



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA SISTEMA ELETTRICO

Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici in film
sottili di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

*F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, C. Azanza, R. Chierchia, P. Mangiapane,
E. Salza, G. Arabito, A. Mittiga, L. Mannarino, M. d'Incau,
M. Capizzi, P. Scardi*

REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI IN FILM SOTTILI DI
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

F. Biccari, R. Chierchia, P. Mangiapane, E. Salza, G. Arabito, A. Mittiga (ENEA)
C. Malerba, C. Azanza, M. d'Incau, P. Scardi, (Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e
Tecnologie Industriali, Università di Trento)
M. Valentini, M. Capizzi (Dipartimento di Fisica, Università di Roma "La Sapienza")
L. Mannarino (FN S.p.A)

Settembre 2011

Report Ricerca Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Responsabile Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Indice

Indice	3
1. Il fotovoltaico, i film sottili e il CZTS	4
1.1. Caratteristiche fisico-chimiche del CZTS	5
1.2. Variabilità della gap del CZTS: fasi spurie, polimorfismo e disordine	7
2. Analisi critica delle tecniche di crescita del CZTS e stato dell'arte delle celle fotovoltaiche	10
2.1. Processi a 2 step	13
2.1.1. Precursori puramente metallici	13
2.1.2. Precursori multistrato con solfuri	15
2.2. Crescita del CZTS da precursori depositati per coevaporazione o per cosputtering	16
2.2.1. Co-sputtering: i migliori risultati	17
2.2.2. Co-evaporazione: il record di efficienza	18
2.3. Tecniche di deposizione del CZTS da fase liquida	19
2.3.1. Elettrodeposizione a singolo step	21
2.3.2. Elettrodeposizione multistep	21
2.3.3. Chemical Bath Deposition (CBD)	21
2.3.4. Spin coating	21
2.3.5. Spray pirolisi	22
2.3.6. Inchiostri di nanoparticelle	22
2.3.7. Approccio ibrido: soluzioni/sospensioni	23
2.4. Celle solari in CZTS "monograin"	24
3. Riassunto del lavoro svolto nel primo anno e problemi affrontati nel secondo anno	25
4. Crescita del CZTS in ENEA	27
4.1. Il precursore	27
4.2. La solforizzazione	28
4.3. Fasi spurie e ottimizzazione della stechiometria	29
4.3.1. Diffrazione a raggi X	29
4.3.2. Spettroscopia Raman	31
4.3.3. Analisi morfologica tramite microscopia elettronica e EDX	33
4.3.4. Caratterizzazione elettrica	34
4.4. Caratterizzazione ottica	35
4.4.1. Misure spettrofotometriche e analisi dell'indice di rifrazione	35
4.4.2. Effetto del contenuto di ZnS e di T_{sulf} sulle proprietà ottiche	38
5. Le celle	42
5.1. Il processo di fabbricazione	42
5.2. La deposizione del molibdeno	43
5.2.1. Caratterizzazione dei film di molibdeno tramite XRD	43
5.3. Lo strato buffer. CdS e ZnS per CBD	44
5.3.1. Il CdS come strato buffer	44
5.3.2. L'alternativa al CdS: lo ZnS	47
5.4. Lo ZnO e l'AZO	48
5.5. Primi risultati sulle celle solari	49
5.5.1. Il solfuro di molibdeno, l'adesione e il contatto sul retro	51
6. Conclusioni e prospettive	54
Ringraziamenti	55
Bibliografia	56

1. Il fotovoltaico, i film sottili e il CZTS

I dispositivi fotovoltaici a film sottile hanno il vantaggio fondamentale di usare piccoli quantitativi di materiale attivo e quello accessorio di prestarsi bene allo sviluppo di moduli monolitici di grandi dimensioni. Grazie a queste caratteristiche garantiscono una via sicura per la riduzione del costo in €/W dei moduli fotovoltaici e potranno conquistare significative quote di mercato se riusciranno a raggiungere alte efficienze e a dimostrare sul campo una affidabilità uguale a quella del silicio cristallino.

