



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di strati buffer per celle a base di CZTS

Simona Binetti, Maurizio Acciarri, Alberto Mittiga

## SVILUPPO DI STRATI BUFFER PER CELLE A BASE DI CZTS

Simona Binetti, Maurizio Acciarri (Università di Milano-Bicocca, Dipartimento di Scienza dei Materiali e Centro MIBSOLAR)

Alberto Mittiga (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Obiettivo B: Celle solari a base di  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione " Sviluppo di strati buffer per celle a base di CZTS "

Responsabile scientifico ENEA: Dr. Alberto Mittiga



Responsabile scientifico UNIMIB Prof. Simona Binetti

## Indice

|  |    |
|--|----|
| SOMMARIO.....  | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....  | 5  |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....                          | 6  |
| 2.1 TECNICHE DI CRESCITA UTILIZZATE.....                                       | 6  |
| 2.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE UTILIZZATE .....                             | 7  |
| 2.3 FILM DI SOLFURO DI INDIO ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ) .....                 | 7  |
| 2.4 FILM DI SOLFURO DI ZINCO ( $\text{ZnS}$ ).....                             | 10 |
| 2.5 FILM DI OSSIDO MISTO DI ZINCO E STAGNO ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) ..... | 12 |
| 3 CONCLUSIONI.....   | 14 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....   | 14 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....   | 15 |

## Sommario

Il lavoro oggetto di questo accordo è consistito nell'individuare, depositare e caratterizzare film di sottili di materiali alternativi al solfuro di cadmio (CdS) che potessero svolgere il ruolo di buffer layer in una cella in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS).

Sono stati studiati tre possibili materiali candidati alla sostituzione del CdS: solfuro di indio, ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ), solfuro di zinco, (ZnS) e ossido misto di zinco e stagno, ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ). I film sono stati depositati via Radio Frequency (RF) sputtering in diverse condizioni di potenza e pressione di argon (Ar). Per ogni materiale sono state studiate le relazioni tra parametri di processo e proprietà di trasmittanza, spessore e omogeneità dei film e determinate le velocità di deposizione. I risultati ottenuti relativi ai buffer layers alternativi sono stati confrontati con le proprietà dei film di CdS depositati per bagno chimico. L'ottimizzazione ha portato ad ottenere dei film con valori di trasmittanza che possono essere considerati soddisfacenti per l'applicazione richiesta. Ad esempio, facendo riferimento ad un film di  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  (per uno spessore di 75 nm), la trasmittanza è quasi del 90 % nell'intervallo spettrale 400-800 nm. Allo stesso modo, per film di ZnS la trasmittanza ottenuta nello stesso range di lunghezze d'onda e per uno spessore di 75 nm è quasi del 85 %. Per i film invece di  $\text{In}_2\text{S}_3$  si sono ottenute trasmittanze più basse per un film di spessore confrontabile.

Infine al fine di valutare l'effettiva applicabilità in campo fotovoltaico dei buffer layers investigati, in assenza di strati assorbitori di CZTS essi sono stati testati su alcune celle solari di  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . Il lavoro di ottimizzazione ha portato ad individuare i parametri definitivi di processo per i 3 buffer layers studiati.

Lavori futuri prevedono di depositare questi strati su celle CZTS fornite da ENEA e di ottimizzare la struttura completa della cella (spessore, layer intrinseco di ZnO e strato di ZnO:Al).

## 1 Introduzione

Il lavoro oggetto di questo accordo è consistito nell'individuare, depositare e caratterizzare film di sottili di materiali alternativi al CdS che potessero svolgere il ruolo di buffer layer in una cella in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS). Attualmente il materiale più utilizzato a tale scopo è il CdS, usato anche nelle celle commerciali in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS), ma considerando le restrizioni comunitarie sull'utilizzo del cadmio (Cd) a causa della sua tossicità è opportuno identificare dei materiali alternativi. Inoltre la deposizione tipicamente utilizzata è via bagno chimico mentre è altresì opportuno individuare metodi di deposizione di un buffer layer alternativo al CdS compatibili con i processi di crescita in vuoto usati per depositare i film dello strato assorbitore di CZTS, come quelli utilizzati da ENEA.

I materiali alternativi candidati alla sostituzione del buffer layer di CdS nelle celle CZTS devono possedere alcune caratteristiche:

- devono essere semiconduttori di tipo n così che possano formare con il layer assorbitore, che è sempre di tipo p, una giunzione p-n;
- l'energy gap deve essere ampio per un'alta trasmissione nel visibile; è inoltre necessaria una significativa differenza tra l'energy gap dell'assorbitore e quello del buffer;
- il film deve essere il più sottile possibile perché il suo contributo resistivo sia basso;
- il processo di deposizione deve essere a basso costo e riproducibile su grandi aree; inoltre il processo di deposizione ed eventuali post trattamenti non devono alterare o danneggiare lo strato assorbitore

In letteratura sono riportati studi di diversi materiali come buffer layers, per esempio ZnO, ZnMgO, ZnS, ZnSe,  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{ZnInSe}_x$ ,  $\text{SnO}_2/\text{SnS}_2$ . Per la deposizione di questi materiali sono state utilizzate diverse tecniche di deposizione sia chimiche che fisiche: bagno chimico (Chemical Bath Deposition, CBD), Atomic Layer Deposition (ALD), Ion Layer Gas Reaction (ILGAR), deposizione chimica da metallo-organici (Metal Organic Chemical Vapour Deposition, MOCVD), evaporazione, sputtering, elettrodeposizione (ED) [1-2].

