



Ricerca di Sistema elettrico

Modelli ottici e ottimizzazione di dispositivi tandem CZTS/Si

C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, M. Montecchi,
F. Menchini, D. Mirabile Gattia, A. Mittiga

MODELLI OTTICI E OTTIMIZZAZIONE DI DISPOSITIVI TANDEM CZTS/SI

C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, M. Montecchi, F. Menchini, D. Mirabile Gattia, A. Mittiga

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

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package 1: Fotovoltaico Piano

Linea di attività: LA12 Celle solari ad alta efficienza: Sviluppo di un modello ottico per celle solari tandem kesteriti/silicio e ottimizzazione della top-cell in CZTS

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 SVILUPPO DI UN MODELLO OTTICO DELLA CELLA TANDEM.....	8
2.1 IMPLEMENTAZIONE DEL SOFTWARE KSEMAW.....	8
2.2 DETERMINAZIONE DELLE COSTANTI OTTICHE (N,k) DI OGNI LAYER DEL DISPOSITIVO.....	10
a) 2.2.1Valori di n e k per il film di ZnO.....	10
b) 2.2.2Valori di n e k per il film di FTO.....	12
c) 2.2.3Valori di n e k per il film di Mo.....	13
d) 2.2.4Valori di n e k per il film di MoS ₂	16
e) 2.2.5Valori di n e k per il film di CZTS.....	18
f) 2.2.6Valori di n e k per il film di CdS.....	20
g) 2.2.7Valori di n e k per il film di ITO.....	21
2.3 SIMULAZIONE OTTICHE DEI DISPOSITIVI TANDEM E STACK PARZIALI.....	23
h) 2.3.1Simulazioni ottiche di stack intermedi: Trilayer e CZTS/Trilayer.....	23
i) 2.3.2Simulazioni del dispositivo completo.....	25
j) 2.3.3Contributo dei singoli layer alla luce totale trasmessa nella bottom-cell.....	27
2.4 MODELLO OTTICO DI UN DISPOSITIVO OTTIMIZZATO E ANALISI TEORICA DELLA JSC OTTENIBILE CON I MATERIALI DISPONIBILI.....	28
k) 2.4.1Conclusioni e strategie per l'ulteriore sviluppo di celle tandem CZTS/Si.....	31
3 CRESCITA DEL MOS ₂ :NB PER SPUTTERING.....	32
l) 3.1.1Dipendenza delle proprietà ottiche dalle condizioni di sputtering e dai trattamenti post-deposition.....	33
m) 3.1.2Profili GDOES: stima del rapporto Nb/Mo nei film di MoS ₂ :Nb, e contaminazioni di Sodio.....	36
n) 3.1.3XPS/UPS.....	37
3.2 ETEROGIUNZIONI MOS ₂ :Nb/C-Si.....	40
4 SOSTITUZIONE DELL'ITO CON OSSIDO DI INDIO DROGATO CON TUNGSTENO (IWO).....	41
5 CONCLUSIONI.....	42
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	43

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. Il primo dispositivo tandem CZTS/Si funzionante era stato ottenuto nel 2018 utilizzando come interconnessione tra cella in CZTS e cella in Si un trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$. Questa struttura si mostrò in grado di soddisfare i requisiti di trasparenza, conducibilità e stabilità chimica necessari per il corretto funzionamento del dispositivo in configurazione monolitica. Quel primo dispositivo raggiunse valori di tensione di circuito aperto (Voc) superiori a 1 Volt ma la sua efficienza di conversione risultò molto bassa (0.83%) a causa dei bassi valori di corrente di corto-circuito (Jsc) e Fill Factor (FF).

Nel corso del 2019 fu poi introdotto un Back Surface Field (BSF) nella cella in silicio cristallino e ciò permise di raggiungere un'efficienza di conversione del 3.5%. Le prestazioni dei dispositivi risultarono limitate principalmente dalla bassa corrente di corto circuito della bottom-cell (circa $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$).

Da uno studio dettagliato dei dispositivi prodotti si è visto che il fattore più importante nella limitazione in corrente è costituito dall'insufficiente trasparenza dello stack superiore della cella tandem nell'infrarosso. Per individuare dove intervenire per aumentare questa trasmittanza si è sviluppato un modello ottico globale del dispositivo tandem. Per il funzionamento del modello si deve disporre dei valori di indice di rifrazione complesso (n,k) per ogni layer in tutto l'intervallo di lunghezze d'onda di interesse. Per ognuno dei materiali utilizzati nel dispositivo sono stati quindi prodotti diversi campioni che sono stati accuratamente caratterizzati tramite misure spettrofotometriche di riflettanza e trasmittanza. Per ricavare le costanti ottiche dagli spettri misurati è stata messa a punto una versione migliorata di kSEMAW, un software open-source sviluppato interamente in ENEA. Questo software, che era già in grado di modellare riflettanza e trasmittanza di un multilayer arbitrario, è stato anche la base per lo sviluppo del modello ottico completo e ha permesso di calcolare l'assorbimento totale dello stack superiore ed il contributo di ogni singolo layer. Il risultato è stato che i layer più critici di tutta la struttura in termini di perdite ottiche erano nell'ordine lo strato finestra di ITO, il contatto intermedio in MoS_2 e, in misura minore, lo strato di CZTS. Da queste analisi emerge anche che, con i materiali disponibili, usando una struttura ottimizzata della top-cell, una bottom-cell ad elevata IQE e assumendo l'assenza di degradazione dei materiali durante il processo di fabbricazione, sarebbe possibile realizzare un dispositivo tandem con Jsc dell'ordine di $14 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Alla luce di questi risultati, si è inizialmente proceduto ad una ulteriore ottimizzazione delle condizioni di deposizione di sputtering dello strato di ITO in termini di trasparenza e conducibilità. In seguito si è ottenuto un ulteriore miglioramento sostituendo lo strato di ITO con un film di ossido di indio drogato con tungsteno (IWO) che grazie alla minore concentrazione di droganti possiede una mobilità maggiore e quindi un minore assorbimento nell'IR.

Parallelamente si è avviata una attività per lo sviluppo di un nuovo strato di MoS_2 attraverso metodi alternativi rispetto al processo ad alta temperatura in ambiente di zolfo utilizzato finora per convertire il Mo metallico in MoS_2 . Questo processo di solforizzazione del Mo era un punto piuttosto critico poiché aggressivo per i TCO e il silicio sottostanti, e inadatto ad essere usato su substrati testurizzati, dove causa la crescita di cristalli esagonali di SnS_x provenienti dallo strato di FTO del trilayer di interfaccia.

L'approccio scelto consiste nella deposizione diretta del MoS_2 per sputtering. È stato acquisito un target di MoS_2 drogato con niobio per cercare di ottenere un materiale drogato p che dovrebbe assicurare un migliore trasporto delle lacune. L'ottimizzazione delle condizioni di sputtering è in fase avanzata e gli strati di IWO e MoS_2 verranno testati nella produzione di nuovi dispositivi sia a singola giunzione che tandem.

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.

Il lavoro svolto nel 2018 sulla realizzazione di celle tandem CZTS/silicio era stato indirizzato verso la realizzazione di strutture di interconnessione a tre layer, sviluppate in base ad 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 tre diversi TCO (Transparent Conductive Oxide): ossido di zinco (ZnO) e 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 e Fluorine doped Tin Oxide (FTO) che è un TCO con una ottima stabilità. In queste strutture, i TCO vengono depositati per sputtering mentre lo strato di MoS_2 viene ottenuto tramite solforizzazione di un layer di Mo metallico, anch'esso depositato per sputtering sopra i TCO. Questi materiali devono quindi dimostrarsi sufficientemente resistenti a questi trattamenti di solforizzazione, utilizzati sia per convertire il Mo in MoS_2 che per successiva crescita dell'assorbitore in CZTS.

Gli esperimenti mostrati nei rapporti precedenti ([1, 2]) hanno mostrato che ZnO e ITO si degradano fortemente con i trattamenti di solforizzazione ad alta temperatura, mostrando un forte calo della trasmittanza (soprattutto nel caso dell'ITO) o della conducibilità elettrica (come nel caso dello ZnO). D'altra parte le celle realizzate con i bilayer Mo/FTO, pur non manifestando particolari segni di degradazione, hanno raggiunto efficienze molto basse (<0.5%) ed in particolare hanno mostrato un valore di resistenza serie particolarmente alto (circa $100 \Omega\text{cm}^2$).

E' stato quindi naturale utilizzare un layer di FTO per proteggere il TCO di contatto con il silicio (ZnO o ITO) arrivando ad un contatto semi-trasparente con struttura $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{TCO}$.

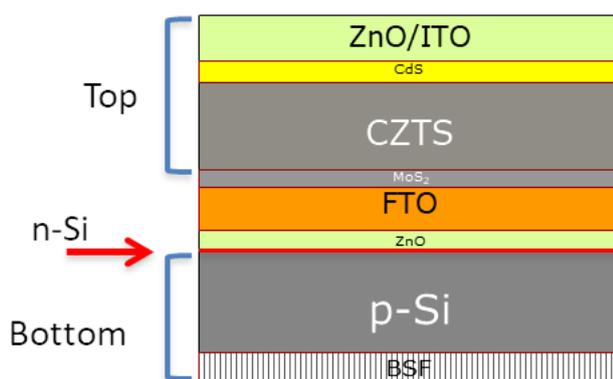


Figura 1: Rappresentazione schematica della struttura di una cella tandem monolitica CZTS/Si.

Il dispositivo record realizzato nel 2019 (T11), con un'efficienza di 3.5% (Figura 2a), è stato realizzato con un contatto intermedio $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$ su wafer flat e un "Back Surface Field" (BSF) sul retro [3]. Le misure di Efficienza Quantica Esterna (EQE) riportate in Figura 2 hanno mostrato chiaramente che la J_{sc} della tandem è limitata dalla J_{sc} della bottom cell: la EQE della *top-cell* corrisponde infatti ad una fotocorrente di circa 11.8 mA/cm^2 mentre quella della bottom corrisponde a 6 mA/cm^2 , in buon accordo con la J_{sc} misurata sotto luce

AM1.5 (6.3 mA/cm^2). 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].

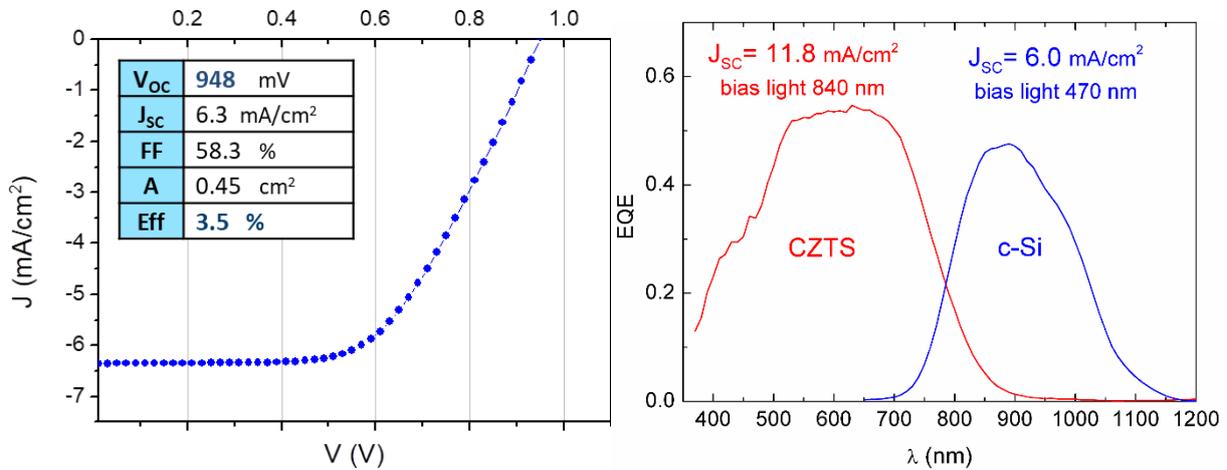


Figura 2: (a) Curva J-V sotto luce AM1.5 della cella tandem CZTS/Si T11 con interconnessione trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$. (b) Efficienza quantica esterna delle celle top e bottom della cella tandem T11.

Le caratterizzazioni opto-elettroniche basate su misure di Internal Quantum Efficiency (IQE) e misure spettrofotometriche hanno mostrato che questa limitazione della J_{sc} della cella bottom è dovuta principalmente a perdite ottiche, introdotte all'assorbimento dello stack superiore.

In Figura 3 viene mostrato il confronto tra la IQE della bottom-cell misurata nella tandem (curva blu), quella misurata sulla stessa cella dopo la rimozione chimica di tutto lo stack superiore (curva rossa) e quella della cella in silicio prima della fabbricazione della tandem (curva nera). La differenza tra le IQE della cella in silicio prima e dopo la fabbricazione della tandem (curve nera e rossa) mostra che la corrente della cella bottom è parzialmente degradata da un peggioramento della raccolta nel IR, tra 950 nm e 1200 nm , suggerendo un danneggiamento del BSF o del contatto posteriore. Questo risultato evidenzia quindi una protezione non ottimale del back-side della cella, dovuto probabilmente al fatto che in questo dispositivo lo spesso strato di Al ($80 \mu\text{m}$) che rimane sul retro dopo la produzione del BSF è stato rimosso e sostituito con $1 \mu\text{m}$ di Mo, che sembra non garantire una protezione del wafer altrettanto efficace. Tuttavia il confronto tra le curve rossa e blu mostra che la parte predominante della diminuzione della corrente nella bottom-cell della tandem proviene dalla bassa trasmittanza della cella top e del trilayer di interconnessione.

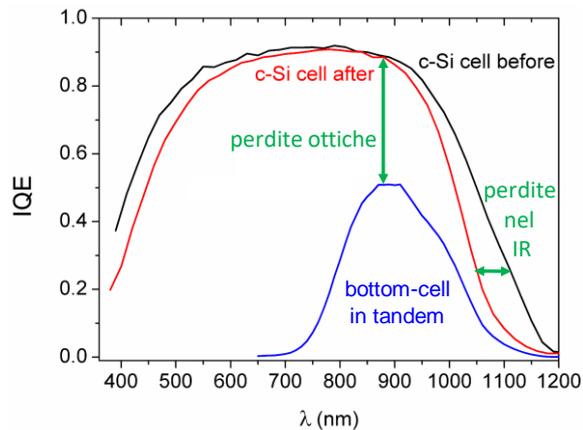


Figura 3: IQE della *bottom-cell* misurata nella cella tandem (curva blu), confrontata con quella della singola cella in silicio misurata prima (curva nera) e dopo (curva rossa) i processi di fabbricazione della tandem.

Gli esperimenti e le analisi riportate nella relazione precedente avevano già permesso di escludere che la trasparenza dei contatti trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$ fosse limitata da un degrado della trasparenza dei TCO in seguito ai processi di solforizzazione usati per realizzare la cella top, poiché la trasmittanza dei TCO misurata dopo il processo (rimuovendo gli strati di CZTS e MoS_2) è risultata molto simile a quella dei TCO as-deposited.

Avevamo anche mostrato però che la trasmittanza del trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$ dopo la prima solforizzazione (necessaria a trasformare il layer di Mo in MoS_2) è piuttosto bassa, limitata a $T \approx 25\text{-}30\%$ (curva rossa), mentre diventa più alta (circa 50%, curva rosa) dopo la crescita del CZTS. Nonostante la presenza di questo ulteriore layer, la trasmittanza dello stack $\text{c-Si}/\text{ZnO}/\text{FTO}/\text{MoS}_2/\text{CZTS}$ è maggiore di quella del solo trilayer, perché durante la solforizzazione del CZTS si ha una ulteriore solforizzazione del Mo, probabilmente aiutata anche dalla presenza del sodio [5] usato per favorire la crescita dei grani del CZTS. Lo spettro finale del top-stack resta comunque piuttosto basso e limitato al 50% anche nell' IR, suggerendo la possibilità che, anche dopo la seconda solforizzazione, il Mo iniziale non sia stato trasformato completamente in solfuro.

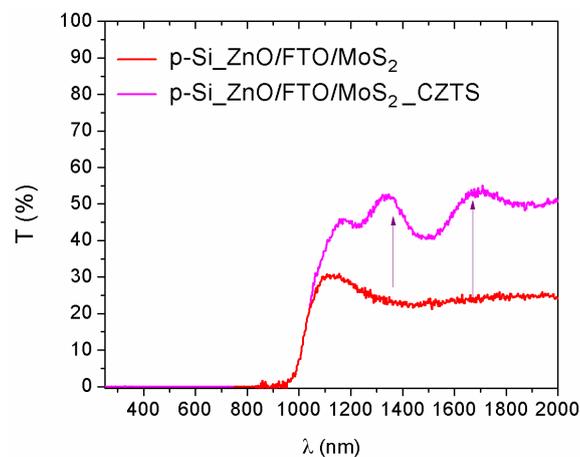


Figura 4: Trasmittanza del trilayer $\text{MoS}_2/\text{FTO}/\text{ZnO}$ su un wafer di c-Si, misurato dopo la prima solforizzazione (curva rossa), e dello stesso campione misurato dopo la crescita del CZTS.

Una interpretazione più accurata di questi spettri richiede dunque lo sviluppo di un modello ottico che permetta di capire se la trasmittanza sia effettivamente limitata dalla presenza di uno strato di Mo metallico o se invece il suo basso valore sia dovuto all'assorbimento intrinseco dei materiali utilizzati. Il compito è ulteriormente complicato dal fatto che bisogna almeno approssimativamente tenere conto degli effetti di scattering indotti dalla rugosità della superficie del film di CZTS.

Questo studio è particolarmente importante per l'ulteriore sviluppo dei dispositivi tandem ed è stato quindi affrontato in questa annualità attraverso il software di simulazione ottica KSEMAW [6].

2 Sviluppo di un modello ottico della cella tandem

Il primo passo per lo sviluppo di un modello ottico della tandem è ovviamente la determinazione delle costanti ottiche (n,k) di ogni layer del dispositivo.

A tal fine, ogni materiale utilizzato nella cella è stato depositato come strato singolo su dei substrati di vetro (soda-lime glass - SLG, oppure borosilicate glass - BSG) e sono state misurate la trasmittanza totale (T), la trasmittanza diretta (T_d) e la riflettanza (R) usando uno spettrofotometro UV-Vis Perkin-Elmer L950 dotato di sfera integratrice.

Le costanti ottiche sono state estratte attraverso un fit accurato delle misure spettrofotometriche attraverso il software kSEMAW (Spectro-Ellipsometric Measurement Analysis Workbench), un software open-source già sviluppato da un ricercatore dell'ENEA e implementato quest'anno, grazie a una lunga collaborazione, in maniera che il fit funzioni bene anche nel caso di materiali fortemente assorbenti [6].

Oltre a permettere di ricavare i valori incogniti di n e k di un materiale a partire dalle misure di R e T del film depositato su un substrato arbitrario, kSEMAW consente di simulare gli spettri R e T di strutture multilayer più complesse (fino a 9 strati), dati i valori (n,k) di ogni layer. Il software è stato quindi utilizzato anche per simulare il comportamento ottico dell'intero dispositivo o di stack parziali.

Usando questo software è stato possibile ottenere maggiori informazioni sulle proprietà ottiche dei materiali utilizzati e sulla loro evoluzione durante i processi di fabbricazione. Mostreremo anche come il suo uso consenta di ottimizzare lo spessore dei singoli layer per massimizzare la trasmittanza dell'intero stack tenendo in considerazione tutti gli effetti di interferenza e riflessioni multiple alle diverse interfacce.

2.1 Implementazione del software kSEMAW

kSEMAW [6] usa un approccio basato sulle matrici di trasferimento adatto alla trattazione della propagazione della luce in strutture multilayer, tenendo in considerazione gli effetti della propagazione coerente (riflessioni multiple e interferenza) per angoli di incidenza arbitrari. Il programma permette inoltre di simulare gli effetti di vari tipi di non-idealità dei layer come la presenza di gradienti nelle costanti ottiche, disomogeneità di spessore e presenza di rugosità. Per quest'ultimo aspetto si suppone che la rugosità abbia una distribuzione gaussiana e che le corrispondenti variazioni di spessore lungo la superficie avvengano su distanze molto maggiori della lunghezza d'onda. Anche la porosità dei materiali può essere modellata attraverso l'Effective Medium Approximation (EMA), che permette di descrivere il layer come composto a una mistura di materiale e aria in una percentuale arbitraria.

Per ricavare i valori di n e k di un nuovo materiale usando kSEMAW bisogna disporre di un set di misure (per esempio misure di R e T come nel nostro caso oppure misure ellissometriche) effettuate su un multilayer che contenga un layer del materiale nuovo e altri layer con caratteristiche note. Per i nostri materiali lavoreremo sempre con il sistema più semplice costituito da un film "incognito" depositato su un substrato "bulk" con indice di rifrazione (n,k) e spessore noti. Per ricavare i valori di n e k del layer incognito usando kSEMAW si possono seguire tre diversi metodi.

1. Nel primo si fissano alcune caratteristiche del layer ignoto (spessore, rugosità, eventuali gradienti di indice di rifrazione) e poi il software determina numericamente per ogni lunghezza d'onda tutte le coppie di valori (n,k) che possono riprodurre i valori misurati di R e T. Ovviamente vista la complessità del modello utilizzato e il fatto che le equazioni sono trascendenti, per ogni lunghezza d'onda si potranno trovare più di una soluzione o non trovarne affatto. L'insieme delle soluzioni assumerà pertanto la forma di un gruppo di curve non necessariamente connesse. A questo punto l'utente dovrà variare lo spessore e le altre caratteristiche del layer incognito per ottenere delle curve più connesse possibile e con un andamento fisicamente

plausibile. Il pregio di questo metodo è che non bisogna fare alcuna assunzione sugli andamenti con l'energia degli (n, k) incogniti.

2. Nel secondo metodo invece i valori di $(n(\lambda), k(\lambda))$ vengono ottenuti sommando una serie di funzioni analitiche che descrivono l'andamento di (n, k) per degli "oscillatori" singoli centrati ad una certa energia di risonanza oppure per delle distribuzioni continue di oscillatori che approssimano le distribuzioni più comuni presenti nei materiali semiconduttori. Le funzioni degli oscillatori contengono dei parametri (come l'energia di risonanza per gli oscillatori singoli oppure la gap del semiconduttore e l'intensità della banda di assorbimento per le distribuzioni continue) che vengono ottimizzati da una routine numerica in maniera da minimizzare lo scarto tra le misure sperimentali e i valori di R e T calcolati a partire dalla somma delle costanti ottiche dei vari oscillatori utilizzati. In questo modo si ottengono sempre delle funzioni $(n(\lambda), k(\lambda))$ continue e che soddisfano le equazioni di Kramers-Kronig, ma la qualità del fit dipende dalla appropriatezza degli oscillatori prescelti.