La tecnologia a film sottile che ha raggiunto la migliore efficienza di conversione è quella basata su leghe CIGS (Copper Indium-Gallium Selenide). Le celle di piccola area basate sul CIGS ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ con $x = 0.3$) hanno raggiunto una efficienza record del 20.3%. Nel 2010 sono stati prodotti moduli in CIGS per circa 435 MW con efficienze tipiche tra il 12% e il 13%. I dati sui costi di produzione sono ovviamente tenuti abbastanza riservati ma sono previsti in calo verso valori inferiori a 0.5€/Wp. Di conseguenza il settore è in forte espansione, grazie ad investimenti superiori al miliardo di euro, e le capacità produttive saliranno a valori di alcuni GW/anno nei prossimi due/tre anni. In particolare a luglio del 2011 ha raggiunto la piena operatività l'impianto di produzione di moduli al CIGS della società giapponese Solar Frontier capace di produrre da solo quasi un GW di moduli all'anno.

Sfortunatamente questa tecnologia non si può proporre come una soluzione primaria delle necessità energetiche perché l'intera produzione mondiale di indio permetterebbe, con le tecnologie attuali, di produrre moduli per un massimo di 10 GW/anno. Oltretutto l'indio è molto richiesto per la fabbricazione di flat-panel display e questo ha fatto già lievitare il suo costo di un fattore 10 in pochi anni: un ulteriore aumento della domanda potrebbe causare, in futuro, anche problemi di costi. È bene notare che limitazioni simili esistono anche per il tellurio necessario alla fabbricazione di moduli fotovoltaici in CdTe.

Visti questi problemi, sono in corso in alcuni laboratori giapponesi ed europei, ricerche volte allo sviluppo di materiali simili al CIS ma in cui l'indio è sostituito da una coppia di metalli (II-IV). La loro composizione chimica è perciò $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$, dove "II" è un metallo divalente (Zn, Cd, Fe), "IV" è un elemento tetravalente (Sn, Ge, Si) e "VI" è un calcogeno (S, Se).

I semiconduttori $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ possono essere considerati una derivazione delle più semplici e conosciute calcopirite tramite il processo noto come *cross substitution* consistente nella sostituzione di un elemento con coppie appartenenti ad altri gruppi della tabella periodica mantenendo però costante il rapporto tra numero di atomi ed elettroni di valenza complessivi. In questo caso si tratta della sostituzione degli atomi con valenza III con coppie di atomi con valenza II e IV. La loro struttura cristallografica può essere quella della kesterite o della stannite che si differenziano solo per una diversa disposizione degli atomi dei gruppi I e II. Per esempio il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ adotta la struttura chiamata kesterite mentre il $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ adotta quella della stannite [1]. Le celle unitarie di queste strutture sono rappresentate in Figura 1.

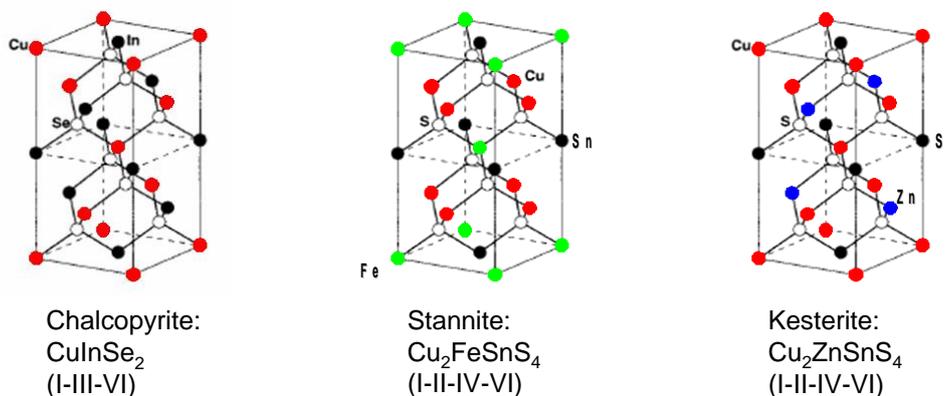


Figura 1. Rappresentazione schematica delle strutture cristalline della calcopirite, stannite e kesterite.

Quali semiconduttori $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ sono adatti per il fotovoltaico? Al momento i due composti più studiati sono il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (con una gap di circa 1.45 eV e spesso chiamato per brevità CZTS) e il $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (con una gap di circa 1 eV). È con un composto intermedio tra i due (con $E_g = 1.2$ eV) che la IBM ha realizzato la cella con l'efficienza record per questa classe di materiali quaternari (Eff = 9.66%) [2].