All'interno di questa attività di ricerca sono stati studiati tre possibili materiali candidati alla sostituzione del CdS e depositati mediante tecnologia sputtering: solfuro di indio ( $\text{In}_2\text{S}_3$ ), solfuro di zinco (ZnS) e ossido misto di zinco e stagno ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ). In primo luogo, la scelta è caduta sul  $\text{In}_2\text{S}_3$  in quanto lavori teorici e sperimentali hanno evidenziato come l'allineamento delle bande tra CZTS e  $\text{In}_2\text{S}_3$  sia vantaggioso e promettente, benché non ottimale [3-4]. In secondo luogo, è stato deciso di testare il ZnS, principalmente considerando i risultati promettenti ottenuti in [5] su eterogiunzioni CZTS/ZnS, quest'ultimo depositato appunto tramite sputtering. Infine, date le numerose analogie tra leghe quaternarie quali  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) e CZTS, è stato deciso di testare anche film di  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , che si sono dimostrati una valida alternativa al CdS nel caso appunto di celle solari a base di CIGS [6-7].

Tutti i film sono stati depositati via Radio Frequency (RF) sputtering in diverse condizioni di potenza e pressione di argon (Ar). Questa metodologia di deposizione è stata scelta per le interessanti prospettive che offre in termini di costi, continuità del processo di costruzione della cella ed applicazione su larga scala ed inoltre perché compatibile con il processo di deposizione utilizzato da ENEA per il CZTS. Si è poi proceduto alla caratterizzazione delle proprietà ottiche e strutturali dei film depositati. Questi, per un'applicazione fotovoltaica a livello industriale, devono avere elevata trasmittanza, buona uniformità del film depositato e tempi di deposizione il più possibile ridotti. Queste proprietà sono influenzate in diverso modo dai principali parametri di crescita quali potenza, pressione e temperatura durante la deposizione mediante sputtering e dallo spessore del film. Infine, al fine di valutare l'effettiva applicabilità in campo fotovoltaico dei buffer layers investigati, essi sono stati testati su alcune celle solari di CIGS.

Di seguito sono riportati le prove effettuate e i principali risultati per ciascuno dei tre buffer layer alternativi testati.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Tecniche di crescita utilizzate

L'apparecchiatura utilizzata per effettuare la deposizione dei buffer layers è un RF sputtering, schematizzato in figura 1.

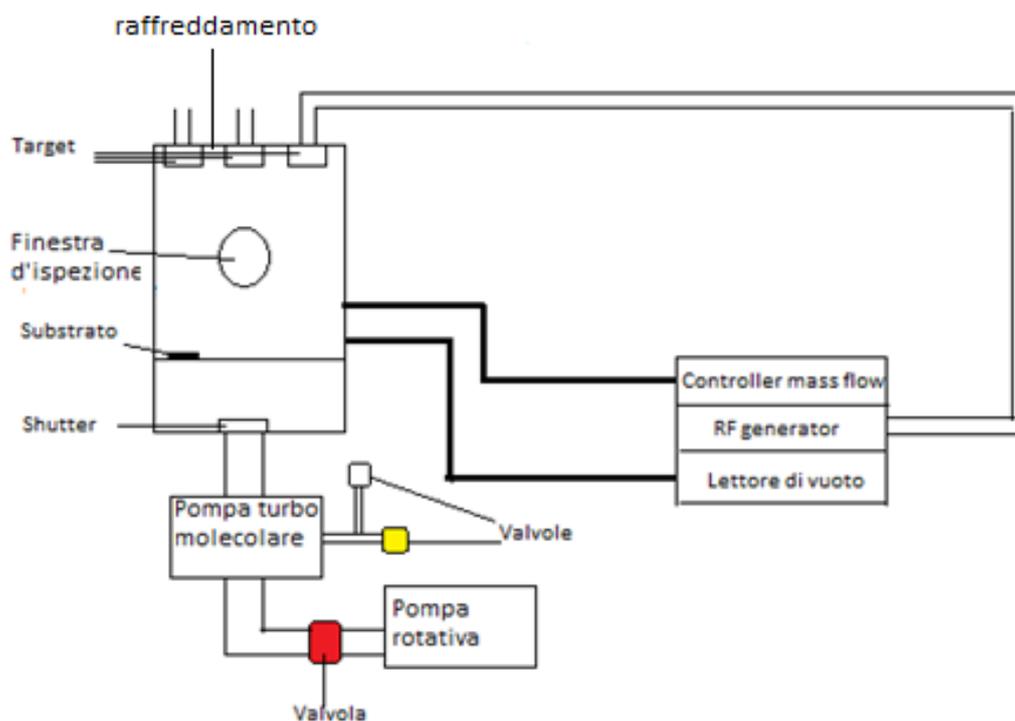


Figura 1 Schema dell'attrezzatura utilizzata per il processo di sputtering

Nella camera da vuoto utilizzata possono essere inseriti i target ceramici dei tre materiali diversi: ossido di zinco e stagno ( $Zn_2SnO_4$ ), (75 wt.% ZnO–25 wt.%  $SnO_2$ ), solfuro di zinco ( $ZnS$ ), e solfuro di indio ( $In_2S_3$ ). I tre target sono fissati nella parte superiore della camera a  $120^\circ$  l'uno dall'altro: è possibile posizionare il campione sotto il target che si vuole utilizzare girando, con una manopola esterna, il piatto su cui sono fissati i substrati.

Al fine di studiare le proprietà dei film e le relazioni con i parametri di processo, i film investigati sono stati depositati su substrati di vetro soda – lime di spessore 2 mm, posti ad una distanza fissa dal target di 6 cm. Infine, come anticipato nel paragrafo precedente, i film sono stati testati su alcune celle solari di CIGS. Lo strato assorbitore in CIGS è stato cresciuto secondo la tecnica di deposizione ibrida tra sputtering ed evaporazione sviluppata nel centro MibSolar. Dettagli del processo di crescita sono riportati in [8].

L'architettura delle celle realizzate è schematizzata in figura 2.

