti effettuati introducendo il BSF mostrano un effettivo miglioramento della protezione dell'interfaccia sul retro e della raccolta nel IR.

Queste analisi preliminari necessitano di ulteriori approfondimenti, ripetendo gli studi su nuovi dispositivi che verranno prodotti a valle di ulteriori ottimizzazioni del processo di produzione. In particolare, per gli studi su wafer *flat*, sarà necessario ottimizzare le condizioni di deposizione del ITO per migliorarne l'adesione, che molto spesso si è rivelata insoddisfacente impedendo la produzione di dispositivi completi.

Per le celle prodotte su wafer testurizzati, dove invece si è riscontrata una buona adesione, sarà necessario ottimizzare un nuovo processo di solforizzazione per risolvere i problemi di fluidodinamica che danno luogo a segregazioni di SnS_x, causando problemi di *shunt* nella top-cell.

Nonostante le diverse criticità rilevate in questi primi dispositivi con contatti ITO/FTO/MoS₂, gli esperimenti hanno portato a un netto miglioramento delle prestazioni finali delle celle rispetto ai risultati dello scorso anno (Eff = 0.8%), raggiungendo efficienze del 2.75%.

6 Celle tandem con trilayer ZnO/FTO/Mo e BSF su wafer *flat*

6.1 Produzione e caratterizzazione dei nuovi dispositivi e nuovo record di efficienza

Parallelamente agli esperimenti descritti in precedenza basati sull'uso di interconnessioni ITO/FTO/MoS₂, sono stati portati avanti i test, già avviati lo scorso anno, per produrre dispositivi tandem con contatti intermedi ZnO/FTO/MoS₂. Questi contatti a base di ZnO, provati solo nel primo prototipo di dispositivo, sono infatti meno critici in termini di adesione anche su wafer *flat*, e meritano ulteriori indagini per comprendere i margini di sviluppo e individuare gli aspetti più critici di questa tecnologia.

A tal fine, è stato prodotto un nuovo dispositivo tandem (T11), simile al primo prototipo (T3), ma introducendo il BSF sul retro della cella in silicio.

Questa cella è stata realizzata su una giunzione *n-p* in silicio cristallino realizzata con una diffusione n-type da 40 Ω/□ localizzata sul lato *flat* di un wafer p-type (100) da 250 μm con una resistività di 0.5 Ωcm.

Dopo la diffusione di fosforo, il lato *n* è stato deossidato in HF 1% e poi ricoperto con circa 80 nm di SiN_x depositato per PECVD per proteggere la superficie. Sul lato opposto si è creato un Back Surface Field (BSF) tramite un sovradrogaggio di alluminio depositato per serigrafia come descritto nel Capitolo 4.

L'eccesso di Al sul retro è stato successivamente rimosso (con una soluzione di HCl e H₂O₂) per evitare la reazione con il bagno chimico del CdS e il BSF è stato ricoperto con un layer di molibdeno spesso 1 micron per il contatto elettrico. Il layer frontale di SiN_x è stato infine rimosso con HF al 2% prima di iniziare la deposizione del contatto intermedio. Sul front (lato n-type) è stato quindi depositato per sputtering un

trilayer di ZnO(50nm)/FTO(650nm)/Mo(20nm), successivamente solforizzato per trasformare il molibdeno nel corrispondente solfuro. Su questo, è stato poi cresciuto l'assorbitore in CZTS della top-cell, che è stata completata con la deposizione del buffer in CdS e degli strati finestra ZnO/ITO, secondo lo schema mostrato in Figura 1. Un'immagine SEM della sezione del dispositivo completo è riportata in Figura 26a.

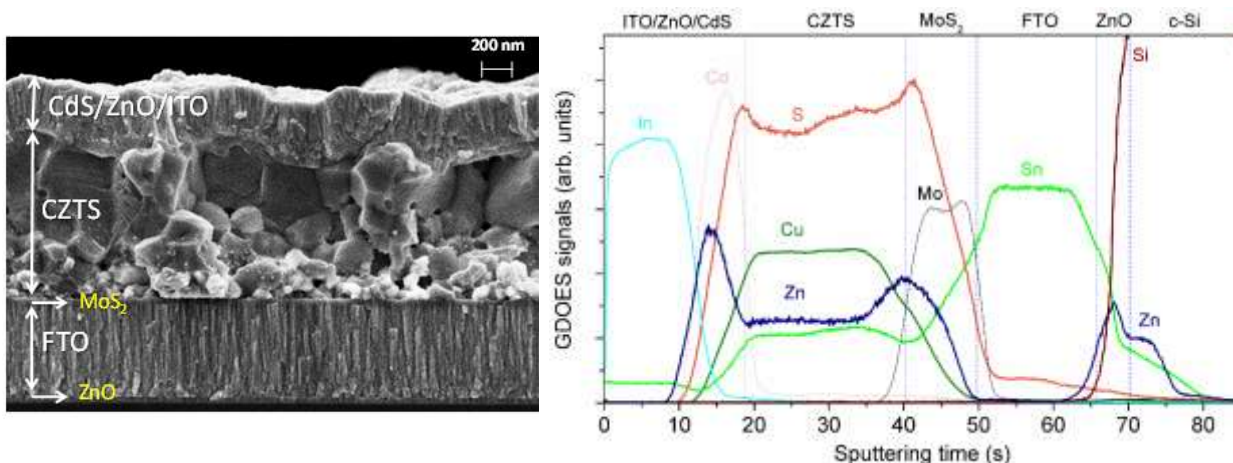


Figura 26: a) Immagine SEM della cross-section del dispositivo completo, dove la regione scura in basso si riferisce alla bottom-cell in silicio; (b) Profilo GDOES della tandem T11.

Il profilo GDOES, riportato in Figura 26b, mostra il tipico incremento di Zn all'interfaccia CZTS/MoS₂ dovuto alla segregazione di ZnS che è probabilmente anche responsabile della minore dimensione dei grani nella parte posteriore dell'assorbitore. Come osservato anche nel primo prototipo T3 (Capitolo 2), anche in questo dispositivo si rileva una spalla anomala nel profilo dello Zn all'interfaccia ZnO/Si, che potrebbe suggerire una interdiffusione Zn/Si. Tuttavia, come nella cella T3, questo risultato potrebbe anche essere solo un artefatto causato dal fatto che il prolungato sputtering dei layer superiori durante la misura di GDOES porta ad un cratere con un fondo non perfettamente piatto, che genera segnali spuri derivanti da interfacce non nette e da elementi presenti sul bordo del cratere.

