



Ricerca di Sistema elettrico

Realizzazione di celle tandem CZTS/Si su wafer testurizzati

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

REALIZZAZIONE DI CELLE TANDEM CZTS/SI SU WAFER TESTURIZZATI

M. Valentini, C. Malerba, L. Serenelli, E. Salza, 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 2: Fotovoltaico Piano

Linea di attività: LA2.13 - Celle solari ad alta efficienza: Ottimizzazione di celle solari tandem monolitiche kesteriti/silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 OTTIMIZZAZIONE DELLO STRATO DI CZTS.....	6
2.1 INTRODUZIONE DI UNA SORGENTE DI ZOLFO NEL PROCESSO DI CO-SPUTTERING	6
2.2 CALIBRAZIONE DELLA SORGENTE DI ZOLFO	8
2.3 OTTIMIZZAZIONE DEL CZTS OTTENUTO DA PRECURSORI STECHIOMETRICI	10
a) 2.3.1 Ottimizzazione della pressione parziale di zolfo durante la solforizzazione	11
b) 2.3.2 Ottimizzazione dell'apporto di sodio	11
c) 2.3.3 Prestazioni dei dispositivi ottenuti da precursori stechiometrici su trilayer.....	12
3 CONFRONTO TRA I DUE TIPI DI PRECURSORI TRAMITE STUDI COMBINATORIALI.....	14
d) 3.1.1 Adesione su Contatto Trilayer e su Molibdeno	15
e) 3.1.2 Confronto morfologico tra campioni di CZTS combinatoriali ottenuti da precursori S-poor e stechiometrici.....	17
f) 3.1.3 Mappe di dispositivi da campioni di CZTS combinatoriali.....	19
g) 3.1.4 Conclusioni e valutazioni per lo sviluppo di celle tandem CZTS/Si	23
4 REALIZZAZIONE DI CELLE TANDEM SU WAFER DI SILICIO TESTURIZZATI.....	24
4.1 BOTTOM-CELL IN SI TESTURIZZATO.....	24
4.2 CONTATTO INTERMEDIO IWO/FTO/MoS ₂	25
4.3 OTTIMIZZAZIONE DELLA TOP-CELL IN CZTS SU SI TESTURIZZATO	26
4.4 RISULTATI SU DISPOSITIVI TANDEM CZTS/SI-TEXT	30
5 TANDEM CZTS/SILICIO: CONFRONTO CON I RISULTATI IN LETTERATURA E PROSPETTIVE	33
6 RASSEGNA DI POSSIBILI SOLFO-SELENIURI ALTERNATIVI AL CZTS.....	34
7 CONCLUSIONI.....	36
8 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	37

Sommario

In questa ultima annualità del piano triennale 2019-2021 il lavoro è stato finalizzato allo sviluppo di celle tandem CZTS/Si utilizzando una *bottom cell* di silicio testurizzato in maniera da migliorare l'adesione dello *stack* superiore e di aumentare la radiazione assorbita dalla cella in silicio.

Una prima fase del lavoro è stata dedicata al miglioramento della top-cell in CZTS. L'introduzione di una sorgente di zolfo all'interno della camera di sputtering ha permesso di valutare e confrontare morfologia e prestazioni fotovoltaiche di assorbitori in CZTS cresciuti a partire da precursori stechiometrici, ossia con un contenuto di zolfo pari al 50%, con quelle di CZTS ottenuto da precursori S-poor ([S] circa 35%). Tale confronto è stato esteso anche a due diversi tipi di contatto posteriore su cui viene depositato il precursore: il classico molibdeno e il trilayer semitrasparente IWO/FTO/MoS₂ già ottimizzato nelle annualità precedenti. Quest'ultimo è stato adoperato inizialmente come contatto posteriore di celle in CZTS a singola giunzione per essere poi utilizzato come contatto intermedio di dispositivi tandem. Durante questo studio si è compreso che la stechiometria del precursore doveva essere regolata finemente e diversamente sia a seconda della natura del precursore stesso (stechiometrico o S-poor) che a seconda del contatto posteriore e del substrato utilizzato. Per accelerare questo processo di ottimizzazione delle stechiometrie si è effettuato uno studio combinatoriale che utilizza cioè dei campioni in cui la composizione chimica varia con continuità lungo la loro superficie. In questo modo ogni singolo processo permette di valutare centinaia di diverse composizioni contemporaneamente e correlarle alle prestazioni fotovoltaiche.

Successivamente è stata preparata la bottom cell in silicio, attraverso la realizzazione per serigrafia di un *Back Surface Field* (BSF) con alluminio, seguito dalla deposizione di uno strato di protezione in grado di mantenere inalterato il BSF ed evitare diffusioni indesiderate all'interno del bulk. Una volta ultimata la *bottom cell*, è stato necessario riadattare le condizioni di deposizione del contatto intermedio e del precursore sulla superficie testurizzata del silicio. In particolare si è scelto di impiegare, per questi dispositivi tandem, una *top cell* di CZTS ottenuta con precursori S-poor le cui condizioni di deposizione e il successivo trattamento di solforizzazione sono stati nuovamente ottimizzati per i substrati testurizzati.

Infine sono state prodotte e caratterizzate alcune celle tandem CZTS/Si_text la cui efficienza massima è stata del 4.5%, mostrando quindi un miglioramento rispetto all'efficienza del 3.5% ottenuta nelle scorse annualità su silicio *flat* [1].

Questi risultati sono notevolmente più bassi degli obiettivi auspicati nel progetto stilato nel 2019. Il mancato raggiungimento degli obiettivi è in parte giustificato dalle limitazioni nell'accesso ai laboratori dovute alla pandemia da Covid19 e anche da alcuni guasti che hanno causato circa 7 mesi di totale blocco delle attività sperimentali. Senza questi problemi avremmo probabilmente raggiunto una efficienza dell'8 – 9 % che sembra del tutto raggiungibile con i processi attualmente a nostra disposizione.

Tuttavia, valori sperimentali di efficienza così bassi hanno stimolato una valutazione realistica di quali siano le prospettive generali delle celle tandem CZTS/silicio. Alcuni semplici calcoli riportati nella relazione mostrano che se non si riuscirà ad aumentare la Voc del CZTS ad almeno 1100 mV la tandem CZTS/silicio non sarà mai competitiva con una cella singola in silicio.

Dopo oltre 10 anni di ricerca sul CZTS abbiamo però maturato la convinzione che un aumento così sostanziale della Voc del CZTS sia ostacolato da alcune caratteristiche di base del materiale. Riteniamo di conseguenza poco produttivo continuare a lavorare su delle celle tandem con una cella top in semplice CZTS.

L'ultimo capitolo della relazione contiene perciò uno studio preliminare volto a valutare se sia disponibile un materiale più promettente ma che sia sempre un solfuro (o un seleniuro) in maniera da continuare a sfruttare le attrezzature ed il know-how accumulato. Tra i numerosissimi possibili candidati ne sono stati valutati quattro: Cu₂BaSn(S,Se)₄, Sb₂(S_{1-x},Se_x)₃, LaYS₃ e BaZrS₃. Tutti e quattro questi materiali hanno proprietà interessanti ma non garantiscono né ora né in un futuro prossimo prestazioni superiori a quelle del CZTS. La selezione di un nuovo materiale per le tandem dovrà perciò avvenire a valle di uno studio più approfondito.

1 Introduzione

L'obiettivo di questa linea di attività è quello di sviluppare celle tandem CZTS/Si utilizzando una *bottom cell* di silicio testurizzato. Rispetto ai dispositivi tandem fabbricati negli anni precedenti, infatti, il silicio testurizzato ha il duplice vantaggio di migliorare l'adesione dello *stack* superiore e di aumentare la radiazione assorbita dalla cella in silicio.

Prima di affrontare questo cambiamento di substrato si vuole però condurre uno studio approfondito volto a migliorare la qualità e le prestazioni della top-cell in CZTS. In primo luogo si vuole valutare se l'introduzione di una sorgente di zolfo all'interno della camera di sputtering dei precursori possa consentire di ottenere celle in CZTS più efficienti. Infatti negli ultimi anni del progetto i film di CZTS utilizzati per realizzare le celle venivano ottenuti solforizzando dei precursori con un contenuto di zolfo pari a circa il 35 % e cioè abbastanza inferiore al valore stechiometrico del 50 %. Lo zolfo mancante veniva poi introdotto nel materiale durante il processo di solforizzazione ma questo comportava la creazione di una disomogeneità nel film che aveva una parte più superficiale con una stechiometria corretta e grani abbastanza grandi mentre la porzione più vicina al substrato mostrava un eccesso di zinco e grani molto più piccoli. L'idea dietro l'utilizzo della sorgente di zolfo è quella di avere già nel precursore la quantità stechiometrica di zolfo in maniera da evitare tale disomogeneità.

In secondo luogo, si vuole anche effettuare un confronto tra i due diversi tipi di contatto posteriore su cui viene depositato il precursore: il classico molibdeno e il trilayer semitrasparente IWO/FTO/MoS₂ già ottimizzato nelle annualità precedenti. Quest'ultimo verrà adoperato inizialmente come contatto posteriore di celle in CZTS a singola giunzione per essere poi utilizzato come contatto intermedio di dispositivi tandem.

Durante questi due studi si è compreso che la stechiometria del precursore doveva essere regolata finemente e diversamente sia a seconda della natura stessa del precursore stesso (stechiometrico o *S-poor*) che a seconda del contatto posteriore e del substrato utilizzato. Per accelerare questo processo di ottimizzazione delle stechiometrie si è effettuato uno studio combinatoriale (utilizzando cioè dei campioni in cui la composizione chimica varia con continuità lungo la loro superficie) per esplorare più composizioni contemporaneamente e correlarle alle prestazioni fotovoltaiche.

2 Ottimizzazione dello strato di CZTS

L'utilizzo del contatto in MoS_2 depositato tramite sputtering necessita di una ottimizzazione del processo di crescita del CZTS in maniera da ottenere celle con buone prestazioni anche su questo nuovo materiale. Il compito si è rivelato più difficile del previsto ed abbiamo tentato di ottimizzare due diversi tipi di processo che si differenziano essenzialmente per la natura dei precursori utilizzati. In un caso abbiamo utilizzato i tipici precursori ottenuti dal co-sputtering dei tre target di Cu, SnS e ZnS, che contengono una concentrazione di zolfo leggermente inferiore al 40% e quindi inferiore al valore stechiometrico del 50%. Durante la solforizzazione Cu e Sn che hanno un legame meno forte con lo zolfo diffondono verso la superficie per reagire con i vapori di zolfo. In questo modo si crea una distribuzione dei metalli non uniforme lungo lo spessore del film di CZTS che si riflette anche in una tipica struttura morfologica che mostra uno strato di materiale policristallino a grani più grandi nella regione più vicina alla superficie ed uno strato più ricco in zinco e con grani più piccoli nella regione vicina al substrato. Supponendo che fosse vantaggioso avere invece uno strato più omogeneo e con grani più grandi abbiamo provato a depositare dei precursori con una concentrazione di zolfo molto vicina al valore stechiometrico del 50%. In questo caso durante la solforizzazione non si verificano diffusioni sostanziali dei metalli e il film finale risulta più omogeneo.

2.1 Introduzione di una sorgente di zolfo nel processo di co-sputtering

Per ottenere dei precursori con un contenuto di zolfo vicino al valore stechiometrico del 50%, continuando a lavorare con i tre target Cu-SnS-ZnS, è stata installata una sorgente di evaporazione termica di zolfo nell'impianto di co-sputtering.



Figura 1: Foto della sorgente di evaporazione dello zolfo installata nell'impianto di co-sputtering.

Infatti da prove preliminari svolte negli anni precedenti, in cui è stato evaporato zolfo all'interno della camera di deposizione ma in maniera incontrollata, eravamo giunti alla conclusione che avere un precursore non stechiometrico comporta la segregazione di Zn sul retro (come riportato da misure XPS e dalle simulazioni EDX [2]). Inoltre anche la formazione del doppio strato può essere imputabile al precursore non stechiometrico [3] e di conseguenza la limitata crescita dei grani che non riescono ad estendersi lungo tutto lo spessore del CZTS (Figura 2).

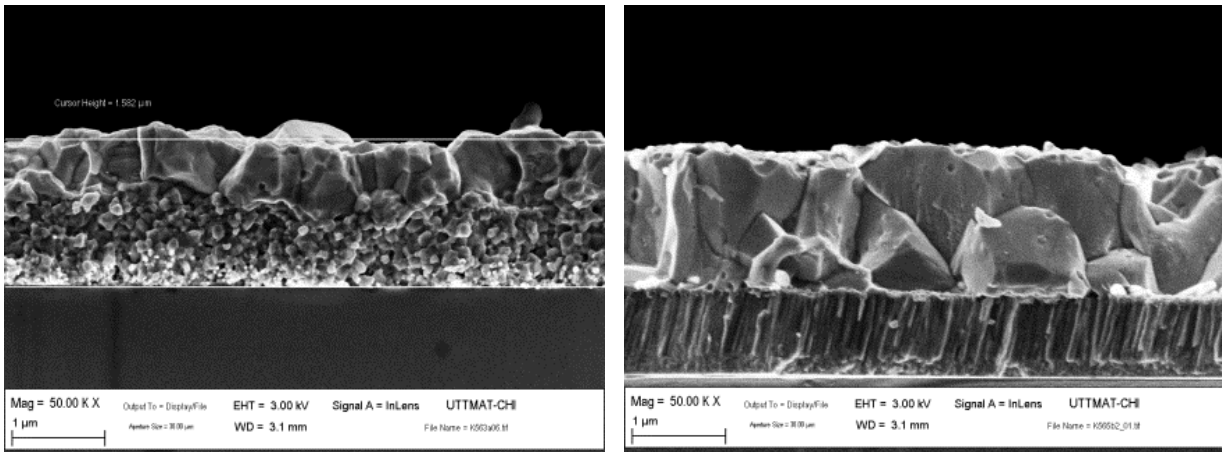


Figura 2 confronto di due campioni di CZTS ottenuti dai precursori sotto-stechiometrici in zolfo (a sinistra) e con zolfo stechiometrico (a destra).

Le stesse prove mostrarono una criticità sulla morfologia del materiale che a causa dello stress compressivo spesso presentava problemi di *blistering* e adesione e fu dunque necessario ottimizzare le condizioni di sputtering per ridurre lo stress e migliorare l'adesione.

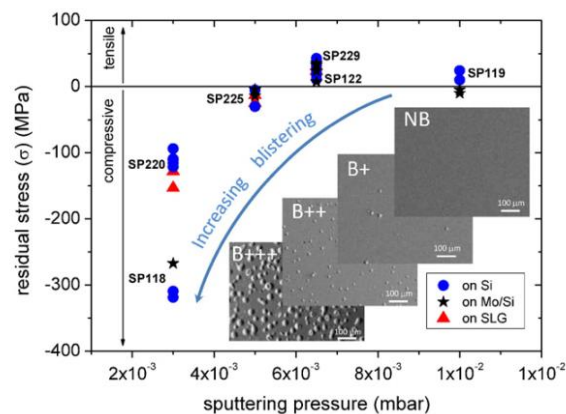


Figura 3 andamento dello stress al variare della pressione di sputtering del precursore

Da lavori precedenti [4] è emerso infatti che lo stress del precursore aumenta all'aumentare dello zolfo presente e aumenta al diminuire della pressione di sputtering come riportato in Figura 3.

Questa tipologia di precursori fu dunque depositata con il substrato caldo (150°C) e con una pressione di sputtering più alta (10^{-2} mbar) rispetto a quella usata in precedenza ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar). I precursori così ottenuti, che al tempo venivano solforizzati nel forno a tubo dentro una capsula contenente zolfo, fecero registrare prestazioni delle celle superiori al 5%, dimostrando le potenzialità di questo approccio.

Con l'installazione della sorgente di zolfo è stato dunque possibile riprendere lo stesso approccio, depositando precursori con contenuto di zolfo stechiometrico in maniera più controllata e riproducibile, utilizzando i target di Cu-ZnS-SnS. In questo modo si dovrebbero ottenere i seguenti tre vantaggi:

- Migliorare l'uniformità composizionale lungo lo spessore del film di CZTS
- Rimuovere la struttura a "doppio-layer" che si osserva nei campioni ottenuti da precursori con minore concentrazione di zolfo
- Aumentare il rifornimento di zolfo verso il film di MoS₂ sottostante

2.2 Calibrazione della sorgente di zolfo

Il primo step nella calibrazione della sorgente di zolfo è stato verificare come dipende il rate di evaporazione dello zolfo dalla temperatura della sorgente (Figura 4).

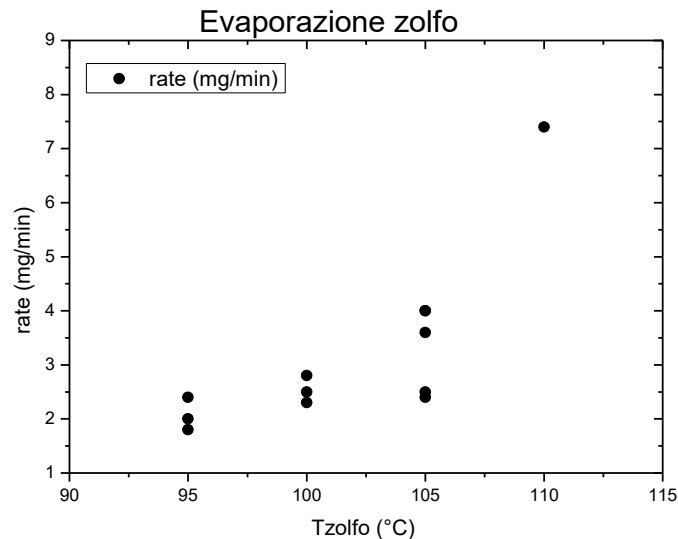


Figura 4: Andamento del rate di evaporazione dello zolfo in funzione della temperatura della sorgente (a pressione 10^{-2} mbar)

Questa informazione è utile per decidere la temperatura a cui portare la sorgente per ottenere un'incorporazione di zolfo nel precursore tale da garantire la concentrazione stechiometrica del 50%. I primi campioni sono stati depositati su substrati di vetro soda-lime (SLG) contenenti sodio per permettere una buona adesione e la crescita dei grani del CZTS a seguito di solforizzazione. Le prime prove hanno avuto come obiettivo quello di trovare le condizioni di sputtering ideali per ottenere un precursore con [S]=50% e con lo spessore e la composizione ottimale. In Tabella 1 vengono riportati alcuni precursori significativi per l'ottimizzazione delle condizioni sperimentali. La composizione, lo spessore e la morfologia dei precursori sono state studiate e ottimizzate attraverso l'analisi SEM-EDX, come riportato in Figura 5 e Figura 6.

Tabella 1: condizioni di sputtering e composizione di diversi precursori di CZTS

Precursore	Press mbar	I(Cu) mA	P(Zn) W	P(Sn) W	Tempo (min)	Ts °C	S evap (mg)	Rate mg/min	Cu (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	S (at%)	Cu/Sn	Zn/Sn
SPQ 433	1.00E-02	160	165	79	45	95	110	2.4	38.35	8.5	11.94	41.22	3.21	0.71
SPQ 435	1.00E-02	137	190	79	40	95	80	2.0	30.95	12.04	12.96	44.06	2.39	0.93
SPQ 436	1.00E-02	125	190	77	45	95	80	1.8	30.28	13.87	14.02	41.83	2.16	0.99
SPQ 437	1.00E-02	100	190	72	60	100	167	2.8	22.6	13.43	13.63	50.35	1.66	0.99
SPQ 447	1.00E-02	103	190	60	60	100	137	2.3	25.52	13.46	11.89	49.13	2.15	1.13
SPQ 454	1.00E-02	93	190	60	60	105	140	2.4	22.66	13.95	12.39	51.00	1.83	1.13
SPQ 469	1.00E-02	93	170	55	45	105	111	2.5	24.49	12.74	12.10	50.67	2.02	1.05
SPQ 478	1.00E-02	93	170	57	45	105	110	2.5	24.15	13.66	12.18	50.01	1.98	1.12

In figura 5 vediamo che i parametri di deposizione utilizzati per il precursore SPQ478 e SPQ454 forniscono, oltre ad una concentrazione di zolfo del 50%, rapporti Cu/Sn e Zn/Sn che rientrano nella finestra di composizione ottimale per lo sviluppo dei dispositivi.