1.1. Caratteristiche fisico-chimiche del CZTS

Esaminiamo ora brevemente le caratteristiche fisiche del CZTS più importanti per la valutazione delle sue potenzialità nelle applicazioni fotovoltaiche

Il primo dato da considerare è ovviamente il valore della gap E_g . Per il CZTS in letteratura esistono solo un paio di valori di E_g a temperatura ambiente ottenuti da campioni monocristallini: 1.39 eV [3] e 1.43 eV [4]. Per quanto riguarda i campioni a film sottile invece si riscontra un valore di E_g che varia da 1.4 a 1.8 eV [5, 6, 7, 8]. Un'analisi più dettagliata delle ragioni di questa discrepanza verrà fatta in seguito. Il valore è comunque abbastanza adatto alla realizzazione di celle solari.

La massa efficace degli elettroni (che nel CZTS sono i portatori minoritari) è un altro parametro fondamentale per le applicazioni fotovoltaiche in quanto più basso è il suo valore più alta sarà la mobilità. I calcoli ab-initio di Persson [9] predicono per l'elettrone una massa efficace isotropa $m_e^* = 0.18 m_0$ nel CZTS e un valore ben inferiore ($m_e^* = 0.07 m_0$) nel CZTSe (in cui lo zolfo è completamente sostituito dal selenio): questi valori sono confrontabile con quelli che si hanno nei composti contenenti indio ($m_e^* \approx 0.2 m_0$ nel CIGS e $m_e^* \approx 0.1 m_0$ nel CIGSe). La riduzione di massa efficace è probabilmente uno dei fattori (anche se non il principale) che spiega i migliori risultati ottenuti con i semiconduttori contenenti selenio.

La mobilità dei portatori dipende poi soprattutto dai meccanismi di scattering e quindi si hanno valori molto variabili a seconda della qualità del materiale. Le mobilità variano da 5 a 12 $\text{cm}^2/(\text{V s})$ nel caso di materiali ottenuti tramite solforizzazione di precursori metallici preparati per ion beam sputtering [10], mentre i valori scendono intorno a 6 - 7 $\text{cm}^2/(\text{V s})$ nel caso in cui i precursori metallici vengano depositati per RF magnetron sputtering. La resistività elettrica di questi campioni è inferiore ad 1 $\Omega \text{ cm}$. La mobilità maggiore, circa 30 $\text{cm}^2/(\text{V s})$, è stata ottenuta dal gruppo di Liu [11] su un film cresciuto per reactive co-sputtering dei tre metalli in un'atmosfera di H_2S . In questo caso il film presenta una resistività di 5.4 $\Omega \text{ cm}$.

Un altro argomento importante è quello dei difetti e del loro effetto sul tipo di conducibilità del materiale. Il CZTS è infatti un semiconduttore spontaneamente di tipo p ed è importante capire se è possibile ottenere anche del CZTS di tipo n in quanto vicino ad una giunzione il livello di Fermi deve comunque essere in grado di avvicinarsi alla banda di conduzione. Il numero di difetti "di punto" in un materiale quaternario come il CZTS è ovviamente alto comprendendo le vacanze ($V_{\text{Cu}}, V_{\text{Zn}}, V_{\text{Sn}}, V_{\text{S}}$), gli interstiziali ($\text{Cu}_i, \text{Sn}_i, \text{Zn}_i$) e gli antisiti ($\text{Sn}_{\text{Cu}}, \text{Sn}_{\text{Zn}}, \text{Zn}_{\text{Cu}}, \text{Zn}_{\text{Sn}}, \text{Cu}_{\text{Zn}}, \text{Cu}_{\text{Sn}}$). Questi difetti possono essere divisi in accettori ($V_{\text{Cu}}, V_{\text{Zn}}, V_{\text{Sn}}, \text{Cu}_{\text{Zn}}, \text{Cu}_{\text{Sn}}, \text{Zn}_{\text{Sn}}$) e in donori ($V_{\text{S}}, \text{Cu}_i, \text{Sn}_i, \text{Zn}_i, \text{Sn}_{\text{Cu}}, \text{Zn}_{\text{Cu}}, \text{Sn}_{\text{Zn}}$). La conducibilità spontanea di tipo p deve essere evidentemente attribuita alla presenza di difetti intrinseci accettori con bassa energia di formazione. A differenza del CIS, in cui il livello accettore dominante è quello introdotto dalla vacanza di rame, V_{Cu} , i calcoli ab-initio [12, 13] mostrano che nel CZTS il difetto intrinseco dominante è l'antisito Cu_{Zn} che, nella regione di stabilità del composto, ha l'energia di formazione più bassa di tutti gli altri: uno degli articoli [13] la prevede essere negativa in ogni caso mentre l'altro prevede che diventi comunque negativa non appena si cerca di allontanare il livello di Fermi più di 0.12 eV dalla banda di valenza. Questo implicherebbe non solo l'impossibilità di drogare il CZTS di tipo n, ma anche delle difficoltà nell'ottenere l'inversione di tipo nelle vicinanze di una eterogiunzione con un semiconduttore n-type. La situazione è comunque ulteriormente complicata dalla facilità di formazione di difetti complessi come per esempio ($\text{Cu}_{\text{Zn}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+$), ($V_{\text{Cu}}^- + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+$), e ($\text{Zn}_{\text{Sn}}^{2-} + 2\text{Zn}_{\text{Cu}}^+$) e necessita di ulteriori approfondimenti.