Infine il doppio picco del profilo del molibdeno e il precoce decremento della concentrazione di zolfo potrebbero indicare una incompleta solforizzazione del Mo durante il processo di fabbricazione del dispositivo.

Questo dispositivo ha mostrato prestazioni molto migliori rispetto al primo prototipo T3 (con Eff=0.8%), con efficienze anche superiori a quelle ottenute su wafer testurizzati e contatti trilayer a base di ITO (Eff=2.75%). La curva J-V sotto illuminazione AM 1.5, riportata in Figura 27a, mostra infatti una efficienza del 3.5%, una Voc di 948 mV ed una J_{sc} di 6.3 mA/cm². Le due Voc generate da ognuna delle due celle sono state misurate producendo un contatto intermedio rimuovendo meccanicamente una piccola porzione di CZTS per contattare lo strato di FTO intermedio. In questo modo si trova per la cella top una Voc di circa 400 mV mentre la bottom ha una Voc di circa 545 mV. Questa configurazione non permette di misurare le caratteristiche J-V complete delle due celle singole, perché il contatto intermedio introduce una resistenza serie molto alta dell'ordine di circa 100 Ω·cm².

Nonostante il valore del Fill Factor della cella tandem (FF=58.3%) sia più alto rispetto a quello dei dispositivi precedenti, è ancora limitato dalla bassa pendenza della curva J-V vicino alla Voc. Per capire da cosa derivi questa pendenza troppo bassa vicino alla Voc, abbiamo effettuato delle misure J-V su una cella singola in CZTS di riferimento, fabbricata con lo stesso contatto intermedio e lo stesso processo della tandem, ma su un wafer di silicio ricoperto da 1 micron di Mo. Queste misure hanno mostrato che i dot con Voc simili a quelle della cella top hanno una pendenza vicino alla Voc molto simile a quella della tandem. Questa pendenza però non è dovuta ad una resistenza serie troppo alta perché il fit della JV di buio fornisce una resistenza serie di circa 3 Ωcm², troppo basso per spiegare la bassa pendenza ed il basso fill factor. Bisogna

quindi supporre che il FF sia ridotto da un valore particolarmente basso della resistenza di *shunt*. L'effetto dello *shunt* non è molto evidente nella curva J-V della tandem perché la J_{sc} è limitata dalla cella bottom in silicio, ma è indicato dal basso valore della V_{oc} della top-cell (circa 400 mV invece dei tipici valori nel range 600-800 mV [4, 5] e anche dal fatto che un segnale apprezzabile della EQE della *bottom-cell* può essere rivelato anche senza la luce di bias a 470 nm.

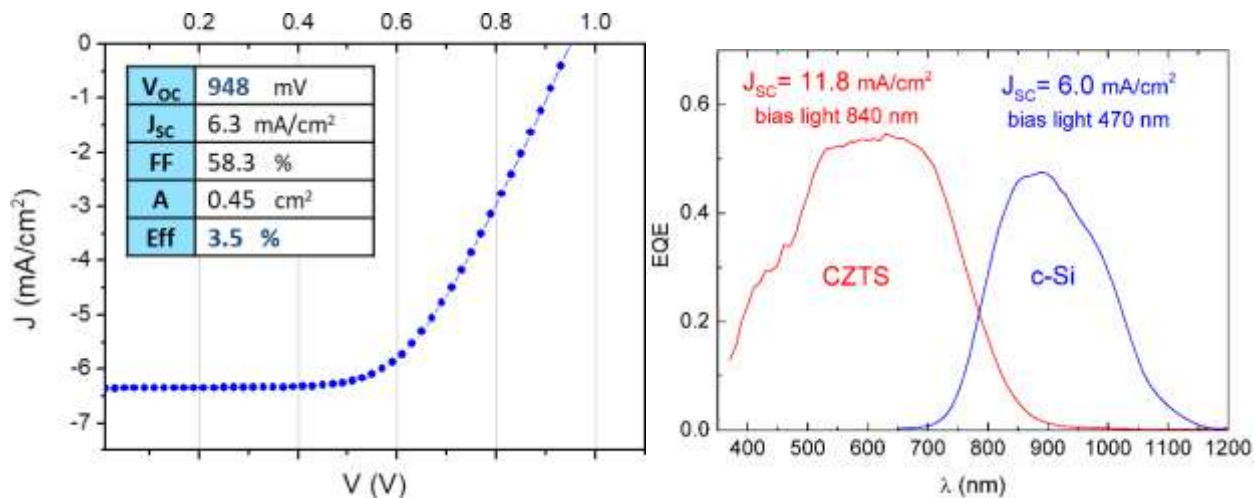


Figura 27: (a) Curva J-V sotto luce AM1.5 della cella tandem CZTS/Si T11 con interconnessione trilayer MoS₂/FTO/ZnO. (b) Efficienza quantica esterna delle celle top e bottom della tandem T11.

Le misure di EQE della tandem, riportate in Figura 27b, sono state effettuate utilizzando un bias di luce centrato rispettivamente a 840 nm per la misura della cella top e a 470 nm per la cella bottom. La posizione a 750 nm del punto di inflessione della EQE del CZTS indica una gap di circa 1.65 eV, in accordo con il valore trovato da misure spettrofotometriche in un lavoro precedente [4]. La EQE della *top-cell* corrisponde ad una fotocorrente di circa 11.8 mA/cm² mentre quella della bottom corrisponde a 6 mA/cm². Risulta quindi evidente che la J_{sc} della tandem è limitata da quella della cella in silicio, in buon accordo con la J_{sc} misurata sotto luce AM1.5 (6.3 mA/cm²).

6.2 Caratterizzazioni IQE: Analisi dei fattori limitanti per la J_{sc}

Dalle caratterizzazioni precedenti è stato riscontrato che le prestazioni della cella tandem sono limitate principalmente dalla bassa J_{sc} della cella bottom. Per investigare sulle cause di questa limitazione in corrente sono state effettuate delle caratterizzazioni opto-elettroniche basate su misure di Internal Quantum Efficiency (IQE) e misure spettrofotometriche.