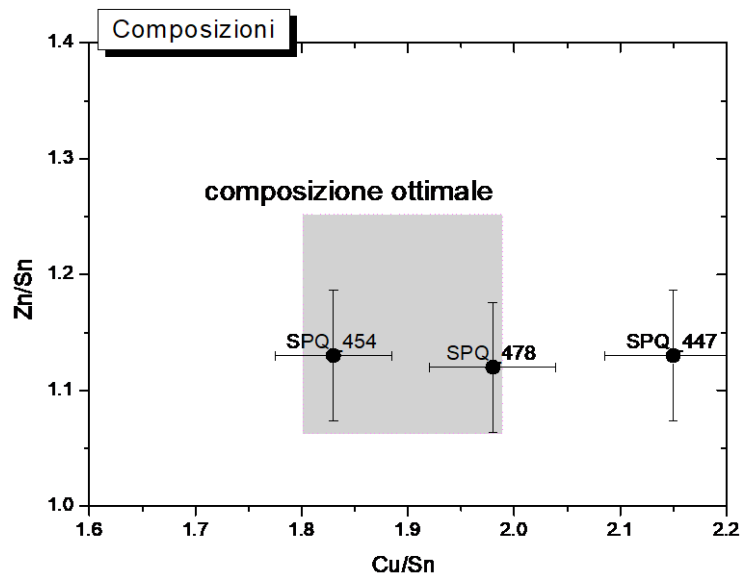


Figura 5: Rapporti composizionali di alcuni precursori durante la fase di ottimizzazione della stechiometria

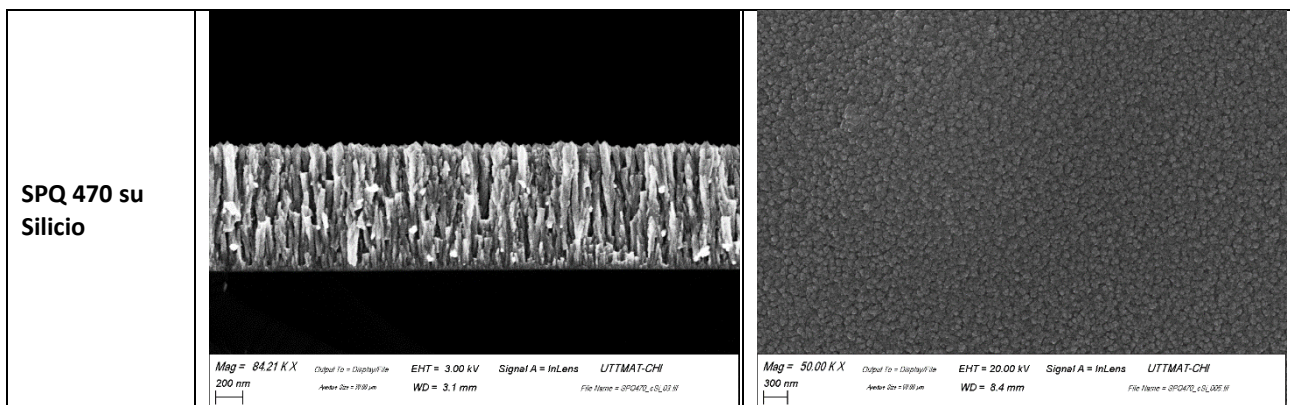


Figura 6: Foto SEM in *cross-section* e in *planare* di un tipico precursore

A livello ottico i precursori depositati con la sorgente di zolfo in funzione, e quindi con una maggior concentrazione di zolfo, mostrano una trasmittanza completamente diversa da quella dei precursori standard Cu-SnS-ZnS. Infatti con lo zolfo in camera si ottiene un film precursore dove la fase principale è già CZTS pseudo-amorfo mentre i precursori sotto-stechiometrici in zolfo sono caratterizzati dalla presenza di fasi metalliche che sopprimono la trasmittanza. In Figura 7 è riportata la trasmittanza di due precursori depositati nelle stesse condizioni in cui cambia solo la presenza o meno della sorgente di zolfo (SPQ404-S50%, SP405-S35%). Nella stessa figura viene anche riportata la trasmittanza del film di CZTS (KN952) che si ottiene dopo la solforizzazione del precursore e si può notare come essa mostri una soglia più ripida in corrispondenza della gap ad evidenziare la scomparsa della coda di assorbimento presente nel precursore (pseudo-amorfo). Si può notare anche la riduzione del contrasto delle frange di interferenza dovuta all'aumento di rugosità della superficie conseguente alla crescita dei grani.

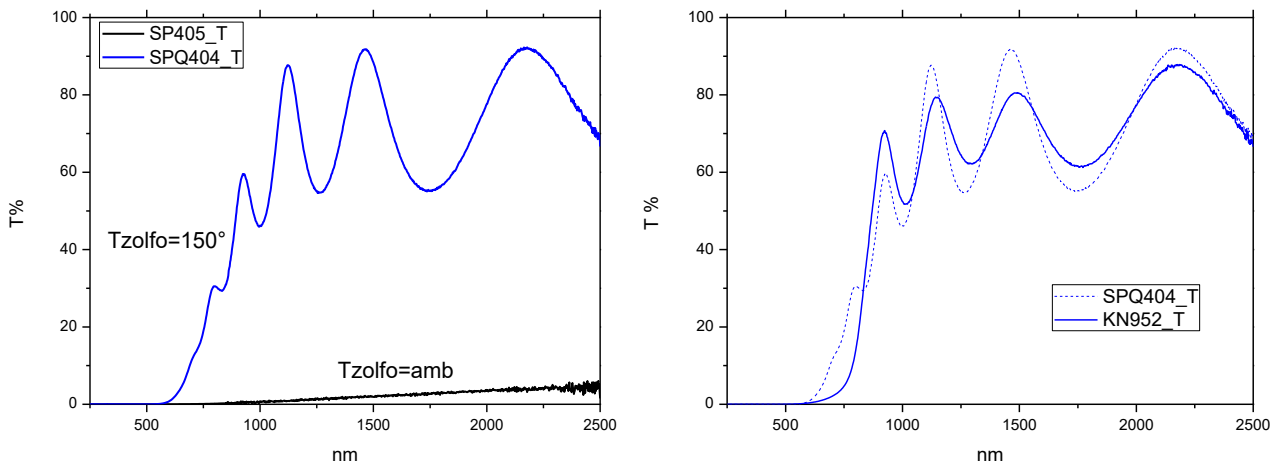


Figura 7: A sinistra: trasmittanza di due precursori con diverso contenuto di zolfo. A destra: confronto trasmittanza di un precursore con zolfo stechiometrico e del relativo CZTS dopo solforizzazione

2.3 Ottimizzazione del CZTS ottenuto da precursori stechiometrici

Le misure di GDOES mostrate in Figura 8 confermano che l'utilizzo della sorgente di zolfo permette di rimuovere la segregazione di ZnS sul retro del film di CZTS, rendendo più omogenea lungo lo spessore sia la morfologia che la composizione.

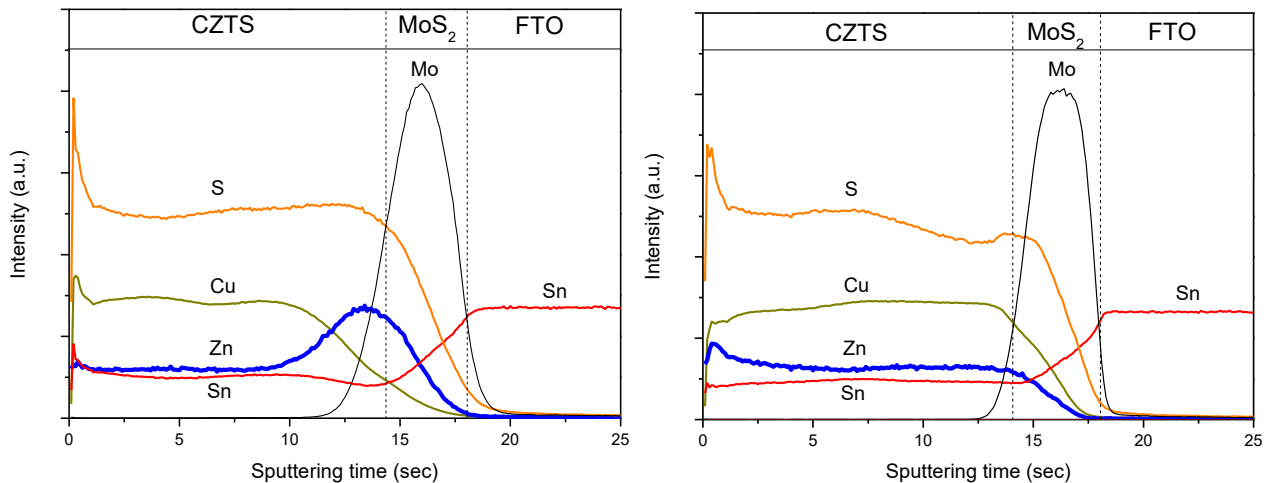


Figura 8 Profili GDOES di un film cresciuto senza l'utilizzo della sorgente di zolfo (a) e invece con la sorgente di zolfo a 105 C (b)

Tuttavia i film di CZTS ottenuti solforizzando i precursori con [S]=50% hanno mostrato una minore propensione alla crescita dei grani e quindi molto lavoro è stato dedicato ad individuare i fattori che aiutano i processi di ricristallizzazione. Un primo aspetto considerato riguarda i parametri del processo di solforizzazione per i quali non ci possiamo riferire ai processi utilizzati nelle annualità precedenti per i precursori stechiometrici visto che essi furono solforizzati in una cameretta chiusa contenente granuli di zolfo inserita in un forno a tubo mentre ora utilizziamo un forno completamente diverso dove i campioni sono immersi in una atmosfera con pressione di zolfo variabile e controllabile a piacere (ma comunque inferiore a quella dei processi precedenti nel forno a tubo). Altro fattore critico per la crescita dei grani è l'apporto di sodio nel caso in cui si utilizzino substrati che ne siano privi. Infine un altro parametro che si è rivelato

importante per migliorare l'adesione e la dimensione dei grani è lo spessore del film. Infatti abbiamo visto che i film con spessore minore di 700 nm aderiscono meglio e hanno grani più grandi di quelli con spessore maggiore.

2.3.1 Ottimizzazione della pressione parziale di zolfo durante la solforizzazione

I campioni di CZTS ottenuti da precursori stechiometrici negli anni precedenti venivano solforizzati utilizzando un forno a tubo: il precursore veniva posizionato all'interno di una capsula chiusa di quarzo (non sigillata) insieme a un eccesso di zolfo in grani che garantiva un'elevata pressione parziale del calcogeno consentendo una notevole crescita dei grani. In [5] infatti viene riportato che l'eccesso di zolfo durante la solforizzazione è necessario per far crescere i grani.

Nel forno di solforizzazione IONVAC invece è possibile regolare la pressione di zolfo durante il processo termico variando la temperatura della sorgente di zolfo e il suo tempo di permanenza durante la solforizzazione. È stato dunque possibile ottimizzare i parametri di processo per riprodurre le condizioni di solforizzazione della capsula nel forno a tubo, puntando ad ottenere CZTS con grani grandi limitando fenomeni di *blistering* che compromettono la morfologia del film e, di conseguenza, le prestazioni delle relative celle. In Tabella 2 sono riportate le condizioni sperimentali testate per l'ottimizzazione del processo di solforizzazione nel forno IONVAC.

Tabella 2. Condizioni sperimentali di solforizzazione nel forno IONVAC

Processo	Tzolfo (°C)	Tipo processo	Permanenza S (min)	Durata processo (min)
Statico_13	260	Statico	13' @260°C	60' @580°C
Capsula_60	580	Chiuso	(180 mg di S)	60' @580°C
Flussato_60	260	Flussato	60' @260°	60' @580°C
Flussato_30	260	Flussato	30' @260°	30' @580°C
Flussato_15	260	Flussato	15' @260°	15' @580°C
Flussato_60	400	Flussato	60' @400°	60' @580°C
Flussato_15	400	Flussato	15' @400°	15' @580°C
Flussato_60	320	Flussato	60' @320°	60' @580°C
Statico_26	320	Statico	26' @320°	60' @580°C

Il processo che ha dato buoni risultati in termini di morfologia del campione e crescita dei grani, ed è stato quindi utilizzato come nuovo processo "standard" per la solforizzazione dei precursori con zolfo stechiometrico, è lo **Statico_26**. Rispetto al processo maggiormente usato fino a quel momento (**Statico_13**), la temperatura della sorgente di zolfo segue la stessa temperatura del campione fino a raggiungere i 320°C (contro i 260°C) e aumenta il tempo di permanenza dei vapori di zolfo in camera da 13 a 26 minuti.

2.3.2 Ottimizzazione dell'apporto di sodio

L'utilizzo di substrati privi di sodio per la crescita del CZTS (vetro boro-silicato o silicio) ha reso necessario l'ottimizzazione della deposizione di uno strato di NaF per garantire l'apporto di sodio durante il processo

termico. L'apporto di sodio, infatti, da un lato agisce sulla passivazione dei difetti a bordo grano dall'altro promuove la crescita dei grani durante la solforizzazione. In [6] l'effetto del sodio viene studiato in campioni cresciuti su zirconia (totalmente priva di alcali) ricoperta di molibdeno. L'NaF viene evaporato direttamente sul Mo in diversi spessori (da 0 a 23 nm). Lo Zn segrega in superficie per $\text{NaF} \leq 4.5$ nm, mentre segrega sul retro per $\text{NaF}=23$ nm. Per $\text{NaF} \leq 4.5$ nm i grani hanno dimensioni intorno ai 300 nm e si vede uno strato di grani piccoli di ZnS in superficie. Appena si superano i 4.5 nm i grani diventano grandi quanto lo spessore del film. Secondo [6] è la precipitazione dello ZnS a impedire la crescita dei grani forse perché sequestra una fase liquida Na-S oppure Na-Zn-S. Tuttavia la PL dei campioni migliora fino ai 4.5 nm di NaF e poi non migliora più anche se i grani sono molto più grandi: questo vuol dire che con 4.5 nm c'è abbastanza sodio da passivare i bordi di grano e renderli ininfluenti.

L'utilizzo del trilayer IWO/FTO/MoS₂ come contatto sul retro (depositato in questo caso su BSG), ha evidenziato inoltre che il sodio ha un'influenza importante sull'adesione. In Figura 9 è riportato il caso di un substrato di vetro BSG su cui sono stati depositati il trilayer IWO/FTO/MoS₂, il precursore con S=50% e, solo nella regione circolare, 14 nm di NaF.

Considerando la zona circolare si nota come, al termine della solforizzazione, il campione mostri tre diversi risultati:

- 1 - il CZTS si stacca dal trilayer lasciando scoperto l'MoS₂ (dal tipico colore bruno);
- 2 - il CZTS rimane adeso solo in una porzione limitata;
- 3 - il CZTS si stacca insieme all'MoS₂, lasciando quindi scoperti i TCO trasparenti



Figura 9. KN977_TRI1024 con 14 nm di NaF evaporato. Dopo solforizzazione (sinistra) il campione si delamina in gran parte della superficie.

Questa prova suggerisce da un lato un limite sull'omogeneità dell'evaporazione di NaF, dall'altro evidenzia come diverse quantità di NaF diano effetti molto diversi sull'adesione. Un primo intervento è stato quindi quello di migliorare la omogeneità della deposizione del NaF cambiando la geometria nell'evaporatore e in particolare aumentando la distanza tra il substrato e il crogiolo. Successivamente è stata ottimizzata la quantità di NaF evaporato (10 nm) per ottenere, oltre ad una buona adesione, anche l'effetto benefico del sodio. Queste sono le condizioni ottimizzate per l'evaporazione del NaF usate praticamente su tutti i campioni seguenti cresciuti su substrati privi di sodio.

2.3.3 Prestazioni dei dispositivi ottenuti da precursori stechiometrici su trilayer

Una volta trovate le condizioni sperimentali che garantiscono la crescita di un materiale con composizione, spessore e morfologia desiderati sul trilayer IWO/FTO/MoS₂ si è iniziato a valutare l'influenza della stechiometria dei metalli sulle prestazioni dei dispositivi. Un esempio dell'importanza di questa stechiometria

è mostrato in Figura 10 dove sono riportati valori dei rapporti Zn/Sn e Cu/Sn e le curve JV sotto luce di due dispositivi in cui la composizione del precursore è diversa ma è comunque contenuta all'interno della regione di composizione definita "ottimale". I due dispositivi sono stati ovviamente ottenuti a parità di solforizzazione (*Statico_26*) e di NaF (10 nm).

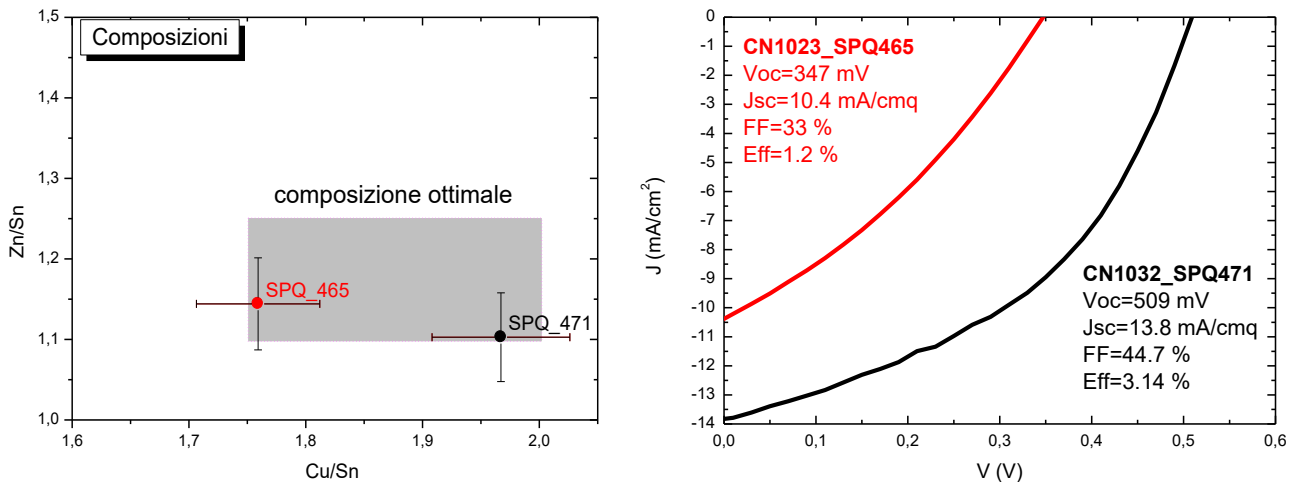


Figura 10: Composizione dei precursori SPQ_465 e SPQ_471 e prestazioni dei relativi dispositivi (CN_1023 e CN_1032).

La differenza in termini di prestazioni mostrata tra i due campioni suggerisce la necessità di uno studio sistematico sulla composizione ottimale per massimizzare l'efficienza delle celle. Questa necessità è ulteriormente rafforzata dal fatto che la regione di composizione "ottimale" mostrata in Figura 10 è stata ottenuta nel caso dei dispositivi standard cresciuti sul classico contatto di molibdeno metallico e che essa potrebbe essere diversa nel caso dei dispositivi realizzati sui contatti semi-trasparenti. Per velocizzare questo studio l'ottimizzazione della composizione viene condotta attraverso l'utilizzo di campioni combinatoriali, come descritto nel capitolo successivo.