3. Infine il software mette a disposizione un metodo intermedio (chiamato "Ibridone" [6]) in cui l'andamento con λ della parte reale $(n(\lambda))$ dell'indice di rifrazione viene descritta tramite gli oscillatori mentre la parte immaginaria $(k(\lambda))$ viene ricavata numericamente dai valori di trasmittanza e dai valori ipotizzati di $n(\lambda)$. La curva di trasmittanza viene quindi sempre riprodotta perfettamente mentre la variazione dei parametri delle funzioni analitiche viene effettuata per minimizzare lo scarto tra teoria e misure di riflettanza $R(\lambda)$. Questo metodo intermedio ha il vantaggio di non dover ipotizzare un andamento per $k(\lambda)$ che può avere una forma abbastanza complessa mentre l'andamento di $n(\lambda)$ è in genere più "smooth" e di più facile approssimazione con funzioni analitiche.

Una descrizione dettagliata del funzionamento di kSEMAW e le funzioni matematiche utilizzate per ogni "oscillatore" sono riportate in una recente pubblicazione [6] e nel manuale d'uso scaricabile dal sito citato nell'articolo. Tuttavia per rendere la relazione autoconsistente descriviamo brevemente qui di seguito i 9 diversi tipi di oscillatore utilizzabili.

I primi cinque sono oscillatori singoli:

- Flat: una semplice costante reale $C > 1$ che tiene conto della permittività del vuoto più gli eventuali contributi alla parte reale dell'indice di rifrazione n dovuti a transizioni elettroniche di alta energia non rappresentate dagli altri oscillatori utilizzati.
- Lorentz: Usa le equazioni dell'oscillatore di Lorentz e contiene quindi tre parametri liberi: l'ampiezza dell'oscillatore C , l'energia di risonanza E_0 e la larghezza di riga D . Il primo parametro è adimensionale mentre i secondi due sono espressi in eV.
- Quant-homo: è simile all'oscillatore di Lorentz e ha gli stessi parametri liberi. Ha tuttavia una espressione più semplice in quanto in questa trattazione quantistica viene trascurato un termine non-risonante.
- Quant-inhomo: serve per descrivere righe di assorbimento con un allargamento inhomogeneo. In questo caso la forma di riga non è Lorentziana ma gaussiana e D è la metà della larghezza a metà altezza (HWHM).
- Drude: serve per descrivere la risposta degli elettroni liberi che hanno energia di risonanza uguale a zero. In questo oscillatore E_0 viene utilizzato per descrivere l'energia di plasma (in eV) e determina anche l'intensità dell'assorbimento. C non viene perciò utilizzato. D è sempre connesso alla larghezza dell'assorbimento ed è inversamente proporzionale al tempo di scattering dei portatori liberi.

Gli altri quattro oscillatori sono stati introdotti per questo lavoro e servono a descrivere le costanti ottiche dei semiconduttori:

- Direct Gap Cody
- Direct Gap Tauc

- Indirect Gap Cody
- Indirect Gap Tauc

Le funzioni che li descrivono sono state ottenute partendo da espressioni della parte immaginaria della costante dielettrica (ϵ_2) calcolate per una distribuzione continua di transizioni elettroniche infinitamente strette (cioè con tempi di vita infiniti) e facendone la convoluzione con un oscillatore quantistico con una larghezza di riga finita D. In questo modo si ottengono delle espressioni analitiche abbastanza complesse sia per la parte reale che per la parte immaginaria della costante dielettrica che soddisfano le relazioni di Kramers-Kronig [6].

Le funzioni associate a questi oscillatori hanno, tutte, quattro parametri liberi: E_0 che rappresenta l'energia della gap, K che rappresenta l'estensione verso energie maggiori di E_0 della banda di assorbimento, C che rappresenta l'intensità della banda e D che determina l'allargamento delle transizioni. Il valore finito di D produce una coda di assorbimento anche per valori di energia inferiori alla gap di forma all'incirca lorentziana. Questa "coda di banda" non ha quindi esattamente la forma tipica delle code di assorbimento osservate nei semiconduttori che di solito sono esponenziali (coda di Urbach) o gaussiane ma le può comunque simulare approssimativamente.

Gli oscillatori di Cody con gap diretta hanno una $\epsilon_2(E)$ che va come $\epsilon_2(E) \approx (E-E_0)^{1/2}$ per energie di poco superiori ad E_0 e quindi sale più rapidamente rispetto agli oscillatori di Cody con gap indiretta che hanno invece $\epsilon_2(E) \approx (E-E_0)^2$. Gli oscillatori di Tauc sono simili ma contengono un fattore E^2 al denominatore che deriva da una diversa approssimazione sugli elementi di matrice della transizione. Questo fattore rende la salita di $\epsilon_2(E)$ sopra E_0 più lenta rispetto ai corrispettivi oscillatori di Cody.

2.2 Determinazione delle costanti ottiche (n,k) di ogni layer del dispositivo

2.2.1 Valori di n e k per il film di ZnO.

Gli andamenti di n e k di due nostri film di ZnO sono stati ricavati studiando due film depositati per sputtering a 270 °C nominali, con spessori molto diversi. Il campione più sottile (ZnO_731), da circa 40 nm, è analogo a quello utilizzato nei trilayer sviluppati per la tandem mentre il campione più spesso (ZnO_729), da circa 740 nm, è stato analizzato allo scopo di validare il modello ottico sviluppato per il primo campione.

Tabella 1: condizioni di deposizione di due film di ZnO depositati per sputtering su vetro e analizzati per la caratterizzazione ottica.

sample #	T (°C)	P (mbar)	Potenza (W)	Ar (sccm)	ρ_{sheet} (Ω/sq)	Thick nominale (nm)
ZnO_731	270	5E-3	200 (DC)	40	49	40 nm
ZnO_729	270	8E-3	300 (RF)	40	220	740 nm

Le proprietà ottiche del campione sottile risultano ben descritte da un modello con due gap dirette (DirectGap_Tauc) a circa 3.59 eV e 3.27 eV, più un termine costante (Flat). I parametri degli oscillatori sono riportati in Tabella 2, dove il parametro E_0 è l'energia delle gap, K e D rappresentano rispettivamente la larghezza e l'allargamento della banda di assorbimento, mentre C è la sua intensità. Nella stessa tabella viene anche riportato lo spessore del film (d_{fit}) ricavato dal fit delle curve sperimentali con kSEMAW.

Questo modello permette di simulare molto bene le curve sperimentali di trasmittanza e riflettanza e fornisce dei valori di n e k in accordo con altri lavori di letteratura [7, 8]. Le costanti ottiche sono mostrate in Figura 5, mentre le misure spettrofotometriche sono mostrate in Figura 6, dove vengono anche riportate le curve teoriche previste dal modello.

Tabella 2: Parametri delle funzioni analitiche degli oscillatori usati per modellare il comportamento ottico dei film di ZnO investigati.

Material	Oscillator	E_0 (eV)	C	D (eV)	K (eV)	d_fit (nm)
ZnO_731/BSG	<i>DirectGap_Tauc</i>	3.59	31.2	0.05	2.8	38.7
	<i>DirectGap_Tauc</i>	3.27	210.5	0.11	0.385	
	<i>Flat</i>	—	1.834	—	—	
ZnO_729/BSG	<i>DirectGap_Tauc</i>	3.59	31.2	0.01	2.8	730.4
	<i>DirectGap_Tauc</i>	3.27	210.5	0.03	0.385	
	<i>Flat</i>	—	1.834	—	—	

Il modello è stato validato considerando il campione più spesso (ZnO_729), che viene ben descritto dagli stessi oscillatori del campione sottile. L'unico parametro che è necessario modificare è la larghezza delle code delle due bande di assorbimento (parametro D), che devono essere ridotte nel campione più spesso per riprodurre il minor assorbimento ottico sotto gap. Questa modifica sembra ragionevole poiché all'aumentare dello spessore è sensato ipotizzare una migliore cristallinità del materiale con conseguente riduzione del disordine e dei difetti e quindi delle code di banda.

Le costanti ottiche del campione ZnO_729 sono riportate in Figura 5 mentre la T e la R sono mostrate in Figura 6, insieme alle relative curve teoriche previste dal modello. Per questo campione i risultati sono comunque limitati alla regione di lunghezze d'onda superiori a 380 nm, poiché al di sotto di questo valore la trasmittanza è nulla e pertanto non analizzabile.

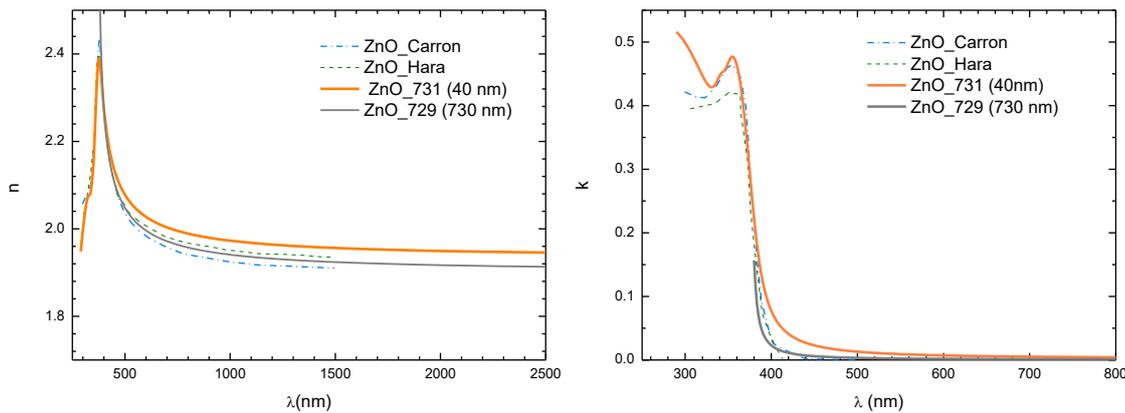


Figura 5: Valori di n e k ricavati per due film di ZnO di diverso spessore depositati per sputtering. Per confronto vengono anche riportati alcuni dati disponibili dalla letteratura [7, 8].

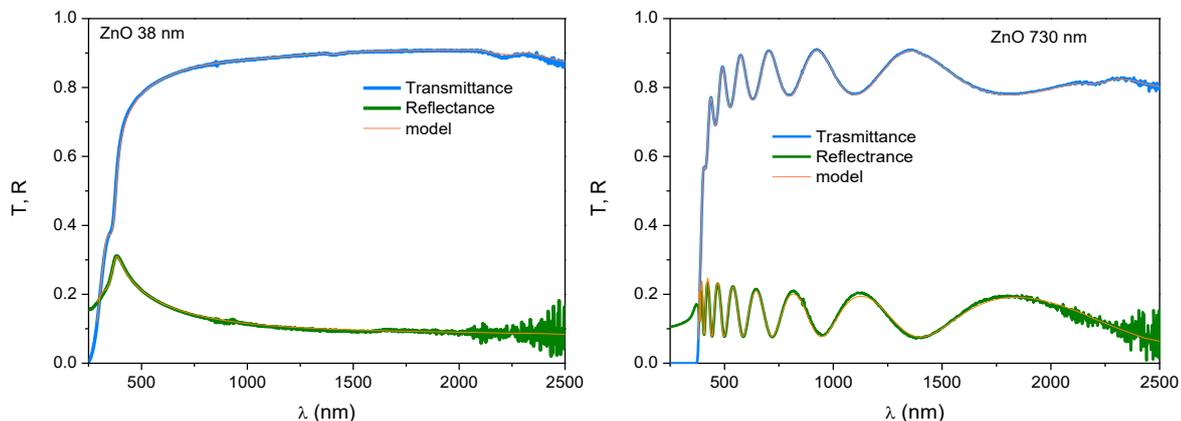


Figura 6: Dati spettrofotometrici e relative curve teoriche generate dal modello ottico per due film di ZnO.

Infine, per entrambi i campioni osserviamo che, poiché il materiale non è intenzionalmente drogato e quindi poco conduttivo ($\rho=0.245 \Omega\text{cm}$ per quello sottile e $\rho= 1.61 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ per quello spesso), l'assorbimento da portatori liberi è poco rilevante e quindi il materiale è sufficientemente trasparente nell'IR. I dati che useremo per sviluppare il modello ottico della tandem sono quelli del film da 40 nm (ZnO_731), analogo a quello utilizzato nel dispositivo.

2.2.2 Valori di n e k per il film di FTO.

Le proprietà ottiche dei film di FTO sono state studiate su due campioni depositati su vetro con diverse condizioni di sputtering, riportate in Tabella 3.

Tabella 3: condizioni di deposizione, resistività e spessore nominale di due film di FTO depositati per sputtering su vetro e analizzati per la caratterizzazione ottica.

sample #	T (°C)	P (mbar)	Potenza (W)	ρ_{sheet} (Ω/sq)	d nominale (nm)
FTO_064	Tamb	1.1E-3	300 (DC)	120	750
FTO_071	350	8E-3	300 (RF)	3600	600

I dati spettrofotometrici del FTO_071 (RF a 350°C) (Figura 7) sono stati modellati utilizzando un insieme di oscillatori (Tabella 4) con una gap diretta di tipo Tauc (Direct-Eg-Tauc) più un termine costante (Flat). L'analisi è stata rifinita numericamente utilizzando il metodo Ibrido disponibile in kSEMAW (descritto nel paragrafo 2) in cui l'andamento con λ della parte reale ($n(\lambda)$) dell'indice di rifrazione viene descritta tramite gli oscillatori mentre la parte immaginaria ($k(\lambda)$) viene ricavata numericamente dai valori di trasmittanza e dai valori ipotizzati di n. Nel fit finale sono stati rifiniti anche lo spessore, la curvatura e il gradiente dell'indice di rifrazione (Tabella 4).

Lo stesso oscillatore è stato usato anche nel modello del secondo campione (FTO_64 a Tamb), seppur con una coda di banda maggiore (parametro D) dovuta probabilmente a una maggiore densità di difetti. Nel modello di questo campione è stato necessario introdurre altri 2 oscillatori, di cui uno a bassa energia per descrivere l'assorbimento a grandi lunghezze d'onda (legato a una maggiore conducibilità del campione), e l'altro per migliorare la simulazione delle curve sperimentali ad alta energia.

L'aggiunta di questi oscillatori nel FTO_071 (molto meno conduttivo) non fornisce invece alcun miglioramento nella riproduzione delle curve sperimentali.

Abbiamo anche provato a descrivere l'assorbimento a bassa energia del FTO_64 utilizzando un oscillatore di Drude (anziché una gap diretta) ma questo non consente di ottenere una buona riproduzione dei dati sperimentali e fornisce andamenti di n anomali. Abbiamo quindi preferito optare per il modello con 3 oscillatori di tipo Direct-Gap-Tauc.

Tabella 4: Parametri delle funzioni analitiche degli oscillatori usati per modellare il comportamento ottico dei film di FTO investigati.

Material	Oscillator	E_0 (eV)	C	D (eV)	K (eV)	d (nm)	Grad n	Curv n	Grad k	Curv k
FTO_071/BSG	DirGapTauc	4	50	0.12	1.9	738.7	-0.0147	-0.102	—	—
	Flat	—	2.1	—	—					
FTO_064/BSG	DirGapTauc	4	50	0.6	1.9	589.4	-0.0192	-0.1065	0.9	0.49
	DirGapTauc	0.45	15	0.15	0.1					
	DirGapTauc	5	500	0.3	0.7					
	Flat	—	2.1	—	—					

Come per il campione precedente, anche in questo caso l'analisi finale è stata rifinita numericamente utilizzando il metodo ibrido (descritto nel paragrafo 2), rifinendo anche lo spessore del film, la curvatura e il gradiente di n e di k . I parametri finali degli oscillatori utilizzati sono riportati in Tabella 4, mentre le curve teoriche previste dal modello sono mostrate in Figura 7, insieme ai dati spettrofotometrici.

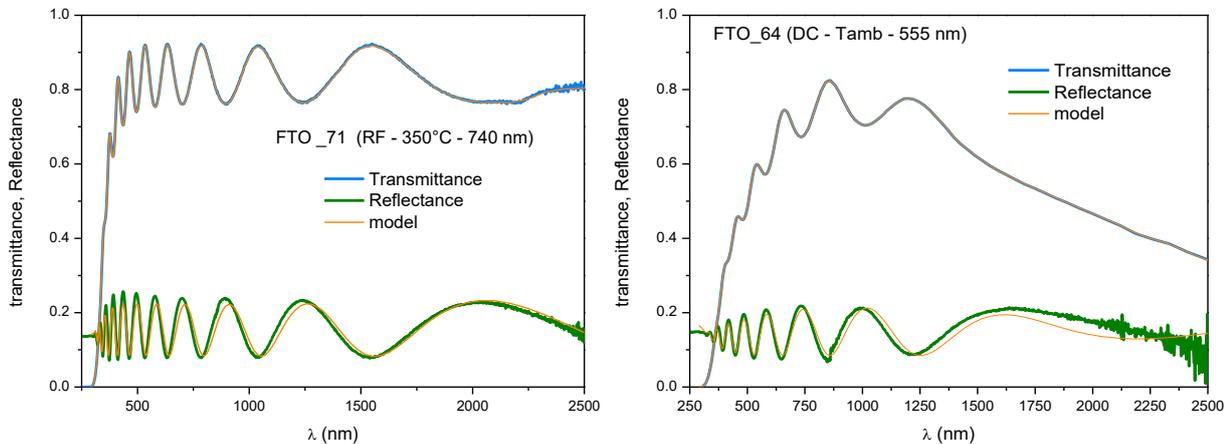


Figura 7: Spettri di trasmissanza e riflettanze dei campioni di FTO analizzati e relative curve teoriche simulate con l'analisi ottica descritta.

Le costanti ottiche derivate da queste analisi sono mostrate in Figura 8. La figura riporta anche i dati di letteratura per n e k ricavati da misure ellissometriche su dei film commerciali di FTO (Asahi Glass type U) lappati per ridurne la rugosità [9] ed i dati di indice di rifrazione per due film di FTO con diverso drogaggio depositati per spray-pyrolysis su vetro borosilicato [10].

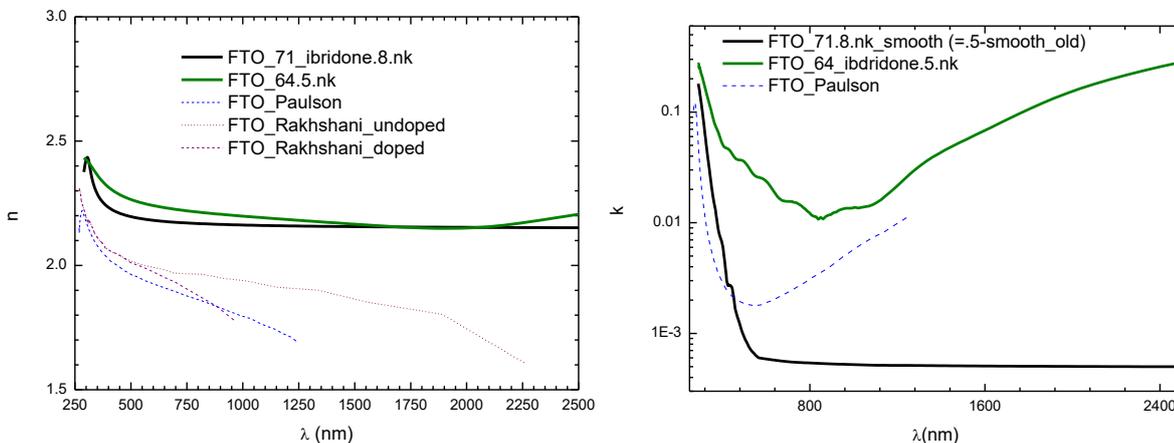


Figura 8: costanti ottiche ricavate per i campioni FTO_71 e FTO_64 con l'analisi ottica descritta. Per confronto sono anche riportati alcuni dati disponibili dalla letteratura.

2.2.3 Valori di n e k per il film di Mo.

Le proprietà ottiche dei film di molibdeno sono state studiate considerando due campioni depositati a diverse pressioni di sputtering come riportato in Tabella 5.

Tabella 5: Condizioni di deposizione e spessore nominale di due film di Mo considerati per l'analisi ottica.

sample	T (°C)	P (mbar)	P (W)	n scan (#)	d nominale (nm)
MoK280_BSG	amb	2.5E-3	400-DC	4	30
MoK281_BSG	amb	3.0E-2	335-DC	4	30

Le diverse proprietà ottiche di questi due film sono evidenziate già dalle misure spettrofotometriche (Figura 9), che mostrano una trasmittanza del Mo a bassa pressione sensibilmente minore rispetto a quella del film depositato a pressione maggiore (e viceversa per le riflettanze).

I dati spettrofotometrici sono stati analizzati con kSEMAW considerando il modello di oscillatori riportato in Tabella 6, in cui vengono utilizzati degli oscillatori di tipo Direct-gap, un oscillatore di Drude e un termine costante. Tuttavia, essendo dei film metallici, il tipo di oscillatori e i vari parametri sono stati scelti empiricamente solo per riprodurre le curve sperimentali e non vanno dunque considerati come rappresentativi di un modello fisico del materiale.

Tabella 6: Parametri delle funzioni analitiche degli oscillatori usati per modellare i film di Mo investigati.

Material	Oscillator	C	E ₀ (eV)	D (eV)	K (eV)	d (nm)	Grad n	Curv n
MoK_280/BSG	DirGapCody	3.2116	2.177	0.27	4.77	28.7	—	—
	DirGapCody	15	1.096	0.423	1.564			
	Flat	2.55	—	—	—			
	Drude	—	8	0.4115	—			
MoK_281/BSG	DirGapCody	3.2116	2.177	0.59	4.77	14.3	1.571	0.8975
	DirGapCody	15	1.096	0.75	1.564			
	Flat	2.55	—	—	—			
	Drude	—	8	1.054	—			

Per il campione MoK280, questo modello di oscillatori fornisce un'ottima riproduzione delle misure (Figura 9), uno spessore del film di 28.7 nm (Tabella 6), in accordo con quello nominale di circa 25/30 nm, e delle costanti ottiche (Figura 10) in accordo con i dati n e k riportati in letteratura per altri campioni di Mo [7, 8].