In Figura 28 sono riportate (i) la IQE della cella bottom in c-Si misurata nella cella tandem (curva blu), (ii) la IQE della cella bottom in c-Si dopo il processo, misurata dopo la rimozione chimica di tutto lo stack superiore (curva rossa), e (iii) la IQE della cella in c-Si prima di tutte le successive deposizioni (curva nera).

Confrontando le IQE della cella in silicio prima e dopo la fabbricazione della tandem (curve nera e rossa) si vede un peggioramento nel range tra 950 nm e 1200 nm, dove la raccolta di carica è assistita dal BSF. Per avere una stima quantitativa di questo effetto, le due curve sono state fittate con il modello descritto in [6]: il fit suggerisce una riduzione dello spessore della regione di BSF da 7 μm a 1 μm. Il ruolo benefico del BSF sembra perciò compromesso dopo i processi di solforizzazione probabilmente a causa della diffusione dentro al silicio di elementi indesiderati dalla faccia posteriore del wafer. Questo danneggiamento potrebbe essere dovuto al fatto che, per eliminare i problemi di *cleavaggio*, lo spesso strato di alluminio è stato rimosso dal retro dopo la produzione del BSF e sostituito con un contatto più sottile di molibdeno (1

μm), che potrebbe risultare quindi una barriera meno efficace contro la diffusione di impurezze dal retro. Saranno comunque necessarie ulteriori indagini per identificare eventuali specie coinvolte.

L'altro aspetto evidente è la differenza tra la IQE della cella bottom in c-Si misurata nella tandem (linea blu) rispetto a quella dopo la rimozione dello stack superiore (linea rossa). Questa differenza è dovuta a notevoli perdite ottiche probabilmente dovute ad una bassa trasmittanza del contatto intermedio.

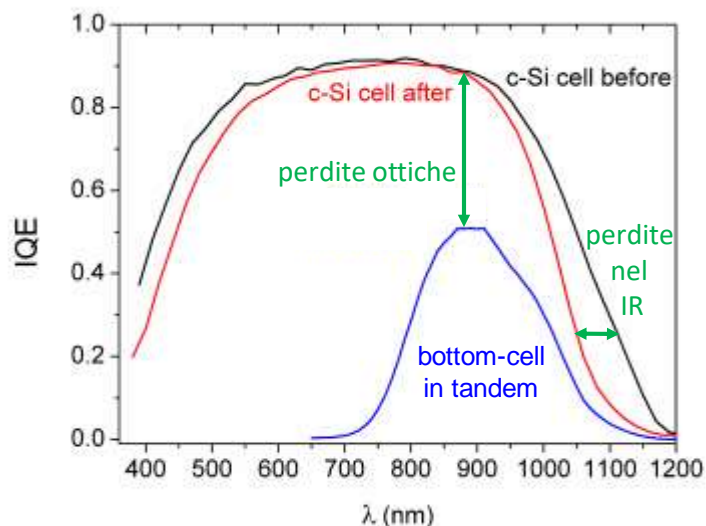


Figura 28: Internal Quantum Efficiency (IQE) della *bottom-cell* misurata nella cella tandem (curva blu), confrontata con quella della singola cella in silicio misurata prima (curva nera) e dopo (curva rossa) i processi di fabbricazione della tandem.

6.3 Caratterizzazione ottica del contatto trilayer e dello stack superiore della tandem

Per indagare sulle cause delle perdite ottiche rivelate dalle precedenti caratterizzazioni di IQE sono state effettuate delle misure spettrofotometriche dei contatti trilayer. In Figura 29a sono riportati gli spettri di trasmittanza di due trilayer depositati su due diversi tipi di vetro (soda lime glass SLG e borosilicato BSG), misurati subito dopo la deposizione (quando il Mo è ancora metallico) e dopo la solforizzazione. Da questi dati si vede che la solforizzazione è molto più efficace per i campioni depositati su SLG suggerendo che il sodio possa aiutare il processo di trasformazione in solfuro, in accordo con quanto riportato in letteratura [7].

Un risultato simile è stato ottenuto usando come substrato un wafer di Si invece del vetro come mostrato in Figura 29b. La trasmittanza del trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$ dopo la prima solforizzazione è limitata a $T \approx 25\text{-}30\%$ (curva rossa), mentre diventa più alta (circa 50%, curva rosa) dopo la seconda solforizzazione eseguita dopo la deposizione del precursore di CZTS in presenza del layer di NaF evaporato sulla superficie. Nonostante la presenza del CZTS, la trasmittanza dello stack $\text{c-Si}/\text{ZnO}/\text{FTO}/\text{MoS}_2/\text{CZTS}$ è maggiore di quella del solo trilayer, senza CZTS, probabilmente a causa del contributo del sodio durante la seconda solforizzazione. Lo spettro finale resta comunque piuttosto basso e limitato al 50% anche nel IR.

Per escludere che la trasmittanza sia limitata da un eventuale degrado dei TCO a seguito dei trattamenti di solforizzazione, le loro proprietà ottiche sono state ricontrollate dopo il processo, ovvero rimuovendo con una bagno di H_2O_2 lo strato superiore di MoS_2 da un trilayer solforizzato su CBS e rimisurando la trasmittanza del rimanente bilayer ZnO/FTO (analogamente a quanto fatto anche per i contatti $\text{ITO}/\text{FTO}/\text{ZnO}$ in Figura 18).