I risultati sperimentali confermano che il CZTS è spontaneamente di tipo p e spesso tende anche ad avere una alta conducibilità. I valori della conducibilità elettrica dei film di CZTS dipendono ovviamente della tecnica di preparazione del campione e sono affetti dalla stechiometria del campione e nei casi peggiori anche dalla presenza di fasi spurie. Empiricamente si vede che non è raro crescere campioni con resistività di pochi $\Omega \text{ cm}$ e che questi film danno poi dispositivi fotovoltaici molto scadenti: un limite inferiore alla resistività del materiale per ottenere dispositivi funzionanti sembra essere 10 $\Omega \text{ cm}$ che, con una mobilità di 5 $\text{cm}^2/(\text{V s})$ corrisponde ad una densità di portatori di circa 10^{17} cm^{-3} .

La spiegazione più semplice per questa correlazione è che il materiale sufficientemente resistivo necessario per realizzare dispositivi fotovoltaici funzionanti abbia anche una concentrazione di difetti non eccessivamente alta.

La formazione e gli effetti delle fasi spurie sono argomenti centrali nello sviluppo di un semiconduttore quaternario. Il sistema $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{ZnS}$ ha un diagramma di fase particolarmente complesso [14, 15] mostrato in Figura 2.

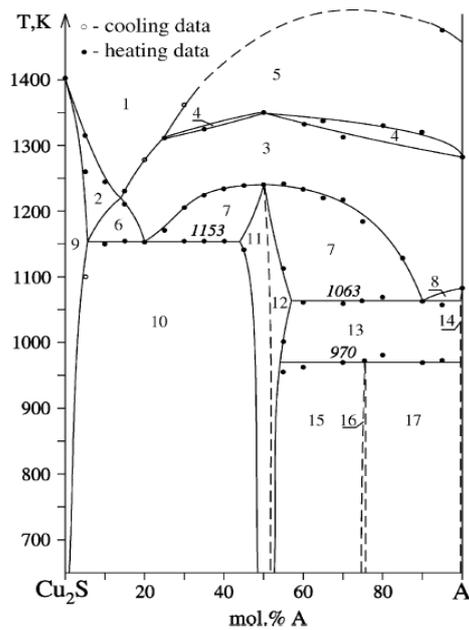
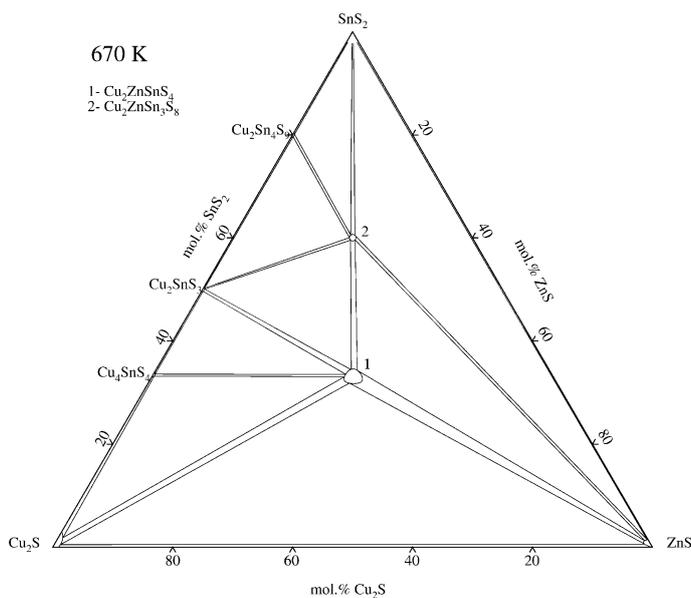