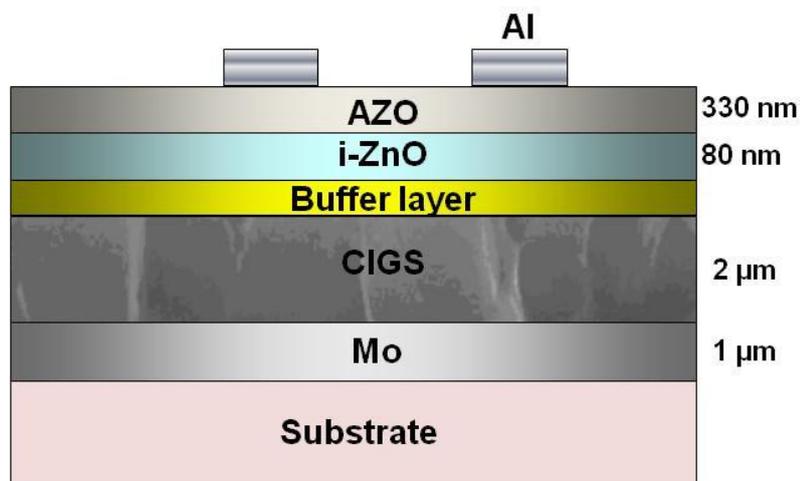


Figura 2. Schema delle celle in CIGS realizzate con i buffer layer alternativi.

## 2.2 Tecniche di caratterizzazione utilizzate

Gli spessori e la omogeneità dei film depositati sono stati misurati con un profilometro a stilo Veeco Dektak 8 (parametri utilizzati: Forza di punta: 15 mg, Velocità di scanning: 100 nm/s, Risoluzione: 0.333 μm/punto, punti: 6000). Sono state effettuate misure di trasmittanza nell'intervallo di lunghezze d'onda 250–2500 nm al fine di calcolare il band gap ottico attraverso l'andamento del coefficiente di assorbimento (Tauc plot) e stimare la trasmittanza media nel visibile mediante uno spettrometro UV/VIS/NIR Jasco V – 570. I film sono stati anche analizzati mediante spettroscopia Raman per ottenere informazioni circa la struttura cristallografica mediante uno spettrometro microRaman JASCO 21 in configurazione confocale.

Infine su alcuni campioni sono state effettuate anche misure di fotoluminescenza (PL) sia a temperatura ambiente che a 12 K per studiare la presenza e la natura dei difetti dei film in relazione alle condizioni di deposizione. Lo strumento utilizzato è un spettrofluorimetro (Fluorolog 3.21 della Jobin Yvon) equipaggiato con un criostato a circuito chiuso per le misure a bassa temperatura.

## 2.3 Film di Solfuro di Indio ( $In_2S_3$ )

La prima parte del lavoro è stata volta all'ottimizzazione dei parametri di deposizione quali pressione di Ar in camera, tempo e potenza di sputtering, al fine di ottenere su substrati di vetro film con adeguate caratteristiche per fungere da buffer layer e buona riproducibilità. Film di  $In_2S_3$  sono stati quindi depositati a partire da un target ceramico a temperatura ambiente, ottenendo ratei di deposizione elevati (dell'ordine di 0.2 nm/s) e costanti per una potenza di deposizione di 100 W. L'andamento della deposition rate in funzione della potenza è rappresentato in Figura 3.

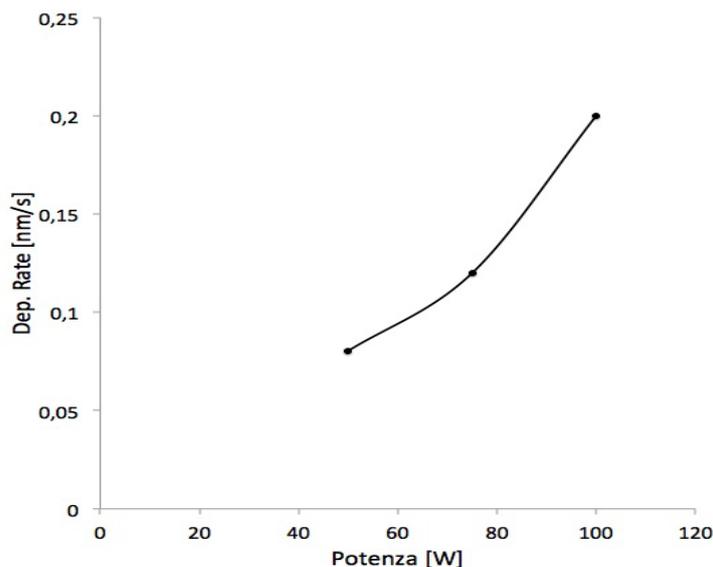


Figura 3. Dipendenza della velocità di deposizione di film di  $\text{In}_2\text{S}_3$  in funzione della potenza di deposizione

Spettri di trasmittanza di film di  $\text{In}_2\text{S}_3$  in funzione (a) dello spessore e (b) della potenza sono riportati in Figura 4.

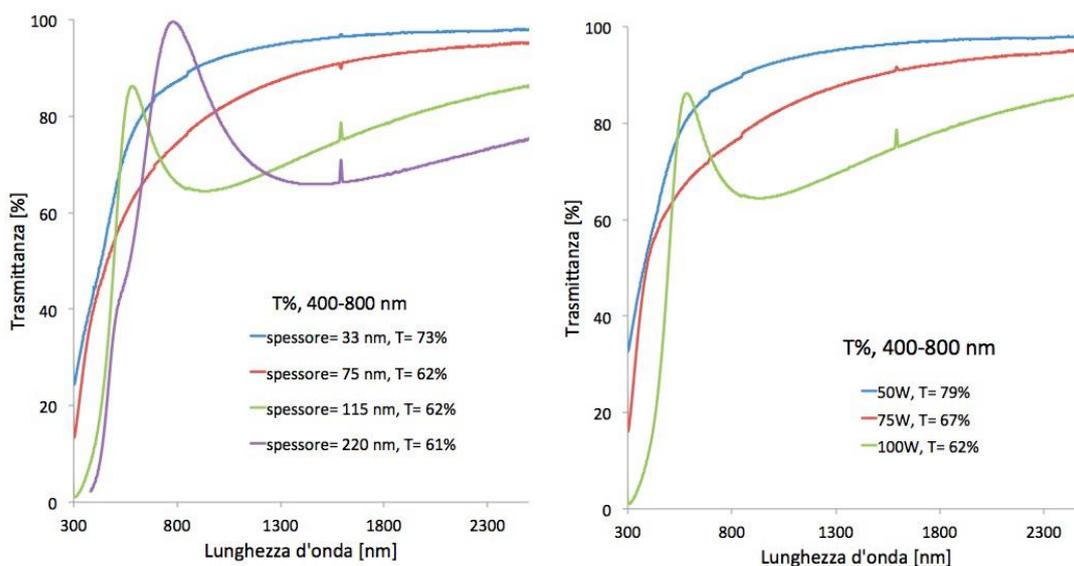


Figura 4. Trasmittanze di film di  $\text{In}_2\text{S}_3$  per diversi valori di spessore (a) e di potenza (b)