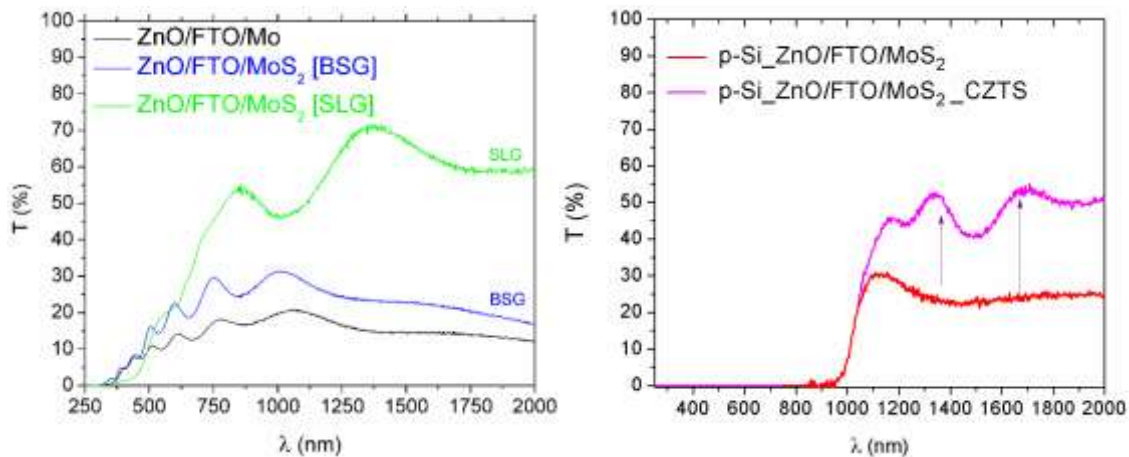


Figura 29: (a) Spettro di trasmittanza di un campione trilayer Mo/FTO/ZnO trilayer as-deposited (curva nera) e dopo la solforizzazione su due diversi substrati: vetro borosilicato (BSG, curva blu) e vetro soda lime (SLG, curva verde); (b) Trasmittanza del trilayer MoS₂/FTO/ZnO su un wafer di c-Si, misurato dopo la prima solforizzazione (curva rossa), e dello stesso campione misurato dopo la crescita del CZTS.

I risultati mostrati in Figura 30 mostrano che il bilayer ZnO/FTO ha una trasmittanza molto simile a quella del campione *as-grown*, indicando quindi che il processo non ha degradato le sue proprietà ottiche.

Il confronto di questi risultati con analisi analoghe mostrate in precedenza sui contatti a base di ITO/FTO (Figura 18) evidenzia una migliore stabilità delle proprietà ottiche del bilayer ZnO/FTO, che preserva una elevata trasmittanza nell'IR anche dopo i processi. Questo potrebbe essere dovuto a una migliore stabilità ottica intrinseca dello ZnO, rispetto al ITO, o essere invece una conseguenza di una diversa protezione da parte dello strato superiore di FTO utilizzato nei due bilayer, più spesso (FTO da 650 nm) nei campioni ZnO/FTO e più sottile (FTO da 300nm) nei campioni ITO/FTO.

Il risultato permette comunque di escludere un ruolo dei TCO nel limitare la trasparenza dei contatti trilayer ZnO/FTO/MoS₂.

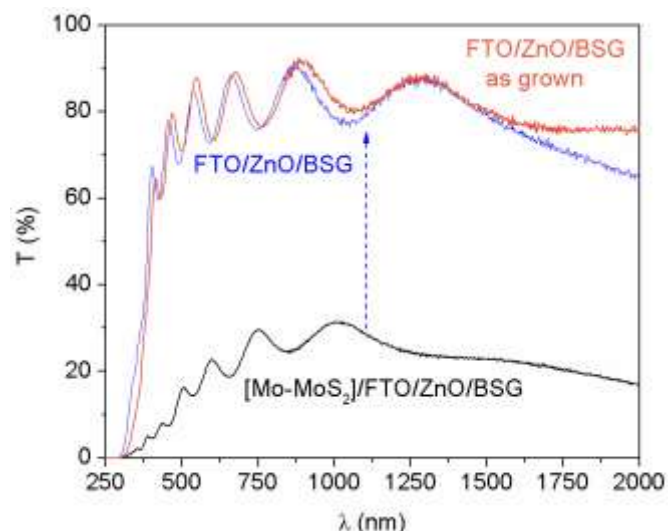


Figura 30: Spettri di trasmittanza (i) del trilayer MoS₂/FTO/ZnO (curva nera); (ii) del bilayer sottostante ZnO/FTO misurato dopo la solforizzazione del trilayer e la successiva rimozione dello strato superiore di MoS₂ (curva blu); (iii) del bilayer ZnO/FTO *as-grown* (curva rossa).

È quindi necessario comprendere se la trasmittanza sia limitata dalla presenza di un layer residuo di Mo metallico, come sembra suggerire lo spettro GDOES mostrato in precedenza, o se sia una conseguenza dell'assorbimento intrinseco dei materiali utilizzati.

Chiarire questo punto è particolarmente importante per l'ulteriore sviluppo del contatto nelle celle tandem e potrà essere chiarito, come osservato anche in precedenza per i contatti a base di ITO/FTO, utilizzando un software di simulazione, già disponibile in Enea, che permetta di ottenere un modello ottico dei nostri campioni.

6.4 Analisi del contatto posteriore: celle tandem con BSF ed effetto dell'Al sul back

Nei vari dispositivi tandem prodotti, la realizzazione del contatto posteriore è stato identificato come un aspetto che può influenzare criticamente le prestazioni fotovoltaiche. Come discusso in precedenza, l'introduzione del BSF favorisce la raccolta dei portatori fotogenerati nel IR, portando a un evidente miglioramento dell'efficienza finale. Un'analisi più ampia è mostrata qui sotto, dove vengono paragonate le prestazioni di diverse celle tandem, prodotte con e senza BSF (Tabella 6). L'analisi include celle sviluppate con diversi tipi di TCO per l'interconnessione (con contatti ZnO/FTO/MoS₂ e ITO/FTO/MoS₂), realizzate sia su wafer *flat* che testurizzati. Il confronto delle risposte spettrali in Figura 31 mostra che il BSF ci permette di estendere significativamente la QY oltre i 1100 nm.

Tabella 6: Caratteristiche di diverse celle tandem realizzate e parametri fotovoltaici del migliore chip ottenuto

cella	Wafer	TCO su Si	BSF	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
T3	<i>Flat</i>	ZnO/FTO	No	1073	3.77	20.6	0.84
T6	<i>Flat</i>	ITO/FTO	No	470	2.2	33.6	0.3
T7QC	Text	ITO/FTO	Si	800	7	49	2.8
T9QC	Text	ITO/FTO	Si	497	4.07	61	1.23
T11	<i>Flat</i>	ZnO/FTO	Si	948	6.3	58.3	3.5
T13Al	<i>Flat</i>	ZnO/FTO	SI	748	4.75	48.8	1.73