3 Confronto tra i due tipi di precursori tramite studi combinatoriali

In questo paragrafo viene descritto il lavoro per lo sviluppo e l'ottimizzazione di celle solari in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ tramite studi combinatoriali. Per questo studio sono stati utilizzati due diversi tipi di campioni di CZTS, cresciuti da precursori "S-poor", depositati mediante co-sputtering da target di Cu-ZnS-SnS (e contenenti quindi circa il 35% di zolfo) e da precursori stechiometrici con S=50%, depositati tramite una tecnica simile, basata sempre sul co-sputtering dagli stessi target, ma aumentando il contenuto di zolfo fino al 50% utilizzando la sorgente di evaporazione termica installata nella camera di sputtering.

Per esplorare rapidamente l'effetto della stechiometria i) sulla morfologia dell'assorbitore, ii) sull'adesione tra CZTS e contatto posteriore e iii) sulle prestazioni finali dei dispositivi fotovoltaici, per entrambi i tipi di precursore sono stati depositati campioni combinatoriali con rapporti metallici variabili su un'area $7.5 \times 7.5 \text{ cm}^2$ effettuando una deposizione semi-statica, ovvero alternando successivamente fasi di sputtering con substrato fermo a fasi con substrato rotante. Nel nostro sistema di co-sputtering, infatti, la rotazione del substrato garantisce una distribuzione omogenea degli elementi mentre fermando la rotazione del campione si ottiene una composizione variabile sul piano del film, dove le zone più vicine ai tre target di Cu, ZnS e SnS si arricchiscono rispettivamente del metallo corrispondente. Tuttavia, una deposizione completamente statica porterebbe ad una variazione di composizione così grande che, a parte una piccola porzione del film, ampie zone del campione risulterebbero poco significative per gli esperimenti perché troppo lontane dalla regione di stabilità del CZTS. Al fine di ottenere una variazione di stechiometria apprezzabile ma comunque vicina o compatibile con la regione di stabilità del materiale, i tempi delle due fasi di deposizione (statica, S e rotazionale, R) sono stati quindi opportunamente ottimizzati al fine di ottenere una variazione del rapporto tra i metalli limitata all'interno delle regioni: $1.5 < \text{Cu/Sn} < 2.1$; $1.0 < \text{Zn/Sn} < 1.4$, intorno ai valori considerati ottimali per le applicazioni.

Una prima mappa dei rapporti Cu/Sn e Zn/Sn ricavati da misure EDX in un precursore combinatoriale depositato con un rapporto dei tempi R/S=2 è riportata in Figura 11. Un secondo esempio è riportato in Figura 12, dove la mappa è invece relativa a un precursore depositato con R/S=5, ovvero aumentando la durata della rotazione rispetto alla fase statica, riducendo così il range di variabilità composizionale rispetto al caso precedente.

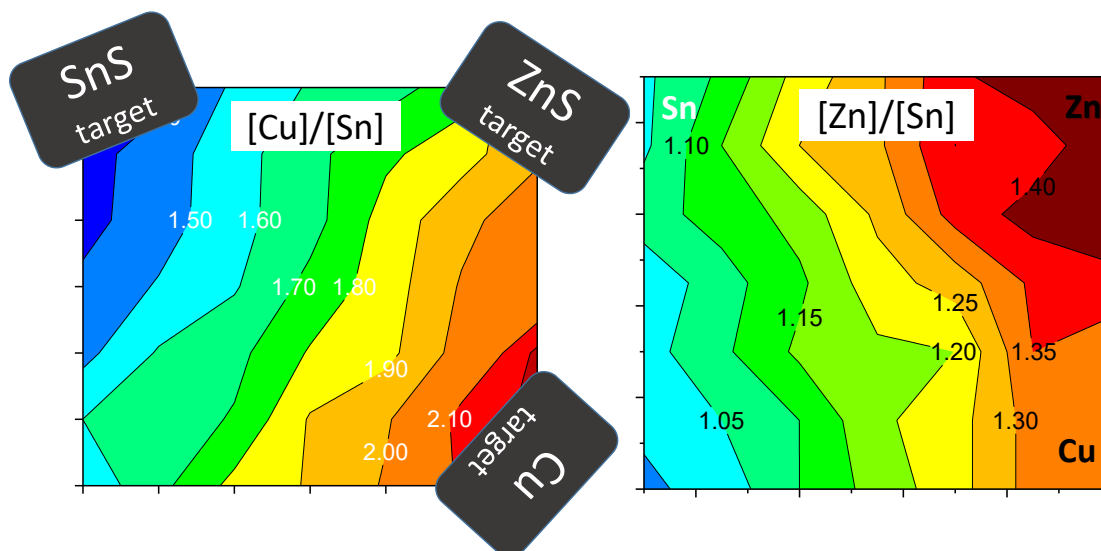


Figura 11: Mappa dei rapporti Cu/Sn e Zn/Sn di un precursore combinatoriale (SP485) con rapporto R/S=2 ricavata da misure EDX.

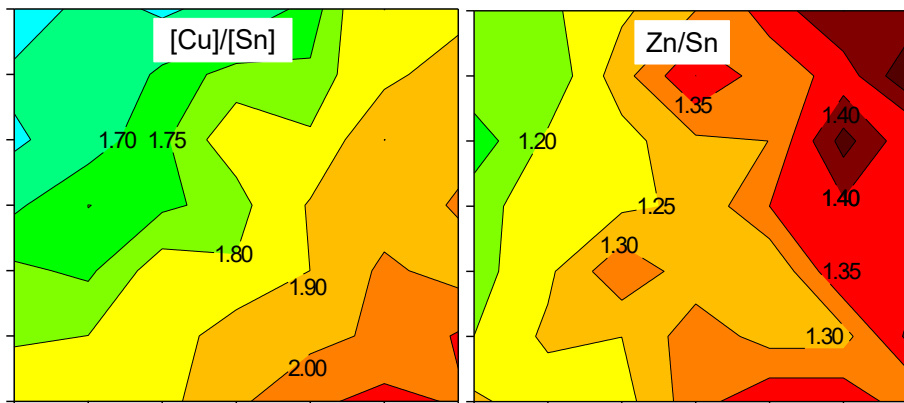


Figura 12: Mappa dei rapporti Cu/Sn e Zn/Sn ricavata da misure EDX su un precursore combinatoriale (SP496) con rapporto R/S=5.

Da questo tipo di precursori, utilizzando il processo di solforizzazione già ottimizzato in precedenza (paragrafo 2.3.1), sono stati ottenuti dei film in CZTS a composizione variabile sul piano, che sono stati utilizzati sia per la caratterizzazione morfologica che per la realizzazione di mappe di dispositivi al fine di correlare le prestazioni fotovoltaiche alla stechiometria dell'assorbitore.

Questi studi combinatoriali sono stati effettuati sia sui contatti "Trilayer" semitrasparenti a base di IWO/FTO/MoS₂ sviluppati in questa annualità per le applicazioni in dispositivi tandem, che su substrati di molibdeno, in modo da valutare le prestazioni dei materiali e dei relativi dispositivi anche su contatti standard Mo/vetro. I substrati di Molibdeno sono stati ottenuti grazie alla collaborazione del gruppo della Prof. Simona Binetti dell'Università Milano Bicocca (ed in particolare del dott. Giorgio Tseberlidis) che ringraziamo sentitamente.

3.1.1 Adesione su Contatto Trilayer e su Molibdeno

Tutti i film di CZTS cresciuti sia da precursori S-poor che stechiometrici hanno mostrato una buona adesione su contatto standard di molibdeno. Viceversa, l'adesione su contatto trilayer IWO/FTO/MoS₂ si è dimostrata molto più critica per entrambi i tipi di precursore.

Innanzitutto, si è osservata una correlazione abbastanza sistematica tra composizione del precursore e problemi di delaminazione del campione finale, che tende a staccarsi dal MoS₂ proprio nella regione di stechiometria più vicina a quella ottimale.

Nel caso di precursori S-poor (Figura 13), infatti, il CZTS tende tipicamente a staccarsi completamente dal MoS₂ nella regione con Cu/Sn superiore a circa 1.7 – 1.8 nel caso in cui il contatto trilayer sia depositato su vetro borosilicato (BSG). L'adesione migliora solo leggermente passando dal vetro borosilicato al soda-lime (SLG), dove il film resta adeso per Cu/Sn < 1.85-1.90.

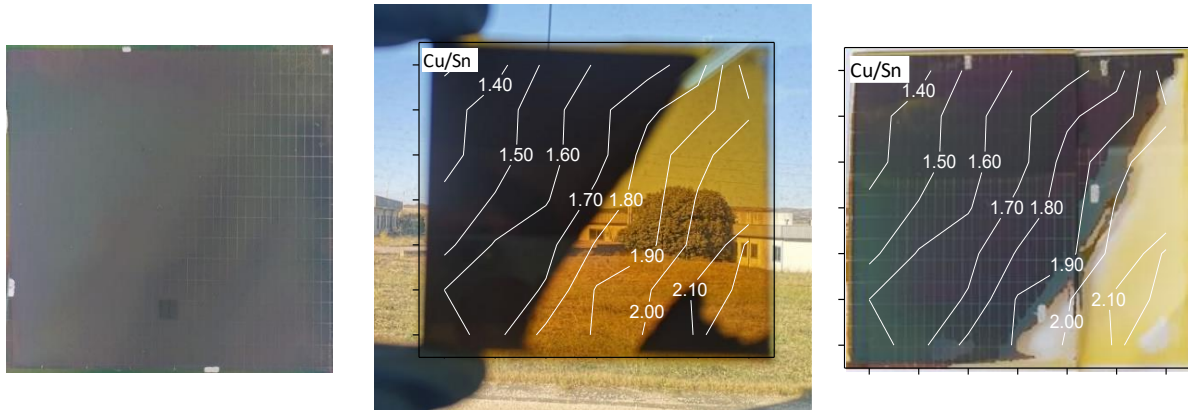


Figura 13: campioni di CZTS combinatoriali cresciuti da precursori S-poor depositati su Mo/SLG (a sinistra), contatto TRI/BSG (al centro), contatto TRI/SLG (a destra).

Anche nel caso dei precursori con S=50% (Figura 14) si riscontra una buona adesione su molibdeno, ma una delaminazione sistematica su contatto trilayer quando il rapporto Cu/Sn si avvicina alla diagonale corrispondente al valore stechiometrico: nelle mappe in Figura 14 si osserva infatti una delaminazione totale per $Cu/Sn > 1.9 - 2.0$ su TRI/BSG e anche su TRI/SLG l'adesione resta scarsa per Cu/Sn vicino o superiore a 2.

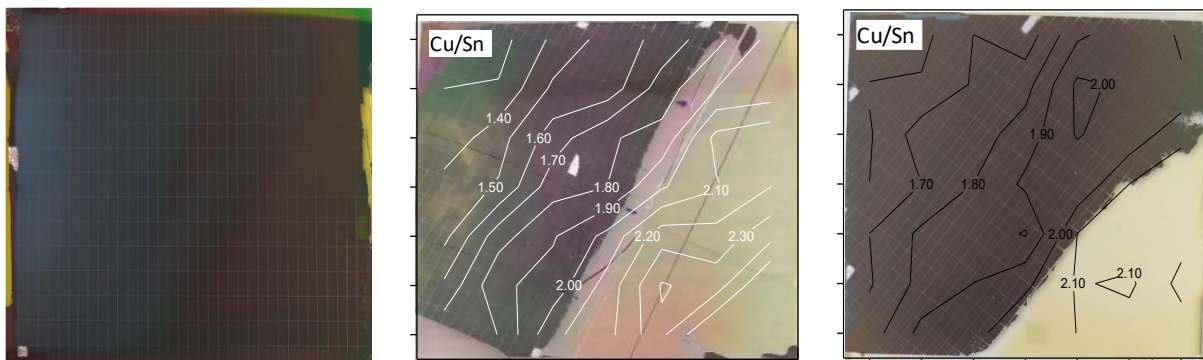


Figura 14: campioni di CZTS combinatoriali cresciuti da precursori con S=50%, depositati su contatto TRI/BSG (a sinistra) e su contatto TRI/SLG (a destra).

Oltre a questi problemi più sistematici di delaminazione totale, l'adesione si è spesso rivelata molto critica e in alcuni casi poco riproducibile anche nelle altre zone del campione. In Figura 15 è riportata come esempio l'immagine di una mappa relativa ad un precursore S-poor, dove anche nella regione Sn-rich si osserva un'ampia zona delaminata. Nella stessa figura, a destra, viene anche mostrato un dettaglio di un campione omogeneo che, sebbene parzialmente adeso, mostra una adesione molto precaria e non uniforme sul contatto posteriore.

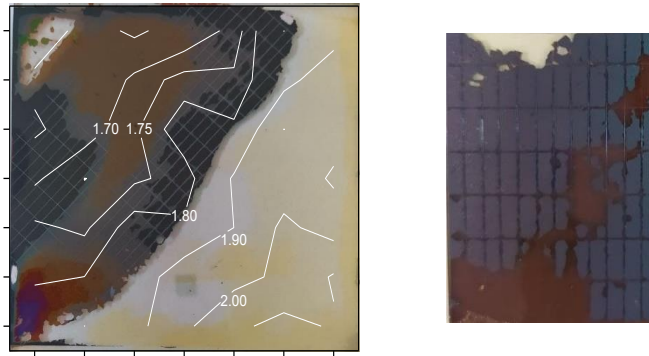


Figura 15: A sinistra: Mappa di dispositivi con gravi problemi di adesione anche nella zona Sn-rich, dove tipicamente il CZTS resta adeso. A destra: matrice di dispositivi con CZTS omogeneo e adesione precaria e non uniforme sul contatto trilayer.

3.1.2 Confronto morfologico tra campioni di CZTS combinatoriali ottenuti da precursori S-poor e stechiometrici

I film di CZTS combinatoriali ottenuti sia da precursori S-poor che da precursori stechiometrici sono stati caratterizzati al SEM osservando le cross-section in diversi punti del campione per investigare una eventuale correlazione tra composizione del precursore e morfologia dell'assorbitore finale.

- *CZTS cresciuto da precursori S-poor:*

I campioni di CZTS ottenuti da precursori poveri di S mostrano una struttura a "doppio strato" con grani più grandi verso la superficie e più piccoli sul retro. Questa struttura risulta indipendente dalla composizione come mostrato dalle diverse foto SEM in Figura 16, dove viene esplorata un'ampia zona di stechiometria ($1.6 < \text{Cu/Sn} < 1.8$; $1.0 < \text{Zn/Sn} < 1.4$).

Questa morfologia a "doppio-strato" è legata probabilmente al tipo di crescita del materiale quando la composizione di partenza è sotto-stechiometrica in zolfo: in questo caso, infatti, si osserva sistematicamente la segregazione di una fase di ZnS sul retro del film (profili GDOES in Figura 17), probabilmente riconducibile a una maggiore diffusione di Cu e Sn verso la superficie durante la fase di solforizzazione.

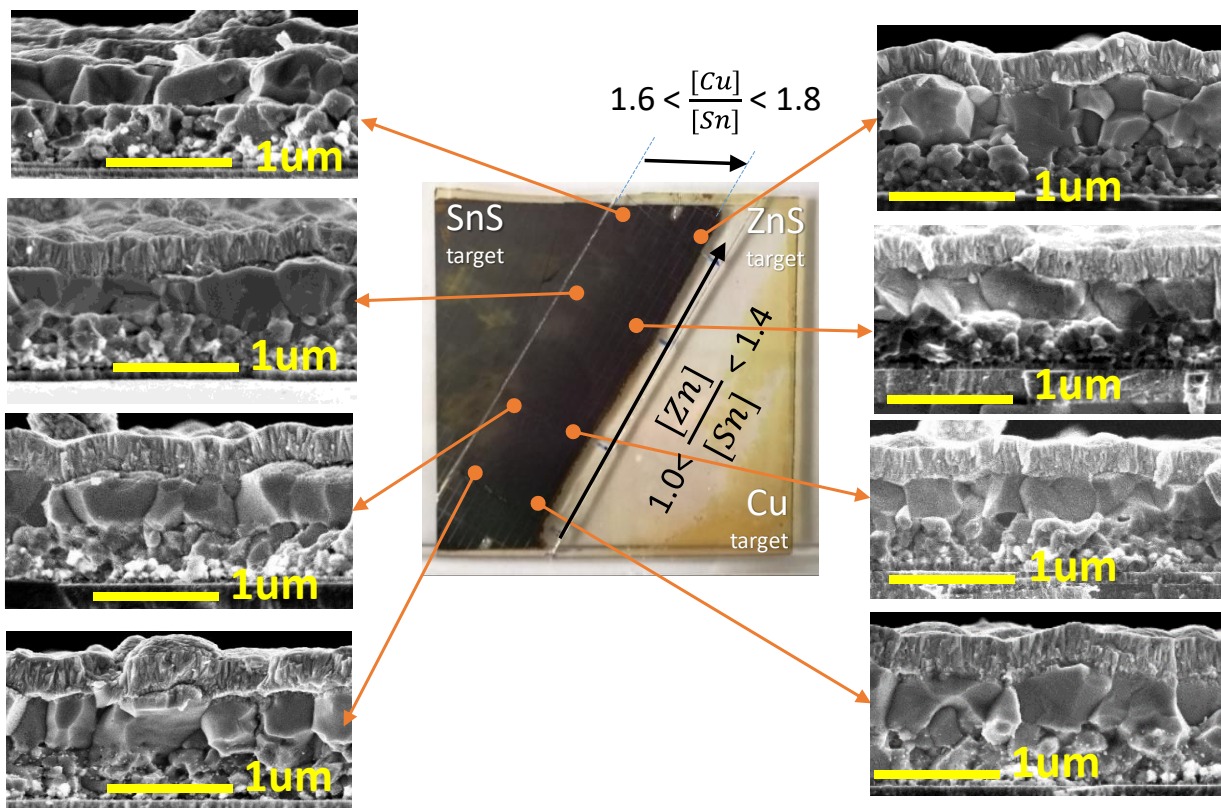


Figura 16: Mappa morfologica di un film di CZTS (KN1044) cresciuto da un precursore combinatoriale S-poor e osservato in sezione.

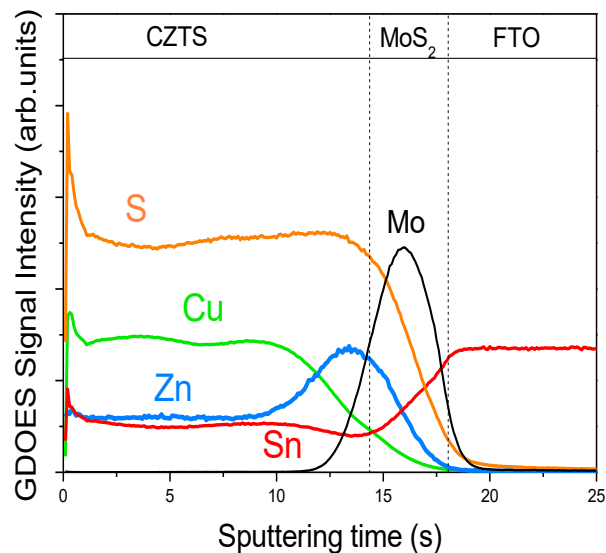


Figura 17: profili di distribuzione in-depth degli elementi nei film di CZTS cresciuti da precursori S_{poor}, misurati tramite GDOES.