Si è provveduto quindi ad individuare le migliori condizioni di processo per ottenere film riproducibili e omogenei, che sono risultati:

- Potenza: 100 W
- Spessore: 33 nm
- Trasmittanza: 73%;  $E_g = 1.9$  eV
- Velocità di deposizione = 0.24 nm/s

Poiché però le celle da testare in questa fase erano a base di CIGS, sono stati realizzati strati di spessore di 75 nm pari allo spessore del buffer layer standard.

Utilizzando questo buffer layer da 75 nm di  $\text{In}_2\text{S}_3$  abbiamo ottenuto per le celle i risultati mostrati nella tabella 2.

| Buffer layer            | $J_{sc}$<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | $I_{sc}$<br>[mA] | $V_{oc}$<br>[mV] | FF<br>[%] | Eta<br>[%] |
|-------------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|-----------|------------|
| $\text{In}_x\text{S}_y$ | 18.6                              | 2.8              | 303.5            | 55.2      | 3.1        |
| CdS                     | 30.8                              | 4.6              | 530.7            | 65.6      | 10.7       |

**Tabella 2: Parametri di cella ottenuti utilizzando un simulatore solare AM1.5G.**

Un effetto evidente dell'uso di un buffer di  $\text{In}_2\text{S}_3$  è il calo sensibile della  $J_{sc}$  dovuto evidentemente alla bassa trasmittanza nell'IR del nuovo buffer. Questo problema potrà essere ridotto con una ulteriore ottimizzazione dei processi (riduzione dello spessore del buffer, uso di opportuni trattamenti termici, drogaggio con sodio o ossigeno).

Alcuni test preliminari sui trattamenti termici post deposizione sono stati effettuati sui film di  $\text{In}_2\text{S}_3$  di 75 nm depositati a una potenza di 100 W. I film sono stati trattati in aria e in argon a temperature di 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C per 15 min. I valori medi di trasmittanza e di energy gap dei campioni di  $\text{In}_2\text{S}_3$  di 75 nm trattati termicamente sono riportati nella tabella 1.

Come si vede, il trattamento termico in Argon non ha portato a un miglioramento delle proprietà ottiche del buffer di  $\text{In}_2\text{S}_3$ . Per i campioni trattati in aria si osserva un limitato aumento della trasmittanza (dal 54±2 % e il 64.4±2 %) e dell'energy gap (da 2.65 eV ai 3.10 eV). Questo effetto diventa evidente solo per temperature abbastanza alte e potrebbe essere dovuto ad una parziale ossidazione del film.

|                           | Temperatura<br>(°C) | Trasmittanza<br>±2 (%) | Optical energy gap<br>(eV) |
|---------------------------|---------------------|------------------------|----------------------------|
| <b>as grown (no T.T.)</b> |                     | <b>55.0</b>            | <b>2.65</b>                |
| Aria                      | 100                 | 55.8                   | 2.65                       |
|                           | 150                 | 54.1                   | 2.60                       |
|                           | 200                 | 56.6                   | 2.55                       |
|                           | 250                 | 58.9                   | 2.70                       |
|                           | 300                 | 63.4                   | 3.00                       |
|                           | 350                 | 64.4                   | 3.10                       |
| Argon                     | 100                 | 55.2                   | 2.55                       |
|                           | 150                 | 55.1                   | 2.57                       |
|                           | 200                 | 55.0                   | 2.60                       |
|                           | 250                 | 55.6                   | 2.60                       |
|                           | 300                 | 54                     | 2.65                       |
|                           | 350                 | 54.1                   | 2.70                       |

**Tabella 1. Valori di trasmittanza e di  $E_g$  in funzione dei trattamenti effettuati in aria o argon (75nm  $\text{In}_2\text{S}_3$  @ 100 W)**

Questi trattamenti termici non sono stati provati sulle celle finite perché è noto che trattamenti a temperature superiori a 250 C hanno effetti negativi sulle proprietà dello strato assorbitore di CIGS sottostante. L'ottimizzazione andrà quindi proseguita affiancando a trattamenti termici più blandi le altre modifiche prima citate.

### 2.4 Film di Solfuro di Zinco (ZnS)

Film di ZnS sono stati depositati a partire da un target di ZnS stechiometrico. Analogamente a quanto fatto per i film di  $\text{In}_2\text{S}_3$ , la prima parte di lavoro ha riguardato la determinazione dei parametri di processo (potenza, pressione) e della loro influenza su velocità di deposizione, spessore e trasmittanza dei film. Nella figura 5 sono riportati rispettivamente gli andamenti delle velocità di deposizione in funzione della potenza (a sinistra) e della pressione (destra).