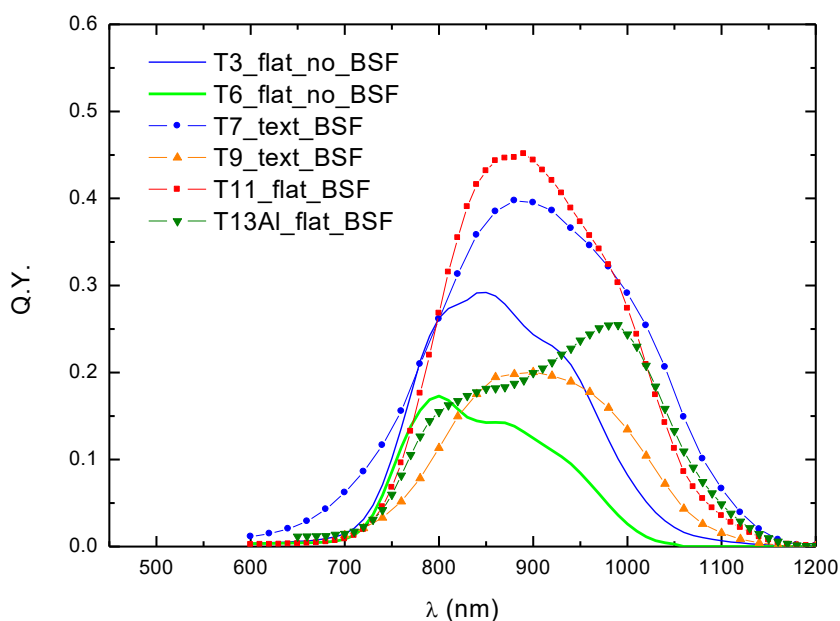


Figura 31: Confronto tra le QY di diverse celle tandem (Tabella 6) prodotte con e senza BSF sul retro della bottom-cell.

Tuttavia, il processo di serigrafia utilizzato per la produzione del BSF introduce alcuni problemi puramente tecnologici legati alla presenza dello spesso strato di alluminio ($80\ \mu\text{m}$) che rimane sul retro del dispositivo (Capitolo 4). Infatti, sebbene questa spessa metallizzazione abbia dimostrato di proteggere efficacemente il retro del wafer di silicio durante gli aggressivi processi di fabbricazione (Figura 14), la presenza dell'alluminio dà luogo a reazioni chimiche indesiderate all'interno del bagno chimico necessario alla deposizione del buffer della top-cell e introduce inoltre dei problemi nel *cleaving* del wafer finale (Par. 5.2, tandem T7), utilizzato per separare la cella tandem in diversi chip più piccoli per le caratterizzazioni. La rimozione di questo strato di alluminio, sostituito da una diversa metallizzazione realizzata con un layer di molibdeno da $1\ \mu\text{m}$, elimina questi problemi, ma sembra non garantire una analoga protezione del wafer durante i processi (Par. 6.2, tandem T11).

Per capire come ottimizzare il contatto posteriore è stato fatto un esperimento dedicato a comprendere innanzitutto come la presenza dell'alluminio sul retro influenzi le prestazioni finali dei dispositivi. A tale scopo, sono state prodotte in parallelo (con un processo simile alla T11) due celle tandem su uno stesso wafer di silicio *flat* con BSF sul retro, che differiscono solo per il contatto posteriore: in un caso, T13, l'alluminio è stato rimosso e sostituito con $1\ \mu\text{m}$ di Mo, mentre nell'altro (T13Al) l'alluminio è stato mantenuto intatto e semplicemente protetto da uno strato di molibdeno depositato in parallelo al precedente.

Le curve J-V sotto illuminazione AM 1.5, riportate in Figura 32, mostrano per la cella T13 un'efficienza del 1.31%, una V_{oc} di 985 mV e una J_{SC} di $5.28\ \text{mA}/\text{cm}^2$, mentre per la cella T13Al si trova un'efficienza del 1.74%, una V_{oc} di 771 mV e una J_{SC} di $4.83\ \text{mA}/\text{cm}^2$ (Tabella 7). Si osserva quindi che, sebbene abbia una minore efficienza, la cella senza alluminio sul retro sembra essere migliore dell'altra, ma è limitata da un FF molto basso, di circa il 25% (su alcuni dot si nota una evidente *S-shape*).

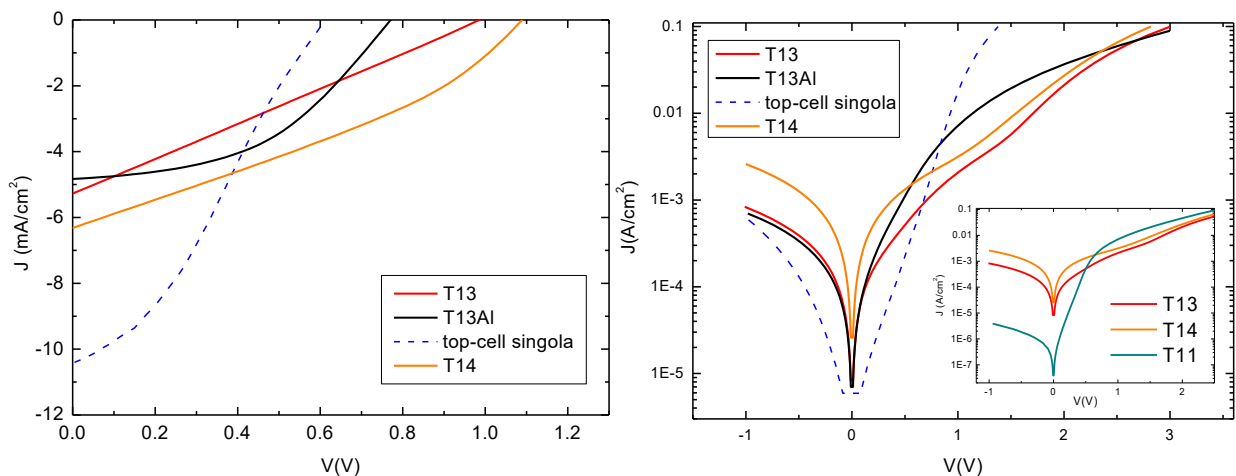


Figura 32: Curve J-V sotto illuminazione AM1.5 e al buio della cella tandem CZTS/Si #13 con (curva nera) e senza (curva rossa) lo strato di Al spesso, della cella top realizzata in parallelo su un wafer di silicio ricoperto da un Mo spesso e dallo stesso trilayer intermedio della tandem (curva blu) e della cella T14 (curva verde).

Per provare ad avere una caratterizzazione delle singole celle in silicio e in CZTS, sono state misurate separatamente le V_{oc} della cella top e bottom su due chip ricavati dai due dispositivi, utilizzando come contatto intermedio i TCO depositati tra le due celle. I risultati, riportati in Tabella 7, mostrano dei valori di V_{oc} particolarmente bassi sia per la top-cell (rispettivamente 356 e 280 mV nella T13 e T13Al) che per la bottom-cell (poco superiore a 520 mV in entrambi i dispositivi).