- CZTS ottenuto da precursori stechiometrici:

I campioni cresciuti da precursori con $[S] \sim 50\%$ mostrano invece grani di dimensioni omogenee, con una dimensione media che sembra dipendere principalmente dal rapporto Cu/Sn: le cross section in Figura 18 mostrano grani mediamente piccoli per Cu/Sn intorno a 1.9 mentre le dimensioni crescono in modo evidente al diminuire del rapporto Cu/Sn (fino a 1.7 circa), indipendentemente dal contenuto di zinco.

Le caratterizzazioni GDOES (Figura 19) non rilevano segregazioni evidenti di fasi secondarie, ma mostrano una distribuzione abbastanza uniforme degli elementi lungo lo spessore del film.

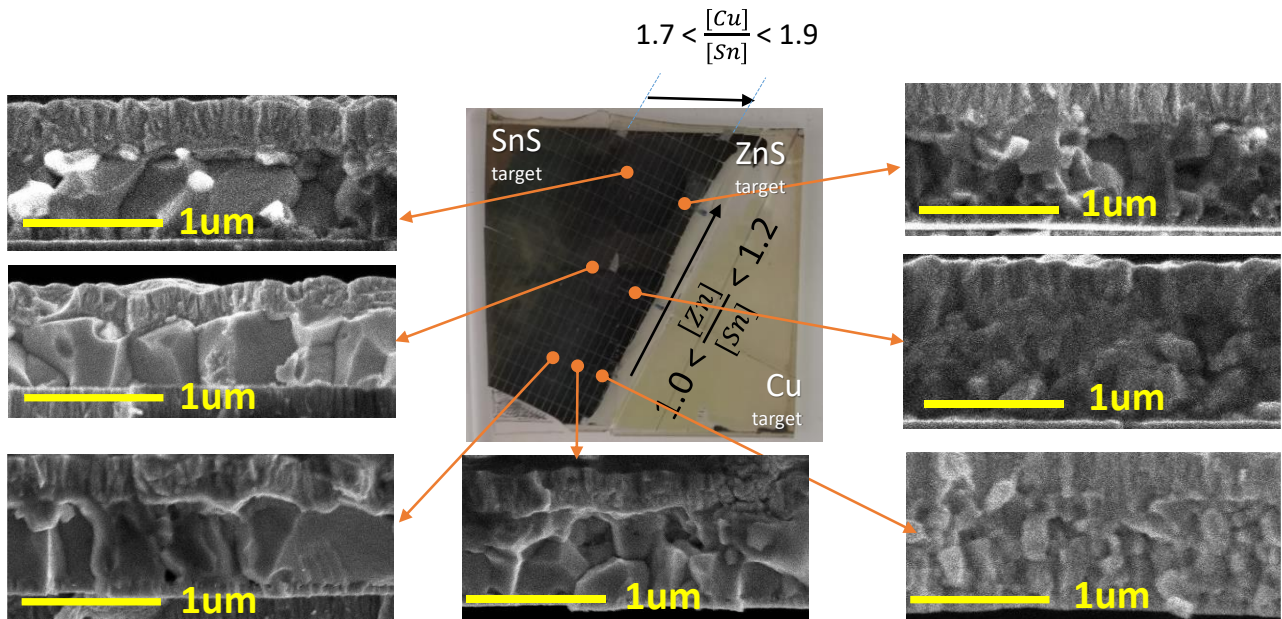


Figura 18: Mappa morfologica di un film di CZTS (KN1043) cresciuto da un precursore combinatoriale Stechiometrico (S-50%) e osservato in sezione.

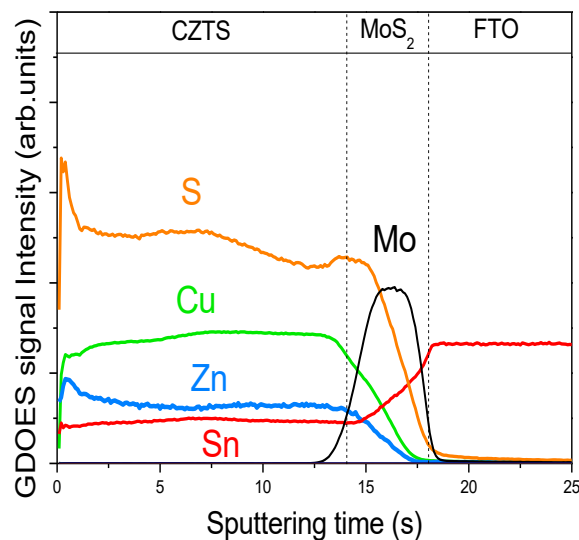


Figura 19: profili di distribuzione in-depth degli elementi nei film di CZTS cresciuti da precursori stechiometrici, misurati tramite GDOES.

3.1.3 Mappe di dispositivi da campioni di CZTS combinatoriali

Le prestazioni fotovoltaiche dei materiali cresciuti a partire da precursori S-poor e da precursori stechiometrici in zolfo sono state analizzate mantenendo un approccio combinatoriale, ovvero realizzando delle mappe di dispositivi fotovoltaici con assorbitore a composizione variabile sul piano, ottenuto dalla solforizzazione di precursori combinatoriali come quelli descritti in precedenza.

Le mappe di celle sono state ottenute depositando lo strato buffer di CdS e il contatto frontale di i:ZnO/IWO sull'intera superficie del film di CZTS ($7.5 \times 7.5 \text{ cm}^2$) e isolando poi le singole celle (da $0.2 \times 0.5 \text{ cm}^2$) tramite scribing, ottenendo una matrice da circa 37×15 dispositivi. Ogni singola cella è stata caratterizzata tramite misure J-V sotto illuminazione AM1.5G: in questo modo, per ogni campione è stata quindi ottenuta una mappa dei diversi parametri fotovoltaici (V_{oc} , J_{sc} , FF, Eff), variabili sul piano in funzione della composizione dell'assorbire.

Le proprietà fotovoltaiche sono state studiate sia su dispositivi convenzionali, con contatto posteriore in Mo/vetro, che su dispositivi semitrasparenti realizzati su contatto trilayer IWO/FTO/MoS₂, sviluppato in previsione dell'uso del CZTS nelle top-cell in celle tandem CZTS/Si.

- *Mappe di dispositivi da precursori S-poor:*

In Figura 20 sono riportate le mappe di V_{oc} , J_{sc} , FF ed Eff in una matrice di celle in CZTS ottenuto da un precursore "S-poor" combinatoriale su contatto standard Mo/SLG.

Per analizzare correttamente la correlazione tra proprietà fotovoltaiche e stechiometria dell'assorbire, le mappe dei parametri in Figura 20 sono sovrapposte all'immagine del campione (riportata anche a destra nella stessa figura) e alle corrispondenti mappe di composizione (rappresentata usando i rapporti Cu/Sn e Zn/Sn).

I risultati mostrano innanzi tutto una buona adesione del CZTS sul contatto di molibdeno in tutta la regione di stechiometria esplorata. Per quanto riguarda le prestazioni fotovoltaiche, nonostante sia presente un certo scattering dei risultati (probabilmente per problemi meccanici di scratch o danneggiamenti/difetti locali) si osserva chiaramente una regione lungo la diagonale corrispondente a $\text{Cu/Sn} \approx 1.75\text{-}1.8$ dove V_{oc} , J_{sc} ed Eff sono maggiori rispetto al resto del campione. Le prestazioni delle celle sembrano essere influenzate solo dal rapporto Cu/Sn, mentre sembrano praticamente indipendenti dall'eccesso di zinco.

La massima efficienza raggiunta su questa matrice di dispositivi è 4.54%, corrispondente ad una stechiometria $\text{Cu/Sn} \approx 1.8$, $\text{Zn/Sn} \approx 1.25$.

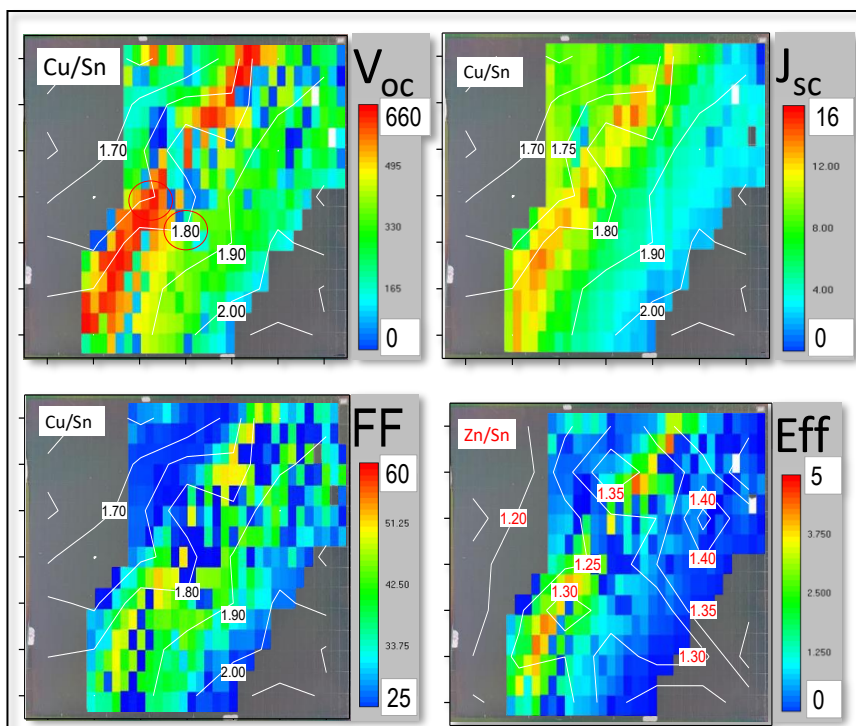


Figura 20: Mappe dei parametri fotovoltaici V_{oc} , J_{sc} , FF ed Eff di una matrice di dispositivi con assorbire a composizione variabile ottenuto da un precursore S-poor. A destra l'immagine dell'intero dispositivo.

Valori di efficienza simili sono stati ottenuti anche su contatto semitrasparente: le mappe di prestazioni fotovoltaiche di una matrice di celle analoga alla precedente, ma realizzata su contatto trilayer IWO/FTO/MoS₂ sono mostrate in Figura 21. Come nel caso precedente, le mappe sono sovrapposte all'immagine del dispositivo e alle mappe di composizione Cu/Sn e Zn/Sn.

Come discusso in precedenza, l'adesione tra CZTS e MoS₂ dipende criticamente dal rapporto Cu/Sn: nell'immagine in Figura 21 vediamo che al di sopra del valore 1.7-1.8 si ha una delaminazione totale dell'assorbitore, che non consente di ottenere dispositivi con composizione più vicina a quella stechiometrica.

Come nel caso del molibdeno, anche su contatto trilayer si osserva una regione diagonale lungo il valore Cu/Sn≈1.7 dove, indipendentemente dal rapporto Zn/Sn, si trovano Voc e Jsc maggiori rispetto alle altre zone. Anche le mappe del FF e dell'Eff mostrano valori migliori lungo la stessa diagonale, ma sembrerebbero anche suggerire un miglioramento delle prestazioni nella regione con un minore eccesso di zinco (Zn/Sn<1.15). Quest'ultima conclusione, tuttavia, è meno chiara poiché, soprattutto vicino alla diagonale, le prestazioni risentono anche della scarsa adesione del CZTS su contatto trilayer; questo genera uno *scattering* dei risultati significativo (con prestazioni spesso molto diverse anche tra dot adiacenti) che rende più difficile trovare delle correlazioni chiare tra prestazioni e composizione.

Nonostante questi problemi di adesione, il dot migliore ha comunque mostrato un'efficienza pari a 4.8%, leggermente superiore a quella ottenuta su contatto standard di molibdeno.

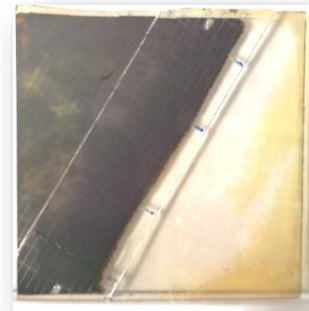
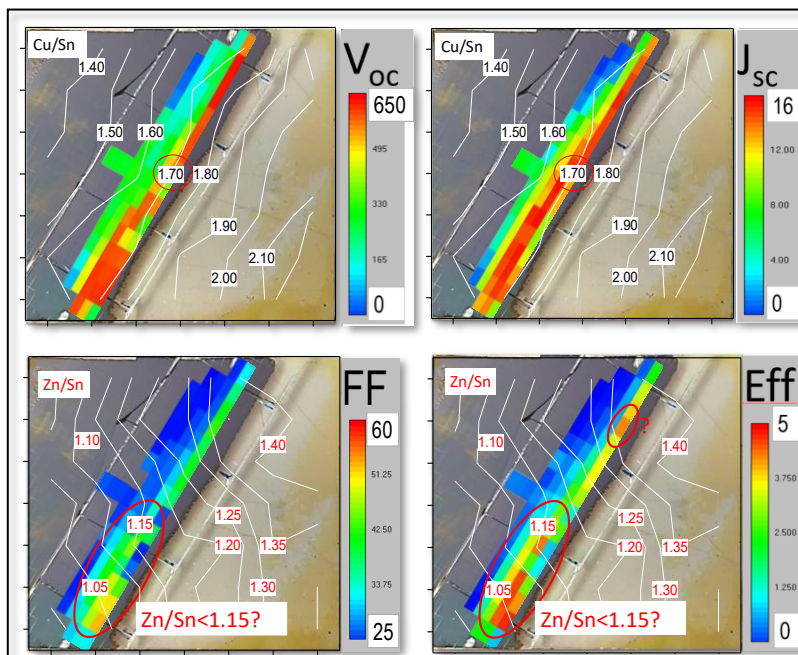


Figura 21: Mappe dei parametri fotovoltaici Voc, Jsc, FF ed Eff di una matrice di dispositivi con assorbitore a composizione variabile ottenuto da un precursore S-poor su contatto Trilayer. A destra l'immagine del dispositivi completo.

- *Mappe di dispositivi ottenute da precursori stechiometrici*

In Figura 22 è riportata la mappa dei parametri fotovoltaici di un dispositivo ottenuto da un precursore stechiometrico in zolfo su contatto trilayer semitrasparente.

Come per i precursori S-poor, anche nel caso dei precursori stechiometrici si osserva una delaminazione del CZTS dal MoS₂ nella regione Cu-rich. Le proprietà di adesione sembrano comunque leggermente migliori poiché il CZTS si delamina solo per Cu/Sn>2 ed è quindi possibile esplorare regioni di composizione più vicine a quella stechiometrica.

Nonostante un certo scattering dei risultati, si osserva chiaramente che, i valori migliori di V_{oc} e J_{sc} si ottengono nella regione $Cu/Sn \approx 1.85-1.95$, $Zn/Sn < 1.3$, mentre eccessi maggiori di zinco generano un degrado delle prestazioni. L'efficienza di questi dispositivi è principalmente limitata dal FF, che anche nella regione di composizione migliore rimane inferiore o intorno al 40%. L'efficienza massima raggiunta sulla mappa è del 3.31%.

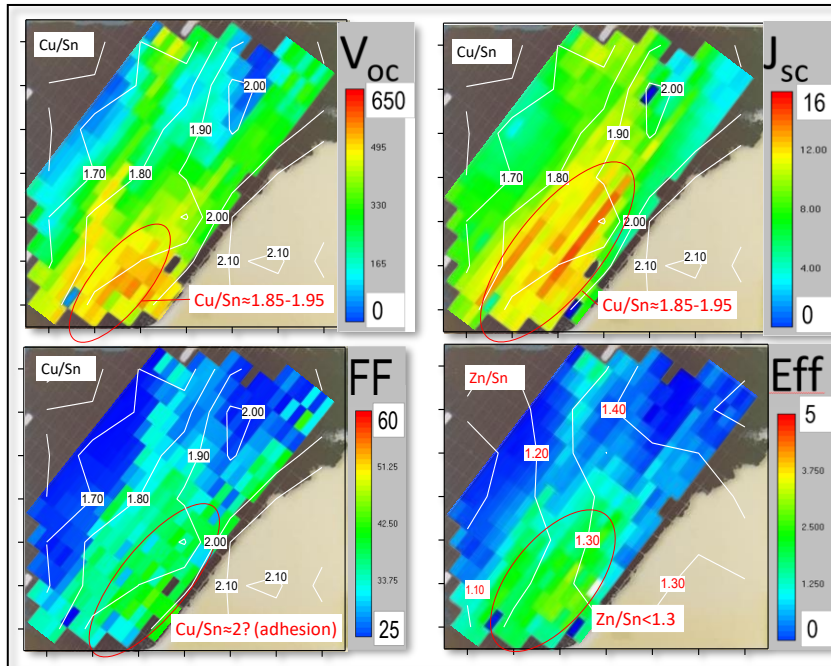


Figura 22: Mappe dei parametri fotovoltaici V_{oc} , J_{sc} , FF ed Eff di una matrice di dispositivi con assorbitore a composizione variabile ottenuto da un precursore stechiometrico su contatto Trilayer. A destra l'immagine del dispositivo completo.

Su contatto standard di molibdeno si ottengono i risultati in Figura 23. La buona adesione del CZTS su Mo ha permesso di esplorare l'intero range di composizione. Tuttavia, questo non ha portato a un miglioramento di efficienza rispetto a quanto ottenuto su trilayer. Infatti, tutti i dispositivi nella regione con $Cu/Sn < 2$ (e quindi anche quelli nella regione ottimale, tipicamente con Cu/Sn tra 1.7 e 1.9) sono risultati sorprendentemente in corto circuito a causa di problemi morfologici (pinholes). L'efficienza massima è stata quindi piuttosto bassa (3.25%), poiché è stata ottenuta in una regione di composizione con un contenuto di rame troppo elevato ($Cu/Sn \approx 2$ e $Zn/Sn \approx 1.3$) rispetto a quello ottimale ($Cu/Sn \approx 1.7-1.8$ e $Zn/Sn \approx 1.2-1.3$).

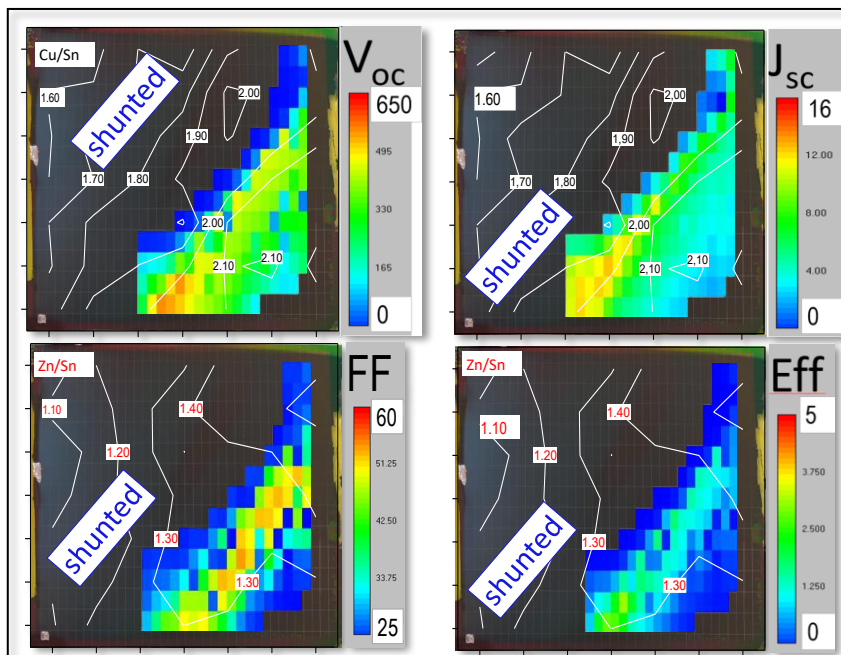


Figura 23: Mappe dei parametri fotovoltaici V_{oc} , J_{sc} , FF ed Eff di una matrice di dispositivi con assorbitore a composizione variabile ottenuto da un precursore stechiometrico su contatto standard Mo/SLG. A destra l'immagine del dispositivo completo.