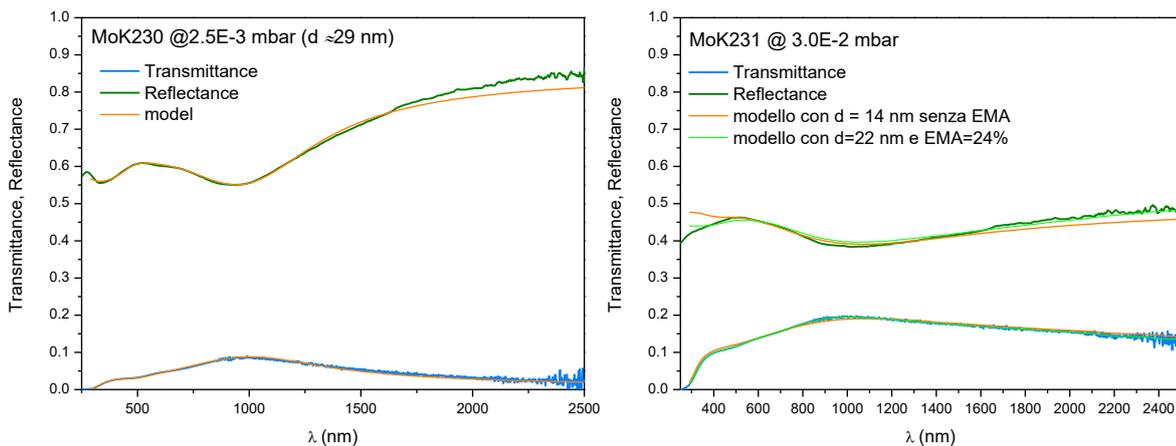


Figura 9: Spettri di trasmittanza e riflettanze dei campioni di Mo analizzati e relative curve teoriche simulate dai modelli ottici descritti.

L'analisi del campione MoK281 è invece più complicata, probabilmente perché l'elevata pressione di sputtering genera un film poroso più difficile da modellare. Usando lo stesso modello di oscillatori del MoK280, per ottenere una buona riproduzione degli spettri di T e R è necessario considerare uno spessore poco ragionevole, di circa 14 nm, molto inferiore a quello nominale (25/30 nm). Se si include nel modello la porosità del campione, considerando il film come formato da una mistura materiale/aria in una data percentuale (Effective Medium Approximation – EMA), si ottiene uno spessore del film più ragionevole, intorno a 22 nm, con una percentuale di porosità del 24%. Le curve teoriche di T e R del campione MoK281 analizzato con e senza EMA sono mostrate in Figura 9, mentre le costanti ottiche sono riportate in Figura 10.

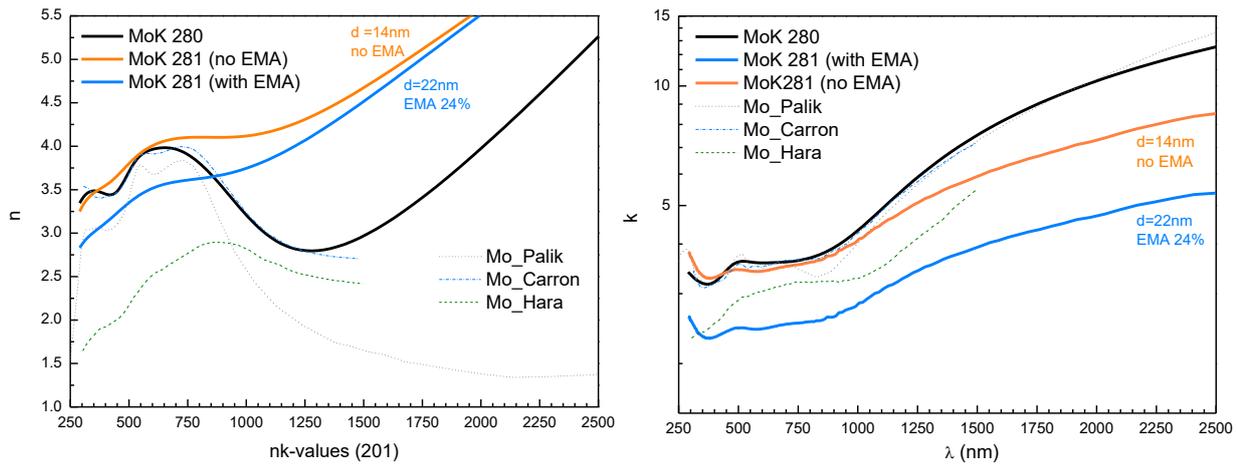


Figura 10: costanti ottiche dei film di Mo analizzati e confronto con alcuni dati di letteratura.

I valori di n e k di questo campione sono evidentemente diverse da quelle del campione precedente, come è ragionevole aspettarsi dal diverso comportamento ottico già evidenziato dagli spettri di T e R sperimentali. Queste differenze dipendono da caratteristiche intrinseche dei materiali, depositati a diverse pressioni. Per comprendere se il diverso comportamento ottico sia dovuto a una diversa natura cristallografica dei due campioni sono state effettuate delle misure di XRD in configurazione di grazing-incidence. Tuttavia, gli spettri (Figura 11) non hanno evidenziato differenze cristallografiche evidenti tra i due materiali, ma sembrano solo suggerire una migliore cristallinità del campione depositato a pressione di sputtering maggiore.

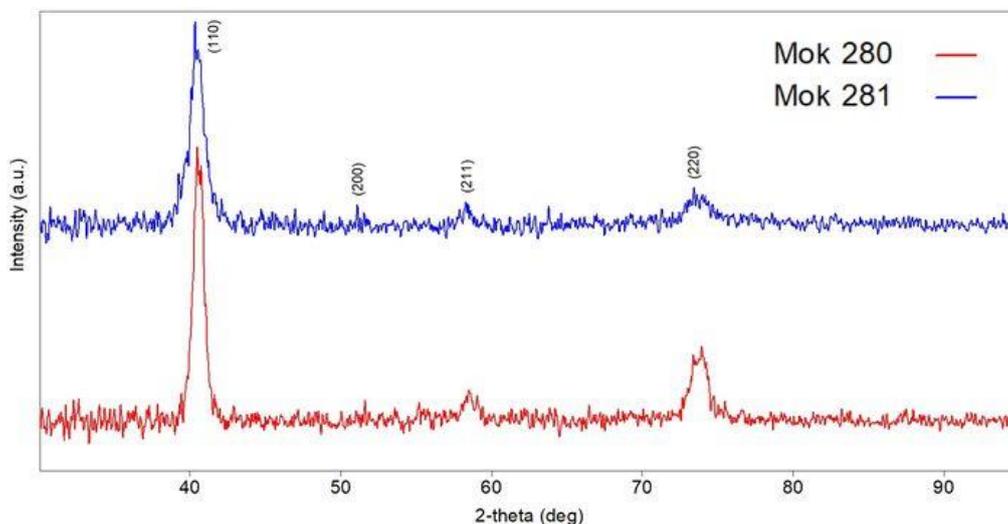


Figura 11: spettri XRD di due film di Mo depositati a diverse pressioni di sputtering.

2.2.4 Valori di n e k per il film di MoS₂

Le proprietà ottiche del MoS₂ sono state studiate analizzando due campioni di diverso spessore, preparati tramite solforizzazione di due film di Molibdeno depositato per sputtering a una pressione di Argon di 2.5 10⁻³ mbar, condizione che favorisce la crescita di film metallici compatti e cristallini, come evidenziato dall'analisi nel paragrafo precedente. Il campione più sottile è stato sottoposto ad un trattamento di solforizzazione nel forno IONVAC, utilizzando un processo da 60 minuti a 580°C in atmosfera di zolfo, flussato nella camera di reazione per tutto il processo. Per il campione più spesso è stato necessario un trattamento più aggressivo, di circa 2 ore, chiudendo il campione all'interno di un pesafiltri (PF) insieme a un eccesso di zolfo in pellets (600 mg). In questo modo si riesce ad ottenere una pressione parziale di zolfo maggiore rispetto a quella del processo precedente, in grado di convertire in MoS₂ tutto il molibdeno di partenza, da oltre 100 nm. Le caratterizzazioni XRD, mostrate in Figura 12, confermano la completa conversione del Mo metallico in MoS₂ per entrambi i campioni.

Le condizioni di sputtering utilizzate per i due film di Mo di partenza sono riportate in Tabella 7, dove viene riportato anche il tipo di solforizzazione utilizzata e gli spessori nominali del Mo e del film finale di MoS₂.

Il rapporto tra i volumi molari di MoS₂ e Mo è di circa 3.2 quindi, partendo da due film metallici di circa 116 e 29 nm, si ottengono rispettivamente dei campioni di MoS₂ da circa 380 e 93 nm.

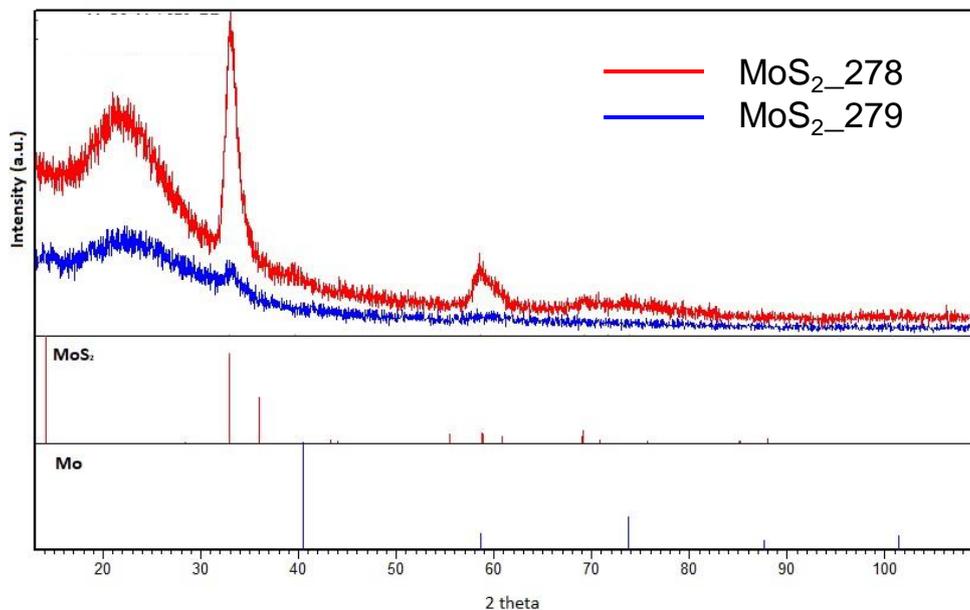


Figura 12: spettri XRD dei due film di MoS₂ analizzati.

Tabella 7: campioni di MoS₂ analizzati: condizioni di deposizione e spessore nominale (d-nom.) del Mo metallico di partenza, tipo di solforizzazione e spessore nominale (d-nom.) del MoS₂ finale.

sample	n scan	P(Ar) mbar	P (W)	Mo d-nom. (nm)	Solforizzazione	MoS ₂ d-nom. (nm)
MoS ₂ _278/SLG	16	2.5E-3	400-DC	116	560°C_120min_PF_S (600mg-pellets)	380
MoS ₂ _279/BSG	4	2.5E-3	400-DC	29	fornoIONVAC_580°C_60min_S (flusso)	93

I dati spettrofotometrici dei due film di MoS₂ sono riportati in Figura 13, insieme alle curve teoriche simulate considerando i modelli di oscillatori riportati in Tabella 8. Nel modello ottico di entrambi i campioni è stato considerato un oscillatore con una gap diretta a circa 1.8 eV, che corrisponde alla gap diretta del MoS₂ nota dalla letteratura [11]. Da lavori di letteratura [12] è anche noto che il materiale ha una gap indiretta a circa

1.2 eV, che tuttavia dà luogo ad un assorbimento ottico trascurabile e non viene dunque considerata nel modello proposto (l'aggiunta di un oscillatore di tipo IndirectGap a 1.2eV non porta ad alcun miglioramento delle simulazioni). Sono stati invece introdotti altri contributi ad energie maggiori che permettono di ottenere una buona riproduzione delle curve sperimentali.

Le costanti ottiche derivate da questi modelli sono mostrate in Figura 14, dove vengono anche riportati i dati di letteratura per un campione bulk [13] e per un thin-film [14] estratti dal database di XOP-IMD. I nostri dati risultano più bassi rispetto a quelli di letteratura, probabilmente sia per le diverse caratteristiche dei campioni analizzati [13] che per la diversa tecnica di analisi (nel caso di [14] si riportano infatti i dati di ellissometria). Gli andamenti di n e k in funzione di λ mostrano comunque caratteristiche simili in tutti i campioni.

Tabella 8: Parametri delle funzioni analitiche degli oscillatori usati per modellare i film di MoS₂ investigati e parametri del film (spessore, rugosità, gradiente e curvatura di n) rifiniti dal fit di T e R

Material	Oscillator	C	E ₀ (eV)	D (eV)	K (eV)	d (nm)	rough	curv	Grad_n
MoS ₂ _279/BSG	DirGapCody	4	1.8	0.065	0.392	92.2	0	—	-0.056
	DirGapCody	9	2.37	0.251	1				
	DirGapCody	1.5	3.37	0.973	1.757				
	DirGapCody	1	3.18	0.0365	2.387				
	Flat	2.5	—	—	—				
MoS ₂ _278/CSL	DirGapCody	4	1.8	0.05	0.4	377.5	0	—	-0.148
	DirGapCody	7	2.35	0.25	1				
	DirGapCody	1.5	3.9	0.2	2				
	DirGapCody	1	3	0.1	1.95				
	Flat	2.5	—	—	—				

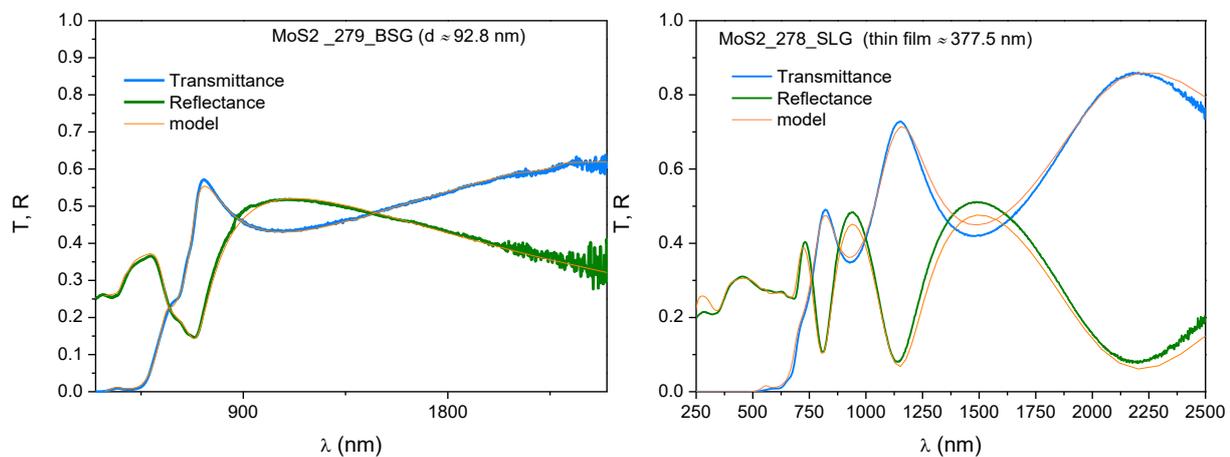


Figura 13: Spettri di trasmittanza e riflettanze dei campioni di MoS₂ analizzati e relative curve teoriche simulate dai modelli ottici descritti.

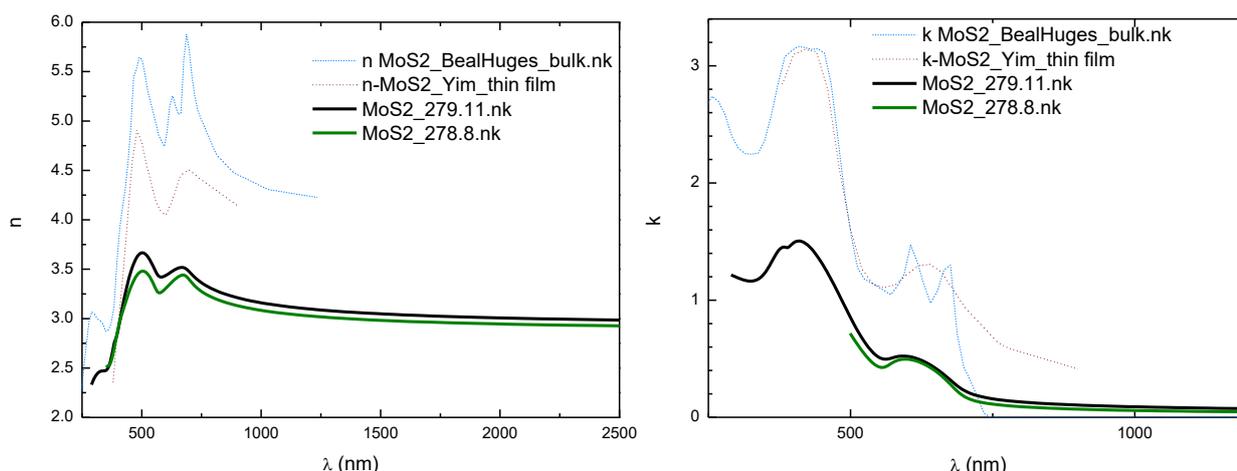


Figura 14 valori di n e k per due dei nostri film di MoS_2 di diverso spessore ($d(278)=377$ nm, $d(279)=92$ nm). Per confronto vengono riportati le costanti ottiche di letteratura per un campione bulk e a film sottile.

Per l’analisi ottica del dispositivo utilizzeremo i dati del campione più sottile MoS_2_{279} , simile a quello utilizzato nella tandem e per il quale i valori di n e k sono disponibili in un intervallo di λ maggiore. Il campione più spesso è stato utilizzato per provare a validare il modello di oscillatori che effettivamente, a parte una piccola variazione di pochi parametri, permette di descrivere sia il campione sottile che quello più spesso.

2.2.5 Valori di n e k per il film di CZTS.

Le proprietà ottiche del CZTS sono state caratterizzate analizzando due film di diverso spessore cresciuti su vetro soda lime: il campione KN929, da circa 1000 nm, e il KN937 da circa 150 nm.

I film sufficientemente sottili, infatti, forniscono uno spettro di trasmittanza diverso da zero anche per energie maggiori della gap ottica del materiale e possono essere analizzati in tutto il range di lunghezze d’onda UV-VIS-NIR. Tuttavia, i film sottili sono tipicamente caratterizzati da una maggiore quantità di difetti che generano un maggiore assorbimento ottico, fornendo dei valori di k più alti rispetto ai campioni più spessi, caratterizzati tipicamente da una maggiore cristallinità e una minore quantità di difetti. I campioni di spessore maggiore, al contrario, forniscono dei valori di k più rappresentativi delle proprietà intrinseche del materiale, ma per valori di λ inferiori alla gap ottica del materiale hanno trasmittanza nulla e non permettono quindi di estrapolare le costanti ottiche ad alte energie. Per un’analisi completa delle costanti ottiche, in particolare della parte immaginaria dell’indice di rifrazione (k), è quindi necessario considerare campioni di spessori diversi e costruire lo spettro completo $k(\lambda)$ tramite una fusione dei dati, considerando il k del campione più spesso per $E < E_g$ e il k del campione sottile per $E > E_g$.

In Figura 15 sono mostrati gli spettri di trasmittanza e riflettanza misurati nei due campioni di CZTS. Per entrambi i campioni è riportata anche la trasmittanza diretta, misurata senza sfera integratrice e che quindi non include la parte di luce diffusa dal campione. La differenza tra la T totale e la T diretta evidenzia un fenomeno di scattering, che suggerisce quindi una certa rugosità in entrambi i film. Per il campione sottile è stata misurata anche la riflettanza con luce incidente sul substrato di vetro, che è stata considerata nelle simulazioni ottiche, insieme alla riflettanza standard misurata con luce incidente sul lato del film.

Nella stessa figura sono riportate le curve teoriche di T e R ricavate tramite $k\text{SEMAW}$, considerando i modelli di oscillatori riportati in Tabella 9. Entrambi i campioni sono stati descritti considerando un oscillatore di tipo gap-diretta a energia $E_0 = 1.57$ eV (corrispondente alla gap ottica del materiale), un termine costante (Flat), e altri due oscillatori a energie più elevate, necessari per descrivere correttamente le curve sperimentali. Il

modello è stato sviluppato cercando di trovare un set di oscillatori in grado di descrivere entrambi i campioni: il tipo di oscillatori e i parametri C , E_0 e K utilizzati nelle relative funzioni analitiche sono stati mantenuti inalterati in entrambi i modelli, che differiscono solo per il parametro D . Dal punto di vista fisico questo parametro descrive approssimativamente la coda di assorbimento sotto gap, e risulta infatti maggiore nel campione più sottile, in accordo con l'ipotesi di una maggiore densità di difetti nel materiale.

I parametri degli oscillatori sono stati rifiniti tramite un fit degli spettri sperimentali di T e R , includendo tra i parametri di fit anche lo spessore (d), la rugosità ($rough$) e la disomogeneità dell'indice di rifrazione (gradiente e curvatura di n) (Tabella 9). Per ottenere dei valori più corretti di k , per entrambi i campioni l'analisi è stata ulteriormente rifinita utilizzando il metodo ibrido descritto in precedenza, ricavando $n(\lambda)$ dal modello di oscillatori e calcolando i valori di k numericamente in modo da riprodurre esattamente la curva di trasmittanza sperimentale.