La misura della caratteristica J-V delle singole celle in questa configurazione non permette di estrarre correttamente i parametri fotovoltaici a causa dell'elevata resistenza serie (circa $100\ \Omega\cdot\text{cm}^2$) introdotta dal contatto intermedio, ma permette comunque di ottenere una stima della resistenza di *shunt*. In particolare,

i risultati hanno evidenziato un valore particolarmente basso della resistenza di *shunt* delle celle in silicio, dell'ordine di 1000 Ωcm^2 , inferiore a quello delle tandem precedenti.

Tabella 7: Caratteristiche delle celle tandem T13, T13Al e T14 e confronto con il dispositivo record T11: parametri fotovoltaici del best-chip e Voc della top e della bottom-cell misurati separatamente su chip diversi ricavati dallo stesso dispositivo.

Cella	chip	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Voc-top	Voc-bottom
T11	best	948	6.3	58.3	3.5	400	545
T13	best	985	5.28	25.3	1.31	—	—
	#2	860	—	—	—	356	525
T13Al	best	771	4.83	46.7	1.74	—	—
	#1	791	—	—	—	280	521
T14	best	1089	6.32	32.6	2.24	—	—

Le misure di EQE delle singole celle top e bottom nei due dispositivi tandem sono riportate in Figura 33: le misure sono state effettuate utilizzando una luce di bias centrata a 840 nm per la cella top e a 470 nm per la misura della bottom.

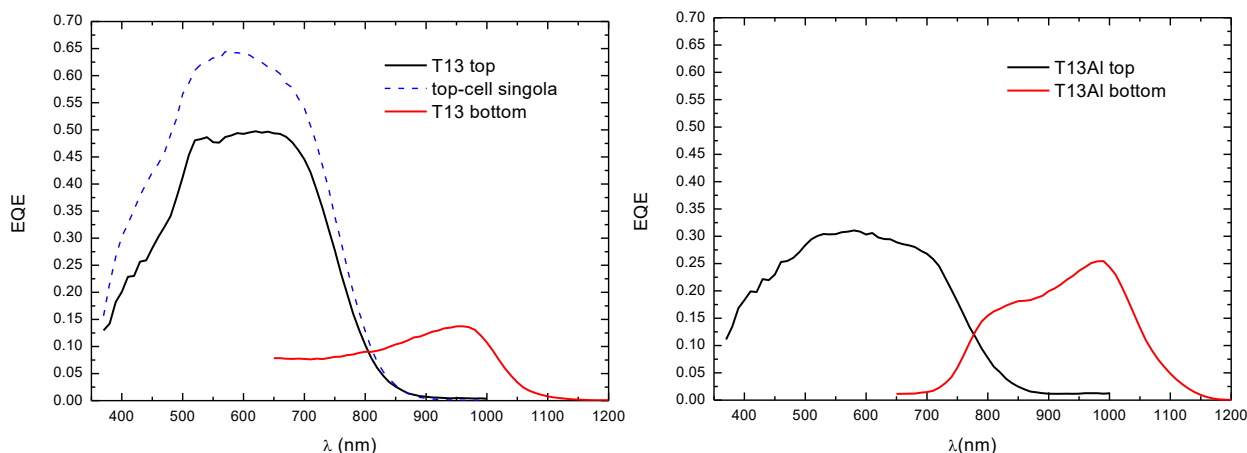


Figura 33: Efficienza quantica esterna delle celle top e bottom delle tandem T13 e T13Al.

Si vede chiaramente che la cella top della tandem T13 senza lo spesso strato di alluminio ha una risposta spettrale sufficientemente buona, simile a quella della cella singola fabbricata in parallelo alla tandem (curva blu tratteggiata), mentre la cella top della tandem T13Al con il contatto in alluminio ha una EQE molto bassa. Probabilmente ciò è dovuto al fatto che l'alluminio, seppur protetto dal molibdeno, viene comunque parzialmente attaccato dal bagno basico del CdS rovinando la deposizione dello strato buffer. Questo è anche in accordo con il minore valore della Voc della top-cell trovato nella tandem T13Al, rispetto a quello misurato nella T13 senza Al. Da questi risultati è possibile dunque concludere che la presenza dell'Al sul retro peggiora le prestazioni della top-cell in CZTS a causa delle reazioni chimiche durante la deposizione del buffer. Per poter mantenere la metallizzazione in Al sarà necessario sviluppare un nuovo metodo che permetta una protezione totale del contatto, sia della superficie che del bordo, evitando qualsiasi esposizione (anche laterale) alla soluzione. È necessario comunque osservare che le top-cell sembrano molto *shuntate* in entrambi i dispositivi, con Voc molto basse rispetto ai valori tipici delle celle in CZTS. Questo è stato riscontrato anche in altri dispositivi tandem, compresa la cella record T11, dove la Voc

della top-cell è di soli 400 mV. Questo sembra quindi suggerire un problema intrinseco di processo, che potrebbe dipendere, ad esempio, da una stechiometria non ottimale dell'assorbitore in CZTS quando viene cresciuto sui trilayer utilizzati nelle tandem, anziché sui tipici contatti di Mo.

È invece più difficile arrivare a delle conclusioni sulle prestazioni della bottom-cell e sul ruolo, benefico o meno, dell'alluminio sul retro. Il basso valore di R_{sh} trovato nelle celle in silicio, infatti, rende poco comprensibile la misura della loro EQE, probabilmente perché la fotocorrente della cella top riesce a passare attraverso la cella bottom.

Il basso valore della resistenza di *shunt* delle celle bottom nella T13 e T13Al potrebbe dipendere da diverse cause:

1. dalla diversa punta diamantata usata per tagliare il wafer che potrebbe avere introdotto difetti ai bordi della giunzione in silicio
2. problemi durante la cottura ad alta temperatura per la formazione del BSF
3. Problemi intrinseci alla giunzione p-n

Per indagare su questi punti abbiamo quindi prodotto un nuovo dispositivo tandem (T14) analogo alla cella T13, provando però a separare i diversi chip utilizzando diversi tipi di punta diamantata. Le prestazioni del dispositivo sono risultate indipendenti dal tipo di punta utilizzato: la cella T14, pur essendo stata fabbricata con lo stesso processo, ha prestazioni migliori della cella T13, con $V_{oc}=1089$ mV, $J_{sc}=6.32$ mA/cm², FF=32.6% ed Eff=2.24 % (Tabella 7). Tuttavia, come mostrato dalle JV di buio in Figura 32, le resistenze di *shunt* delle due celle T13 e T14 sono molto simili. Questo risultato mostra quindi che i problemi di *shunt* riscontrati in questi dispositivi non dipendono dal tipo di taglio.