3.1.4 Conclusioni e valutazioni per lo sviluppo di celle tandem CZTS/Si

Gli studi combinatoriali effettuati su campioni di CZTS cresciuti sia da precursori S-poor che stechiometrici in zolfo hanno evidenziato differenze morfologiche significative. Nel primo caso, indipendentemente dal contenuto dei metalli, si osserva la formazione di grani con una struttura a “doppio-strato” e segregazione di ZnS sul retro del film; viceversa, nel caso di precursori con S=50%, si ottengono campioni con grani di dimensioni omogenee senza segregazioni evidenti di fasi secondarie.

Dal punto di vista delle proprietà fotovoltaiche, i materiali sono stati testati sia su contatti trilayer IWO/FTO/MoS₂ che su contatti standard di molibdeno. Nonostante la morfologia disomogenea e la presenza di segregazioni di ZnS, i film di CZTS cresciuti da precursori S-poor hanno fornito dispositivi migliori rispetto ai precursori stechiometrici, con efficienze vicine al 5% sia su contatto semitrasparente (4.8% su mappa, Figura 21) che su contatto standard di molibdeno (4.7% su mappa in Figura 20). Tuttavia, le prestazioni dei dispositivi su IWO/FTO/MoS₂ sono fortemente limitate da problemi di adesione tra CZTS e MoS₂. Questi problemi diventano particolarmente severi proprio nella regione di composizione ottimale per le prestazioni fotovoltaiche, limitando quindi sia la riproducibilità degli esperimenti che la possibilità di ulteriori ottimizzazioni dei dispositivi.

I materiali cresciuti da precursori stechiometrici (S=50%) hanno dato dispositivi con prestazioni mediamente più basse (3.2% – 3.3%, Figura 22 e Figura 23), principalmente a causa di una morfologia non ottimale (porosità, *pinholes*). Questo problema introduce una elevata irriproducibilità dei risultati, poiché i dispositivi risultano spesso danneggiati e con problemi di shunt. In un solo caso, ad esempio, è stato ottenuto un dispositivo con efficienza 4.7%, ma il risultato si è rivelato non riproducibile. La valutazione di questi materiali come strati assorbitori richiederebbe pertanto una ulteriore ottimizzazione del processo al fine di migliorare le proprietà morfologiche e meccaniche del CZTS.

4 Realizzazione di celle tandem su wafer di silicio testurizzati

Alla luce dei risultati ottenuti dallo studio del CZTS cresciuto a partire da precursori “S-poor” o stechiometrici (trattata nel Paragrafo 3.1.3), si è scelto di utilizzare per lo sviluppo di celle tandem CZTS/Si la via dei precursori S-poor, poiché sembrano fornire film di CZTS più affidabili e compatti. Inoltre, i problemi di adesione che attualmente limitano le prestazioni delle celle potrebbero ragionevolmente migliorare su substrati di Silicio testurizzati, permettendo un margine di ottimizzazione più ampio della *top-cell*.

Come contatto intermedio tra top e bottom-cell sono state utilizzate le strutture trilayer IWO/FTO/MoS₂ (sviluppate alla fine della scorsa annualità e descritte nel report precedente) che hanno mostrato di poter dare celle in CZTS con prestazioni paragonabili a quelle cresciute su contatti standard Mo/vetro, e sembrano quindi strutture promettenti come contatti intermedi semitrasparenti per applicazioni in celle tandem CZTS/Si.

4.1 Bottom-cell in Si testurizzato

La cella in silicio testurizzato, utilizzata come *bottom-cell* della tandem, è una cella semilavorata a omogiunzione prodotta originariamente da Q-Cell. Si tratta di un dispositivo estratto dalla linea di produzione prima della realizzazione dei contatti metallici per serigrafia caratterizzato da una giunzione n-p realizzata mediante diffusione di fosforo su una delle due superfici di un wafer testurizzato *p-type* da 1 Ωcm. L' *emitter n-type*, è ricoperto con uno strato di nitrato di silicio per la passivazione del front, realizzato mediante plasma remoto alla temperatura di 400°C, con uno spessore di 80 nm. Risulta uno strato compatto e mediamente resistente agli attacchi in HF. Affinché la cella così ricevuta possa essere utilizzata per la formazione della cella tandem occorre che le superfici siano sottoposte ad ulteriori trattamenti.

Preparazione della superficie posteriore

Le celle ad omogiunzione su base cristallina di tipo p sono solitamente completate nella superficie posteriore con la formazione di un “*Back Surface Field*” (BSF), una regione maggiormente drogata di tipo p, in prossimità della quale agisce un campo elettrico che funge da barriera per i portatori minoritari, i quali vengono tenuti lontani dal contatto posteriore diminuendo la loro ricombinazione. La formazione di questa regione drogata p+ avviene automaticamente durante la formazione del contatto elettrico posteriore con alluminio, materiale del gruppo III e quindi drogante di tipo p, che forma con il silicio una lega eutettica la cui temperatura di fusione è $T_{eut}=577^{\circ}C$. La fusione dell'eutettico favorisce l'interdiffusione Al/Si, e durante il raffreddamento il silicio ricristallizza in condizione di massima solubilità creando una regione di silicio sovra-drogata di tipo p. Sperimentalmente, anche a livello industriale, si procede con la deposizione per serigrafia di uno strato spesso alcune decine di micron di pasta a base di alluminio sul retro della cella, seguita da un rapido riscaldamento in forno a nastro per circa un minuto (*firing*), che consente di raggiungere un picco a $T_{MAX}= 910^{\circ}C$ per alcuni secondi seguito da un raffreddamento dipendente dai parametri di processo. La cella resta al di sopra dei 600°C per circa un minuto, durante il quale si forma l'eutettico, che si cristallizza durante il raffreddamento. Si ottiene così il BSF, la cui estensione dipende da vari fattori, tra cui la composizione della pasta di alluminio utilizzata e le condizioni di tempo e temperatura del *firing*. Il massiccio eccesso di pasta d'alluminio sul retro della cella, visibile in Figura 24a, deve essere rimosso prima del bagno chimico utilizzato per la deposizione del *buffer layer* di CdS sulla top-cell in CZTS. L'alluminio infatti reagisce durante il bagno caldo in ambiente basico rilasciando idrogeno. Per evitare questa reazione dannosa durante la produzione dei dispositivi tandem con BSF, l'eccesso di alluminio viene rimosso meccanicamente e chimicamente (con HF e HCl) subito dopo il *firing*.

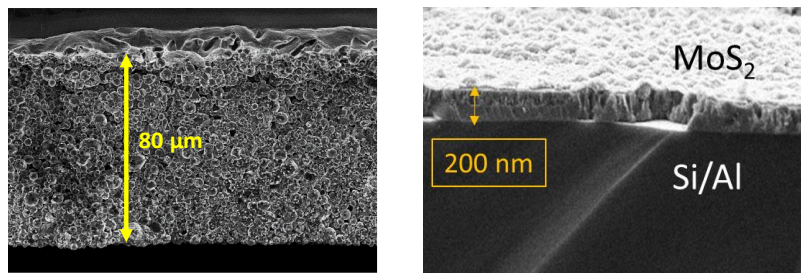


Figura 24: a) A sinistra la cross section della pasta di alluminio in eccesso sul retro del wafer di Si. b) A destra il layer di protezione di MoS₂ dopo la rimozione della pasta di alluminio

Infine la superficie posteriore del wafer deve essere protetta per evitare il danneggiamento del BSF durante i processi termici successivi. Infatti la *top-cell* necessita, per la crescita del CZTS, di un trattamento aggressivo ad alta temperatura (580°C) in ambiente di zolfo, e a tal fine viene depositato per sputtering uno strato di MoS₂ di circa 200 nm sulla superficie posteriore (Figura 24b). Questo strato è in grado di bloccare la diffusione dello zolfo all'interno del Silicio e al tempo stesso consente di raccogliere le cariche dal contatto posteriore, vista la sua bassa resistenza in trasversa. Le condizioni di sputtering vengono scelte per ottenere un film quanto più compatto e resistente (P=1.1E-03 mbar e 150 W) possibile.

Preparazione della superficie anteriore

Dopo aver completato la superficie posteriore con BSF e relativa protezione di MoS₂, è necessario rimuovere lo strato passivante di SiN_x dalla superficie anteriore prima di procedere con la deposizione del trilayer MoS₂/FTO/IWO come contatto intermedio della cella tandem. Lo strato di nitruro è infatti un isolante ed impedirebbe il passaggio di cariche tra la cella top e quella bottom. Lo strato di nitruro è stato rimosso chimicamente con una soluzione iniziale di HF al 4%, andando a bagnare solo la superficie anteriore. Per evitare la formazione di dannosi composti fluorurati di silicio, la rimozione degli ultimi strati di SiN_x è stata portata a termine con una soluzione più diluita (HF 1%).

4.2 Contatto intermedio IWO/FTO/MoS₂

Una volta preparata la *bottom-cell* in silicio testurizzato (Q-cell con BSF), si procede con la deposizione del contatto intermedio sull'emitter. A tal proposito si utilizza la struttura trilayer IWO/FTO/MoS₂ già usata in precedenza, ma il passaggio ad un substrato con superficie testurizzata implica un'importante modifica nei tempi di deposizione. Infatti, come riportato in Figura 25, la superficie si presenta con delle strutture piramidali alte circa 2 μm con un angolo al vertice di circa 80° e quindi, rispetto ad una superficie *flat*, è necessario moltiplicare i tempi di deposizione di un fattore circa 1.5 per mantenere gli stessi spessori.

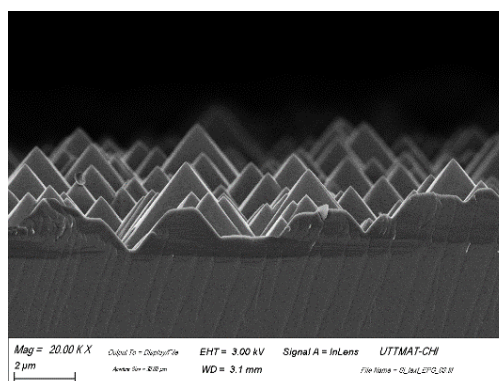


Figura 25: Cross-section del substrato in silicio testurizzato acquisita tramite SEM

La deposizione del trilayer IWO/FTO/MoS₂ è avvenuta in due condizioni sperimentali lievemente diverse depositando lo strato finale di MoS₂ a due differenti pressioni (10⁻² e 5 · 10⁻³ mbar). Come descritto nella report RdS/PTR(2020)/325, la pressione di sputtering cambia le proprietà morfologiche, ottiche ed elettriche del MoS₂ ed in particolare abbassare la pressione di sputtering implica una riduzione della porosità e della trasparenza del film e un aumento della sua conducibilità. Per valutare gli effetti di queste variazioni sulle proprietà finali del trilayer e sulle prestazioni della tandem, sono stati preparati due diversi substrati riportati in Tabella 3. Un confronto tra le cross-section di due dispositivi fabbricati nelle stesse condizioni (CN1092) in cui cambia solo la pressione di sputtering dell'MoS₂ è riportato in Figura 26. A livello morfologico si conferma che il *layer* di MoS₂ depositato a bassa pressione è più compatto e riduce la formazione di strutture lamellari che si trovano all'interfaccia MoS₂/CZTS.

Tabella 3. Condizioni sperimentali per la deposizione dei substrati QC_BSF_1 e QC_BSF_2

Substrato	IWO		FTO		MoS ₂	
	P (mbar)	d (nm)	P (mbar)	d (nm)	P (mbar)	d (nm)
QC_BSF_1	5×10 ⁻³	~250	8×10 ⁻³	~250	1×10 ⁻²	100
QC_BSF_2	5×10 ⁻³	~350	8×10 ⁻³	~350	5×10 ⁻³	30

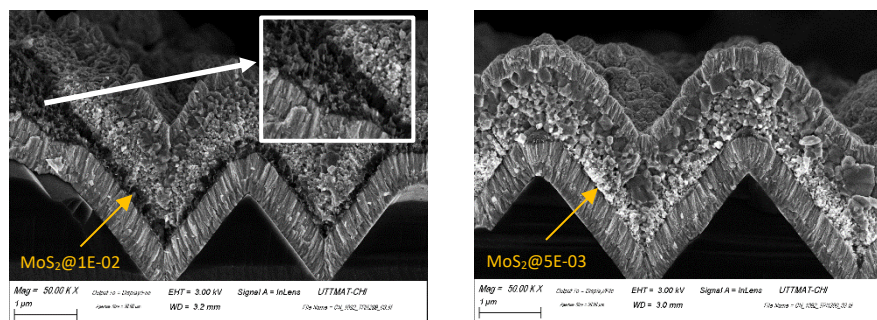


Figura 26: Cross section di due dispositivi (CN1092) che si differenziano solo per la pressione di sputtering del MoS₂. A sinistra MoS₂@10⁻² mbar e a destra MoS₂@5 · 10⁻³ mbar

Inoltre, per la caratterizzazione e l'ottimizzazione della top-cell sono stati adoperati semplici substrati di Si testurizzato, senza giunzione. Dopo un semplice etching in HF 1% per rimuovere l'ossido nativo superficiale, sul substrato viene depositato il trilayer IWO/FTO/MoS₂ e può essere così utilizzato per celle a singola giunzione in CZTS, sfruttando la buona conducibilità in planare del *layer* di IWO per intercettare il contatto sul retro.

4.3 Ottimizzazione della top-cell in CZTS su Si testurizzato

Al fine di valutare la composizione e l'adesione del CZTS su questo nuovo tipo di substrato, è stato fabbricato un primo campione combinatoriale (mappa estesa R/S=5) su Si_{text}/IWO/FTO/MoS₂. Il precursore è stato depositato nelle stesse condizioni sperimentali degli ultimi campioni fabbricati su Silicio flat, aumentando solo il tempo di deposizione di un fattore 1.5. Un primo importante risultato è che l'assorbitore, contrariamente a quanto accaduto su Si_{flat}/IWO/FTO/MoS₂ (vedi paragrafo 3.1.1), rimane ben adeso su tutto il substrato indipendentemente dalla zona composizionale (Figura 27a). Un'altra importante constatazione è che la crescita dell'assorbitore è conformale rispetto alla superficie del substrato, ricoprendolo completamente in modo omogeneo come riportato in Figura 27b.

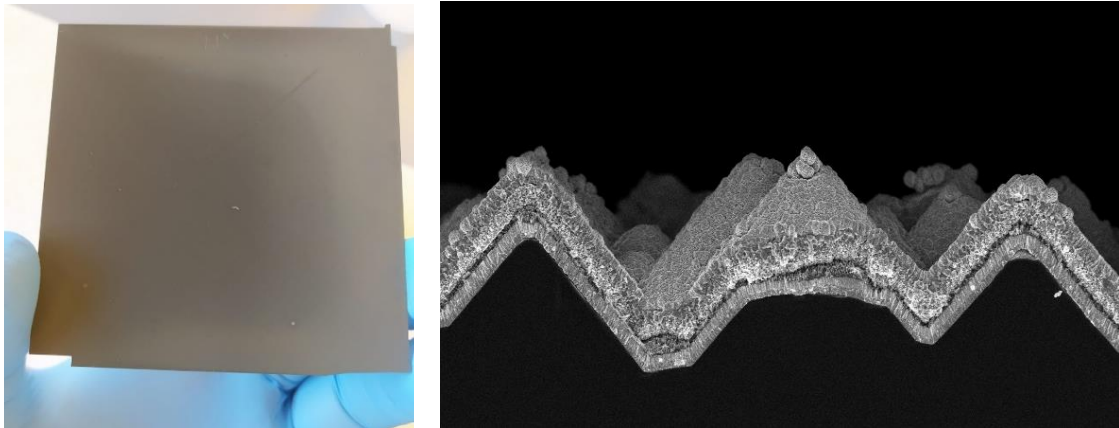


Figura 27: a) A sinistra il campione KN1081 (7,5 x 7,5 cm²) b) A destra la *cross-section* su silicio testurizzato

Il primo campione (CN1081) è stato poi completato con la deposizione del CdS e del *window layer* (iZO/IWO). Una conseguenza importante dell'utilizzo di substrati testurizzati è che richiede una diversa tecnica per delimitare l'area attiva del dispositivo finale. Infatti utilizzando substrati di tipo flat è possibile delimitare i dot semplicemente utilizzando una "solcatura" meccanica con una punta molto sottile, che rimuove tutto lo *stack* superiore della cella isolando così i dispositivi adiacenti. Con i substrati testurizzati questa tecnica non è più utilizzabile perché la punta non riuscirebbe a rimuovere il TCO frontale dalle valli delle piramidi e quindi non sarebbe in grado di isolare una regione da quella adiacente definendo una area attiva. Per delimitare i dot si è quindi ricorso all'uso di una maschera ottenuta con sottili strisce di kapton sulla superficie del campione, applicata dopo la deposizione del CdS e prima della deposizione per sputtering del *window layer* (iZO/IWO). Quest'ultima deposizione è stata a sua volta modificata mettendo a punto una nuova procedura per depositare i TCO senza riscaldare il substrato a 270°C (come prevede la procedura standard) continuando ad ottenere film sufficientemente trasparenti e conduttivi. In questo modo si è evitata ogni possibile contaminazione dei TCO da vapori eventualmente emessi dal kapton o dalla sua colla durante il processo di sputtering. Il campione è stato suddiviso in 11 x 11 dots (Figura 28a), le cui caratteristiche in termini di prestazioni fotovoltaiche sono riportate nelle mappe di Figura 28b. L'efficienza massima è solo dell'1.2% e i dot con le migliori prestazioni sono localizzati nell'angolo in basso a sinistra del campione, zona che corrisponde ad un buon rapporto Cu/Sn (circa 1.83), e ad un basso contenuto di Zn (Zn/Sn circa 1.25).

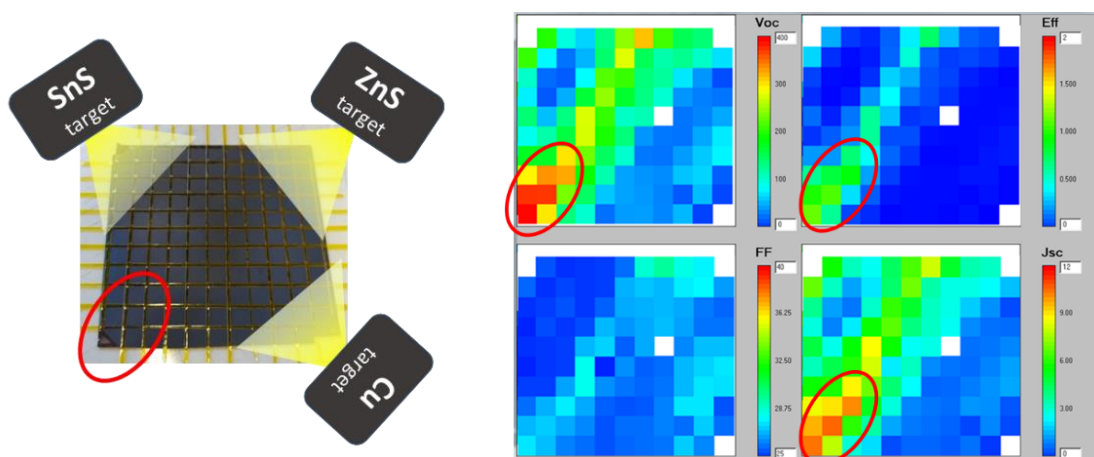


Figura 28: a) A sinistra schema del campione combinatoriale b) A destra mappa relative alle prestazioni fotovoltaiche del campione combinatoriale CN1081 (Voc, Jsc, FF, Eff).