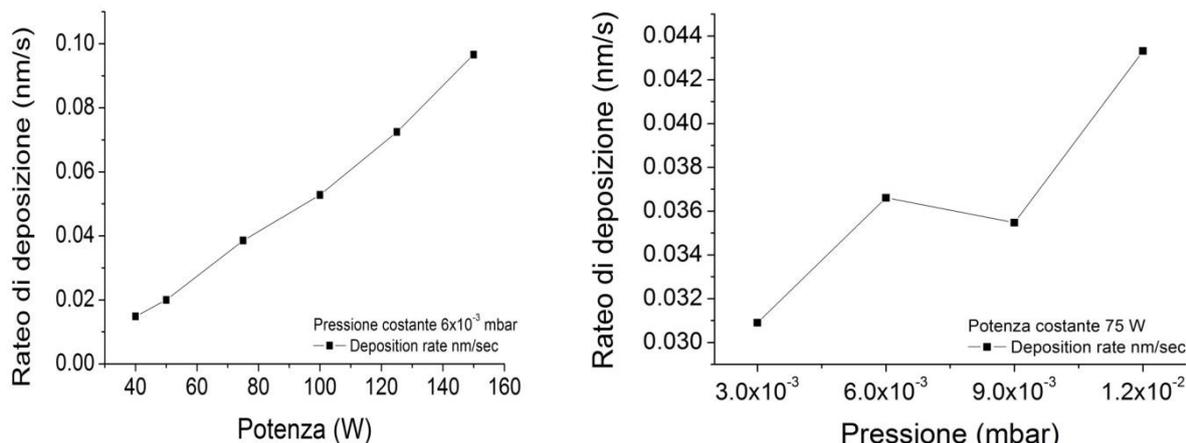


Figura 5: Dipendenza della velocità di deposizione per film di ZnS dalla potenza di deposizione (sinistra) e dalla pressione (destra).

Nelle figura 6 è invece riportato l'effetto della potenza e della pressione di Ar sulla trasmittanza a parità di spessore di 75 nm, spessore utilizzato per il film di riferimento nelle celle con CdS.

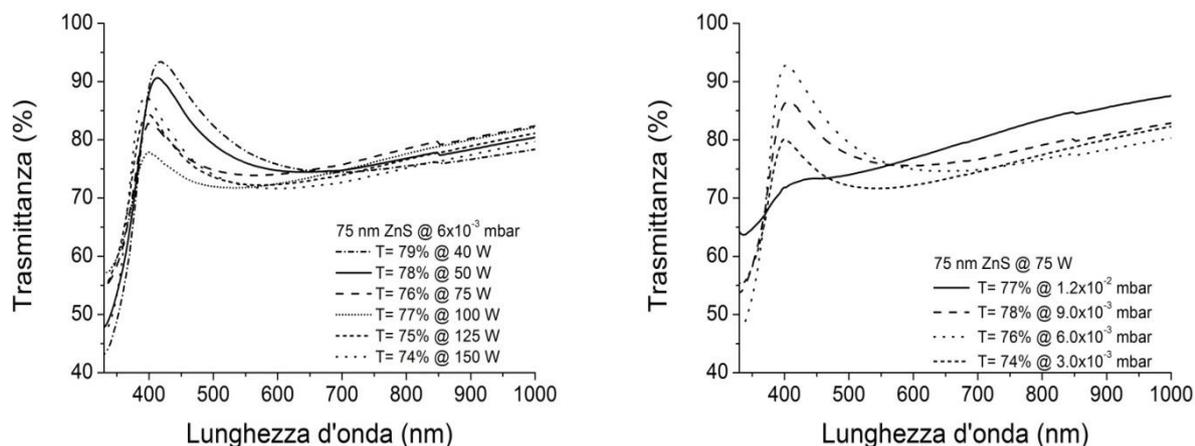
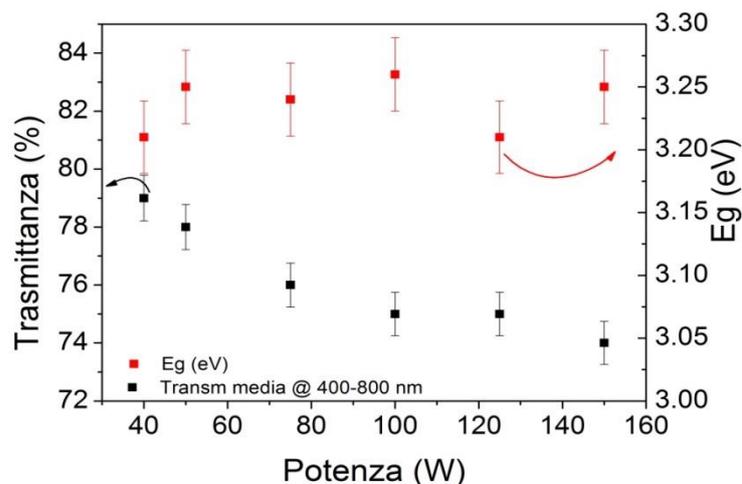


Figura 6. Spettri di trasmittanza di film di ZnS di spessore 75 nm in funzione della potenza di sputtering (sinistra) e della pressione (destra).

Come si può vedere dai grafici riassuntivi sottostanti (figura 7) la trasmittanza media diminuisce all'aumentare della potenza di deposizione, mentre invece il valore di  $E_g$  in funzione della potenza rimane circa costante intorno a 3.2 eV in accordo con i dati di letteratura.



**Figura 7. Trasmittanza media e optical Energy gap in funzione della potenza di sputtering.**

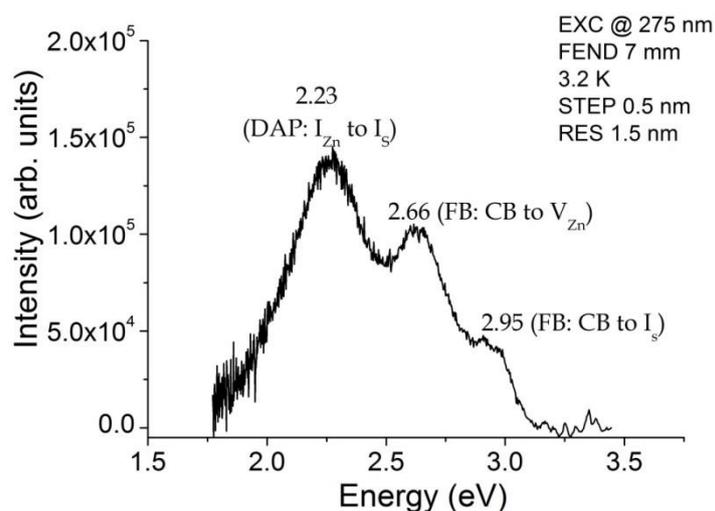
Misure AFM hanno inoltre messo in evidenza un migliore ricoprimento per potenze di 75 W .