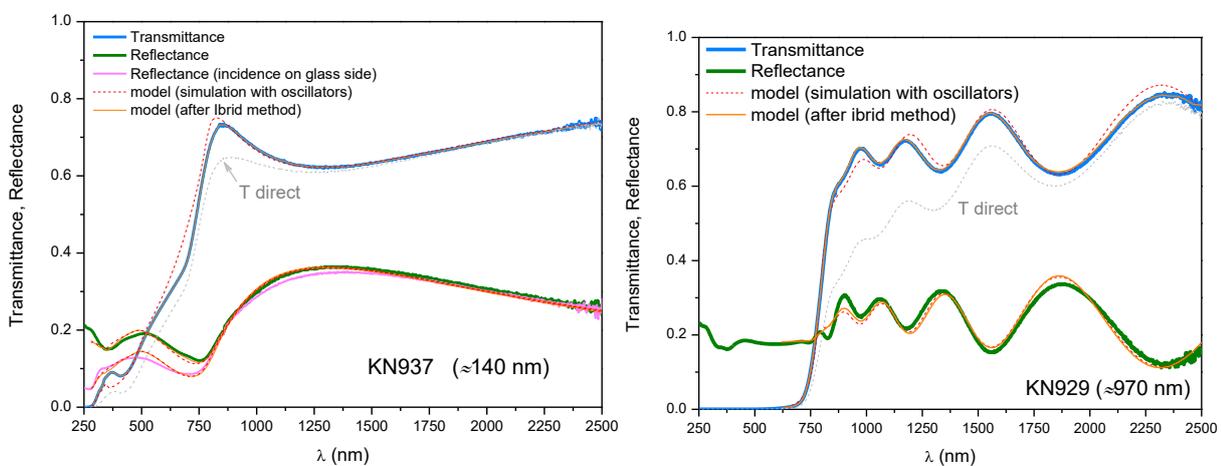


Figura 15: Spettri di trasmittanza e riflettanze dei due film di CZTS analizzati e relative curve teoriche simulate dai modelli ottici descritti.

Tabella 9: Modello di oscillatori utilizzato per l'analisi delle proprietà ottiche di due film di CZTS. Nel modello vengono rifiniti anche lo spessore (d), la rugosità ($rough$), e le disomogeneità di n (gradiente e curvatura).

Material	Osc	C	E_0 (eV)	D (eV)	K (eV)	d (nm)	rough (nm)	Grad_n	Curv_n
KN929a_CSL	DirGapCody	0.5837	1.57	0.038	1.98	970.9	68.3	-0.3259	0.0927
	DirGapCody	0.7	3.43	0.01	3.5				
	DirGapCody	0.5	2.5	0.01	1.4				
	Flat	2.1	—	—	—				
KN937a_CSL	DirGapCody	0.5837	1.57	0.04	1.98	142.5	15.1	0.0508	-0.0985
	DirGapCody	0.7	3.43	0.25	3.5				
	DirGapCody	0.5	2.5	0.1	1.4				
	Flat	2.1	—	—	—				

Gli andamenti delle costanti ottiche ricavate da questa analisi sono riportati in Figura 16, dove vengono confrontati con altri dati di letteratura ricavati sia da calcoli ab-initio [15] che da misure ellissometriche su campioni bulk [16] e su film sottile [17]. Nella figura sono anche riportati i valori di n e k ottenuti da misure ellissometriche da J.P. Gaston della HORIBA Jobin Yvon su un suo campione (comunicazione privata).

Gli andamenti di n e k ricavati per i nostri materiali sono in buon accordo con i dati ricavati dagli altri autori, sebbene i valori di n siano leggermente più bassi. Nel confronto tra i vari risultati è comunque necessario considerare che le misure ellissometriche in genere danno risultati poco affidabili per piccoli valori di k e cioè

per energie vicine o inferiori alla gap. Inoltre il valore della gap stessa dipende dal livello di ordine del materiale e, mentre sappiamo che i nostri campioni sono ben ordinati (in buon accordo con il valore ricavato per $E_g \approx 1.57$ eV), non sappiamo lo stato di ordine degli altri campioni analizzati. I valori delle costanti ottiche sono inoltre influenzati dalle caratteristiche dei vari campioni, come la compattezza, il grado di cristallinità, inhomogeneità del materiale, ecc.

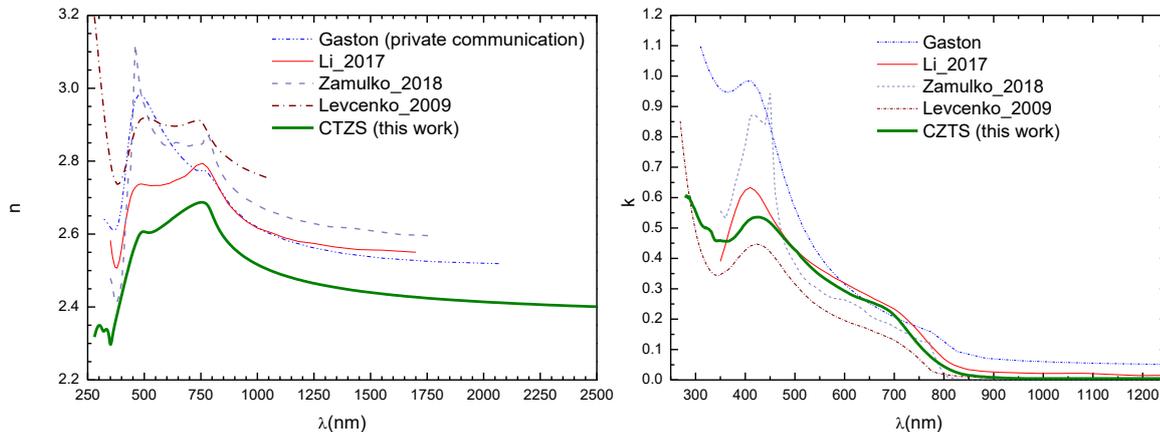


Figura 16: costanti ottiche del CZTS ricavate dall'analisi di due film sottili di diverso spessore (KN929 - 970 nm e KN937 - 140 nm) e confronti con i dati n e k disponibili dalla letteratura.

2.2.6 Valori di n e k per il film di CdS.

Le proprietà ottiche dello strato buffer di CdS sono state studiate analizzando un film analogo a quelli utilizzati nei nostri dispositivi e depositato su vetro soda-lime. Gli spettri di riflettanza e trasmittanza sono mostrati in Figura 17.

Le misure sono state analizzate con il modello di oscillatori riportato in Tabella 10, considerando un termine di tipo Direct Gap centrato intorno a 2.4 eV, in ottimo accordo con la bandgap del CdS nota dalla letteratura [18], un termine costante e un oscillatore ad energia più alta, intorno a 3.9 eV, inserito per descrivere l'assorbimento a basse lunghezze d'onda. Le costanti ottiche ricavate da questo modello di oscillatori sono state ulteriormente rifinite utilizzando il metodo ibrido (già descritto nel paragrafo 2), in cui l'andamento con lambda della parte reale ($n(\lambda)$) dell'indice di rifrazione viene descritta tramite gli oscillatori mentre la parte immaginaria ($k(\lambda)$) viene ricavata numericamente dai valori di trasmittanza e dai valori ipotizzati di n. Nei parametri di fit sono stati considerati anche lo spessore e la rugosità del film. Quest'ultimo parametro è stato considerato nell'analisi per descrivere le proprietà scatteranti del campione, evidenziate dagli esperimenti che mostrano una differenza tra la trasmittanza totale e quella diretta (Figura 17). I valori di spessore e rugosità risultano rispettivamente di 55 nm e 9 nm.

Gli andamenti di n e k sono riportati in Figura 18, insieme ai dati riportati in letteratura [7, 8, 19]. La curva rossa mostra invece i valori di n e K contenuti in un file dati per il CdS appartenente al database del programma di simulazione AFORS-HET.

Il valore di k ricavato da questa analisi risulta in ottimo accordo con i dati di letteratura. L'andamento di $n(\lambda)$ è simile a quello riportato da Carron, Hara e Palik, sebbene mostri valori leggermente più bassi, in accordo con quelli riportati nel database di AFORS-HET. Le differenze potrebbero dipendere dalle diverse caratteristiche dei campioni analizzati, ad esempio proprietà microstrutturali (grado di cristallinità e orientazione) o morfologiche (porosità, omogeneità), dovute a diversi metodi di deposizione dei campioni.

Tabella 10: Modello di oscillatori utilizzato per descrivere il campione di CdS analizzato. Nel modello vengono rifiniti anche lo spessore (d), la rugosità (rough), e le disomogeneità di n (gradiente e curvatura).

Material	Osc	E ₀ (eV)	C	D (eV)	K (eV)	d (nm)	rough	curv	Grad_n
CdS/SLG	DirGapTauc	2.4	15	0.042	2.014	54.2	9		-0.417
	DirGapCody	3.9	0.9	0.403	3.33				
	Flat	—	1.8	—	—				

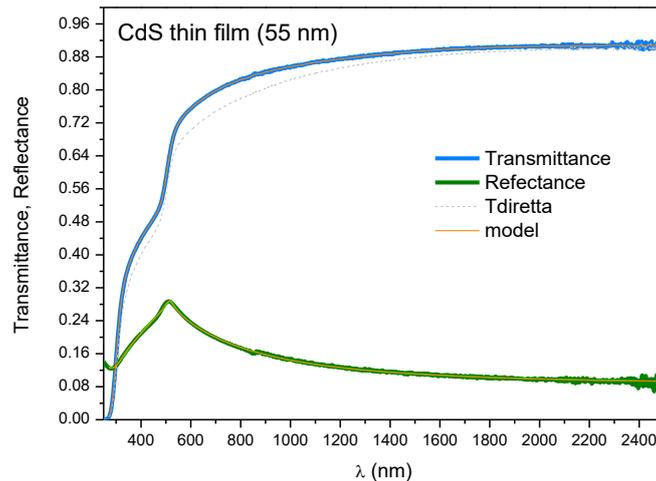


Figura 17: Spettri di trasmittanza e riflettanze del campione di CdS analizzato e relative curve teoriche simulate con l'analisi ottica descritta.

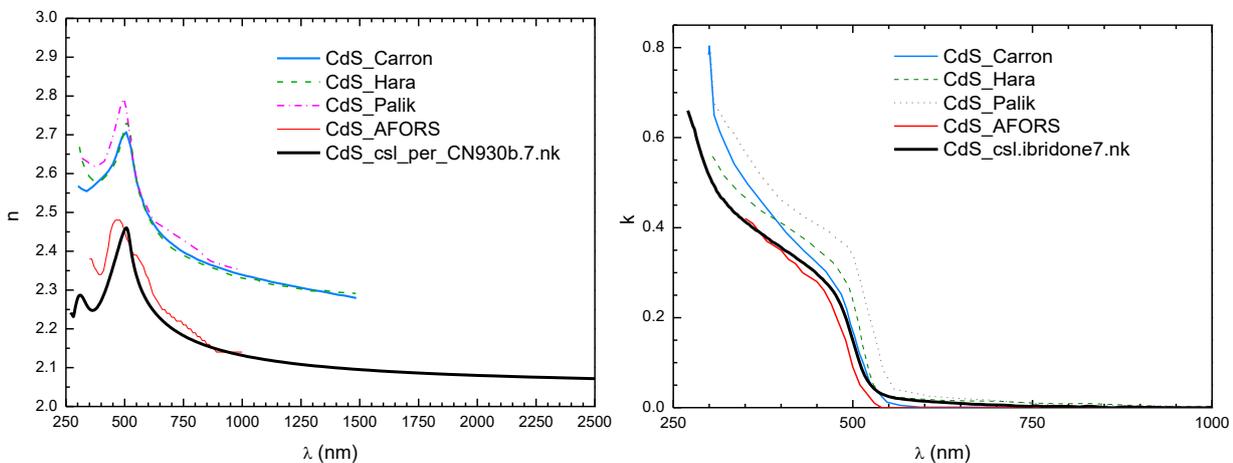


Figura 18: Valori di n e k per uno dei nostri film di CdS depositato per CBD con spessore di circa 50 nm (curva nera). Le costanti ottiche sono confrontate con quelle riportate in altri lavori di letteratura e con quelle contenute nel database del programma di simulazione AFORS-HET.

2.2.7 Valori di n e k per il film di ITO.

Gli andamenti di n e k di due nostri film di ITO sono stati ricavati studiando due film depositati per sputtering con le condizioni riportate in Tabella 11. Il campione depositato a 270 C corrisponde a quello utilizzato come contatto frontale nei nostri dispositivi, mentre quello a più alta temperatura è stato depositato dopo aver

esplorato altre condizioni di deposizione per provare a migliorare la trasparenza del nostro TCO per l'ulteriore ottimizzazione delle celle.

Tabella 11: condizioni di deposizione, resistività e spessore nominale di due film di ITO.

	T (°C)	P (mbar)	Potenza (W)	ρ_{sheet} (Ω/sq)	ρ ($m\Omega$ cm)	d nominale (nm)
ITO_331	270	1.1E-3	250 (DC)	18	0.5	270
ITO_297 (ottimizzato)	350	1.1E-3	150 (RF)	10	0.3	350

Gli spettri di trasmittanza e riflettanza di questi campioni sono mostrati in Figura 19. I dati sono stati analizzati considerando il modello di oscillatori riportato in Tabella 12, in cui viene utilizzato un oscillatore di tipo Gap diretta in corrispondenza della gap ottica del film, un oscillatore di Drude per descrivere l'assorbimento da portatori liberi e un termine costante (Flat). Gli oscillatori di Lorentz e l'oscillatore quantistico (Quantum-homo) sono stati inseriti nel modello per migliorare la simulazione delle curve sperimentali. Le curve di T e R simulate da tali modelli sono riportate in Figura 19. Le costanti ottiche n e k sono invece mostrate in Figura 20, dove sono anche riportati dei dati di letteratura relativi a campioni di ITO depositati per RF sputtering [20, 21].

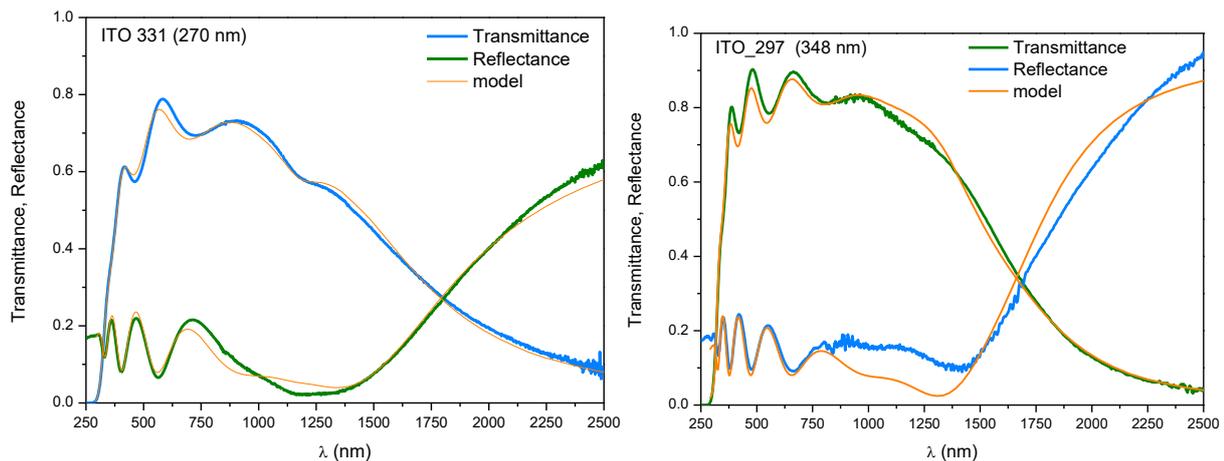


Figura 19: spettri di trasmittanza e riflettanza di due film di ITO e curve teoriche ricavate dai modelli di oscillatori descritti nel testo.

Tabella 12: Parametri delle funzioni analitiche degli oscillatori usati per modellare il comportamento ottico dei film di ITO investigati.

Material	Osc	C	E_0 (eV)	D (eV)	K (eV)	d (nm)	rough	curv	grad
ITO_331	DirgapTauc	7742	4.354	0.426	0.1254	270	8.7		
	Drude	—	1.5318	0.176	—				
	Flat	1.79	—	—	—				
	Lorentz	0.026	1.05	0.1973	—				
	Quant homo	5E6	6	9E-7	—				
ITO_297	DirgapTauc	72.4	3.927	0.168	0.633	348	8.5	—	—
	Drude	—	1.519	0.03	—				
	Flat	1.736	—	—	—				
	Lorentz	0.061	0.79	0.36	—				
	Quant homo	5E6	6	9E-7	—				

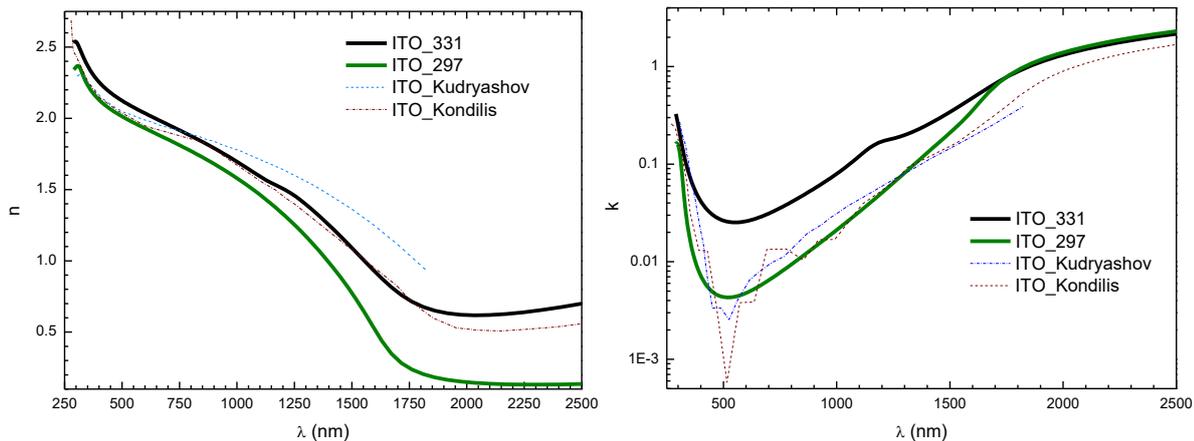


Figura 20: costanti ottiche ricavate per due film di ITO analizzati con i modelli descritti nel testo. I dati sono confrontati con quelli di letteratura [20, 21].

2.3 Simulazione ottiche dei dispositivi tandem e stack parziali

Le costanti ottiche ricavate dalle analisi precedenti sui singoli layer sono state utilizzate per analizzare gli spettri di trasmittanza di strutture più complesse multilayer, considerando sia stack parziali del dispositivo che la cella tandem completa, effettuando delle simulazioni ottiche con il programma kSEMAW già usato precedentemente.

L'obiettivo di questo studio è quello di capire se le limitazioni ottiche osservate nelle nostre celle tandem siano dovute a uno strato di molibdeno residuo che non viene convertito in solfuro o se invece siano principalmente dovute ad un assorbimento indesiderato nell'IR dei materiali utilizzati (ad esempio assorbimento da portatori liberi nei TCO, assorbimento sotto gap nel MoS₂ e/o CZTS).

A tal fine abbiamo effettuato delle simulazioni ottiche per ottenere un modello sia del dispositivo totale che degli stack intermedi dopo le diverse fasi di processo.

2.3.1 Simulazioni ottiche di stack intermedi: Trilayer e CZTS/Trilayer

Inizialmente abbiamo analizzato le proprietà ottiche del trilayer ZnO/FTO/Mo dopo il primo trattamento di solforizzazione, utilizzato per trasformare il Mo in MoS₂. In Figura 21 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.

I risultati mostrano che la solforizzazione è molto più efficace per i campioni depositati su SLG (curva rossa), a causa della presenza di sodio che, in accordo anche con quanto riportato in letteratura [5], sembra promuovere il processo di trasformazione del Mo in MoS₂.

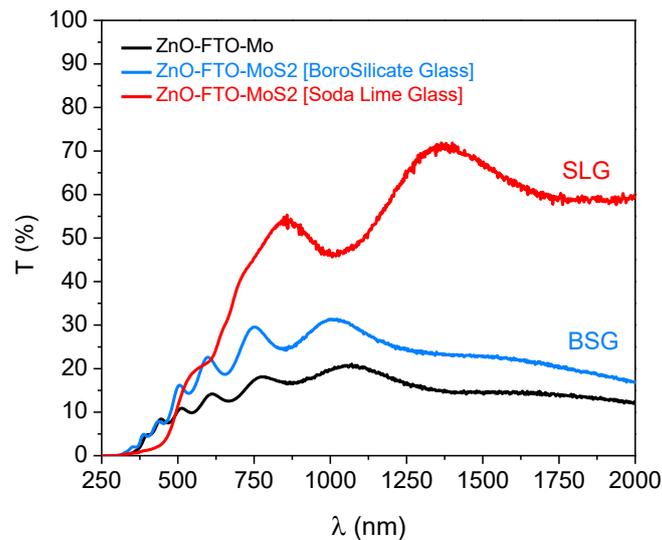


Figura 21: Trasmittanza del trilayer ZnO/FTO/Mo(MoS₂) as-deposited e dopo la solforizzazione su vetro soda lime (SLG) e borosilicato (BSG).

Viceversa, in assenza di sodio (BSG), la trasmittanza del trilayer è limitata al 25-30% (curva blu) a causa di uno strato residuo di Mo metallico che non viene trasformato in MoS₂. Questo è confermato dall’analisi ottica mostrata in Figura 22: la trasmittanza del trilayer solforizzato su BSG viene infatti ben descritta dalla curva teorica (in verde) simulata con kSEMAW considerando il modello ottico descritto a destra, in cui nella struttura è presente uno strato residuo di Mo (di circa 13 nm) non convertito in MoS₂.