Alla luce di questi risultati decidiamo di ridurre la potenza dello ZnS da 190W a 170W. Preliminarmente è stato depositato un precursore con queste nuove condizioni sperimentali (ZnS=170W, SnS=70W e

Cu=115mA) direttamente su un substrato di Si flat per poter analizzare, tramite EDX, la variazione di composizione.

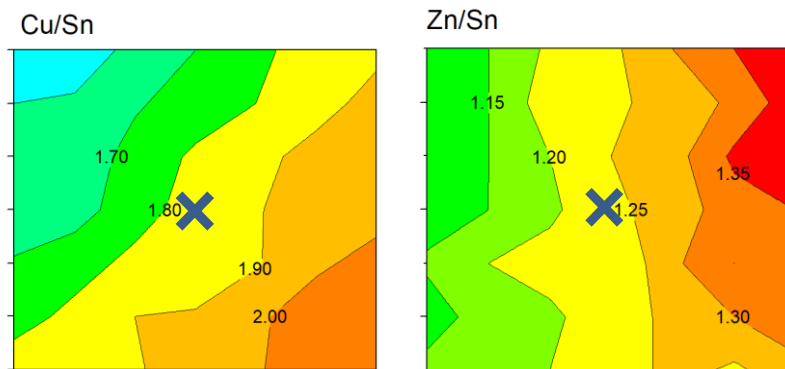


Figura 29: Rapporti composizionali del precursore ottenuto con ZnS=170W, SnS=70W e Cu=115mA

In Figura 29 sono riportati i rapporti composizionali Cu/Sn e Zn/Sn dell'intero precursore: la composizione al centro della mappa è perfettamente compatibile con l'intervallo di composizione ottimale cercato (Cu/Sn≈1.7-1.8 e Zn/Sn≈1.2-1.3).

Tuttavia la mappa seguente (CN1084) realizzata in questo modo ha fatto registrare prestazioni più scadenti del run precedente e ha mostrato i dot con prestazioni migliori nella regione Sn-rich come riportato in Figura 30. Questo spostamento non è facilmente spiegabile con la variazione delle potenze di sputtering e indica che, per motivi che non sono al momento chiari, gli studi combinatoriali sono poco attendibili nel caso di substrati testurizzati.

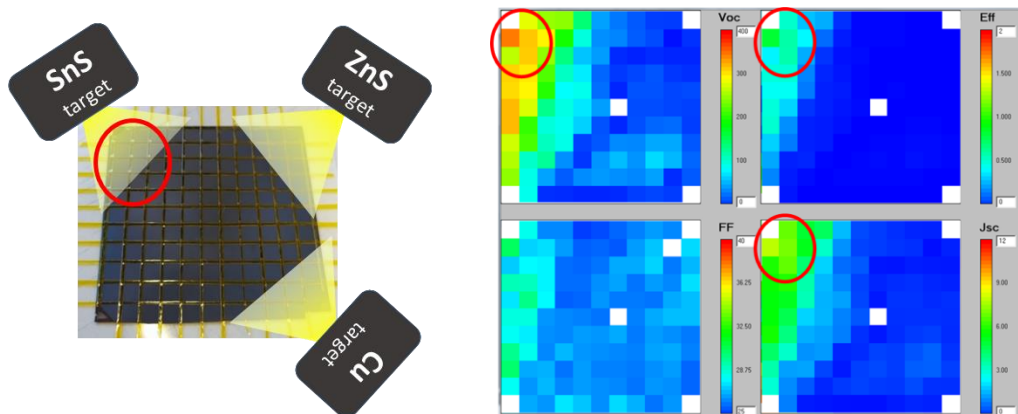


Figura 30: a) A sinistra schema del campione combinatoriale b) A destra mappa relative alle prestazioni fotovoltaiche del campione combinatoriale CN1084 (Voc, Jsc, FF, Eff).

Negli esperimenti successivi sono stati utilizzati perciò dei precursori omogenei variando empiricamente alcuni parametri nel tentativo di massimizzare le prestazioni delle celle. Il primo tentativo è stato quello di abbassare il rapporto Cu/Sn (come suggerito dalla mappa CN1084) riducendo la corrente di sputtering sul target di Cu da 115mA a 108 mA.

Lo stesso esperimento è stato condotto su due campioni depositati su substrati di Si testurizzato con trilayer IWO/FTO/MoS₂ che differiscono per la pressione di sputtering del MoS₂ (10⁻² e 5×10⁻³ mbar). I risultati ottenuti, riportati in Tabella 4, mettono in evidenza le migliori prestazioni ottenute su MoS₂ depositato a 5×10⁻³ mbar mentre l'effetto della riduzione del Cu non è chiaro visto che con un tipo di MoS₂ si ottengono prestazioni migliori con Cu=108 mA e con l'altro con Cu=115 mA.

Tabella 4: Confronto di prestazioni di due coppie di celle al variare della corrente di sputtering del Cu

Cella	MoS ₂ (mbar)	Cu (mA)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	A (cm ²)	Eff (%)
CN 1090	1E-02	115	338	5.12	37.1	0.25	0.64
CN 1092	1E-02	108	388	6.11	48.9	0.25	1.16
CN 1091	5E-03	115	400	11.08	37.9	0.25	1.68
CN 1094	5E-03	108	439	6.69	50.2	0.25	1.48

Sono state poi provate anche tre solforizzazioni differenti supponendo che l'uso di silicio testurizzato come substrato potesse richiedere un diverso processo termico.

Nel forno IONVAC utilizzato per la solforizzazione è possibile controllare in maniera indipendente la temperatura della sorgente di zolfo (T_s), la temperatura che raggiunge il campione (T_f) e il tempo di permanenza dei vapori di zolfo (permanenza). I processi avvengono in configurazione "statica", ossia con la camera di solforizzazione chiusa, ad una pressione variabile durante il processo (0.5 < P < 1.1 atm). I parametri utilizzati nelle tre solforizzazioni sono riportati in Tabella 5.

Tabella 5: Parametri di solforizzazione per tre diversi processi termici

Processo	T _{zolfo} (°C)	Permanenza S (min)	Durata processo @ T _f (min , °C)
Statico_13	260°	13' @260°C	60' @580°C
Statico_26	320°	26' @320°C	60' @580°C
Statico_36	320°	36' @320°C	60' @580°C

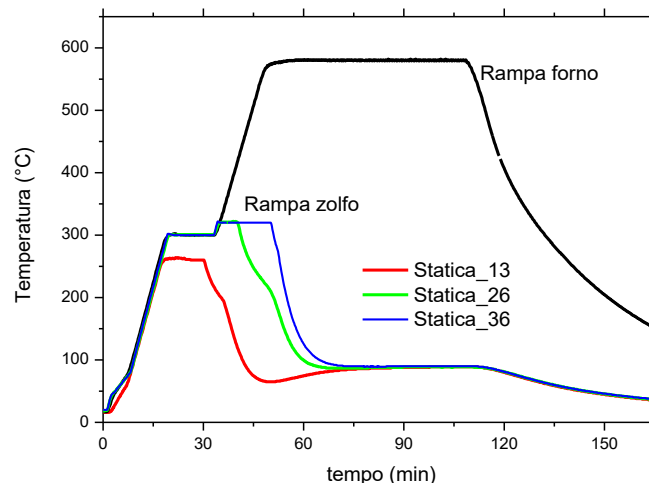


Figura 31. Rampe di temperatura dei processi di solforizzazione

Il confronto tra il processo Statico_13 e Statico_26 è avvenuto tra due top-cell di CZTS non ancora ottimizzate, ottenute comunque a partire dallo stesso precursore e lo stesso substrato. I dati riportati in Tabella 6 mostrano una differenza di prestazioni che favorisce il processo di solforizzazione Statico_26. Il confronto tra Statico_26 e Statico_36 è avvenuto tra due top-cell ad uno stadio più avanzato di ottimizzazione, anch'esse ottenute a parità di precursore e di substrato.

Tabella 6: Confronto tra due diverse coppie di top-cell che differiscono solo per il processo di solforizzazione

cella	Solf	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	A (cm ²)
CN 1086	Statico_13	113	2.09	27.7	0.07	0.25
CN 1085	Statico_26	287	2.4	27.1	0.19	0.25
CN 1094	Statico_26	439	6.69	50.2	1.48	0.25
CN 1093	Statico_36	372	6.67	31.2	0.77	0.25

Nonostante non sia stato effettuato un confronto assoluto delle tre solforizzazioni a parità di condizioni, la solforizzazione *Statico_26* sembra dare nei confronti relativi sempre prestazioni migliori della top-cell. Vedremo nel prossimo paragrafo che anche nel caso delle celle tandem il dispositivo con le migliori prestazioni è stato ottenuto con questa solforizzazione.

In definitiva vediamo che sebbene l'utilizzo di substrati testurizzati abbia eliminato tutti i problemi di adesione nessun dispositivo fabbricato su di essi ha mostrato una efficienza superiore al 2% mentre i dispositivi realizzati con processi analoghi su substrati flat hanno raggiunto efficienze vicine al 5% nelle mappe combinatoriali e comunque superiori al 3% nei campioni omogenei. Mediamente si vede che la riduzione dell'efficienza è dovuta ad un valore inferiore della Voc che potrebbe essere riconducibile, ad esempio, ad una diversa crescita del CdS sui campioni testurizzati.

4.4 Risultati su dispositivi tandem CZTS/Si-text

In parallelo con le ultime celle in CZTS su silicio testurizzato, sono state realizzate sei celle tandem differenti utilizzando i substrati QC_BSF descritti in precedenza. Per questi dispositivi è più difficile trovare una tecnica semplice per delimitare l'area attiva. Se infatti utilizziamo una maschera metallica o in kapton durante la deposizione del TCO frontale, come quelle usate nel paragrafo precedente per *top-cell* isolate, limitiamo solo l'area della *top-cell* e non quella della *bottom-cell*, che avrà quindi una superficie maggiore. In questo caso quindi, per non avere una corrente eccessiva dalla cella bottom, bisogna anche limitare l'illuminazione alla sola area della cella top con le conseguenti difficoltà pratiche di misura. Nelle prime prove abbiamo perciò definito l'area della cella tandem tramite la frattura meccanica del *wafer* di silicio. In questo modo sono stati realizzati vari dispositivi ("chip") per ogni pezzo di wafer processato (Figura 32). Dopo la frattura su ogni dispositivo è stata evaporata una piccola griglia di raccolta in argento. Il *pad* di contatto superiore è stato protetto con una gocciolina di vernice d'argento mentre il contatto posteriore è stato completato ponendo un sottile strato di eutettico InGa tra il wafer e una basetta di rame. Le aree dei dispositivi sono state misurate tramite un righello o un microscopio ottico calibrato. Purtroppo questo processo di fabbricazione si è dimostrato molto poco riproducibile generando nelle celle top una resistenza di shunt molto variabile ed in alcuni casi così bassa da mettere la cella top praticamente in cortocircuito. Nella cella tandem TN1097 si è perciò utilizzata nuovamente una maschera metallica (appositamente realizzata tramite taglio laser) per definire l'area dei TCO frontali (Figura 32) ed un'altra maschera per limitare l'illuminazione durante la misura delle caratteristiche JV. In questo modo la resistenza di shunt della cella top e la riproducibilità delle prestazioni delle tandem sono molto migliorate.

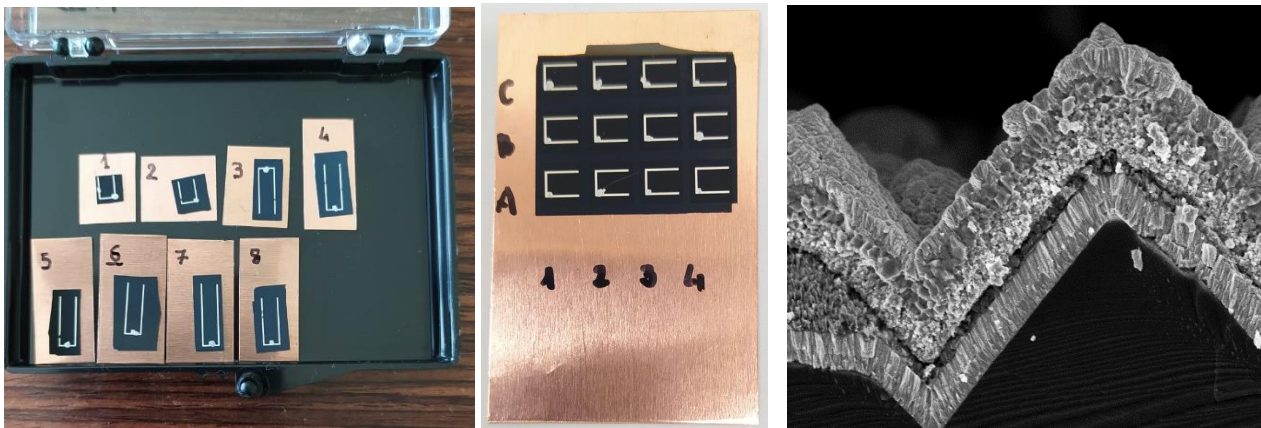


Figura 32. A sinistra: celle tandem realizzate per frattura del wafer e montate su basetta di rame. Al centro: celle tandem TN1097 ottenute per mascheramento dell'ITO. A destra: cross section del dispositivo tandem TN1092.

I parametri di fabbricazione e le caratteristiche fotovoltaiche del migliore dispositivo realizzato per ogni processo sono mostrati in Tabella 7.

Tabella 7: Confronto tra sei celle tandem ottenute con parametri di processo diversi

Cella	d (MoS ₂) (nm)	P(MoS ₂) (mbar)	P _{RF} (ZnS) (W)	I _{DC} (Cu) (mA)	d (CZTS) (nm)	T_Solfor (min)	Eff (%)	Voc (mV)	FF (%)	Jsc_sun (mA/cm ²)	Jsc_top (mA/cm ²)	Jsc_bottom (mA/cm ²)	A (cm ²)
TN1089	100	10 ⁻²	190	115	1000	Statico_13	2.24	540	59.6	6.98		4.88	0.25
TN1092	100	10 ⁻²	170	108	1000	Statico_26	4.46	996	57.0	7.86	8.42	6.06	0.52
TN1093	100	10 ⁻²	170	108	1000	Statico_36	3.65	854	53.1	8.05	8.59	6.07	0.55
TN1095	30	5 · 10 ⁻³	170	108	1000	Statico_26	2.98	893	40.0	8.33	5.55	6.51	0.35
TN1096	30	5 · 10 ⁻³	170	108	500	Statico_26	3.25	1011	30.3	10.6	5.14	9.87	0.26
TN1097	30	5 · 10 ⁻³	170	115	500	Statico_26	3.27	975	58.8	5.69	6.18	9.61	0.25

Come detto le caratteristiche JV dei vari dispositivi realizzati fratturando il wafer mostrano una notevole dispersione. Un esempio è mostrato in Figura 33 dove sono riportate le IV di tutti i chip ottenuti con il processo TN1092 che ha dato la cella con l'efficienza migliore.

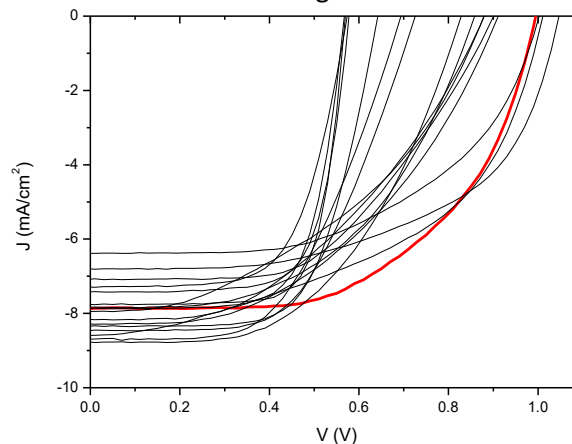


Figura 33 Caratteristiche JV di tutti i dispositivi realizzati con il processo TN1092

L'efficienza dei vari "chip" varia nell'intervallo 3.04% ÷ 4.46%. La dispersione in corrente può essere dovuta in parte alla difficoltà di misurare correttamente l'area del dispositivo che a volte non ha una forma del tutto regolare. La dispersione in Voc è invece dovuta alla forte variabilità nella resistenza di shunt della cella top.

Nella cella TN1092 questa resistenza non è mai particolarmente alta e nei quattro casi in cui la Voc è vicina ai 550 mV è talmente bassa da rendere la tandem equivalente alla sola cella bottom schermata otticamente dallo *stack* sovrastante.

La caratteristica IV e le misure di EQE del chip record ottenuto nel processo TN1092 sono riportate in Figura 34 e sono messe a confronto con la precedente cella record T11 fabbricata su wafer *flat* e con il dispositivo migliore del processo TN1097. Quest'ultima cella si differenzia dalla TN1092 essenzialmente per uno spessore dimezzato del CZTS, per lo strato di MoS₂ che è più sottile e più compatto essendo stato depositato a pressione più bassa e per il fatto che i diversi dispositivi non sono stati separati per frattura meccanica ma solo mascherando i TCO frontali. Nel caso dei chip TN1092 la misura di EQE della cella bottom può essere effettuata anche senza utilizzare alcun *bias* di luce in quanto la cella top ha una resistenza di shunt sufficientemente bassa da permettere un facile passaggio della corrente fotogenerata nella bottom mentre per i dispositivi della TN1097 si è dovuto utilizzare un bias di luce blu.

In tutti i casi invece per avere una misura ragionevole della EQE della cella top è stato necessario mettere un *bias* infrarosso così intenso da generare nella cella bottom una Jsc di circa 3 mA mentre il segnale dovuto alla luce monocromatica nella cella top era inferiore ai 10 µA per ogni lunghezza d'onda. Nella tandem TN1092 la EQE della *top-cell* corrisponde ad una fotocorrente di circa 8.42 mA/cm² mentre quella della bottom corrisponde a 6.06 mA/cm². Sembrerebbe quindi che la J_{SC} della tandem sia ancora limitata da quella della cella in silicio anche se il valore ottenuto dalla EQE della bottom è abbastanza inferiore alla J_{SC} misurata sotto luce AM1.5 (7.86 mA/cm²). Le ragioni di questa discrepanza non sono del tutto chiare. L'ipotesi più semplice è che lo spettro del simulatore solare WACOM (un simulatore in classe A che utilizza una lampada allo xenon insieme ad una alogena) utilizzato per la misura della JV di luce sia molto sbilanciato verso l'IR. In effetti ripetendo la misura utilizzando un simulatore a led oppure esponendo il dispositivo alla illuminazione naturale si sono ottenute correnti leggermente inferiori (intorno ai 7 mA/cm²) ma comunque superiori al valore dalla EQE. È da notare che con queste altre illuminazioni comunque si ottengono Voc e FF più alti e quindi alla fine l'efficienza è migliore.

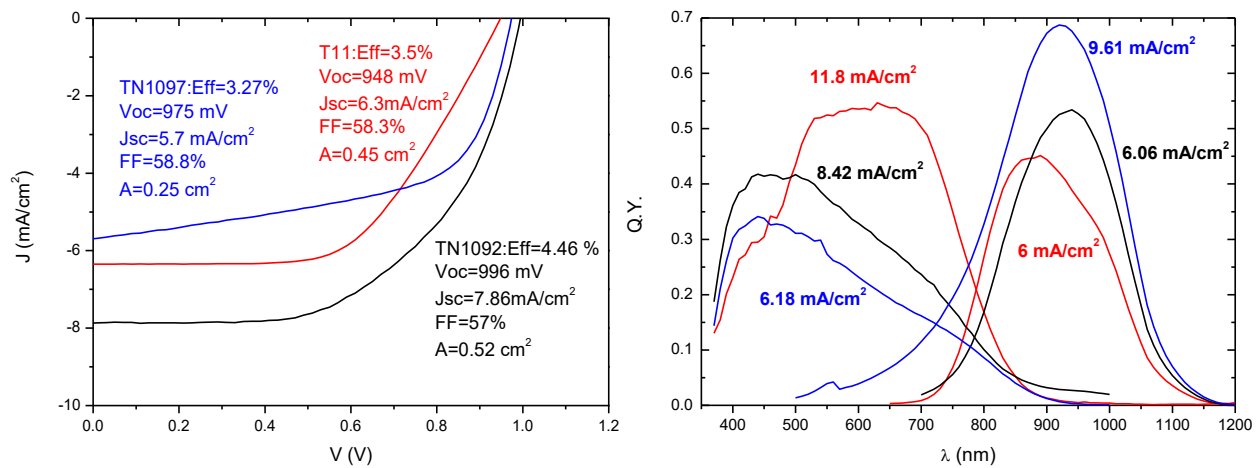


Figura 34: Confronto tra le curve J-V sotto luce AM1.5 (a) e le efficienze quantica esterne delle celle top e bottom (b) della cella tandem CZTS/Si T11 fabbricata su substrato flat, e le celle TN1092 e TN1097 fabbricate su substrato testurizzato.