Figura 2. Sezione isoterma del sistema $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{ZnS}$ a 670 K. A fianco: diagramma di fase $\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnS}(50\%) + \text{SnS}_2(50\%)$. Entrambe le immagini sono prese da [15]. I numeri corrispondono alle seguenti fasi: 9 = Cu_2S , 10 = $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 11 = $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 12 = $\text{ZnS} + \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, 15 = $\text{ZnS} + \text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4 + \text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$, 16 = $\text{ZnS} + \text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$, 17 = $\text{ZnS} + \text{SnS}_2 + \text{Cu}_2\text{ZnSn}_3\text{S}_8$, A = $\text{ZnS}(50\%) + \text{SnS}_2(50\%)$.

Tabella 1 Principali fasi spurie che possono comparire durante la crescita del CZTS

Composto	Minerale	Stabilità	Struttura	E_g (eV)	$E_{\text{vac}}-E_V$	tipo
CuS	Covellite (Cv)	$T < 507^\circ\text{C}$	esagonale	1.7		
Cu_2S	Low-Chalcocite (α -Ch)	$0^\circ\text{C} < T < 104^\circ\text{C}$	ortorombica	1.18 Rif. [16]	5.4	p
Cu_9S_5	Digenite (Dg)	$72^\circ\text{C} < T < 1130^\circ\text{C}$	romboedrica	1.8 Rif. [17]		
ZnS	Sphalerite		cubica	3.54	7.5	
α -SnS	Herzenbergite	$T_{\text{melt}} < 605^\circ\text{C}$	ortorombica	1.3 Rif. [18]		p
Sn_2S_3	Ottemanite			1 Rif. [18]		
$2\text{H}-\text{SnS}_2$	Berndtite	$T_{\text{melt}} = 870^\circ\text{C}$	esagonale	2.2 Rif. [18]		n
Cu_2SnS_3				1.6		p
Cu_3SnS_4	Isostanite		ortorombica	1.6		p
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Kesterite		tetragonale	1.45	5.55	p

Notiamo che non ci sono composti stabili tra ZnS e SnS₂ o tra ZnS e Cu₂S. Oltretutto bisogna notare che questo diagramma di fase è solo parziale (quello completo sarebbe ovviamente in 4 dimensioni più la temperatura) perché considera solo i composti con Cu⁺, Sn⁴⁺ e Zn²⁺ (per esempio non compare la fase Cu₃SnS₄) ed inoltre presuppone il perfetto bilanciamento con lo zolfo.

Esaminandolo si vede comunque che la regione di stabilità del Cu₂ZnSnS₄ è abbastanza ridotta e anche piccole deviazioni di stechiometria dell'ordine del 3 - 4% sono sufficienti a creare segregazione di fasi secondarie.

In particolare un eccesso di Cu crea Cu_xS (in film ricchi in Zn) o Cu₂SnS₃ (in film ricchi in Sn). Il Cu₂SnS₃ forma una soluzione solida con il CZTS riducendo la gap e aumentandone la sua conducibilità mentre il CuS è altamente conduttivo e genera basse resistenze di shunt nei dispositivi. Nel caso del CIS questo effetto viene tollerato perché la presenza di Cu_xS favorisce la crescita dei grani. In questo materiale il Cu_xS segrega in superficie e può essere eliminato con un etching selettivo con KCN. Una deficienza di Cu invece porterebbe alla formazione di SnS in film ricchi in Sn. Questa fase ha pressione di vapore abbastanza alta anche a temperature intorno ai 400°C e quindi può rievaporare in opportune condizioni. Questo effetto si è osservato, ad esempio, nei film di CZTS depositati per co-evaporazione [14]. L'eccesso di Zn porta infine alla segregazione di ZnS che ha una gap molto alta e che potrebbe dare regioni di cella non efficienti in termini di prestazioni fotovoltaiche.

Le fasi spurie principali sono elencate in Tabella 1: alcune di queste compaiono come prodotti intermedi di reazione (a $T < 500^\circ\text{C}$), altre invece sono presenti anche nel film finale [19, 20].