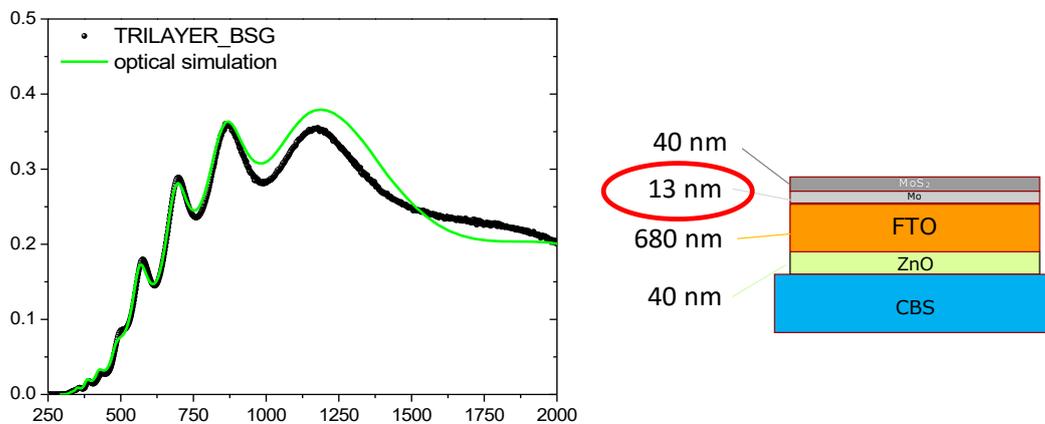


Figura 22: Trasmittanza del Trilayer (#770) su BSG dopo il processo di solforizzazione e curva teorica simulata con il modello ottico rappresentato a destra.

Questo risultato è in accordo con quelli ottenuti su wafer di silicio, già mostrati in Figura 4 e riportati qui in Figura 23, insieme alle curve teoriche simulate con kSEMAW. I risultati mostrano che dopo la prima solforizzazione, la trasmittanza del trilayer è limitata a circa il 25% a causa di un sottile strato di Mo metallico (≈10 nm) che rimane nello stack e che indica quindi una conversione solo parziale del Mo iniziale (da circa ≈29 nm) in MoS₂. Lo spettro sperimentale viene infatti modellato considerando il modello c-Si/ZnO(40nm)/FTO(450nm)/Mo(10nm)/MoS₂(61nm). Vale la pena notare che lo spessore del MoS₂ impostato nel modello è in buon accordo con quanto previsto dal rapporto tra i volumi molari di MoS₂ e Mo, di circa 3,3 (VM[Mo] = 9,4 cm³/mol e VM[MoS₂] = 31,6 cm³/mol), tenendo conto che con 10 nm di Mo residuo, solo 19 nm risultano convertiti in MoS₂.

Dopo la crescita del CZTS, la trasmittanza dello stack aumenta fino a circa il 50% grazie alla rimozione dello strato metallico di Mo, che viene convertito totalmente in MoS₂ durante il secondo processo di

solforizzazione. I dati sperimentali sono infatti ben modellati dalla curva teorica (Figura 23) ottenuta considerando il modello ottico c-Si/ZnO(40nm)/FTO(500nm)/MoS₂(93nm)/CZTS(950nm), senza nessuno strato metallico. Questo risultato è probabilmente dovuto al ruolo del sodio nel promuovere la formazione di MoS₂ durante la solforizzazione, in accordo con i risultati precedenti su BSG e SLG (Figura 21) e con altri lavori di letteratura [5].

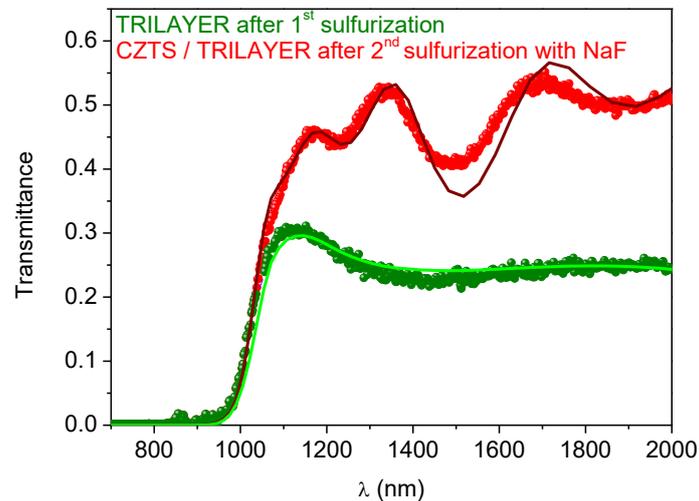


Figura 23: spettri di trasmittanza misurati su trilayer dopo la prima solforizzazione su c-Si e dopo la crescita del CZTS.

Nonostante il miglioramento della trasparenza, questo risultato dimostra che anche rimuovendo qualsiasi traccia di Mo metallico, la trasmittanza dello stack CZTS/trilayer su c-Si è limitata dall'assorbimento intrinseco dei materiali costituenti. Queste perdite ottiche diventano ancora più severe nel dispositivo completo, dove bisogna considerare anche il ruolo dei TCO utilizzati come front contact nella top cell.

2.3.2 Simulazioni del dispositivo completo

Per l'analisi delle perdite ottiche nel dispositivo completo è stata misurata la trasmittanza dell'intero stack della cella tandem in modo da sviluppare un modello ottico in grado di descrivere la struttura Si/ZnO/FTO/MoS₂/CZTS/CdS/ZnO/ITO. Lo spettro sperimentale è mostrato in Figura 24a (dati neri), insieme alla curva teorica (linea verde) simulata utilizzando il modello ottico c-Si(0.25mm)/ZnO(40nm)/FTO(450nm)/MoS₂(90nm)/CZTS(950nm)/ CdS(70nm)/ZnO(40nm)/ITO(230nm). La curva simulata è in buon accordo con quella sperimentale, confermando che il modello descrive correttamente il comportamento ottico del dispositivo.

Rispetto allo stack parziale CZTS/Trilayer/c-Si in Figura 23 si osserva una riduzione della trasmittanza all'aumentare della lunghezza d'onda a causa dell'assorbimento da portatori liberi nell'ITO.

Ovviamente le simulazioni delle misure spettrofotometriche su silicio tengono in considerazione l'assorbimento del wafer (Figura 24b), mentre per le applicazioni è interessante conoscere (e massimizzare) la radiazione che viene trasmessa all'interno della bottom-cell (T_{bottom}^{Sim}). Questo spettro può essere facilmente simulato utilizzando lo stesso modello ottico dello stack, ma prendendo come output la radiazione all'interno del wafer di silicio, come schematizzato in Figura 24c. Il risultato è riportato in Figura 24a come curva piena arancione.

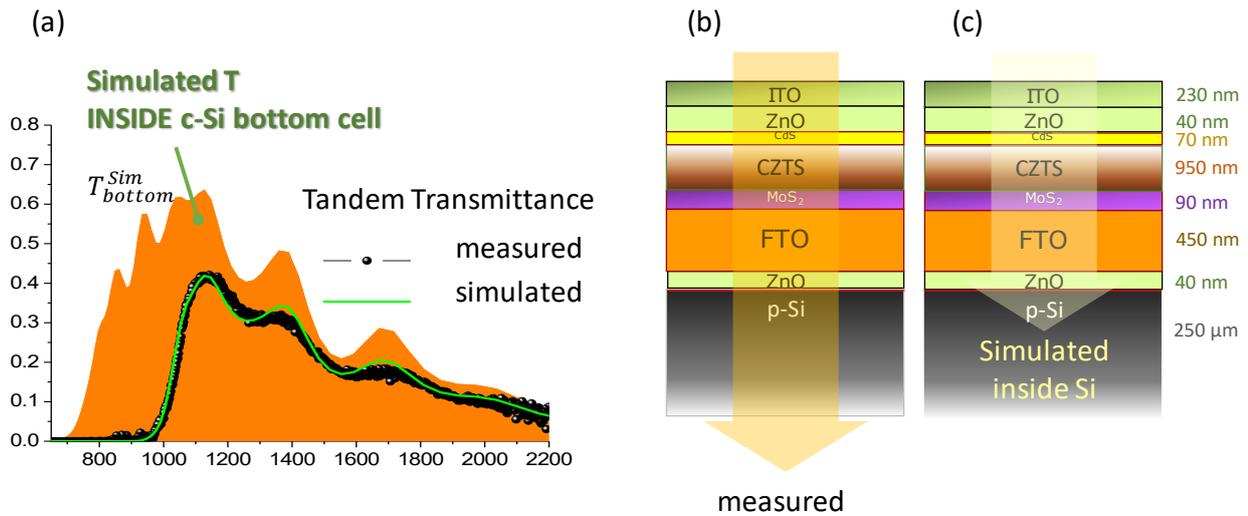


Figura 24: Trasmissione sperimentale di un dispositivo tandem completo (dati in nero) e relativa simulazione ottica (curva verde) considerando il modello ottico in (b). La curva arancione rappresenta la simulazione della luce trasmessa all'interno della bottom-cell, come da modello in (c).

Usando ora la IQE della bottom cell dopo il processo (ovvero misurata dopo la fabbricazione della tandem rimuovendo lo stack superiore) è possibile calcolare lo spettro di EQE atteso dalle simulazioni (EQE^{Sim}) moltiplicando la IQE per la radiazione trasmessa all'interno del wafer, ovvero

$$IQE \times T_{bottom}^{Sim} = EQE^{Sim}$$

Per questo calcolo abbiamo rifinito la T_{bottom}^{Sim} considerando che, rispetto al campione fin qui utilizzato per le misure ottiche su wafer di silicio, quello utilizzato per la tandem finale (con contatto posteriore sul retro della bottom-cell e caratterizzato con le misure JV ed EQE) ha un layer di FTO più spesso. La trasmittanza all'interno della bottom cell è stata quindi risimulata usando lo stesso modello ottico precedente, ma con un layer di FTO da 560 nm, anziché 450nm (Figura 25). La nuova curva T_{bottom}^{Sim} è mostrata in Figura 25 (curva arancione piena) ed è stata usata per calcolare la EQE teorica, EQE^{Sim} , mostrata nella stessa figura come curva blu. Il buon accordo tra la curva teorica e quella sperimentale (EQE bottom cell, in verde), oltre a confermare la validità del modello ottico, dimostra che la J_{sc} è limitata principalmente dalle perdite ottiche causate dall'assorbimento intrinseco dei materiali utilizzati nel top-stack e che non ci sono residui di molibdeno metallico.

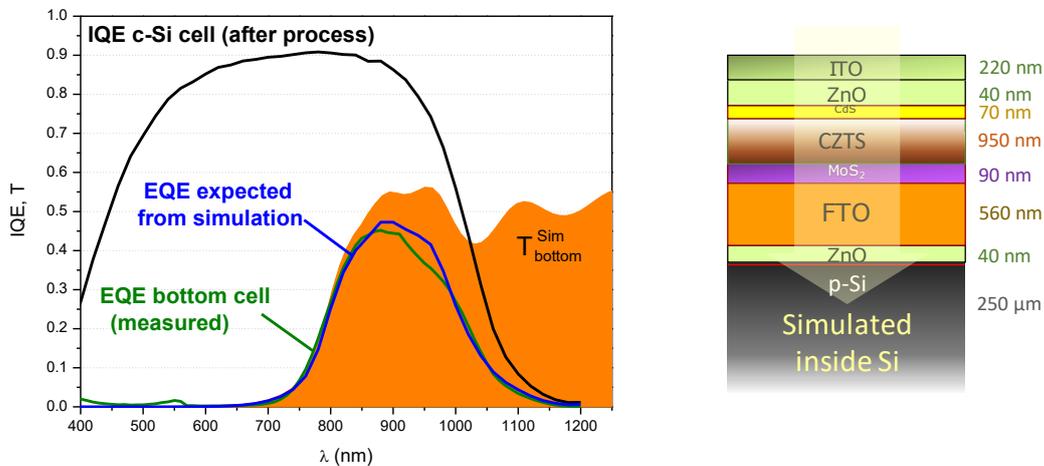


Figura 25: confronto tra la EQE sperimentale (curve verde) e teorica (curve blu) della bottom cell. La curva teorica è calcolata dalla IQE misurata dopo il processo (curve nera) e dalla radiazione trasmessa all'interno del wafer (area arancione - simulata con il modello ottico).

2.3.3 Contributo dei singoli layer alla luce totale trasmessa nella bottom-cell

Per ottimizzare il comportamento ottico delle celle CZTS/Si tandem, è importante identificare gli strati principalmente responsabili delle perdite ottiche.

Per avere una prima idea del contributo di ogni layer alla luce totale trasmessa all'interno della cella bottom è possibile considerare la trasmittanza di ogni singolo strato come data da un singolo passaggio di luce in ogni materiale e trascurando quindi tutte le riflessioni multiple alle interfacce. Al passaggio nell'*i*-esimo layer (con spessore d_i e coefficiente d'assorbimento α_i) la radiazione subisce un'attenuazione $e^{-\alpha_i d_i}$ e quindi, trascurando tutte le riflessioni, un limite superiore per la radiazione trasmessa nella bottom cell T^{Max} è dato dal prodotto:

$$T^{Max} = \prod_i e^{-\alpha_i d_i}, \quad \text{con } \alpha_i = 4\pi k_i / \lambda.$$

dove k_i è la parte immaginaria dell'indice di rifrazione del layer *i*-esimo, ricavato dai modelli ottici descritti nei paragrafi precedenti per i vari materiali.

I contributi dei singoli layer ($e^{-\alpha_i d_i}$) e la corrispondente radiazione T^{Max} sono mostrati in Figura 26, insieme agli spessori dei vari strati considerati nel modello ottico.

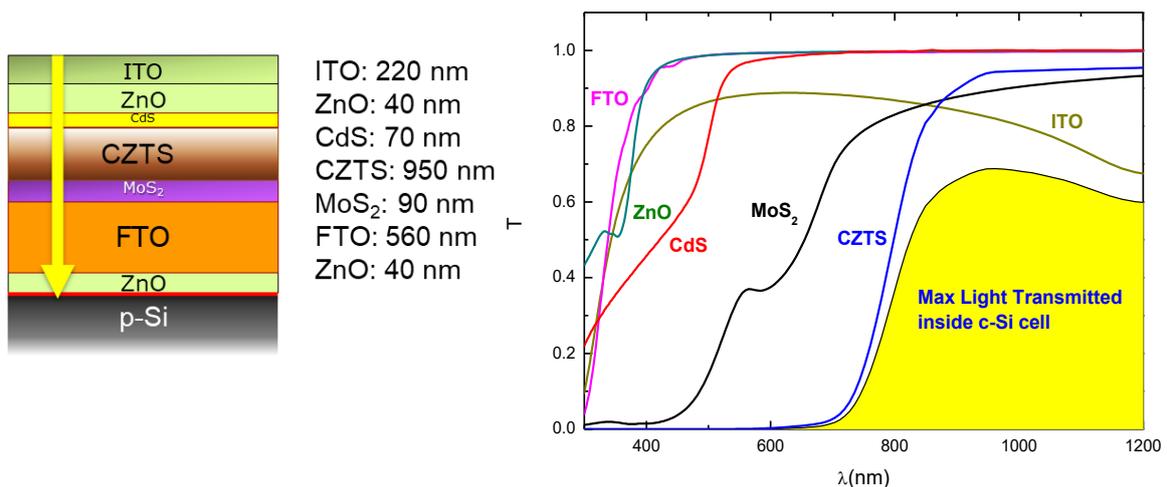


Figura 26: Contributi dei singoli layer ($e^{-\alpha_i d_i}$) alla luce massima trasmessa nella bottom cell, calcolata trascurando le riflessioni multiple (limite superiore, T^{Max}). A sinistra uno schema del dispositivo con gli spessori dei vari strati.

La Figura 26 mostra chiaramente che, oltre all'assorbimento da portatori liberi nell'ITO, che si rivela il principale responsabile delle perdite ottiche, anche l'MoS₂ ha un ruolo importante nel limitare la trasmittanza totale. Inoltre, anche se in misura minore, la coda di banda del CZTS dà un contributo all'assorbimento totale.

Queste conclusioni derivano da un calcolo approssimato che dipende ovviamente dalla struttura specifica del dispositivo attraverso gli spessori dei singoli layer d_i . Ciononostante, tali conclusioni rispecchiano le proprietà intrinseche dei materiali poiché paragonando direttamente i coefficienti di estinzione k_i dei vari materiali (Figura 27) si vede chiaramente che nella regione di interesse ($750 \text{ nm} < \lambda < 1200 \text{ nm}$) ITO e MoS₂ sono i materiali più critici con il maggiore assorbimento ottico (proporzionale a k) e che anche il CZTS introduce una coda di assorbimento non trascurabile tra 750 nm e 900 nm.

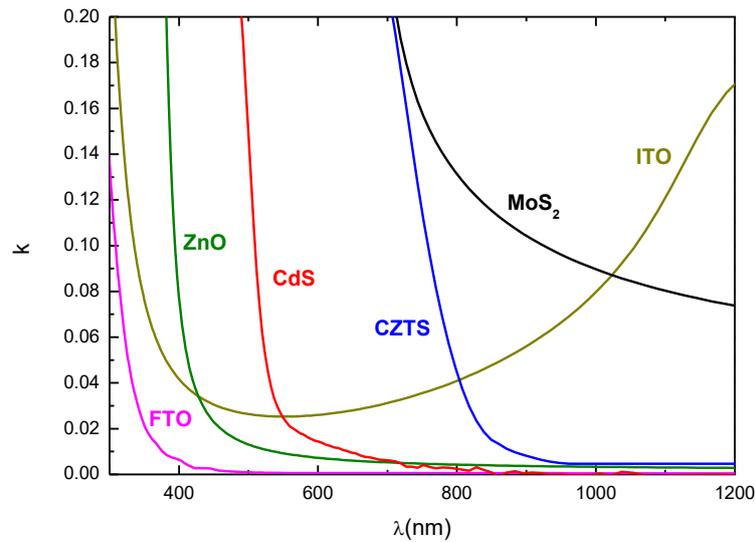


Figura 27: coefficienti di estinzione k dei materiali utilizzati nel dispositivo tandem CZTS/Si.

Al contrario, ZnO e FTO appaiono meno critici in quanto lo strato di ZnO, con un k (ovvero α) basso ma non completamente trascurabile, di solito è di poche decine di nanometri (40 nm nel nostro caso) mentre lo FTO, impiegato come strato barriera per il sodio (spesso circa 500 nm), mostra un $k < 5 \times 10^{-4}$, che corrisponde a $\alpha < 100 \text{ cm}^{-1}$ tra 750-1200 nm). Per quanto riguarda lo strato buffer di CdS, la sua ottimizzazione migliorerebbe le prestazioni della cella superiore riducendo l'assorbimento nella regione energetica UV-blu, ma non influisce sulle prestazioni della cella bottom, essendo trasparente per $\lambda > 700 \text{ nm}$.

2.4 Modello ottico di un dispositivo ottimizzato e analisi teorica della J_{sc} ottenibile con i materiali disponibili

Alla luce dei risultati ottenuti dal modello ottico del dispositivo tandem analizzato, abbiamo utilizzato gli strumenti di simulazione ottica già implementati per stimare i possibili miglioramenti che si possono ottenere in termini di perdite ottiche riducendo semplicemente lo spessore degli strati che maggiormente contribuiscono all'assorbimento nell'IR ovvero ITO, MoS_2 e CZTS.

Come primo step è stata fatta una simulazione della luce trasmessa all'interno della bottom-cell considerando una struttura di dispositivo ottimizzata, schematizzata in Figura 29, dove gli spessori di ITO, MoS_2 e CZTS sono stati ridotti rispettivamente a 150 nm, 30 nm e 300 nm.

Per la simulazione sono state utilizzate le costanti ottiche dei materiali attualmente disponibili e già analizzati nel paragrafo 2.2, a parte per il layer di ITO che si è rivelato particolarmente critico per l'elevato assorbimento da portatori liberi. Per questo materiale abbiamo quindi usato le costanti ottiche di un ITO ottimizzato, depositato con diverse condizioni di sputtering rispetto a quelle tipicamente usate nei dispositivi per aumentarne la trasparenza. In Tabella 13 sono riportate le condizioni di deposizione di un ITO standard (ITO_331), analogo a quello utilizzato nella tandem, e quelle del campione ottimizzato (ITO_297). Le due trasmittanze sono confrontate in Figura 28, dove si osserva che il materiale ottimizzato, nonostante il maggiore spessore del film analizzato, mostra una trasparenza nettamente più alta del campione standard. Oltre a un guadagno in termini ottici, il nuovo materiale mostra anche un miglioramento delle proprietà elettriche, come rivelato dai valori di resistività in Tabella 13.

Tabella 13: condizioni di deposizione, resistività e spessore di un campione di ITO standard (usato nei dispositivi) e di un film di ITO ottimizzato con trasparenza e conducibilità maggiori.

	T (°C)	P (mbar)	Potenza (W)	ρ_{sheet} (Ω/sq)	ρ (m Ω cm)	Thick nominale
ITO_331 (standard)	270	1.1E-3	250 (DC)	18	0.5	280 nm
ITO_297 (ottimizzato)	350	1.1E-3	150 (RF)	10	0.3	360 nm

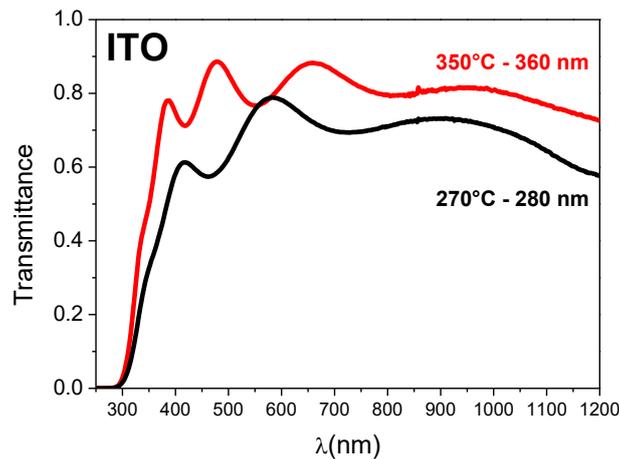


Figura 28: Spettri di trasmittanza misurati su film di ITO depositati con diverse condizioni di sputtering a diverse temperature.

Le costanti ottiche del nuovo ITO (#297) sono state già mostrate in precedenza (paragrafo 2.2.7) e sono state considerate per modellare il comportamento ottico del dispositivo ottimizzato.

In Figura 29 è mostrata la radiazione trasmessa all'interno del wafer di silicio, considerando il top-stack con spessori ridotti e ITO ottimizzato (T^{Opt} – curva verde). Per confronto nella stessa figura è mostrata la trasmittanza nel wafer di silicio simulata in precedenza nel dispositivo reale (T_{bottom}^{Sim} , Figura 25, con ITO standard non ottimizzato e spessori di ITO, MoS₂ e CZTS maggiori).