Allo stesso tempo, le differenze nelle prestazioni fotovoltaiche delle due celle indicano che il livello di riproducibilità del lungo e complesso processo di fabbricazione della tandem è ancora insufficiente e spiega la variabilità dei risultati concernenti il Fill Factor.

Anche facendo un confronto con il dispositivo record T11 (anch'esso riportato per chiarezza in Tabella 7), si osserva che la tandem T14 mostra la stessa J_{sc} , una V_{oc} migliore, ma un Fill Factor molto peggiore, in parte dovuto proprio alla minore R_{sh} della cella bottom, come chiaramente rivelato dalle caratteristiche JV di buio (paragonate nell'inset in Figura 32).

Per escludere che i problemi di *shunt* possano dipendere da eventuali errori di processo durante la fabbricazione del BSF (punto 2.), è stata preparata una nuova cella in silicio utilizzando un altro wafer di silicio p con diffusione n, analogo a quello dei dispositivi precedenti (T13 e T14), diffuso nello stesso *run*, sul quale è stato prodotto nuovamente un BSF. Anche questa cella ha mostrato bassi valori della resistenza di *shunt*, portando quindi alla conclusione che la causa deve risiedere in qualche problema avvenuto durante la diffusione dell'emitter.

Questo risultato evidenzia quindi che, nello sviluppo delle celle tandem CZTS/Si, oltre alle problematiche legate alle interconnessioni e all'ottimizzazione dei processi per la fabbricazione della top-cell, sia anche necessario controllare criticamente le prestazioni della cella in silicio, che nei dispositivi su wafer *flat* viene realizzata interamente nei nostri laboratori. L'utilizzo di wafer testurizzati permetterebbe di risolvere molte problematiche relative alla preparazione della bottom-cell, offrendo la possibilità di lavorare direttamente su celle commerciali.

Nonostante le problematiche discusse, gli esperimenti suggeriscono che con i processi di fabbricazioni utilizzati, le prestazioni migliori delle tandem si ottengono in assenza dello spesso strato di alluminio sul retro della bottom-cell. Uno studio più dettagliato del contatto posteriore e del suo effetto sulle prestazioni della bottom-cell verrà affrontato in seguito, utilizzando celle in silicio di migliore qualità.

6.5 Celle tandem senza limitazioni in corrente nella bottom-cell: efficienze oltre il 6%

Dall’analisi di molti dispositivi tandem presentati in questo rapporto è emerso come uno dei principali fattori che limitano le prestazioni fotovoltaiche siano le perdite ottiche dovute ad una bassa trasparenza dello stack superiore, che limita fortemente la corrente della bottom-cell.

E’ quindi interessante capire quale sia il valore di efficienza che può essere atteso considerando l’attuale stato della tecnologia dei nostri dispositivi (ovvero le prestazioni attuali delle celle top e bottom prodotte nei nostri laboratori), assumendo solo di migliorare la trasmittanza del top-stack, eliminando cioè la limitazione in corrente nella cella in silicio.

Per fare questo, è stata utilizzata la cella tandem T14 (Par. 6.4), nella quale è stata isolata tramite *scribing* meccanico la sola cella top in CZTS, lasciando una cella bottom di area più grande. La misure JV di questo dispositivo (Figura 34) mostrano una Voc=1073 mV, una Jsc=12.93 mA/cm², un FF= 44.2% e una Eff=6.13 % (Tabella 8).

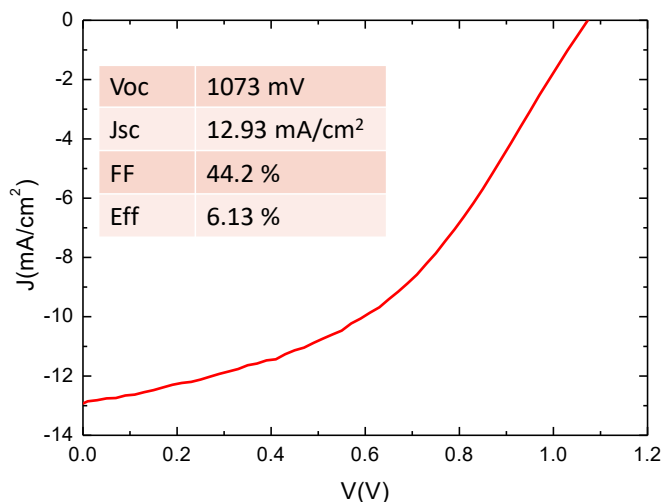


Figura 34: JV della cella T14 in cui si è delimitata per *scribing* meccanico solamente l'area della cella top, lasciando una cella bottom con un’area molto maggiore.

Tabella 8: confronto tra il dispositivo tandem T14 e la cella analoga realizzata rimuovendo le limitazioni in corrente.

Cella	chip	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
T14_no-current-limitation	best	1073	12.93	44.2	6.13
T14	best	1089	6.32	32.6	2.24

Questo risultato dimostra quindi che eliminando l’assorbimento ottico parassita nello stack superiore delle tandem è possibile raggiungere facilmente efficienze superiori al 6%. Un altro aspetto incoraggiante è che questo risultato è stato ottenuto partendo da un dispositivo basato su una cella in silicio non ottimale e che perciò ci si possa ragionevolmente attendere livelli di efficienza maggiori semplicemente utilizzando delle celle bottom di qualità migliore.

7 Conclusioni

Utilizzando una struttura trilayer ZnO/FTO/MoS₂ per l'interconnessione tra *top* e *bottom-cell*, è stato realizzato un dispositivo tandem monolitico CZTS/Si con efficienza del 3.5%. E' da notare che questo è stato il primo dispositivo tandem CZTS/Si ad essere riportato in letteratura [8, 9].