Nella tandem TN1097 invece la EQE della *top-cell* corrisponde ad una fotocorrente di circa 6.2 mA/cm² mentre quella della bottom corrisponde a circa 9.6 mA/cm². In questo caso quindi la J_{SC} della tandem è limitata dalla cella top e la J_{SC} misurata al simulatore (5.7 mA/cm²) è inferiore al valore ottenuto dalla EQE della top. Questo sembra confermare un certo sbilanciamento dello spettro del WACOM verso l'IR.

Una analisi più dettagliata di queste misure di EQE come quella effettuata l'anno scorso per le celle su substrati flat richiederà di modificare il programma kSEMAW in maniera da poter trattare il caso di multilayer

depositati su substrati testurizzati. Questa estensione del software è già in programma e verrà implementata nei prossimi mesi.

Per aumentare l'efficienza delle celle tandem CZTS/Si bisognerebbe lavorare su diversi fronti. Le misure di EQE delle celle top mostrano un calo abbastanza anomalo non appena si superano i 500 nm che indica chiaramente un basso valore della lunghezza di diffusione degli elettroni nel CZTS. La qualità del CZTS è peggiorata ulteriormente ed inaspettatamente nelle ultime tre celle prodotte (TN1095-96-97). Questa scarsa riproducibilità e qualità del CZTS potrebbe dipendere sia da questioni morfologiche che da una errata stechiometria e richiede quindi ulteriori controlli. Oltre al CZTS l'altro materiale da mettere a punto, specie sui substrati testurizzati come discusso alla fine del paragrafo precedente, è il buffer layer in CdS per migliorare la Voc. Una volta risolti questi due problemi di fondo si potrebbe poi passare all'ottimizzazione dei vari TCO e dell'MoS₂.

5 Tandem CZTS/silicio: confronto con i risultati in letteratura e prospettive

Nel 2020, dopo la pubblicazione del nostro primo lavoro sulle tandem CZTS/silicio [1] sono apparsi alcuni altri articoli sullo stesso tipo di dispositivo ad opera di un gruppo di ricercatori danesi del DTU.

A differenza nostra loro usano come *layer* di interconnessione solo uno strato di TiN. Nel primo lavoro [7] questo *layer* conteneva una notevole percentuale di ossigeno il che lo rendeva molto trasparente e molto efficace come barriera contro la diffusione di impurezze verso il silicio ma al tempo stesso anche poco efficace come contatto elettrico con il risultato di avere celle tandem con una accentuata “*S-shape*”, un bassissimo FF ed un'efficienza massima dell'1.1%. In un lavoro successivo [8] la concentrazione di ossigeno è stata diminuita (passivando la camera di ALD con alcune pre-deposizioni di TiN) e questo ha permesso di aumentare notevolmente il FF e di raggiungere una efficienza del 3.9%.

Un lavoro più recente (1 marzo 2022) ha mosrato una efficienza del 4.8% usando film di CZTS cresciuti a partire da ossidi depositati per PLD [9]. Infine, proprio mentre stavamo completando la scrittura di questo rapporto, è stato pubblicato (17 marzo 2022) un ulteriore articolo in cui l'efficienza raggiunge il 6.8% [10]. In tutti questi lavori il gruppo danese usa come bottom cell una cella in silicio “TOPCon” e cioè una cella ad alta efficienza con “tunnel oxide-passivated contacts”. Questa tipologia di celle ha un record di efficienza del 26.1%. Le celle con un BSF in alluminio come quella usata in ENEA non riescono invece a raggiungere una efficienza maggiore del 22%. Nell'ultimo lavoro inoltre lo spessore degli strati policristallini drogati che costituiscono i contatti p ed n della cella TOPCon sono stati aumentati da 40 nm a 400 nm in maniera da proteggere meglio il wafer di silicio dalla diffusione del rame durante i processi di crescita del CZTS[10].

Vediamo quindi che i nostri risultati non sono molto distanti dai migliori presenti in letteratura ma sono comunque notevolmente più bassi degli obiettivi auspicati nel progetto stilato nel 2019. Il mancato raggiungimento degli obiettivi è in parte giustificato non solo dalle limitazioni nell'accesso ai laboratori dovute alla pandemia da Covid19 ma anche da due guasti alla pompa turbomolecolare di un impianto di deposizione che hanno fermato le attività dal dicembre 2019 al maggio 2020 e poi di nuovo dal 16 agosto al 12 ottobre 2020 (in tutto circa 7 mesi di fermo attività). Senza questi guasti avremmo probabilmente ottenuto una efficienza dell'8 – 9% che sembra del tutto raggiungibile con i processi attualmente a nostra disposizione. Tuttavia valori sperimentali di efficienza così bassi impongono una valutazione realistica di quali siano le prospettive generali delle tandem CZTS/silicio. Una prima stima può essere ottenuta considerando i parametri fotovoltaici ottenuti finora dalla cella singola in CZTS nello stato meno disordinato con la Voc più alta in assoluto [11]: $V_{oc}=801$ mV, $J_{sc}=15.8$ mA, $FF=64.8\%$ ed $Eff=8.2\%$. Accoppiando a questa cella una *bottom-cell* con una Voc di 650 mV e supponendo che il FF della tandem possa aumentare fino al 70% si

arriverebbe ad avere un dispositivo tandem con: $V_{oc}=1450$ mV, $J_{sc}=15.8$ mA, $FF=70\%$ ed $Eff=16\%$. Ottenere una efficienza del 16% è perciò un obiettivo assolutamente realistico, ma del tutto insufficiente.

La cella in CZTS con la V_{oc} di 800 mV è stata realizzata con un buffer in CdS e senza un coating antiriflesso. Supponiamo allora, in maniera molto ottimistica, che migliorando queste ed altre caratteristiche ottiche si riesca a far salire la J_{sc} della tandem fino al massimo possibile di 20 mA/cm² e contemporaneamente di ottenere una V_{oc} dal silicio di 700 mV. Anche sotto queste ipotesi così favorevoli si avrebbe per la tandem: $V_{oc}=1500$ mV, $J_{sc}=20$ mA, $FF=70\%$ ed $Eff=21\%$. Vediamo quindi che se non si riesce ad aumentare la V_{oc} del CZTS ben sopra gli 800 mV la cella tandem CZTS/silicio non sarà mai competitiva con una cella singola in silicio. Per arrivare alla competitività bisognerebbe ottenere una efficienza almeno del 27% che richiederebbe una V_{oc} della cella singola in CZTS almeno di 1100 mV.

Dopo oltre 10 anni di ricerca sul CZTS abbiamo però maturato la convinzione che un aumento così sostanziale della V_{oc} del CZTS sia ostacolato da alcune caratteristiche di base del materiale come, ad esempio, una larghezza eccessiva delle code di banda e la presenza di difetti intrinseci praticamente ineliminabili (difetti complessi formati da antisiti di Cu, Zn e Sn). Riteniamo perciò poco produttivo continuare a lavorare su delle celle tandem con una cella top in semplice CZTS.

6 Rassegna di possibili solfo-seleniuri alternativi al CZTS

Avendo concluso che il CZTS standard non è un materiale adatto alla realizzazione di celle tandem competitive inizieremo in questo paragrafo uno studio preliminare volto a valutare se sia disponibile un materiale più promettente ma che sia sempre un solfuro (o un seleniuro) in maniera da continuare a sfruttare le attrezzature ed il know-how accumulato. I possibili candidati sono numerosissimi e poco studiati e questo paragrafo è quindi solo un primo abbozzo di un lavoro che dovrà essere ben più approfondito.

La prima alternativa da analizzare è il passaggio al $Cu_2BaSn(S,Se)_4$ e cioè la sostituzione dello Zn con il Ba e l'introduzione di una frazione di selenio al posto dello zolfo. Questo sarebbe il cambiamento meno drastico. Il bario è un elemento abbondante il cui utilizzo porta ad una riduzione significativa del disordine e della larghezza delle code di banda. La struttura del cristallo è però abbastanza diversa dalla kesterite ed è trigonale (gruppo spaziale P31) [12]. I composti $Cu_2BaSnS_{4-x}Se_x$ mantengono la struttura trigonale fino a $x=3$ ma poi passano ad una struttura ortorombica per $x>3$ [13]. La gap varia da un massimo di circa 1.95 eV per $x=0$, scende a circa 1.55 eV per $x=3$ e risale ad 1.72 eV per $x=4$ [14]. Le simulazioni ab-initio dicono anche che il difetto dominante è la vacanza di rame che è un accettore shallow come nel CIGS e che gli altri difetti hanno energie di formazione maggiori [12]. In particolare l'energia di formazione degli antisiti sono nettamente superiori a quelle del CZTS il che implica una riduzione di questo tipo di disordine testimoniata da picchi stretti di PL (e posizionati entro 10 meV da E_g) e da un bordo netto nella EQE delle celle [14]. Un possibile problema è l'alta reattività del Ba metallico con l'acqua. Questo implica che se si deposita un precursore non completamente solforizzato bisogna proteggerlo per ottenere il materiale voluto [15]. In [16] si riporta la fabbricazione di una cella in Cu_2BaSnS_4 su vetro ricoperto di FTO che utilizza un buffer di CdS:O depositato per sputtering: in questo modo si raggiunge $V_{oc}=0.93$ V, $FF=42.9\%$, $J_{sc}=5.08$ mA/cm², $Eff=2.03\%$. Il film di CBTS viene ottenuto solforizzando un precursore cospatterato che già contiene zolfo. Le prestazioni possono essere molto migliorate sostituendo lo zolfo col selenio. L'efficienza massima riportata è del 5% circa ottenuta aggiustando il valore di x intorno a 3 in maniera da ottenere ancora la struttura trigonale ed una gap di 1.55 eV corrispondente all'incirca al valore minimo possibile in quanto per valori di x maggiori la gap risale [14]. Il dispositivo raggiunge queste prestazioni dopo un annealing in aria a 200 C per 3 min (in azoto l'effetto è molto minore). Vediamo quindi che l'uso del Bario porta ad una riduzione significativa del disordine e della larghezza delle code di banda ma le prestazioni ottenute con questo materiale sono per ora ancora inferiori a quelle del CZTS. È interessante notare che un primo prototipo di tandem Cu_2BaSnS_4 /silicio è stato realizzato [17] utilizzando lo stesso interlayer di TiN con alto contenuto di ossigeno usato in [7] ma il dispositivo ha mostrato un'accentuata "S-Shape" e quindi prestazioni molto scadenti. Sicuramente riproveranno con un TiN con meno ossigeno.

Altre due sostituzioni che danno materiali di ottima qualità e di gap maggiore del CZTS sono quelle in cui si rimpiazza lo stagno col germanio o il rame con l'argento. Considerando però che sia il germanio che l'argento sono materiali relativamente rari e sicuramente costosi non riteniamo utile approfondire queste due opzioni.

Una famiglia di materiali che attualmente riceve moltissimo interesse è quella costituita da $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$. La gap di questi semiconduttori è ancora soggetta a controversie sia per quanto riguarda il tipo (diretta/indiretta) che per il valore. Misure effettuate su film depositati da soluzioni in idrazina [18] hanno portato alla espressione: $E_g(x) = 0.118 x^2 - 0.662 x + 1.621$ eV. Le misure su altri film o sulle celle spesso portano a valori più alti come ad esempio 1.7 eV (invece di 1.62 eV) per il solfuro puro Sb_2S_3 [19, 20] e di 1.18 eV per il seleniuro puro Sb_2Se_3 [21] (invece di 1.08 eV). L'unica misura della coda di Urbach del Sb_2Se_3 da una energia caratteristica di 38 meV [22] e quindi un valore maggiore (peggiore) di quello ottenuto per il CZTSe. Questi materiali hanno una struttura fortemente anisotropa [23] in quanto sono composti da nastri unidimensionali ottenuti dalla ripetizione di unità $(Sb_4Se_6)_n$ lungo la direzione [001] (asse c). Questi nastri si legano debolmente tra loro nella direzione [010] formando dei fogli nel piano [100]. I fogli sono sovrapposti e legati ancora più debolmente lungo la direzione [100]. Con questa struttura si ha una conducibilità molto alta lungo la direzione [001] cioè lungo i nastri mentre quella nei piani [100] è circa due ordini di grandezza inferiore e quella perpendicolare ai piani è circa tre ordini di grandezza inferiore [23]. Vista la struttura è importante (ma difficile) riuscire ad avere una orientazione preferenziale di questi nastri in direzione perpendicolare al substrato per ottimizzare il trasporto di carica e per far sì che la maggior parte dei grain boundaries siano costruiti tramite la rottura dei deboli legami di van der Waals tra nastri e fogli e siano quindi sostanzialmente inattivi dal punto di vista elettronico.

Questi materiali sono stati cresciuti in moltissimi modi: CBD, ALD, spin coating da soluzione, Spray Pyrolysis, elettrodeposizione, sputtering. E' interessante notare che il Sb_2Se_3 ha una temperatura di fusione di 608 °C e che la sua pressione di vapore sotto il punto di fusione è abbastanza alta [24] da permettere la deposizione per closed spaced sublimation (CSS) o per Vapor transport deposition come per il CdTe [25, 26]. Il Sb_2S_3 ha una temperatura di fusione ancora più bassa (550 °C) e anche lui può essere depositato per CSS [20] mentre sembra più difficile ottenere un buon materiale con la semplice evaporazione termica che porta facilmente a materiali con una stechiometria troppo ricca in zolfo e anche con una certa tendenza ad ossidarsi [27].

Con Sb_2Se_3 sono state realizzate celle con $Eff=7.5\%$ [26] con dei film compatti e con $Eff=9.2\%$ usando dei nanorods orientati [28]. Con Sb_2S_3 si sono fatte celle DSSC con $Eff=7.5\%$ [29] (anche grazie un trattamento con tioacetammide che rimuove lo strato di ossido dalle interfacce dell'assorbitore di Sb_2S_3) e con $Eff=7.1\%$ e $V_{oc}=720$ mV usando dei film compatti depositati per spin-coating [30]. I risultati migliori sono stati ottenuti con un film misto $Sb_2(S_{0.75},Se_{0.25})_3$ e con gap di 1.55 eV con il quale è stato fatto un dispositivo con struttura FTO/CdS/ $Sb_2(S,Se)_3$ /Spiro-OMeTAD/Au e con efficienza del 10.5% e V_{oc} di 664 mV [31]. L'assorbitore di questa cella è stato depositato per crescita idrotermica in autoclave a 130 C.

In definitiva anche il $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ non è al momento una alternativa migliore del CZTS anche se ha goduto di una attenzione minore e potrebbe ancora migliorare nei prossimi anni. Un ulteriore problema di questi composti dell'antimonio potrebbe essere quello della loro tossicità in quanto l'antimonio è simile all'arsenico anche se i suoi effetti non sono ben noti e quantificati. Altri sospetti provengono dal fatto che il triossido di antimonio Sb_2O_3 (molto usato come ritardante di fiamma e come catalizzatore per la produzione di plastiche) è un sospetto cancerogeno in base a esperimenti condotti su animali.

Discutiamo infine le proprietà di due perovskiti inorganiche: il $BaZrS_3$ e il $LaYS_3$. Questi ed altri calcogenuri con la struttura della perovskite stanno destando molto interesse come dimostrato da alcune recenti review [32, 33].

Il $LaYS_3$ è un semiconduttore con una gap diretta di circa 2 eV anche se il coefficiente di assorbimento sale abbastanza lentamente per i primi 500 meV sopra la gap [34]. Un film spesso 550 nm è stato preparato

partendo da un film di LaY co-sputterato su quarzo e poi solforizzato in $\text{H}_2\text{S}(5\%)/\text{Ar}$ a 1000 C per 10 ore [35]. Dopo la solforizzazione il film contiene però anche un 7–9 at.% di ossigeno. Nel 2019 è stata fabbricata una prima cella solare basata su un assorbitore di LaYS_3 cresciuto anche in questo caso tramite solforizzazione di precursori metallici LaY oppure di precursori LaYO_3 a temperature superiori a 900 C. I film sono stati cresciuti su un back contact di TaN o di grafite pirolitica e la cella è stata costruita utilizzando un buffer frontale di CdS ma i dispositivi, pur mostrando una certa fotoconducibilità e delle J-V rettificanti non mostrano alcuna fotocorrente [34]. Il problema delle alte temperature necessarie per la sintesi di questo materiale potrebbe essere superato partendo da precursori già contenenti dello zolfo ed introducendo dei metalli alcalini che in genere favoriscono la cristallizzazione.

Il BaZrS_3 è un semiconduttore caratterizzato da una eccezionale stabilità contro l'umidità e l'ossidazione [36] e da una gap diretta abbastanza grande ma ancora soggetta a controversie. Le misure su film sottili (con spessori minori di 100 nm) danno $E_g=1.82$ eV [36] ed $E_g=1.85$ eV [37], le misure ellissometriche su pellets policristalline danno $E_g=1.94$ eV [38] ed infine le misure su film epitassiali cresciuti su substrati di LaAlO_3 danno $E_g=1.9$ eV per i film cresciuti tramite MBE [39] ed $E_g=1.95$ eV per quelli cresciuti tramite PLD [40]. Dalle misure ellissometriche è stato anche ricavato un valore di 28 meV per l'energia caratteristica della coda di Urbach che, insieme al ripidissimo aumento di alfa subito sopra la gap [38], suggerisce grandi potenzialità per le applicazioni fotovoltaiche. I film sottili non epitassiali sono stati inizialmente depositati su zaffiro tramite PLD dell'ossido e successiva solforizzazione a circa 1000 C [36, 41]. In [36] si vede che i film sono n-type con concentrazioni dei portatori molto alte (10^{19} - 10^{20} cm^{-3}) e con mobilità degli elettroni fino a 13.7 $\text{cm}^2/(\text{Vs})$.

Per diminuire le temperature di processo si è provato a depositare il BaZrS_3 per cosputtering da due target di BaS e di Zr in atmosfera di $\text{H}_2\text{S}/\text{Ar}$ [42]. In questo lavoro viene comunque riportato che servono ancora alte temperature di annealing (800-900 C) per ottenere film di qualità accettabile. Correlano questo fatto con l'eccezionale stabilità del materiale. Trovano inoltre molto difficile evitare la contaminazione con ossigeno in particolare dopo l'annealing. Dicono che la cosa è più evidente con precursori ricchi in zolfo perché esistono fasi binarie ricche in zolfo come BaS_2 e ZrS_3 che si formano e si idrolizzano facilmente una volta che il campione viene esposto all'aria. Riportano anche problemi di adesione.