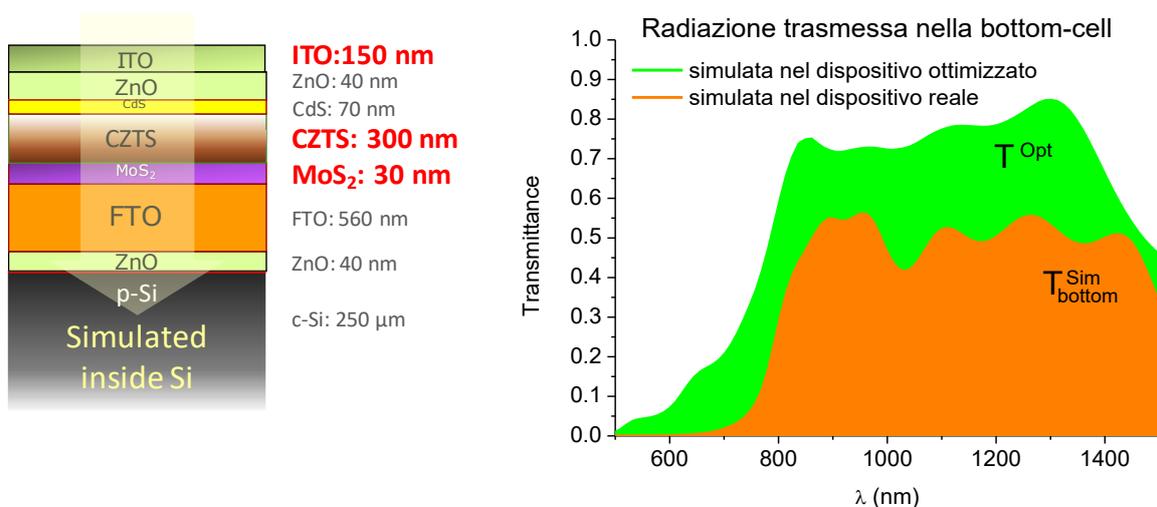


Figura 29: schema del dispositivo ottimizzato (con spessori di ITO, MoS₂ e CZTS ridotti e ITO ottimizzato). A destra la simulazione della luce trasmessa nella bottom cell del dispositivo ottimizzato (T^{Opt} , curva verde) e confronto con la luce trasmessa nel dispositivo reale, analizzato in precedenza (T^{Sim} , curva arancione).

Usando la trasmittanza del top-stack ottimizzato (T^{Opt}) e la IQE della bottom cell, è possibile ricavare la EQE della bottom e successivamente calcolare la Jsc che può essere ottenuta con i materiali disponibili.

In Figura 30(a) è mostrata la EQE simulata ($EQE^{Opt} = T^{Opt} \times IQE$) considerando la IQE della bottom-cell usata nella tandem (e misurata dopo il processo di fabbricazione): questo spettro corrisponde a una corrente di corto circuito di 10.9 mA/cm². Questo risultato dimostra che rispetto al dispositivo reale (con una Jsc di circa 6 mA/cm²), già la sola ottimizzazione del ITO e la riduzione di spessore degli strati maggiormente assorbenti nell'IR permette un notevole miglioramento della Jsc del dispositivo.

Un ulteriore aumento della Jsc può essere ragionevolmente atteso pensando di ottimizzare anche la bottom-cell di silicio, usando wafer testurizzati anziché flat. I dati di IQE di una cella in silicio a omogiunzione testurizzata sono riportati in Figura 30(b). Con calcoli analoghi ai precedenti (trascurando eventuali degradazioni della IQE durante la fabbricazione della tandem) si otterrebbe la EQE^{Opt} in Figura 30(b), che corrisponde a una Jsc di 13.35 mA/cm².

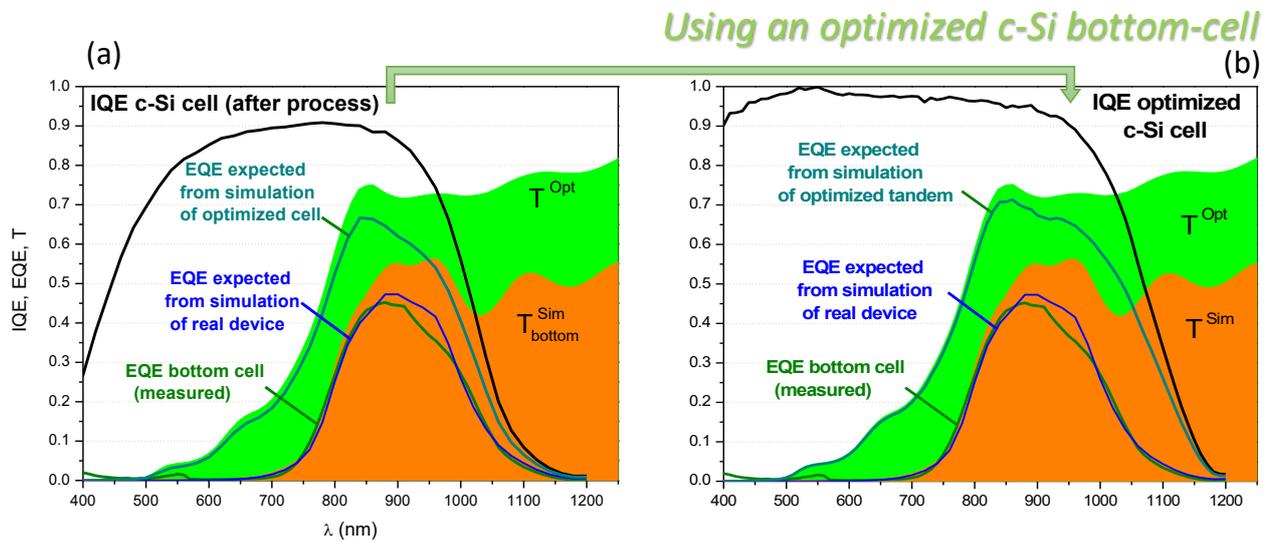


Figura 30: (a) Trasmittanza simulata all'interno del silicio nel dispositivo reale (T^{Sim} - curva arancio) e con top-stack ottimizzato (T^{Opt} - curva verde), IQE della bottom-cell misurata (curva nera), EQE della bottom-cell misurata (curva verde), simulata nel dispositivo reale (EQE^{Sim} - curva blu) e simulata nel dispositivo con top-stack ottimizzato (EQE^{Opt} - curva ciano). In (b) sono riportate le stesse curve, ma la EQE^{Opt} è calcolata considerando la IQE di una bottom cell ottimizzata con wafer di silicio testurizzato (curva nera).

Si è inoltre supposto di usare come cella bottom una eterogiunzione in silicio con una IQE migliore della omogiunzione. Il risultato di questa simulazione è mostrato in Figura 31 e fornisce una corrente della cella bottom di 14.35 mA/cm².

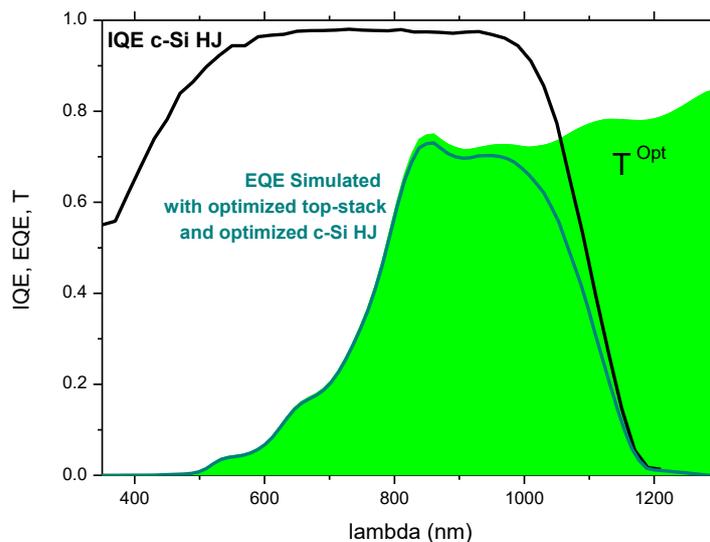


Figura 31: Simulazione della trasmittanza all'interno del silicio per una struttura ottimizzata (curva verde). La curva nera è la IQE di una cella ad eterogiunzione. La curva ciano è il prodotto delle due che dà la EQE della cella bottom nella tandem ottimizzata.

Da queste analisi emerge quindi che, con i materiali disponibili, usando una struttura ottimizzata della top-cell, una bottom-cell ad elevata IQE e assumendo l'assenza di degradazione dei materiali durante il processo di fabbricazione, sarebbe possibile realizzare un dispositivo tandem con J_{sc} dell'ordine di 14 mA/cm^2 .

Ulteriori miglioramenti richiedono invece un lavoro sull'assorbitore. Per avere celle tandem di interesse pratico è infatti necessario ottenere una J_{sc} vicina a 20 mA/cm^2 . Dalle simulazioni appare evidente che con i materiali attuali la EQE della bottom cell sarebbe limitata dall'assorbimento del CZTS. Per raggiungere valori di corrente più elevati è necessario aumentare la gap ottica dell'assorbitore e/o ridurre l'ampiezza della sua coda di Urbach.

2.4.1 Conclusioni e strategie per l'ulteriore sviluppo di celle tandem CZTS/Si

Dalle simulazioni precedenti è emerso che, già con i materiali attualmente disponibili, sarebbe possibile realizzare celle tandem con J_{sc} superiori a 10 mA/cm^2 semplicemente ottimizzando la struttura del top-stack, riducendo lo spessore dei layer maggiormente assorbenti nell'IR e sostituendo il contatto frontale di ITO con un layer ottimizzato e più trasparente. Per raggiungere un valore della J_{sc} maggiore di 10 mA/cm^2 , tuttavia, l'ottimizzazione del solo top-stack non è sufficiente, ma è necessario utilizzare una bottom-cell di silicio con prestazioni (IQE) migliori, utilizzando wafer testurizzati.

L'uso di substrati non-flat, tuttavia, non è compatibile con il processo attualmente utilizzato per la fabbricazione del contatto trilayer ZnO/FTO/Mo, poiché il Mo metallico deve essere trasformato in MoS_2 attraverso un trattamento di solforizzazione. Nel caso di wafer testurizzati, questo trattamento porta alla formazione di fasi indesiderate di solfuri di stagno, che segregano come *platelets* sulla superficie del trilayer generando poi problemi di *shunt* nella top cell durante le fasi successive di processo. Un esempio tipico di trilayer solforizzato su wafer di silicio testurizzato è mostrato in Figura 32, dove sono ben visibili le segregazioni superficiali di SnS_x .

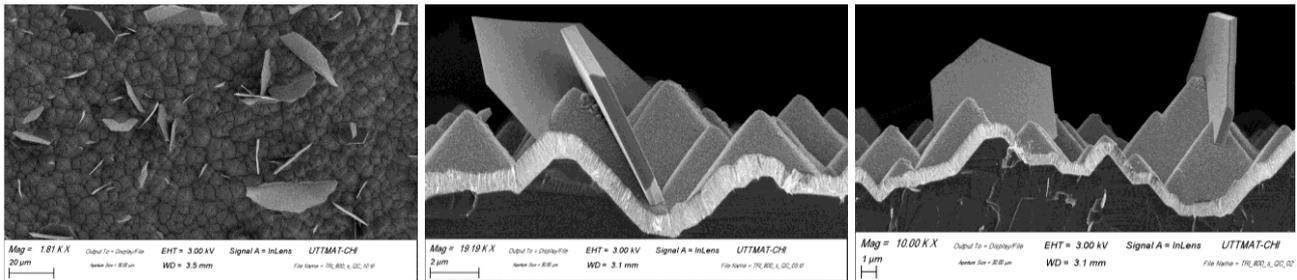


Figura 32 Immagini SEM di tipiche segregazioni di SnS_x osservate dopo la solforizzazione del contatto trilayer su wafer di Si testurizzati.

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 contatto trilayer, utilizzando una struttura che preveda la deposizione diretta di un layer di MoS_2 evitando così lo step di solforizzazione.

3 Crescita del $\text{MoS}_2\text{:Nb}$ per sputtering

La soluzione più semplice per evitare di avere *layer* residui di Mo metallico è quella di depositare direttamente film di MoS_2 . A tale scopo abbiamo acquistato un target di MoS_2 drogato con Niobio allo 0.5% in peso. Per capire il motivo del drogaggio bisogna considerare che la soglia di fotoemissione del MoS_2 (cioè la differenza tra il livello di vuoto e il VBM) è di 5.6 eV [22] e quindi è uguale o maggiore di quella del CZTS (circa 5.5 eV). Sappiamo che questi numeri non permettono di stabilire con esattezza l'allineamento delle bande dell'eterogiunzione CZTS/ MoS_2 poiché la "electron affinity rule" dà solamente stime indirette che portano comunque a ritenere che $E_v(\text{CZTS}) - E_v(\text{MoS}_2) = 0.20$ eV [23]. Questo allineamento è adatto ai nostri scopi ma l'entità del *band-bending* nei due materiali dipende anche dalla posizione dei loro livelli di Fermi e per avere un effetto "Back Surface Field" nel CZTS sarebbe necessario che il MoS_2 fosse di tipo *p*. Purtroppo questo materiale tende spontaneamente ad essere di tipo *n* e uno dei pochi droganti che sembrerebbero in grado di dare un drogaggio *p-type* è il Niobio.

Lo studio dei film di MoS_2 è partito esaminando la dipendenza delle loro proprietà ottiche, morfologiche e chimiche dalle condizioni di sputtering (pressione di Argon, temperatura del substrato e potenza di sputtering) e dall'effetto dei trattamenti termici. I film sono stati quindi sottoposti ad ulteriori caratterizzazioni volte a valutare l'effettiva concentrazione del drogante e la presenza di contaminazioni (tramite GDOES) oltre all'analisi delle proprietà elettriche (XPS/UPS e J-V).

3.1.1 Dipendenza delle proprietà ottiche dalle condizioni di sputtering e dai trattamenti *post-deposition*

La prima fase del lavoro è stata dedicata all’ottimizzazione delle condizioni di deposizione per ottenere film con una corretta stechiometria ed una elevata trasparenza. Dopo i primi esperimenti, sono stati fissati alcuni parametri di processo, come la potenza di sputtering (150W-RF) e la temperatura di deposizione (270°C nominali, che corrispondono a circa 180°C sul campione), mentre è stato effettuato uno studio più approfondito sull’effetto della pressione di sputtering, che è stata variata tra $1.1 \cdot 10^{-3}$ e $4.0 \cdot 10^{-2}$ mbar. Il tempo di deposizione è stato regolato in modo da ottenere uno spessore di circa 200 nm, adatto per una buona caratterizzazione spettrofotometrica sia della trasmittanza che della riflettanza.

I risultati delle misure spettrofotometriche (Figura 33) mostrano un aumento della trasmittanza accompagnato da una riduzione della riflettanza al crescere della pressione di sputtering.

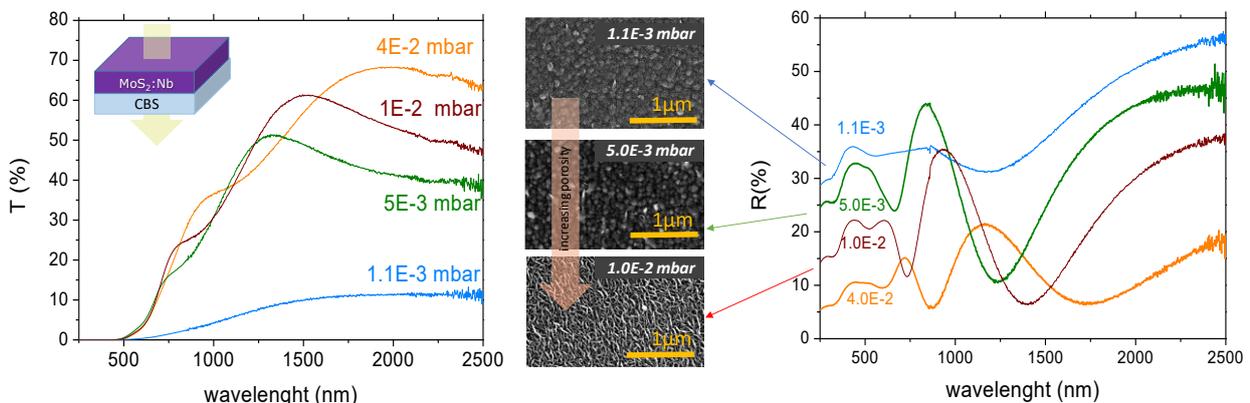


Figura 33: Trasmittanza e riflettanza di film di MoS₂:Nb depositati su Corning Borosilicate glass (CBS) a diverse pressioni di sputtering. Al centro, le foto SEM in planare di tre campioni depositati con pressioni crescenti da $1.1 \cdot 10^{-3}$ a $1.0 \cdot 10^{-2}$ mbar.

Questi due trend sono dovuti alle differenze chimiche e morfologiche tra campioni depositati a diverse pressioni. La riduzione della R a basse lunghezze d’onda osservata al crescere della pressione di deposizione è dovuta a una riduzione dell’indice di rifrazione, legato ad un aumento della porosità dei film. Questo effetto, dapprima suggerito dalle misure ottiche e dalle immagini dalle caratterizzazioni SEM in planare (Figura 33), è stato confermato da misure di densità del film che deve ovviamente diminuire in un materiale poroso. La densità è stata ricavata misurando peso, spessore ed area di campioni depositati su un sottile substrato di vetro soda lime spesso circa 100 μm. Il peso del film è stato ricavato da quello del campione totale, sottraendo quello misurato sul solo substrato prima della deposizione e la porosità è stata valutata rapportando la densità del film con la densità teorica del solfuro di molibdeno (5.06 g/cm^3). Come ulteriore verifica, il peso del substrato iniziale è stato nuovamente misurato dopo la deposizione, rimuovendo il film di MoS₂ in H₂O₂.

I risultati, riportati in Tabella 14, confermano un trend di porosità crescente all’aumentare della pressione di sputtering, in accordo con quanto ipotizzato dall’analisi dei valori di riflettanza a basse lunghezze d’onda.

Tabella 14 misure di porosità su campioni di MoS₂ depositati a differenti pressioni di sputtering

	T dep	P (mbar)	Porosità as-dep	Porosità Solf. 13 min st
MoS_25	270	1.0E-02	≈ 40%	—
MoS_26	270	5.0E-03	≈ 20%	≈ 20%
MoS_27	270	1.1E-03	<0	<0

La riduzione della trasmittanza osservata al diminuire della pressione di deposizione in Figura 33 è dovuta invece ad una minore incorporazione di zolfo al diminuire della pressione di sputtering, come confermato dalle misure EDX. I risultati in Tabella 15 e Figura 34 mostrano infatti che il rapporto $[S]/[Mo]$ diminuisce al diminuire della pressione nei campioni appena depositati mostrando un valore molto inferiore a 2 nel caso del campione cresciuto a pressione più bassa (#27). Al diminuire della pressione di sputtering si ottengono quindi materiali con composizioni *Mo-rich*, più compatti, più conduttivi e meno trasparenti.

Tabella 15: misure EDX di composizione chimica su campioni di MoS_2 depositati a differenti pressioni (prima e dopo i trattamenti di solforizzazione)

sample	Press	Mo (at%)	S (at%)	S/Mo	Mo (at%)	S (at%)	S/Mo	Mo (at%)	S (at%)	S/Mo
as-dep				Sulf_13 min			Sulf_60 min			
#27	1.1 e-3	43.55	56.45	1.30	39.73	60.27	1.52	29.26	70.74	2.42
#26	5.0 e-3	39.59	60.41	1.52	37.03	62.97	1.70	27.84	72.16	2.59
#28	1.0 e-2	31.71	68.29	2.15	29.36	70.64	2.40	28.3	71.7	2.53

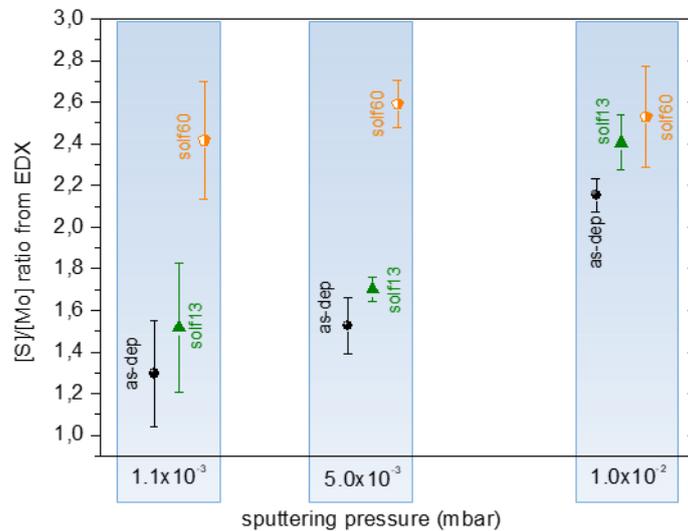


Figura 34: Dipendenza della composizione dei film di MoS_2 dalla pressione di sputtering, nello stato *as-deposited* e dopo trattamenti termici

Campioni sottoposti ad un annealing termico da 60 minuti a 580°C in atmosfera inerte mostrano un miglioramento della trasparenza del film (Figura 35), principalmente a causa del miglioramento della cristallinità del materiale, come evidenziato dalle caratterizzazioni XRD in Figura 36, mentre l'EDX non ha evidenziato alcuna differenza apprezzabile di composizione rispetto ai campioni *as-deposited*.