I parametri ottimali per ottenere un buffer layer di ZnS di buona qualità via RF sputtering, corrispondono a 75 W di potenza di deposizione e  $6 \times 10^{-3}$  mbar di pressione di Ar in camera.

Misure Raman hanno indicato una struttura nano cristallina-amorfa.

Si è quindi provveduto ad effettuare dei trattamenti post crescita al fine di aumentarne la cristallinità. Si è dimostrato che l'annealing influisce in modo marginale sulle proprietà strutturali dei film depositati, ma agisce sulle proprietà ottiche aumentando l'energy gap (ottico) ed abbassando la trasmittanza media nel range considerato. Non sembra quindi opportuno effettuare tali trattamenti in funzione di un utilizzo del film di ZnS come buffer layer.

Le misure di fotoluminescenza effettuate su un film di spessore di 625 nm hanno evidenziato una grande difettualità del materiale, con picchi di emissione relativi a difetti di punto quali vacanze di zinco, zinco interstiziale e zolfo interstiziale (figura 8).



**Figura 8. Esempio di spettro di fotoluminescenza a 3.2 K con  $\lambda$  di eccitazione a 275 nm di un film di ZnS. Le attribuzioni dei vari picchi a transizioni tra banda di conduzione (CB) e livelli energetici associati a difetti di punto sono indicati in [9]**

Raccogliendo spettri di emissione utilizzando diverse lunghezze d'onda di eccitazione e quindi variando la profondità di penetrazione della luce nel materiale si è notata una disomogeneità della difettualità del materiale lungo la direzione di crescita. Si è altresì notato che il trattamento termico diminuisce il numero di difetti profondi nel materiale ed anche la variabilità della tipologia dei difetti di punto a diverse profondità.

Analogamente a quanto fatto per il buffer layer di  $\text{In}_2\text{S}_3$ , sono state realizzate celle in CIGS utilizzando come buffer layer il film ottimizzato di ZnS senza trattamenti post crescita. Mentre lo stesso strato assorbitore con il buffer layer standard di CdS ha mostrato un'efficienza del 6%, la cella con film di ZnS non ha funzionato. Un primo motivo per questo risultato negativo potrebbe essere la bassa qualità dello strato assorbitore di CIGS utilizzato in queste prove. Un altro motivo potrebbe essere il fatto che la banda di conduzione dello ZnS sia posizionata ad una energia troppo più alta di quella del CIGS costituendo così una barriera per la raccolta degli elettroni. Questo allineamento può essere migliorato introducendo una opportuna percentuale di ossigeno nel gas di sputtering ottenendo così film di Zn(S,O) che effettivamente hanno dato prestazioni migliori [10]. Questo approccio richiede delle modifiche al nostro impianto di sputtering e quindi non è stato possibile finora metterlo alla prova. Bisogna inoltre ricordare che la banda di conduzione del CZTS è situata più in alto di quella del CIGS e quindi i risultati dell'accoppiata ZnS/CZTS potrebbero essere migliori, come suggerito anche dai risultati molto incoraggianti ottenuti in [5] per eterogiunzioni CZTS/ZnS. Si ritiene quindi che il film di ZnS sia da testare in una cella in CZTS.

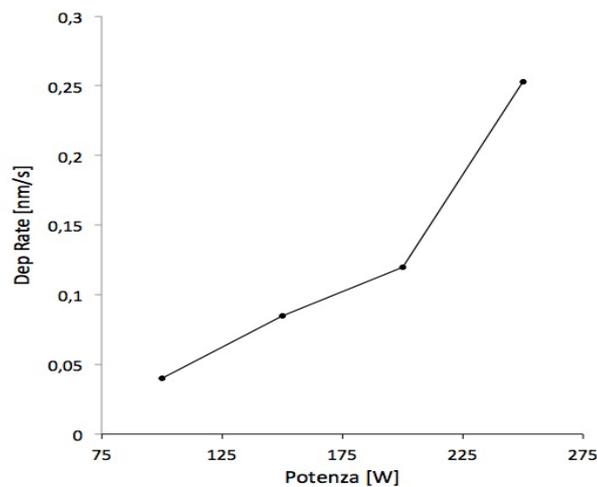
## 2.5 Film di ossido misto di zinco e stagno ( $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ )

Analogamente a quanto fatto per gli altri due buffer layers, la prima parte di lavoro ha riguardato la determinazione dei parametri di processo. Per quanto riguarda lo studio della relazione tra parametri di processo e trasmittanza dei film, si è verificato come la trasmittanza aumenti con lo spessore dei film (vedi tabella 3).

| N° | Pot. [W] | Tempo [s] | Press. [mbar]     | Temp. [nm] | Spess. [nm] | Trasm. [%] | Dep.Rate [nm/s] |
|----|----------|-----------|-------------------|------------|-------------|------------|-----------------|
| 1  | 100      | 900       | $6 \cdot 10^{-3}$ | temp. amb. | 48          | 86         | 0.05            |
| 2  | 100      | 1800      | $6 \cdot 10^{-3}$ | temp. amb. | 76          | 87         | 0.04            |
| 3  | 100      | 2700      | $6 \cdot 10^{-3}$ | temp. amb. | 110         | 89         | 0.04            |
| 4  | 100      | 3600      | $6 \cdot 10^{-3}$ | temp. amb. | 162         | 93         | 0.05            |

**Tabella 3: parametri di processi e caratteristiche dei film di  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  cresciuti.**