Un ulteriore miglioramento è stato ottenuto depositando per PLD un precursore di BaZrS_x da un target di solfuro sottostechiometrico che ha permesso di abbassare le temperature di solforizzazione fino ai 650 C [43] ottenendo basse concentrazioni di elettroni ($4 \cdot 10^{10}$ cm^{-3}) e mobilità decenti (da misure su FET $\mu_n=16.8$ $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ e $\mu_p=2.6$ $\text{cm}^2/(\text{Vs})$) e quindi film fotoconduttivi [43]. Le proprietà dei film comunque migliorano all'aumentare della temperatura di solforizzazione fino a 900 C. Al momento non risultano celle fotovoltaiche fabbricate con BaZrS_3 . Alcuni suggerimenti sulle modifiche da apportare ai processi per ridurre le temperature ed ottenere film di BaZrS_3 con buone proprietà sono contenuti in [32]

Ovviamente una gap di 1.9 eV è troppo grande sia per le celle singole che per le tandem. L'incorporazione di Ti o di Se nel materiale può ridurre il valore della gap ma sia BaTiS_3 che BaZrSe_3 hanno una struttura cristallina diversa dalla perovskite (esagonale e "needle-like") e quindi per evitare la separazione di fasi spurie si può arrivare fino a $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.95},\text{Ti}_{0.05})\text{S}_3$ con gap di 1.63 eV e fino a $\text{BaZr}(\text{S}_{0.6},\text{Se}_{0.4})_3$ con gap di 1.76 eV [38]. Vediamo quindi che la gap può essere aggiustata verso valori utili per le tandem anche se queste leghe mostrano un significativo allargamento della coda di Urbach (verso i 60 meV) forse come conseguenza della limitata solubilità di Ti e Se [38].

7 Conclusioni

In questa ultima annualità del piano triennale 2019-2021 il lavoro è stato finalizzato allo sviluppo di celle tandem CZTS/Si utilizzando una *bottom cell* di silicio testurizzato in maniera da migliorare l'adesione dello *stack* superiore e di aumentare la radiazione assorbita dalla cella in silicio.

Una prima fase del lavoro è stata dedicata al miglioramento della top-cell in CZTS su substrati flat. Sono state confrontate morfologia e prestazioni fotovoltaiche di assorbitori in CZTS cresciuti a partire da precursori stechiometrici, ossia con un contenuto di zolfo pari al 50%, con quelle di CZTS ottenuto da precursori S-poor ([S] circa 35%). Tale confronto è stato esteso anche a due diversi tipi di contatto posteriore su cui viene depositato il precursore: il classico molibdeno e il trilayer semitrasparente IWO/FTO/MoS₂ già ottimizzato nelle annualità precedenti.

La fabbricazione dei dispositivi su IWO/FTO/MoS₂ su substrati flat si è dimostrata molto difficile a causa dei problemi di adesione tra CZTS e MoS₂. Gli studi combinatoriali hanno mostrato che l'adesione tra CZTS e MoS₂ dipende criticamente dal rapporto Cu/Sn. Se si parte da precursori S-poor si vede che al di sopra del valore 1.7-1.8 si ha una delaminazione totale dell'assorbitore mentre se si utilizzano precursori stechiometrici le proprietà di adesione sembrano leggermente migliori poiché il CZTS si delamina solo per Cu/Sn > 2. Questi problemi di adesione si presentano quindi anche per stechiometrie vicine a quelle ottimali limitando sia la riproducibilità degli esperimenti che la possibilità di una buona ottimizzazione dei dispositivi.

Nonostante la minore estensione del range di stechiometria che garantisce una buona adesione, dal punto di vista delle prestazioni fotovoltaiche i dispositivi ottenuti da precursori S-poor sono risultati migliori rispetto a quelli ottenuti dai precursori stechiometrici, e hanno raggiunto efficienze vicine al 5% sia su contatto semitrasparente che su contatto standard di Molibdeno.

Essi sono stati quindi utilizzati per realizzare celle in CZTS su silicio testurizzato da utilizzare come top-cell nelle celle tandem CZTS/Si. Il passaggio al substrato testurizzato ha risolto i problemi di adesione ma purtroppo ha anche portato ad un netto calo delle prestazioni con una efficienza che non ha superato il 2% nonostante si sia provato ad ottimizzare da capo le condizioni di deposizione e il successivo trattamento di solforizzazione.

Lo stesso processo da precursori S-poor è stato comunque utilizzato per produrre alcune celle tandem CZTS/Si su wafer testurizzati la cui efficienza massima ha raggiunto il 4.5%, mostrando quindi un certo miglioramento rispetto all'efficienza del 3.5% ottenuta nelle scorse annualità su silicio *flat* [1].

Questi risultati sono notevolmente più bassi degli obiettivi auspicati nel progetto stilato nel 2019. Il mancato raggiungimento degli obiettivi è in parte giustificato dalle limitazioni nell'accesso ai laboratori dovute alla pandemia da Covid19 e anche da alcuni guasti che hanno causato circa 7 mesi di totale blocco delle attività sperimentali. Senza questi problemi avremmo probabilmente raggiunto una efficienza dell'8 – 9 % che sembra del tutto raggiungibile con i processi attualmente a nostra disposizione.

Tuttavia valori sperimentali di efficienza così bassi hanno stimolato una valutazione realistica di quali siano le prospettive generali delle tandem CZTS/silicio. Alcuni semplici calcoli riportati nella relazione mostrano che se non si riuscirà ad aumentare la Voc del CZTS ad almeno 1100 mV la cella tandem CZTS/silicio non sarà mai competitiva con una cella singola in silicio.

Dopo oltre 10 anni di ricerca sul CZTS abbiamo però maturato la convinzione che un aumento così sostanziale della Voc del CZTS sia ostacolato da alcune caratteristiche di base del materiale. Riteniamo di conseguenza poco produttivo continuare a lavorare su delle celle tandem con una cella top in semplice CZTS.

L'ultimo capitolo della relazione contiene perciò uno studio preliminare volto a valutare se sia disponibile un materiale più promettente ma che sia sempre un solfuro (o un seleniuro) in maniera da continuare a sfruttare le attrezzature ed il know-how accumulato. Tra i numerosissimi possibili candidati ne sono stati valutati quattro: Cu₂BaSn(S,Se)₄, Sb₂(S_{1-x},Se_x)₃, LaYS₃ e BaZrS₃. Tutti e quattro questi materiali hanno proprietà interessanti ma non garantiscono né ora né in un futuro prossimo prestazioni superiori a quelle del CZTS. La selezione di un nuovo materiale per dispositivi tandem dovrà perciò avvenire a valle di uno studio più approfondito.

8 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Valentini, C. Malerba, L. Serenelli, M. Izzi, E. Salza, M. Tucci, and A. Mittiga, "Fabrication of monolithic CZTS/Si tandem cells by development of the intermediate connection," *Solar Energy*, vol. 190, pp. 414–419, 2019.
- [2] C. Malerba, F. Biccari, C. L. Azanza Ricardo, M. Valentini, R. Chierchia, M. Muller, A. Santoni, E. Esposito, P. Mangiapane, P. Scardi, and A. Mittiga, "CZTS stoichiometry effects on the band gap energy," *J. of Alloys Comp.*, vol. 582, pp. 528–534, 2014.
- [3] F. Martinho, S. Lopez-Marino, M. Espindola-Rodriguez, A. Hajjifarassar, F. Stulen, M. Grini, S. and Dobeli, M. Gansukh, S. Engberg, E. Stamate, L. Vines, J. Schou, O. Hansen, and S. Canulescu, "Persistent double-layer formation in kesterite solar cells: A critical review," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, pp. 39405 – 39424, 2020.
- [4] C. Malerba, M. Valentini, C. Azanza Ricardo, A. Rinaldi, E. Cappelletto, P. Scardi, and A. Mittiga, "Blistering in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films: correlation with residual stresses," *Materials and Design*, vol. 108, pp. 725 – 735, 2016.
- [5] T. Gershon, Y. Lee, R. Mankad, O. Gunawan, T. Gokmen, D. Bishop, B. McCandless, and S. Guha, "The impact of sodium on the sub-bandgap states in CZTSe and CZTS," *J. Appl. Phys.*, vol. 106, p. 123905, 2015.
- [6] T. Gershon, B. Shin, N. Bojarczuk, M. Hopstaken, D. B. Mitzi, and S. Guha, "The role of sodium as a surfactant and suppressor of non-radiative recombination at internal surfaces in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Adv. Energy Mater.*, p. 1400849, 2014.
- [7] A. Hajjifarassar, F. Martinho, F. Stulen, S. Grini, S. Lopez-Marino, M. Espindola-Rodriguez, M. Dobeli, S. Canulescu, E. Stamate, M. Gansukh, S. Engberg, A. Crovetto, L. Vines, J. Schou, and O. Hansen, "Monolithic thin-film chalcogenide–silicon tandem solar cells enabled by a diffusion barrier," *Solar En. Mater. Solar Cells*, vol. 207, p. 110334, 2020.
- [8] F. Martinho, A. Hajjifarassar, S. Lopez-Marino, M. Espindola-Rodriguez, S. Engberg, M. Gansukh, F. Stulen, S. Grini, S. Canulescu, E. Stamate, A. Crovetto, L. Vines, J. Schou, and O. Hansen, "Nitride-based interfacial layers for monolithic tandem integration of new solar energy materials on Si: The case of CZTS," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, pp. 4600 – 4609, 2020.
- [9] M. Gansukh, A. Assar, F. Martinho, S. Lopez-Marino, M. Espindola-Rodriguez, S. Engberg, E. Stamate, J. Schou, O. Hansen, and S. Canulescu, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ from oxide precursors grown by pulsed laser deposition for monolithic CZTS/Si tandem solar cells," *Applied Physics A*, vol. 128, p. 243, 2022.
- [10] A. Assar, F. Martinho, J. Larsen, N. Saini, D. Shearer, M. Moro, F. Stulen, S. Grini, S. Engberg, E. Stamate, J. Schou, L. Vines, S. Canulescu, and O. Platzer-Björkman, C. and Hansen, "Gettering in PolySi/SiO_x passivating contacts enables si-based tandem solar cells with high thermal and contamination resilience," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, pp. 14342 – 14358, 2022.
- [11] J. Larsen, F. Larsson, T. Torndahl, N. Saini, L. Riekehr, Y. Ren, A. Biswal, D. Hauschild, L. Weinhardt, C. Heske, and C. Platzer-Bjorkman, "Cadmium free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with 9.7% efficiency," *Adv. Energy Mater.*, p. 1900439, 2019.
- [12] F. Hong, W. Lin, W. Meng, and Y. Yan, "Trigonal $\text{Cu}_2\text{-II-Sn-VI}_4$ (II=Ba, Sr and VI=S, Se) quaternary compounds for earth-abundant photovoltaic.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 4828 – 4834, 2016.
- [13] D. Shin, T. Zhu, X. Huang, O. Gunawan, V. Blum, and D. B. Mitzi, "Earth-abundant chalcogenide photovoltaic devices with over 5% efficiency based on a $\text{Cu}_2\text{BaSn(S,Se)}_4$ absorber," *Advanced Materials*, vol. 29, p. 1606945, 2017.
- [14] D. Shin, B. Saporov, T. Zhu, W. P. Huhn, V. Blum, and D. B. Mitzi, " $\text{BaCu}_2\text{Sn(S,Se)}_4$: Earth-abundant chalcogenides for thin-film photovoltaics," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 13, pp. 4771–4780, 2016.
- [15] H. Guo, C. Ma, Z. Chen, X. Jia, Q. Cang, N. Yuan, and J. Ding, "The fabrication of $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin film solar cells utilizing a maskant layer," *Solar Energy*, vol. 181, pp. 301 – 307, 2019.
- [16] J. Ge, P. Koirala, C. R. Grice, P. J. Roland, Y. Yu, X. Tan, R. J. Ellingson, R. W. Collins, and Y. Yan, "Oxygenated cds buffer layers enabling high open-circuit voltages in earth-abundant $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ thin-film solar cells," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, p. 1601803, 2017.
- [17] A. Crovetto, K. Borsting, R. Nielsen, A. Hajjifarassar, B. Hansen, O. Seger, I. Chorkendoff, and P. C. K. Vesborg, "TaS₂ back contact improving oxide-converted $\text{Cu}_2\text{BaSnS}_4$ solar cells," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, pp. 1190–1198, 2020.

- [18] B. Yang, D. Xue, M. Leng, J. Zhong, L. Wang, H. Song, Y. Zhou, and J. Tang, "Hydrazine solution processed Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 and $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ film: molecular precursor identification, film fabrication and band gap tuning," *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 10978, 2015.
- [19] M. Medina-Montes, Z. Montiel-Gonzalez, F. Paraguay-Delgado, N. Mathews, and X. MMathew, "Structural, morphological and spectroscopic ellipsometry studies on sputter deposited Sb_2S_3 thin films," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 27, pp. 9710 – 9719, 2016.
- [20] L. Guo, B. Zhang, S. Li, Q. Zhang, M. Buettner, L. Li, X. Qian, and F. Yan, "Scalable and efficient Sb_2S_3 thin-film solar cells fabricated by close space sublimation," *APL mater.*, vol. 7, p. 041105, 2019.
- [21] M. Birkett, W. M. Linhart, J. Stoner, L. Phillips, K. Durose, J. Alaria, J. Major, R. Kudrawiec, and T. Veal, "Band gap temperature-dependence of close-space sublimation grown Sb_2Se_3 by photo-reflectance," *APL Mater.*, vol. 6, p. 084901, 2018.
- [22] C. Chen, D. Bobela, S. Yang, Y. and Lu, K. Zeng, B. Ge, C. and Yang, L. Gao, Y. Zhao, M. Beard, and J. Tang, "Characterization of basic physical properties of Sb_2Se_3 and its relevance for photovoltaics," *Front. Optoelectron.*, vol. 10, pp. 18 – 30, 2017.
- [23] R. Kondrotas, C. Chen, and J. Tang, " Sb_2S_3 solar cells," *Joule*, vol. 2, pp. 857 – 878, 2018.
- [24] Y. Zhou, L. Wang, S. Chen, S. Qin, X. Liu, J. Chen, D. J. Xue, M. Luo, Y. Cao, Y. Cheng, E. Sargent, and J. Tang, "Thin-film Sb_2Se_3 photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries," *Nat. Photon.*, vol. 9, pp. 409 – 415, 2015.
- [25] X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G. Niu, and J. Tang, "Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency," *Nat. Comm.*, vol. 9, p. 2179, 2018.
- [26] J. Tao, X. Hu, Y. Guo, J. Hong, K. Li, J. Jiang, S. Chen, C. Jing, F. Yue, P. Yang, C. Zhang, Z. Wu, J. Tang, and J. Chu, "Solution-processed SnO_2 interfacial layer for highly efficient Sb_2Se_3 thin film solar cells," *Nano Energy*, vol. 60, pp. 802 – 809, 2019.
- [27] Y. Osorio Mayon, T. White, R. Wang, Z. Yang, and K. Catchpole, "Evaporated and solution deposited planar Sb_2S_3 solar cells: A comparison and its significance," *Phys. Status Solidi A*, vol. 213, pp. 108 – 113, 2016.
- [28] Z. Li, X. Liang, G. Li, H. Liu, H. Zhang, J. Guo, J. Chen, K. Shen, X. San, W. Yu, R. Schropp, and Y. Mai, "9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells," *Nat. comm.*, vol. 10, p. 125, 2019.
- [29] Y. Choi, D. Lee, J. Noh, E. Kim, and S. Seok, "Highly improved Sb_2S_3 sensitized-inorganic–organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, pp. 3587 – 3592, 2014.
- [30] J. Han, S. Wang, J. Yang, S. Guo, Q. Cao, H. Tang, X. Pu, B. Gao, and X. Li, "Solution processed Sb_2S_3 planar thin film solar cell of conversion efficiency 6.9% at open circuit voltage 0.7 v achieved via surface passivation by SbCl_3 interface layer," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, pp. 4970 – 4979, 2020.
- [31] X. Wang, R. Tang, C. Jiang, W. Lian, H. Ju, G. Jiang, Z. Li, C. Zhu, and C. T., "Manipulating the electrical properties of $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ film for high-efficiency solar cell," *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, p. 2002341, 2020.
- [32] K. Sopiha, C. Comparotto, J. Marquez, and J. Scragg, "Chalcogenide perovskites: Tantalizing prospects, challenging materials," *Adv. Optical Mater.*, vol. 10, p. 2101704, 2022.
- [33] M. Buffiere, D. Dhawale, and F. El-Mellouhi, "Chalcogenide materials and derivatives for photovoltaic applications," *Energy Technol.*, vol. 7, p. 1900819, 2019.
- [34] A. Crovetto, R. Nielsen, M. Pandey, L. Watts, J. Labram, M. Geisler, N. Stenger, K. Jacobsen, O. Hansen, B. Seger, I. Chorkendorff, and P. K. Vesborg, "Shining light on sulfide perovskites: LaYS_3 material properties and solar cells," *Chem. Mater.*, vol. 31, pp. 3359 – 3369, 2019.
- [35] K. Kuhar, A. Crovetto, M. Pandey, K. Thygesen, B. Seger, O. Vesborg, P.C.K. Hansen, I. Chorkendorff, and K. Jacobsen, "Sulfide perovskites for solar energy conversion applications: computational screening and synthesis of the selected compound LaYS_3 ," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, p. 2579, 2017.
- [36] X. Wei, H. Hui, C. Zhao, C. Deng, M. Han, Z. Yu, A. Sheng, P. Roy, A. Chen, J. Lin, D. Watson, Y. Sun, T. Thomay, S. Yang, Q. Jia, S. Zhang, and H. Zeng, "Realization of BaZrS_3 chalcogenide perovskite thin films for optoelectronics," *Nano Energy*, vol. 68, p. 104317, 2020.

- [37] N. Gross, Y. Sun, S. Perera, H. Hui, X. Wei, S. Zhang, H. Zeng, and B. Weinstein, "Stability and band-gap tuning of the chalcogenide perovskite BaZrS₃ in raman and optical investigations at high pressures," *Phys. Rev. Applied*, vol. 8, p. 044014, 2017.
- [38] Y. Nishigaki, T. Nagai, M. Nishiwaki, T. Aizawa, M. Kozawa, K. Hanzawa, Y. Kato, H. Sai, H. Hiramatsu, H. Hosono, and H. Fujiwara, "Extraordinary strong band-edge absorption in distorted chalcogenide perovskites," *Solar RRL*, vol. 4, p. 1900555, 2020.
- [39] I. Sadeghi, K. Ye, M. Xu, Y. Li, J. LeBeau, and R. Jaramillo, "Making BaZrS₃ chalcogenide perovskite thin films by molecular beam epitaxy," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 31, p. 2105563, 2021.
- [40] M. Surendran, H. Chen, B. Zhao, A. Thind, S. Singh, T. Orvis, H. Zhao, J. Han, H. Htoon, M. Kawasaki, R. Mishra, and J. Ravichandran, "Epitaxial thin films of a chalcogenide perovskite," *Chem. Mater.*, vol. 33, pp. 7457 – 7464, 2021.
- [41] J. Marquez, M. Rusu, H. Hempel, I. Ahmet, M. Kölbach, I. Simsek, L. Choubrac, G. Gurieva, R. Gunder, S. Schorr, and T. Unold, "BaZrS₃ chalcogenide perovskite thin films by H₂S sulfurization of oxide precursors," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 12, pp. 2148 – 2153, 2021.
- [42] C. Comparotto, A. Davydova, T. Ericson, L. Riekehr, M. Moro, T. Kubart, and J. Scragg, "Chalcogenide perovskite BaZrS₃: Thin film growth by sputtering and rapid thermal processing," *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, pp. 2762 – 2770, 2020.
- [43] Z. Yu, X. Wei, Y. Zheng, H. Hui, M. Bian, S. Dhole, J. Seo, Y. Sun, Q. Jia, S. Zhang, S. Yang, and H. Zeng, "Chalcogenide perovskite BaZrS₃ thin-film electronic and optoelectronic devices by low temperature processing," *Nano Energy*, vol. 85, p. 105959, 2021.