La cella è stata realizzata utilizzando una cella *bottom* prodotta in Enea basata su wafer di silicio *flat*, simile a quello utilizzato nel primo prototipo di dispositivo tandem, ma con l'introduzione di un BSF sul retro tramite un processo di serigrafia. Questo ha permesso un notevole miglioramento della raccolta dei portatori nell'IR, portando così al nuovo record di efficienza.

Il problema della possibile interdiffusione all'interfaccia ZnO/Si, suggerito dalle misure GDOES e già osservato nel primo prototipo, non sembra essere un punto particolarmente critico per l'attuale sviluppo dei dispositivi. Le caratterizzazioni EQE mostrano infatti che le limitazioni all'efficienza non dipendono da problemi connessi ad un degrado della giunzione frontale della cella in silicio.

La sostituzione dello ZnO con l'ITO come nuova strategia esplorata quest'anno per lo sviluppo dei contatti trilayer rimane comunque una strada da approfondire non solo perché la diffusione dell'indio nel silicio risulta essere nettamente minore di quella dello zinco, ma anche perché l'ITO ha dimostrato di essere una migliore barriera per la diffusione del sodio. Ad oggi, tuttavia, i dispositivi fabbricati con contatti a base di ITO hanno mostrato un'efficienza massima del 2.75%, inferiore al record di 3.5% utilizzando lo ZnO, principalmente a causa dalla formazione di segregazioni di SnS_x su wafer testurizzati mentre su wafer flat le prestazioni sono limitate da problemi di adesione. Questi problemi richiederanno quindi una ulteriore ottimizzazione dei processi di fabbricazione.

L'efficienza dei dispositivi realizzati finora è limitata principalmente da grandi perdite ottiche dovute alla bassa trasmittanza dello stack-superiore e dal danneggiamento del BSF sul retro della cella in silicio durante i processi di produzione della tandem.

Il danneggiamento del BSF è un problema puramente tecnologico che può essere affrontato in molti modi (per esempio lasciando intatto lo strato spesso di alluminio e trovando un rivestimento impermeabile alla soluzione basica necessaria per la deposizione del CdS).

Per quanto riguarda le perdite ottiche, le misure spettrofotometriche hanno mostrato che esse sono imputabili principalmente a una bassa trasmittanza del contatto trilayer. Gli studi hanno anche dimostrato che i vari TCO utilizzati mantengono una buona trasparenza anche dopo i processi di solforizzazione: le proprietà ottiche dei contatti ZnO/FTO restano infatti simili a quelle dei film *as-grown*, mentre nel caso di ITO/FTO si osserva un leggero degrado solo per lunghezze d'onda maggiori di 900 nm. Le limitazioni ottiche del contatto trilayer potrebbero essere dovute alla presenza di uno strato di Mo residuo che non viene trasformato in solfuro, come suggerito anche dalle misure GDOES. Tuttavia, non disponendo di un software di simulazione ottica sufficientemente raffinato, non è possibile escludere che la trasmittanza sia limitata semplicemente dall'assorbimento intrinseco dei vari materiali utilizzati. Sarà quindi necessario sviluppare un accurato modello ottico che consenta una migliore interpretazione delle misure ed una ottimizzazione delle proprietà ottiche di tutti i materiali. Questo studio verrà affrontato nella prossima annualità implementando un software già sviluppato in Enea.

In ogni caso per il prossimo anno è previsto lo sviluppo di una nuova tecnica di crescita diretta del MoS₂ in maniera da evitare sia la eventuale presenza di residui di Mo che la formazione delle *platelets* di SnS_x sui substrati testurizzati. Se questo tentativo avrà successo si potrà quindi lavorare su celle in silicio con testurizzazione risolvendo i problemi di adesione e ottenendo una migliore risposta spettrale nell'infrarosso.

Infine esperimenti preliminari hanno mostrato che semplicemente eliminando le limitazioni in corrente nella *bottom-cell*, già con l'attuale stato della tecnologia dei nostri dispositivi e con *bottom-cell* in silicio

non ancora ottimizzate, si possono ottenere efficienze superiori al 6%. Prestazioni ancora maggiori possono quindi essere ragionevolmente attese semplicemente utilizzando delle bottom-cell di migliore qualità.

8 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, C.R. Casaccia, Roma, Italy, 2018.
- [2] C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, and A. Mittiga, “Studi aggiuntivi per la realizzazione di celle in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ a singola giunzione e tandem,” tech. rep., Enea - Centro Ricerche Casaccia, 2018.
- [3] T. Ratz, G. Brammert, R. Caballero, M. Leon, S. Canulescu, J. Schou, L. Gutay, D. Pareek, T. Taskesen, D.-H. Kim, J.-K. Kang, C. Malerba, A. Redinger, E. Saucedo, B. Shin, H. Tampo, K. Timmo, N. D. Nguyen, and B. Vermang, “Physical routes for the synthesis of kesterite,” *J. Phys. Energy*, vol. 1, p. 042003, 2019.
- [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] J. Larsen, F. Larsson, T. Torndahl, N. Saini, L. Riekehr, Y. Ren, A. Biswal, D. Hauschild, L. Weinhardt, C. Heske, and C. Platzer-Bjorkman, “Cadmium free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with 9.7% efficiency,” *Adv. Energy Mater.*, p. 1900439, 2019.
- [6] H. C. Neitzert, P. Spinillo, S. Bellone, L. G.D., M. Tucci, F. Roca, L. Gialanella, and M. Romano, “Investigation of the damage as induced by 1.7 MeV protons in an amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell,” *Solar En. Mater. Solar Cells*, vol. 83, pp. 435 – 446, 2004.
- [7] P. Rostan, J. Mattheis, G. Bilger, U. Rau, and J. Werner, “Formation of transparent and ohmic ZnO:Al/MoSe_2 contacts for bifacial Cu(In,Ga)Se_2 solar cells and tandem structures,” *Thin Solid Film*, vol. 480, pp. 67 – 70, 2005.
- [8] M. Valentini, C. Malerba, L. Serenelli, M. Izzi, E. Salza, M. Tucci, and A. Mittiga, “Fabrication of monolithic CZTS/Si tandem cells by development of the intermediate connection,” *Solar Energy*, vol. 190, pp. 414–419, 2019.
- [9] C. Malerba, M. Valentini, M. Izzi, L. Serenelli, E. Salza, M. Tucci, and A. Mittiga, “Monolithic CZTS/Si tandem cells: development of multilayer structures for the intermediate contact,” in *IEEE 46th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2019.