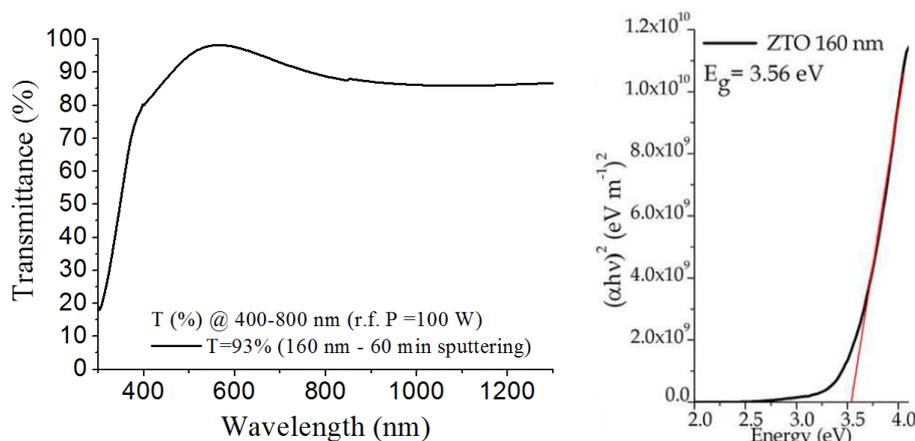
Nella figura 9 è invece riportata la dipendenza della velocità di deposizione dalla potenza di deposizione che aumenta quasi linearmente come aspettato.



**Figura 9: Dipendenza della velocità di deposizione per film di  $Zn_2SnO_4$  dalla potenza di deposizione**

Nella figura 10 (a) è riportato un tipico spettro di trasmittanza dei film ottenuti, nell'intervallo spettrale 250-2500 nm. Nel caso del campione riportato si registra una trasmittanza media del 93% nel range spettrale 400-800 nm e un brusco assorbimento a circa 420 nm, caratteristico degli ossidi di zinco e di stagno [11-13]. Dalla trasmittanza è stato calcolato il valore dell'energy gap (Figura 10 (b)) con il metodo del Tauc plot.

I valori di Energy gap ottenuti sono intorno a 3.4 -3.5 eV. Nel caso del campione mostrato in Figura 10 (b), l'energy gap è di 3,45 eV, in accordo con la letteratura.



**Figura 10: (a) Tipico spettro di trasmissione nel range spettrale 300-1300 nm (b) calcolo di energy gap di un campione di  $Zn_2SnO_4$  di spessore 160 nm**

Il lavoro di ottimizzazione ha portato ad individuare i seguenti parametri definitivi di processo:

- Potenza 100 W per 60 min,
- Temperatura di deposizione: T ambiente
- Velocità di deposizione di 0.05 nm/s.

Con questi parametri di processo i film  $Zn_2SnO_4$  presentano una trasmittanza del 93%, un optical band gap di 3.5 eV e le deposizioni si sono rivelate riproducibili.

La struttura cristallina dei film ottenuti è stata determinata tramite misure Raman ed è risultata essere quella di tipo spinello tipica del  $Zn_2SnO_4$  [14]. Questo risultato è stato confermato da misure di EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) che ha rivelato appunto una stechiometria  $Zn_2SnO_4$ . Le elevate FWHM (Full Width at Half Maximum) osservate negli spettri Raman di tutti i film depositati sono tipiche delle strutture

caratterizzate da ordine a corto raggio, anche se va sottolineato che le FWHM diminuiscono all'aumentare dello spessore del campione, indicando un progressivo aumento dell'ordine della struttura. Questo è probabilmente dovuto al progressivo aumento del riscaldamento locale del campione associato al bombardamento ionico, via via più prolungato con l'aumentare dello spessore e quindi del tempo di deposizione.

Si è quindi proceduto a testare il film di  $Zn_2SnO_4$  su una cella in CIGS. I parametri di cella sono riportati in tabella 4 e confrontati con i risultati ottenuti con lo stesso strato assorbitore, ma utilizzando come buffer layer un film di uguale spessore di CdS depositato per bagno chimico.

| Buffer layer | Jsc<br>[mA/cm <sup>2</sup> ] | Isc<br>[mA] | Voc<br>[mV] | FF<br>[%] | Eta<br>[%] |
|--------------|------------------------------|-------------|-------------|-----------|------------|
| $Zn_2SnO_4$  | 30.9                         | 4.6         | 355.1       | 48.7      | 5.34       |
| CdS          | 31.9                         | 6.1         | 559.7       | 69.7      | 12.4       |

**Tabella 4: Parametri di cella ottenuti utilizzando un simulatore solare (AM1.5G)**

I valori di FF e di Voc sono inferiori al CdS indicando una possibile presenza di strati di interfaccia. Un miglioramento di questi parametri potrebbe essere ottenuto adattando il layer intrinseco di ZnO al nuovo buffer layer.

### 3 Conclusioni

In questo lavoro sono stati studiati tre possibili materiali candidati alla sostituzione del CdS come buffer layers in celle di CZTS: solfuro di indio ( $In_2S_3$ ), solfuro di zinco (ZnS) e ossido misto di zinco e stagno ( $Zn_2SnO_4$ ). I film sono stati depositati via Radio Frequency (RF) sputtering in diverse condizioni di potenza e pressione di argon (Ar). Per ogni materiale sono state studiate le relazioni tra parametri di processo e proprietà di trasmittanza, spessore e omogeneità dei film e determinate le velocità di deposizione.

Il lavoro di ottimizzazione ha portato ad individuare i parametri definitivi di processo per i 3 buffer layers studiati. Tutti i tre buffer layers sembrano promettenti per applicazioni su CZTS. Con parametri di processo quali 100 W di potenza, spessore 33 nm e velocità di deposizione 0,24 nm/s i film  $Zn_2SnO_4$  presentano una trasmittanza del 93 %, un optical band gap di 3.5 eV

Quelli di ZnS con velocità di deposizione 0,04 nm/s, potenza 75 W, spessore 30 nm, trasmittanza 76% e gap di 3.2 eV.

Il lavoro futuro prevede la deposizione e l'eventuale ottimizzazione del processo di deposizione di tali buffer layers su film di CZTS forniti da ENEA e la relativa caratterizzazione attraverso misure sotto simulatore solare e di risposta spettrale.