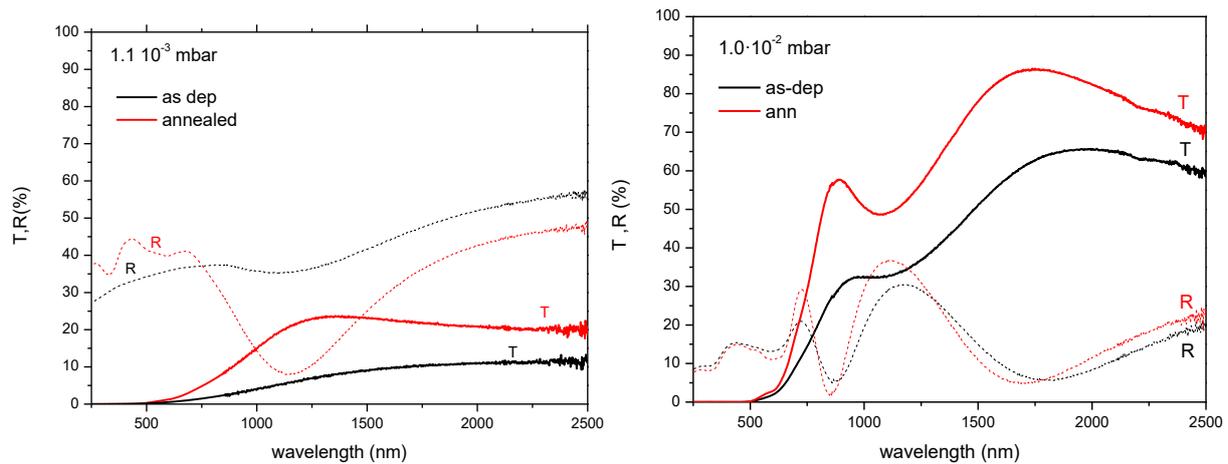


Figura 35: Caratterizzazione spettrofotometrica di due campioni di MoS₂ cresciuti a diverse pressioni di sputtering negli stati *as-deposited* e *annealed*.

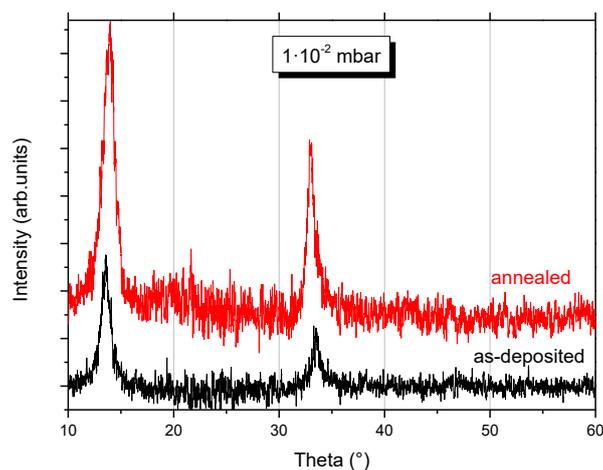


Figura 36: Spettri XRD di un film di MoS₂ *as-deposited* e *annealed*.

Per correggere la stechiometria dei campioni sono stati testati due trattamenti di solforizzazione (@580°C in atmosfera di zolfo) allo scopo di aumentare il rapporto [S]/[Mo]: un processo con basse pressioni parziali di zolfo e con 13 minuti di permanenza dei vapori durante l'annealing (sulf_13), e un processo più aggressivo con pressione parziale più alta e tempo di permanenza dello zolfo di 60 minuti (sulf_60).

I dati EDX dopo questi trattamenti (Tabella 15 e Figura 34) mostrano che anche nei campioni depositati alle due pressioni più basse il rapporto [S]/[Mo] sale leggermente a seguito del processo di solforizzazione meno aggressivo, da 13 minuti, mentre diventa maggiore di 2 utilizzando un processo di solforizzazione da 60 minuti. Il campione depositato a pressione più alta mostra invece una maggiore incorporazione di zolfo già nella fase *as-dep*, con un rapporto [S]/[Mo] ≈ 2.15, che rimane circa costante (entro gli errori di misura) anche a seguito dei processi di solforizzazione.

Le trasmittanze dei campioni *as-deposited* e sottoposti a questi trattamenti di solforizzazione sono confrontate in Figura 37. L'aumento di trasparenza nei due campioni depositati a pressioni di sputtering minori è dovuto principalmente all'arricchimento in zolfo, più evidente nel campione depositato a bassa pressione. L'aumento della trasmittanza nel campione depositato ad alta pressione, con una stechiometria corretta già nello stato *as-deposited*, è dovuto invece solo al miglioramento della cristallinità del film come già descritto in precedenza (Figura 35).

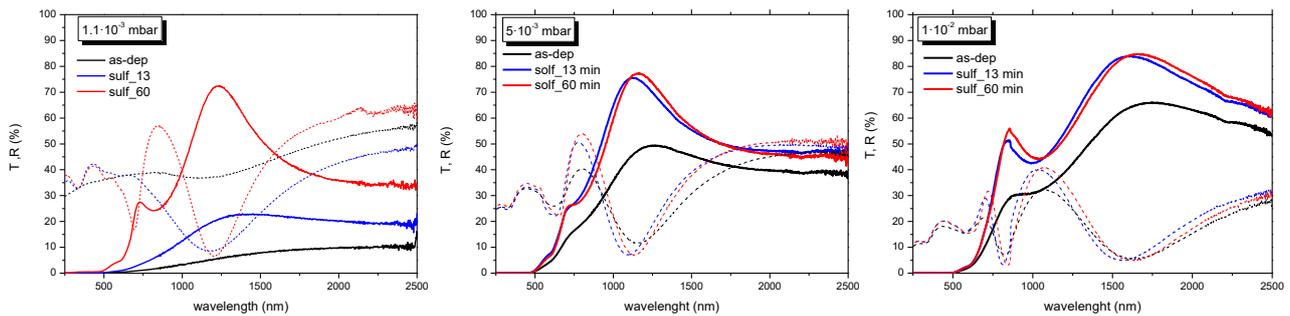


Figura 37: Caratterizzazione spettrofotometrica per campioni di MoS₂ depositati a diverse pressioni di sputtering e misurati *as-deposited* e dopo i due trattamenti di solforizzazione da 13 e 60 min.

3.1.2 Profili GDOES: stima del rapporto Nb/Mo nei film di MoS₂:Nb, e contaminazioni di Sodio

La quantità di Nb presente nei film di MoS₂:Nb depositati per sputtering è stata stimata utilizzando l'apparato di Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES) a nostra disposizione. Il target ha una composizione nominale MoS₂/NbS₂=99.5/0.5 wt% che, viste le masse molecolari (MM) molto simili, si traduce in una percentuale molare di NbS₂ dello 0.51%. Essendo MM(MoS₂) =160 gr/mol e ρ(MoS₂) =5.06 gr/cm³, si ha un volume molare Vm=MM/ρ=31.6 cm³/mol che corrisponde a [MoS₂] =1.9E22 cm⁻³, e moltiplicando 0.51% per 1.9E22 si ottiene [Nb]=9.7e19 cm⁻³.

Per stimare questa concentrazione nei film è necessaria una taratura del segnale di Niobio verso quello del Molibdeno utilizzando un campione di riferimento con [Mo]/[Nb]=0.67. Il profilo GDOES di questo campione ha un rapporto Mo/Nb=1.8, mentre sui film depositati il rapporto dei segnali GDOES è Mo/Nb≈550 da cui [Mo]/[Nb]=205 e quindi [Nb]/[Mo]=0.49%, in buon accordo con il valore del target (0.51%).

In Figura 38 è riportato il profilo di composizione GDOES di un MoS₂:Nb in cui l'intensità dei segnali è stata riscalata per visualizzare sulla stessa scala i segnali osservati, che altrimenti avrebbero intensità molto diverse. Tutti i film cresciuti per sputtering mostrano una contaminazione di sodio evidente, che tende ad accumularsi all'interfaccia con il substrato. Al termine di una serie di controlli che hanno preso in considerazione l'eventuale effetto del sodio contenuto nel substrato, è stata concluso che la contaminazione di sodio proviene del target usato per lo sputtering, ed è quindi inevitabile. L'effetto delle contaminazioni di sodio all'interno del film di MoS₂:Nb sarà verificato attraverso caratterizzazione elettriche.

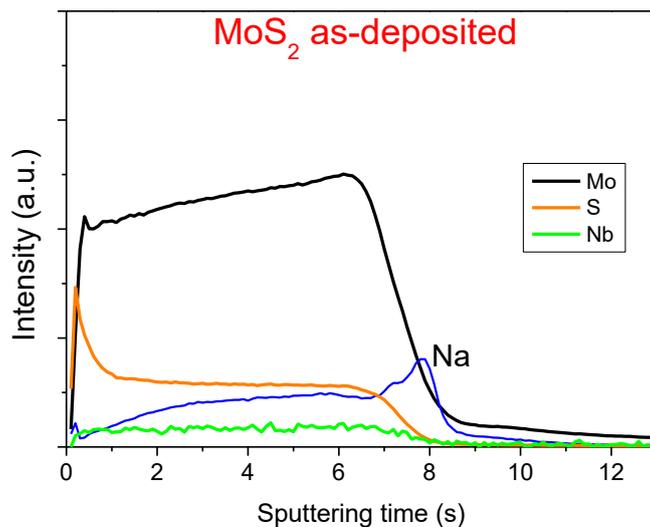


Figura 38: Profilo GDOES di un film di MoS₂:Nb depositato per sputtering. Le intensità dei segnali sono state riscalate per questioni grafiche

3.1.3 XPS/UPS

Per avere maggiori informazioni su stechiometria, legami chimici, affinità elettronica e posizione del livello di Fermi abbiamo eseguito delle misure di spettroscopia XPS e UPS su un campione costituito da un trilayer (IWO_310nm/FTO_600nm/MoS₂_100nm) depositato su silicio cristallino *flat* (Figura 39). Il layer di MoS₂ in questo campione è stato depositato a 10⁻² mbar e tutto il trilayer è stato solforizzato con il processo da 13 minuti (solf_13) in maniera da riprodurre più possibile la situazione nei dispositivi.

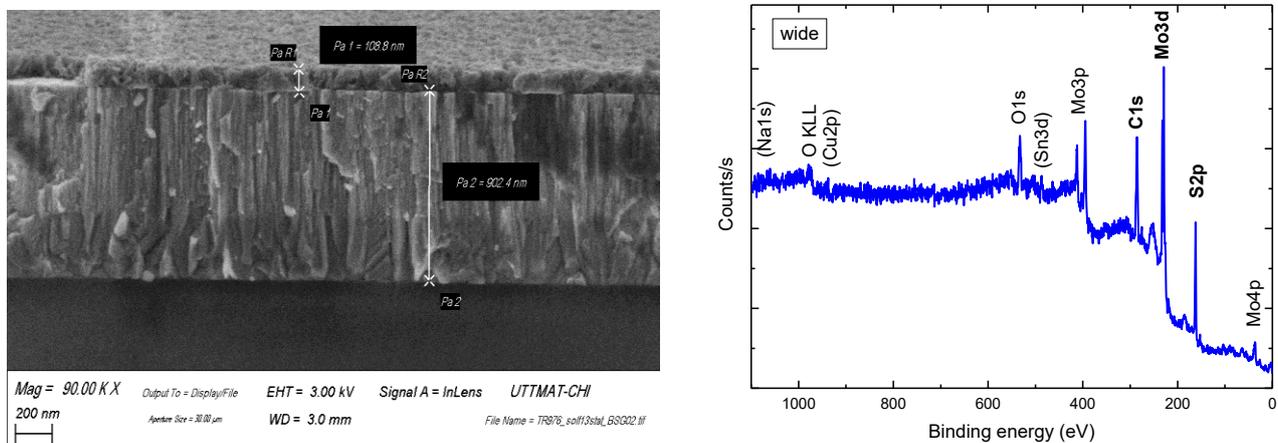


Figura 39: A sinistra la cross-section del Trilayer 976 su c-Si dopo trattamento di solforizzazione (solf_13). A destra lo spettro XPS sull'intero range del campione di MoS₂.

Dallo spettro “wide” si vedono i picchi degli elementi costituenti (Mo, S), degli elementi di contaminazione superficiale (O e C) oltre a tracce di Sn. Non è stato rilevato sodio in superficie. Per l’interpretazione dei picchi XPS si prende come riferimento la ref [24].

In Figura 40 il segnale a 162/163 eV corrisponde al doppietto S2p da S²⁻ in MoS₂. Secondo [25] oltre a questi due picchi ci possono essere, in campioni ricchi in zolfo, altri due picchi a 162.7 e 163.9 eV che corrispondono a stati come S⁰ oppure S₂⁻. I picchi a 229/232 eV corrispondono al doppietto Mo3d da Mo⁴⁺ in MoS₂. Non sembra esserci Mo⁶⁺ da MoO₃ né Mo metallico.

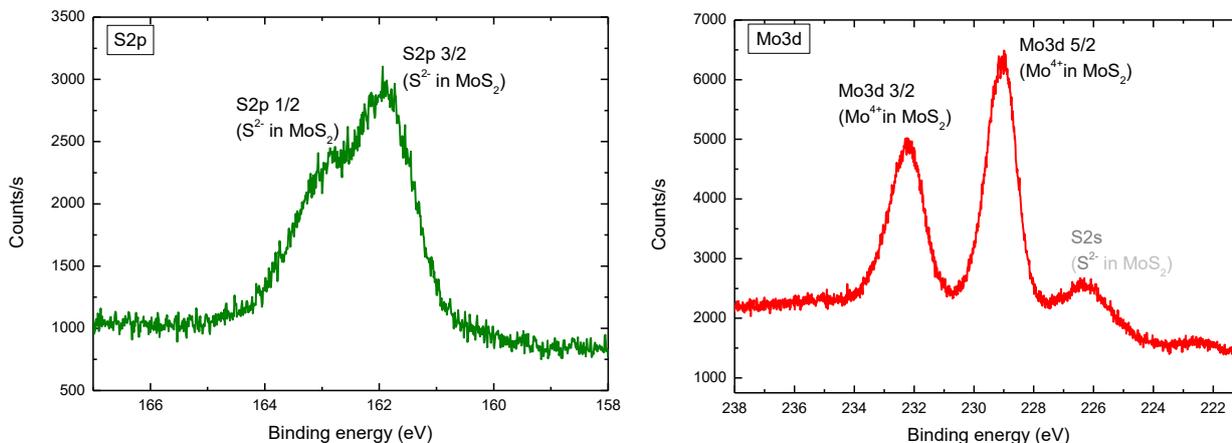


Figura 40: A sinistra il segnale a 162/163 eV corrisponde al doppietto S2p da S²⁻ in MoS₂. A destra il doppietto Mo3d da Mo⁴⁺ in MoS₂

Secondo [26] la posizione dei picchi può dare informazioni sulla posizione del livello di Fermi. Nel loro studio su cristalli singoli trovano regioni *n-type* e *p-type* sullo stesso campione a distanza di poche decine di nm come conseguenza della presenza di difetti non ben identificati. Eseguendo misure di XPS localizzate in queste diverse regioni vedono che dove il MoS₂ diventa più *p-type* si ha uno spostamento verso binding energy minore sia dei picchi del molibdeno che di quelli dello zolfo e lo attribuiscono semplicemente allo spostamento in basso del livello di Fermi. Sempre secondo [26] un picco del Mo3d 5/2 a 229.1 eV dovrebbe corrispondere ad un materiale *p-type* e quindi anche il nostro materiale (che ha il picco a 229 eV) dovrebbe essere *p-type* secondo questa teoria semplificata. Una visione un po' più complessa viene proposta in [27] dove attraverso un trattamento termico in vuoto di un monocristallo di MoS₂ si produce un aumento di vacanze di zolfo fino ad arrivare a concentrazioni dell'ordine del 5%. Queste vacanze causano la nascita di un picco ad energia minore sia per S2p che per Mo3d ed anche uno spostamento di tutti questi livelli di core verso energie inferiori dovuto, secondo gli autori, ad uno spostamento verso il basso del livello di Fermi. Per variazioni di stechiometria più marcate l'effetto è un po' diverso in quanto una riduzione sensibile del contenuto di zolfo (per esempio conseguente ad uno sputtering preferenziale) ha come conseguenza uno spostamento del picco Mo3d 5/2 ad energie minori, e riducendo ancora il contenuto di zolfo appare un altro picco a 228 eV forse attribuibile a Mo(0) [24] ma il picco dello S rimane invariato a 162.2 eV [24, 28, 29]. Questi spostamenti sembrano così riproducibili che in [28, 29] si propone una relazione lineare tra stechiometria *x* (in MoS_{*x*}) e differenza $\Delta = E(Mo\ 3d_{5/2}) - E(S\ 2p_{3/2})$:

$$x = 0.97777 \Delta - 63.657$$

Nel nostro caso con $\Delta=66.9$ eV avremmo $x=1.756$.

La stechiometria può essere determinata anche facendo una decomposizione completa dello spettro. In particolare bisogna eliminare dal "peso" del Mo3d anche la banda "intrusa" di S2s. Per il nostro campione, facendo la decomposizione dello spettro del Mo3d ed eliminando la banda "intrusa", la stechiometria calcolata è: Mo(%at)/S(%at)=2.2 . Da questa analisi si ottiene perciò un materiale con un eccesso di zolfo rispetto alla stechiometria normale del MoS₂ in accordo con le misure EDX. Tutti questi risultati presi insieme suggeriscono che la posizione dei picchi XPS è probabilmente dovuta all'effetto combinato della posizione del livello di Fermi e della stechiometria e che quindi non è possibile estrarre informazioni affidabili su nessuno dei due parametri utilizzando solo l'energia corrispondente ai due picchi considerati.

UPS

Per avere informazioni più dirette sulla posizione del livello di Fermi sono state effettuate sullo stesso campione delle misure di Ultraviolet Photoemission Spectroscopy (UPS) eccitando con la riga di emissione He(I) a 21.2 eV. Il grafico complessivo dello spettro UPS riportato in Figura 41 mostra due soglie a circa 5 eV e poco sopra 20 eV.

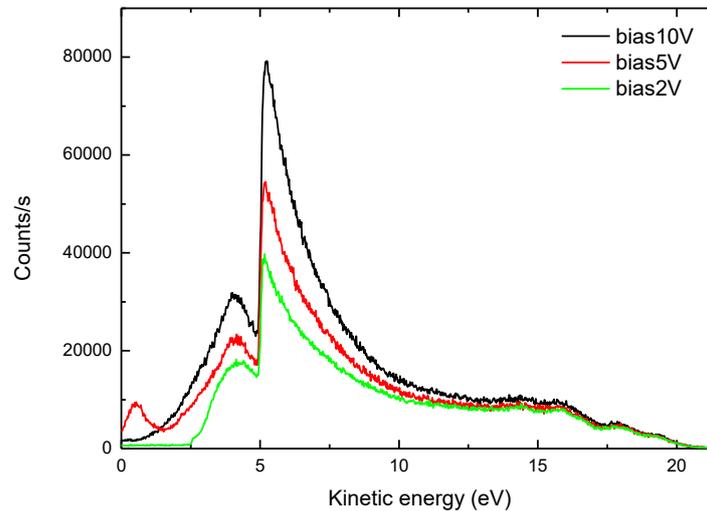


Figura 41: Spettri UPS sull'intero range del campione di MoS₂ con tre diversi valori di bias

La soglia ad alta energia in Figura 42a corrisponde all'estrazione di elettroni dagli stati occupati più alti e quindi dalla sommità della banda di valenza (VBM). Le energie cinetiche vengono misurate rispetto al livello di Fermi (allineato nel campione e nell'analizzatore) sottraendo l'energia di questa soglia ai 21.2 eV del fotone di eccitazione (E_F -VBM). Il massimo della banda di valenza è stato determinato con una estrapolazione lineare del segnale: la soglia si trova a 20.4 eV, che corrisponde quindi a E_F -VBM=0.8 eV. Visto che la *band-gap* del MoS₂ è di 1.23 eV questo vuol dire che il materiale è *n-type* in contraddizione con l'indicazione approssimativa ottenuta dalla semplice posizione del livello Mo3d. Un altro elemento che concorre ad aumentare la difficoltà di interpretazione di questi risultati è la controversia circa il ruolo delle vacanze di zolfo nel determinare la conducibilità del materiale. Secondo i calcoli *ab-initio* [30] le vacanze di zolfo sono l'unico difetto intrinseco con concentrazione apprezzabile nel MoS₂, ed essendo un accettore profondo il MoS₂ dovrebbe essere un materiale intrinseco. Tuttavia sperimentalmente si vede che esso tende ad essere di tipo n e anzi sembra tendere a diventare di tipo p se si eliminano le vacanze di zolfo. Per esempio in [26] viene riportato che l'XPS mostra un rapporto [S]/[Mo]=1.8 nelle regioni n-type e un rapporto [S]/[Mo]=2.3 nelle regioni p-type.

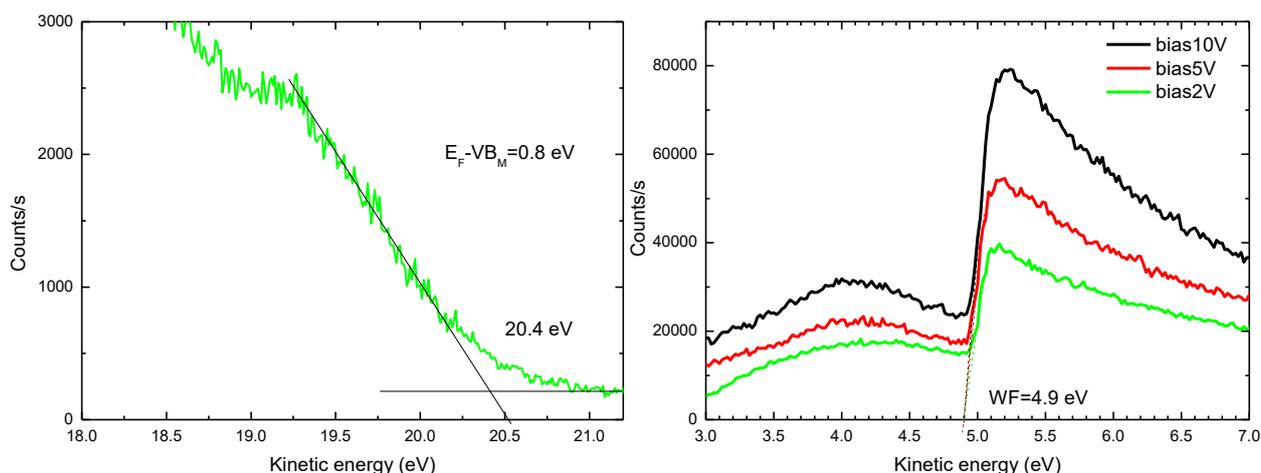


Figura 42: (a) Soglia ad alta energia dello spettro UPS con estrapolazione lineare del massimo della BdV (b) Soglia a bassa energia ed estrapolazione della funzione lavoro Wf

La soglia a bassa energia (Figura 42b) è invece dovuta al fatto che non si possono estrarre elettroni da stati troppo profondi perché l'energia dell'elettrone eccitato deve essere almeno sufficiente a superare la barriera tra l'interno del solido e il livello di vuoto. Visto che le energie cinetiche sono sempre misurate rispetto ad E_F questa soglia corrisponde direttamente alla funzione lavoro del solido $E_{vac}-E_F$. Nel nostro campione quindi la funzione lavoro è $WF=4.9$ eV.