### 4 Riferimenti bibliografici

[1] L.I. Maissel, R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, in, McGraw-Hill, New York, 1970.  
 [2] R.A. Levy, Microelectronic Materials and Processed, in: Series E: Applied Sciences Vol. 164, Kluwer Academic, Dordrecht, Netherlands, 1986.  
 [3] C. Yan, F. Liu, N. Song, B.K. Ng, J.A. Stride, A. Tadich, X. Hao, Band alignments of different buffer layers (CdS, Zn(O,S), and  $In_2S_3$ ) on  $Cu_2ZnSnS_4$ , Appl. Phys. Lett. 104 (2014) 173901.  
 [4] L. Lin, J. Yu, S. Cheng, P. Lu, Y. Lai, S. Lin, P. Zhao, Band alignment at the  $In_2S_3/Cu_2ZnSnS_4$  heterojunction interface investigated by X-ray photoemission spectroscopy, Appl. Phys. A 116 (2014) 2173-2177.

- [5] J. Kim, C. Park, S.M. Pawar, A.I. Inamdar, Y. Jo, J. Han, J.P. Hong, Y.S. Park, D.-Y. Kim, W. Jung, H. Kim, H. Im, Optimization of sputtered ZnS buffer for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells, *Thin Solid Films* 566 (2014) 88-92.
- [6] A. Hultqvist, M. Edoff, T. Torndahl, Evaluation of Zn-Sn-O buffer layers for  $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$  solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 19 (2011) 478-481.
- [7] J. Lindahl, J.T. Wätjen, A. Hultqvist, T. Ericson, M. Edoff, T. Torndahl, The effect of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_y$  buffer layer thickness in 18.0% efficient Cd-free  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 21 (2013) 1588-1597.
- [8] S. Binetti, P. Garattini, R. Mereu, A.L. Donne, S. Marchionna, A. Gasparotto, M. Meschia, I. Pinus, M. Acciarri, Fabricating  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells on flexible substrates by a new roll-to-roll deposition system suitable for industrial applications, *Semiconductor Science and Technology* 30 (2015) 105006-105014.
- [9] C.S. Tiwary, S. Saha, P. Kumbhakar, K. Chattopadhyay, Observation of Combined Effect of Temperature and Pressure on Cubic to Hexagonal Phase Transformation in ZnS at the Nanoscale, *Crystal Growth Design* 14 (9) (2014) 4240-4246.
- [10] A. Grimm, J. Just, D. Kieven, I. Laueremann, J. Palm, A. Neisser, T. Rissom, R. Klenk, Sputtered Zn(O,S) for junction formation in chalcopyrite-based thin film solar cells, *Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters* 4 (5-6) (2010) 109-111.
- [11] J.H. Ko, I.H. Kim, D. Kim, K.S. Lee, T.S. Lee, B. Cheong, W.M. Kim, Transparent and conducting Zn-Sn-O thin films prepared by combinatorial approach, *Applied Surface Science* 253 (18) (2007) 7398-7403.
- [12] S. W.Chang, K. Ishikawa, M. Sugiyama, Growth of amorphous Zn-Sn-O thin films by RF sputtering for buffer layers of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{SnS}$  solar cells, *Thin Solid Films* 589 (2015) 408-411.
- [13] H. Frenzel, T. Dorfler, P. Schlupp, H.v. Wenckstern, M. Grundmann, Long-throw magnetron sputtering of amorphous Zn-Sn-O thin films at room temperature, *Physica Status Solidi A* 212 (7) (2015) 1482-1486.
- [14] X. Shen, J. Shen, S.J. You, L.X. Yang, L.Y. Tang, Y.C. Li, J. Liu, H. Yang, K. Zhu, Y.L. Liu, W.Y. Zhou, C.Q. Jin, R.C. Yu, S.S. Xie, Phase transition of  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  nanowires under high pressure, *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 113523.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

CZTS -  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

CIGS -  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

CdS - solfuro di cadmio

ZTO-  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , ossido misto di zinco e stagno

ZnS - solfuro di zinco

$\text{In}_2\text{S}_3$  - solfuro di indio

RF - radio frequency

Ar - argon

Cd - cadmio

CBD - bagno chimico

ALD - Atomic Layer Deposition

ILGAR - Ion Layer Gas Reaction

MOCVD - deposizione chimica di vapori metallo-organici (Metal Organic Chemical Vapour Deposition)

ED - electrodeposizione

Eg - energy gap

### **Curriculum scientifico del gruppo di lavoro**

Il gruppo della Prof.ssa Binetti e del Prof. Acciarri lavora da anni sulle tecniche di crescita e caratterizzazione di semiconduttori per applicazioni optoelettroniche e fotovoltaiche. L'attività scientifica è stata orientata in particolare allo studio dell'influenza delle impurezze e dei difetti reticolari sulle proprietà elettriche e ottiche di semiconduttori elementari e composti (silicio, carburo di silicio, e leghe di rame, gallio e selenio, leghe a base di elementi III-V). Le competenze sulle tecniche di caratterizzazione sono molto ampie e vanno dalla microscopia elettronica per analisi chimiche e strutturali alle tecniche ottiche (luminescenza e Raman) ed elettriche (effetto Hall) anche in funzione della temperatura. Dal punto di vista più tecnologico, il gruppo ha negli ultimi anni sviluppato forti competenze nella crescita di film sottili di CIGS e di CZTS e di altri materiali finalizzati alla realizzazione di celle fotovoltaiche del tutto simili a quelle oggetto della linea di attività B.1.3. Di particolare interesse per il progetto ENEA sono le tecnologie sviluppate per la deposizione di film sottili di tipo n per la realizzazione degli strati di buffer dei dispositivi completi. Il gruppo rappresenta anche una componente importante del Centro MIB-Solar (Centro Milano-Bicocca per lo Studio di Materiali, Processi e Dispositivi per l'Energia Solare) e partecipa a diversi progetti Europei, Nazionali e Regionali sul fotovoltaico.