3.2 Eterogiunzioni $MoS_2:Nb/c-Si$

Per quanto riguarda la caratterizzazione elettrica, tutti i campioni di $MoS_2:Nb$ con la corretta stechiometria mostrano una elevata resistenza di *sheet* ($>10^4 \Omega/\square$) e bassi valori della mobilità, condizioni che non permettono la caratterizzazione tramite effetto Hall con la nostra strumentazione. Le proprietà elettriche dei campioni sono state quindi ricavate analizzando direttamente le caratteristiche J-V delle eterogiunzioni $MoS_2/c-Si$. I campioni di MoS_2 sono stati depositati su wafer di silicio cristallino sia di tipo p che di tipo n, puliti chimicamente tramite etching in HF subito prima della deposizione del MoS_2 per sputtering.

I dispositivi sono stati realizzati sia utilizzando i film di MoS_2 *as-deposited*, che quelli dopo diversi trattamenti termici: annealing in atmosfera inerte (ann) e processi di solforizzazione analoghi a quelli descritti in precedenza (solf_13 e solf_60).

Il contatto posteriore su silicio è stato realizzato applicando un eutettico liquido InGa mentre quello superiore su MoS_2 tramite evaporazione di un dot di oro (diametro 1 mm). La natura ohmica del contatto Au/ MoS_2 è stata verificata preventivamente tramite misure di TLM su film di MoS_2 depositati su vetro. Lo schema del dispositivo finale è mostrato in Figura 43.

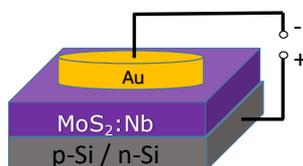


Figura 43: Schema del dispositivo ad eterogiunzione $MoS_2/c-Si$.

La Figura 44 riporta le curve J-V di tutti i dispositivi realizzati su wafer di tipo p (prima riga) e su silicio n (seconda riga), con film di MoS_2 depositati a diverse pressioni di sputtering: 10^{-2} , $5 \cdot 10^{-3}$ e $1.1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

I risultati rivelano che nonostante il drogaggio con il Niobio, i campioni di MoS_2 mostrano una conducibilità di tipo n, sia nello stato *as-deposited* che dopo l'annealing, dando luogo alla formazione di un contatto rettificante con il wafer di silicio *p-type* e di un contatto quasi ohmico su silicio *n-type*. Questo risultato

potrebbe essere dovuto alla presenza di difetti donori intrinseci (come le vacanze di zolfo, Vs) o a contaminazioni di Na, rilevate da caratterizzazioni GDOES.

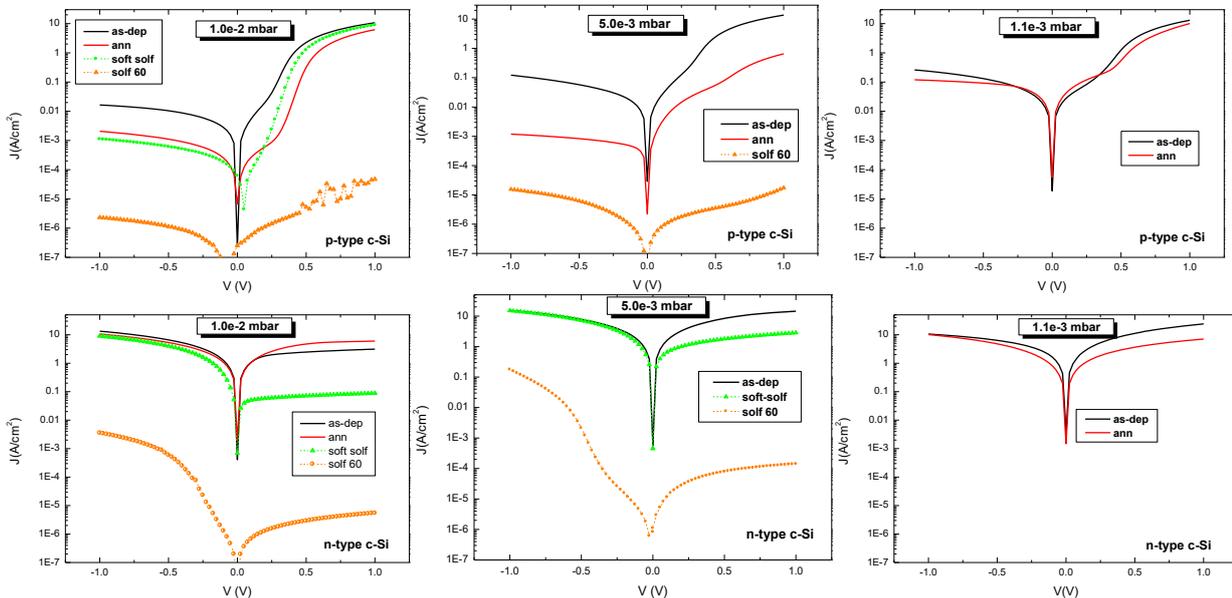


Figura 44: Caratteristiche J-V di dispositivi ad eterogiunzione MoS₂/c-Si su wafer p (prima riga) e wafer n (seconda riga) con MoS₂ depositato a pressioni di sputtering decrescenti da sinistra a destra. In ogni grafico sono riportate sia le curve relative al dispositivo con MoS₂ as-deposited sia a seguito di annealing o solforizzazioni (solf_13 e solf_60).

Per i campioni depositati a pressioni più alte, all'aumentare del tempo di solforizzazione si osserva un cambiamento delle proprietà elettriche, con una diminuzione della conducibilità elettrica e la formazione di una barriera su wafer n; parallelamente, la giunzione su wafer p diventa meno rettificante e mostra una curva JV "ohmic-like". Purtroppo non è stato possibile eseguire le stesse misure sul campione depositato a pressione più bassa a causa di gravi problemi di adesione su silicio dopo i trattamenti di solforizzazione.

Il cambiamento delle proprietà elettriche a seguito della solforizzazione potrebbe sembrare in contrasto con le misure di UPS riportate in precedenza secondo le quali il campione depositato a pressione più alta (1e-2 mbar) e sottoposto alla solforizzazione più delicata (solf_13) sia ancora *n-type* con il livello di fermi E_f a circa 0.8 dal VBM. Tuttavia l'UPS mostra anche che il campione ha una funzione lavoro (WF) piuttosto elevata, circa 4.9 eV. Questo potrebbe essere compatibile da un lato con la formazione della barriera osservata su silicio *n-type*, e dall'altro con un contatto "ohmic-like" o comunque meno rettificante rispetto al *as-deposited* su silicio *p-type*, indicando un comportamento di tipo *p-like* del MoS₂.

La variazione delle proprietà dei film solforizzati rispetto al materiale *as-deposited* può essere attribuita ad una riduzione della concentrazione delle vacanze di zolfo [Vs]. Diverso il ruolo dell'annealing in atmosfera inerte che, come detto in precedenza, è principalmente quello di migliorare la cristallinità del film.

4 Sostituzione dell'ITO con ossido di Indio drogato con Tungsteno (IWO)

Uno dei principali fattori che limita le prestazioni dei dispositivi tandem è la bassa corrente della cella bottom, limitata dalla bassa trasmittanza ottica dello stack superiore della cella tandem, costituito dal contatto trilayer e dalla *top cell* in CZTS. Un modo per migliorare la trasmittanza di questo stack nell'infrarosso è quello di sostituire l'ITO con un TCO che, a parità di conducibilità, sia caratterizzato da una maggiore mobilità ed una minore concentrazione degli elettroni in maniera da diminuire l'assorbimento ottico da portatori liberi.

Seguendo dei lavori presentati da altri gruppi [31] abbiamo deciso di provare ad utilizzare uno strato di ossido di indio drogato con tungsteno (IWO) acquistando ed installando nel nostro sistema di sputtering un target con composizione 99% In_2O_3 – 1% WO_3 (in peso). Con questi valori se il film depositato avesse la stessa composizione del target conterrebbe una concentrazione di atomi di tungsteno $[\text{W}]=1.88 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Vista la maggiore semplicità ed industrializzabilità, abbiamo inizialmente provato a depositare i film di IWO in DC sputtering. In DC sono stati cresciuti circa 60 film variando diversi parametri di crescita come il flusso di ossigeno, flusso di idrogeno, potenza di sputtering e temperatura del substrato. Questa campagna di deposizioni non ha però portato ad alcun miglioramento rispetto alle prestazioni dell'ITO nel senso che l'unico campione (IWO_7) con una *sheet resistance* accettabile (28 ohm/sq) ha una mobilità ($18 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$) ed una trasmittanza del tutto confrontabile con quella dell'ITO.

Siamo quindi passati ad utilizzare la deposizione in RF che sembra dare risultati migliori. In effetti misure di XRD eseguite all'Università di Trento hanno mostrato che i campioni depositati in RF hanno una buona cristallinità anche se depositati a temperatura ambiente mentre quelli cresciuti in DC risultano essere poco cristallini se depositati a T_{amb} oppure se depositati a $270 \text{ }^\circ\text{C}$ ma con idrogeno.

Il film migliore in RF (IWO_71) che è diventato poi il nostro standard è stato cresciuto con i seguenti parametri: $T_{\text{sub}}=270 \text{ C}$ nominali (circa 180 C reali sul campione), $P_{\text{RF}}=300 \text{ W}$ ($P_{\text{RF}}/\text{target area}=2\text{W}/\text{cm}^2$) $P=5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$, Ar flux= 38.4 sccm , H_2 flux= 1.6sccm , O_2 flux= 0.5 sccm , Spessore= 300 nm . In questo modo abbiamo ottenuto una sheet resistance di $13 \text{ ohm}/\text{sq}$, una resistività di $4\text{e-}4 \text{ ohm cm}$, una mobilità di $38.2 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ ed una concentrazione di portatori liberi di $2.8\text{e}20$. Le sue proprietà ottiche sono molto migliori del corrispondente ITO depositato a 270 C nominali come mostrato in Figura 45 e sono invece paragonabili a quelle di un ITO depositato a 350 C nominali.

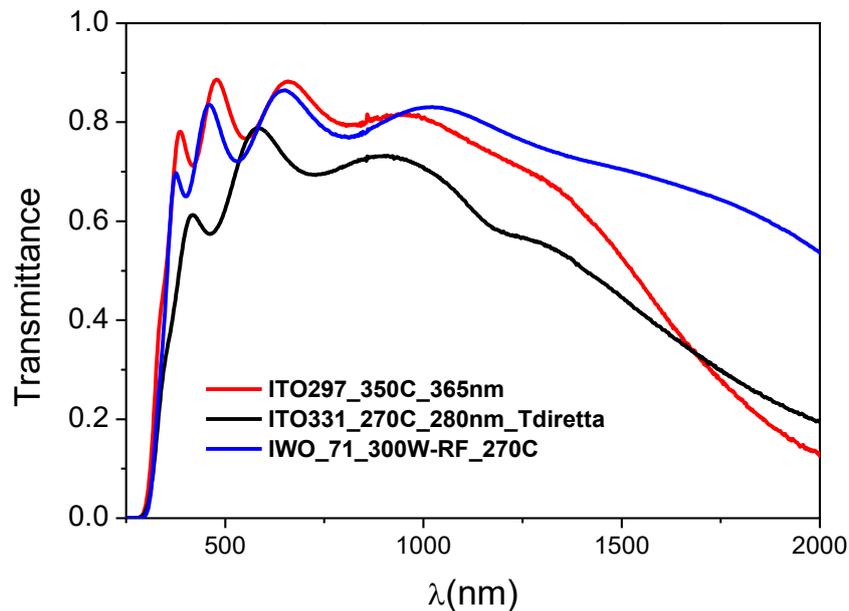


Figura 45 Confronto tra le trasmittanze di un film di IWO depositato a 270 C nominali con film di ITO depositati a 270 e 350 C nominali.

Utilizzando l'IWO si evita perciò di dover sottoporre campioni e sistemi di deposizione ad un riscaldamento a temperature rilevanti e, sempre dalla Figura 45, si nota un ridotto assorbimento nell'IR imputabile alla minore concentrazione di elettroni in banda di conduzione.

5 Conclusioni

Il lavoro svolto in questa annualità è stato dedicato alla comprensione dei fattori che hanno limitato l'efficienza delle celle tandem CZTS/Si fabbricate nel corso del 2019 e allo sviluppo di alcuni materiali utili alla rimozione di tali limiti.

Da uno studio dettagliato dei dispositivi prodotti si è visto che il fattore più importante nella limitazione in corrente è costituito dall'insufficiente trasparenza dello stack superiore della cella tandem nell'infrarosso. Per individuare dove intervenire per aumentare questa trasmittanza si è sviluppato un modello ottico globale del dispositivo tandem. Le attività necessarie allo sviluppo di questo modello ottico hanno portato alla messa a punto una versione migliorata di kSEMAW, un software open-source sviluppato interamente in ENEA. Usando questo software per analizzare una notevole mole di dati sperimentali si è visto che i layer più critici di tutta la struttura in termini di perdite ottiche erano nell'ordine lo strato finestra di ITO, il contatto intermedio in MoS₂ e, in misura minore, lo strato di CZTS. Da queste analisi emerge anche che, con i materiali disponibili e usando una struttura ottimizzata sia per la top-cell che per la bottom-cell sarebbe possibile realizzare un dispositivo tandem con Jsc dell'ordine di 14 mA/cm² e cioè più del doppio della corrente ottenuta nel 2019.

Alla luce di questi risultati, si è lavorato alla sostituzione dello strato di ITO con un film di ossido di indio drogato con tungsteno (IWO) che grazie alla minore concentrazione di droganti possiede una mobilità maggiore e quindi un minore assorbimento nell'IR.

Parallelamente si è messa a punto la deposizione diretta del MoS₂ per sputtering. Questo metodo di crescita del MoS₂ dovrebbe eliminare alcuni problemi connessi al processo ad alta temperatura in ambiente di zolfo utilizzato finora per convertire il Mo metallico in MoS₂ che oltre ad essere aggressivo per i TCO e il silicio sottostanti, è inadatto ad essere usato su substrati testurizzati dove causa la crescita di cristalli esagonali di SnS_x provenienti dallo strato di FTO del trilayer di interfaccia.

L'ottimizzazione delle condizioni di sputtering di entrambi i materiali è in fase avanzata e gli strati di IWO e MoS₂ verranno testati nel prossimo anno nella produzione di nuovi dispositivi sia a singola giunzione che tandem.

Vale la pena di sottolineare che il software kSEMAW migliorato in occasione di questo lavoro è in continuo sviluppo e potrà essere utilizzato per caratterizzare meglio nuovi materiali e nuove strutture di dispositivo in altre sotto-linee come ad esempio quelle riguardanti le celle ad eterogiunzione di silicio o quelle in perovskite.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, and A. Mittiga, "Fabbricazione e ottimizzazione di celle a singola giunzione in Cu₂ZnSnS₄ su substrati di vetro e su wafer di silicio.," tech. rep., Report RdS/PAR2017/026, ENEA, C.R. Casaccia, Roma, Italy, 2018.
- [2] C. Malerba, M. Valentini, E. Salza, M. Congiu, D. Dini, M. Tucci, and A. Mittiga, "Studi aggiuntivi per la realizzazione di celle in Cu₂ZnSnS₄ a singola giunzione e tandem.," tech. rep., Report RdS/PAR2018/004, Enea - Centro Ricerche Casaccia, Roma, Italy, 2018.
- [3] M. Valentini, C. Malerba, L. Serenelli, M. Izzì, 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.
- [4] C. Malerba, M. Valentini, and A. Mittiga, "Cation disorder in Cu₂ZnSnS₄ thin films: Effect on solar cell performances," *Solar RRL*, vol. 1, p. 1700101, 2017.
- [5] P. Rostan, J. Mattheis, G. Bilger, U. Rau, and J. Werner, "Formation of transparent and ohmic ZnO:Al/MoSe₂ contacts for bifacial Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and tandem structures," *Thin Solid Film*, vol. 480, pp. 67 – 70, 2005.

- [6] M. Montecchi, A. Mittiga, C. Malerba, and F. Menchini, "Ksemaw: an open source software for the analysis of spectrophotometric, ellipsometric and photothermal deflection spectroscopy measurements," *Open Research Europe*, vol. 1, p. 95, 2021.
- [7] R. Carron, E. Avancini, T. Feurer, B. Bissig, P. Losio, R. Figi, C. Schreiner, M. Bürki, E. Bourgeois, Z. Remes, M. Nesladek, S. Buecheler, and A. Tiwari, "Refractive indices of layers and optical simulations of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 19, pp. 396 – 410, 2018.
- [8] T. Hara, T. Maekawa, S. Minoura, Y. Sago, S. Niki, and H. Fujiwara, "Quantitative assessment of optical gain and loss in submicron-textured CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Solar Cells Fabricated by Three-Stage Coevaporation," *Phys Rev Appl.*, vol. 2, p. 034012, 2014.
- [9] P. D. Paulson and S. S. Hegedus, "Accurate determination of optical constants of textured SnO₂ using low incidence angle spectroscopic ellipsometry," *J. Appl. Phys.*, vol. 96, pp. 5469 – 5477, 2004.
- [10] A. Rakhshani, Y. Makdisi, and H. Ramazaniyan, "Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, pp. 1049 – 1057, 1998.
- [11] J. A. Wilson and A. D. Yoffe, "The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties," *Advances in Physics*, vol. 18, pp. 193 – 335, 1969.
- [12] K. K. Kam and B. A. Parkinson, "Detailed photocurrent spectroscopy of the semiconducting group VI transition metal dichalcogenides," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, pp. 463 – 467, 1982.
- [13] A. Beal and H. Hughes, "Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectra of 2H- MoS₂, 2H-MoSe₂ and 2H-MoTe₂," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 12, pp. 881 – 890, 1979.
- [14] C. Yim, M. O'Brien, N. McEvoy, S. Winters, I. Mirza, J. Lunney, and G. Duesberg, "Investigation of the optical properties of MoS₂ thin films using spectroscopic ellipsometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, p. 103114, 2014.
- [15] S. Zamulko, K. Berland, and C. Persson, "Optical Properties of Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ by First-Principles Calculations," *Phys. Status Solidi A*, vol. 215, p. 1700945, 2018.
- [16] S. Levcenko, G. Gurieva, M. Guc, and A. Nateprov, "Optical constants of Cu₂ZnSnS₄ bulk crystals," *Moldavian Journal of the Physical Sciences*, vol. 8, no. 2, p. 173, 2009.
- [17] S. Li, S. Zamulko, C. Persson, N. Ross, and C. Larsen, J.K. Platzer-Bjorkman, "Optical properties of Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ solar absorbers: Spectroscopic ellipsometry and ab initio calculations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, p. 021905, 2017.
- [18] D. Kim, Y. Yu, J. Lee, and Y. Choi, "Investigation of energy band gap and optical properties of cubic CdS epilayers," *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 7522 – 7526, 2008.
- [19] E. Palik, *Handbook of optical constants of solids. Vol II.* 1991.
- [20] D. Kudryashov, A. Gudovskikh, and K. Zelentsov, "Low temperature growth of ITO transparent conductive oxide layers in oxygen-free environment by RF magnetron sputtering," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 461, p. 012021, 2013.
- [21] A. Kondilis, E. Aperathitis, and M. Modreanu, "Derivation of the complex refractive index of ITO and ITON films in the infrared region of the spectrum by the analysis of optical measurements," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 8073 – 8076, 2008.
- [22] T. Shimada, F. S. Ohuchi, and B. A. Parkinson, "Work function and phototreshold of layered metal dichalcogenides," *Jap. J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. 2696–2698, 1994.
- [23] C. Platzer-Bjorkman, N. Barreau, M. Bar, L. Choubrac, L. Grenet, J. Heo, T. Kubart, M. A., Y. Sanchez, J. Scragg, S. Sinha, and M. Valentini, "Back and front contacts in kesterite solar cells: state-of-the-art and open questions," *J. Phys.: Energy*, vol. 1, p. 044005, 2019.
- [24] A. Santoni, F. Rondino, C. Malerba, M. Valentini, and A. Mittiga, "Electronic structure of Ar⁺ ion-sputtered thin-film MoS₂: a XPS and IPES study," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 392, pp. 795 – 800, 2017.
- [25] A. Puntambekar, N. Chandrasekeran, Q. Wang, I. Roy, V. Premkumar, and V. Chakrapani, "Interaction of native defects with ions and its role in inducing phase transitions in p-type s-excess MoS₂," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, pp. 3093 – 3102, 2018.
- [26] S. McDonnell, R. Addou, C. Buie, R. M. Wallace, and C. Hinkle, "Defect-dominated doping and contact resistance in MoS₂," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 2880 – 2888, 2014.

- [27] M. Donarelli, F. Bisti, F. Perrozzi, and L. Ottaviano, "Tunable sulfur desorption in exfoliated MoS₂ by means of thermal annealing in ultra-high vacuum," *Chemical Physics Letters* 588 (2013) 198–202, vol. 588, pp. 198–202, 2013.
- [28] M. Baker, R. Gilmore, C. Lenardi, and W. Gissler, "XPS investigation of preferential sputtering of S from MoS₂ and determination of MoS_x stoichiometry from Mo and S peak positions," *Applied Surface Science*, vol. 150, pp. 255 – 262, 1999.
- [29] J. Bernede, "About the preferential sputtering of chalcogen from transition metal dichalcogenide compounds and the determination of compound stoichiometry from XPS peak positions," *Applied Surface Science*, vol. 171, pp. 15–20, 2001.
- [30] H. Komsa and A. V. Krasheninnikov, "Native defects in bulk and monolayer MoS₂ from first principles," *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 125304, 2015.
- [31] I. G. Samatov, B. R. Jeppesen, A. Nylandsted Larsen, and S. K. Ram, "Room-temperature rf-magnetron sputter-deposited W-doped indium oxide: decoupling the influence of W dopant and O vacancies on the film properties," *Appl. Phys. A*, vol. 122, p. 458, 2016.