1.2. Variabilità della gap del CZTS: fasi spurie, polimorfismo e disordine

Nonostante il CZTS sia un materiale molto studiato da diversi gruppi negli ultimi anni, non si è ancora raggiunta una conoscenza accettabile delle sue costanti ottiche e anche il valore della sua gap mostra una grande variabilità. Come abbiamo già detto i valori di E_g a temperatura ambiente misurati su campioni monocristallini sono 1.39 eV [3] e 1.43 eV [4]. Per quanto riguarda i campioni a film sottile invece si riscontra un valore di E_g che varia da 1.4 a 1.8 eV [3, 21, 6, 7, 8].

Riunendo molti degli andamenti finora noti di $(\alpha E)^2$ in funzione di E in un unico grafico (Figura 3), si può notare quanto siano ampie le variazioni di $(\alpha E)^2$ tra film diversi e quanto sia difficile dare una stima assoluta della gap del materiale a causa dell'assenza di un chiaro intervallo di linearità da cui estrapolare una stima della gap.

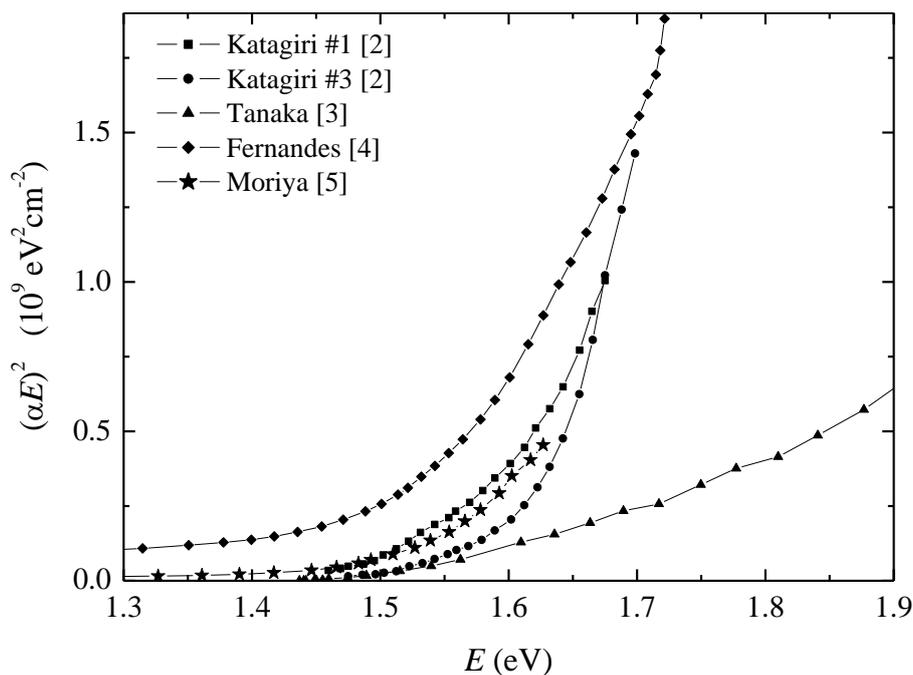


Figura 3 Paragone tra alcuni andamenti di $(\alpha E)^2$ in funzione di E presenti in letteratura.

Una prima causa di tale incongruenza tra i diversi dati sperimentali può essere la variabilità di stechiometria, come riportato dai ricercatori dell'IBM [22].

In aggiunta alle differenti fasi di equilibrio che possono formarsi come risultato di una stechiometria scorretta, bisogna anche considerare la possibilità di fasi diverse corrispondenti tutte alla stessa composizione $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (polimorfismo).

Per esempio, è ben noto che alcuni semiconduttori tetraedrici esibiscono una transizione ordine-disordine ad una certa temperatura T_C tipicamente compresa tra 800 e 1300 K [23]. Un esempio è il CuInS_2 che per temperature superiori a 1253 K passa reversibilmente dalla fase ordinata della calcopirite (I-42d) a una disordinata simile alla zincoblenda (F-43m). Questa temperatura è ben inferiore al punto di fusione del CuInS_2 (1364 K). La gap di questa fase disordinata è circa 0.5 eV inferiore a quella della fase ordinata [24].

In questa fase disordinata, i cationi A e B sono distribuiti casualmente nel sottoreticolo cationico e la cella da tetragonale diventa cubica.

Questa trasformazione avviene quando il guadagno di energia libera associato alla trasformazione ordine-disordine ($-T\Delta S$) supera il guadagno di energia che si ha disponendo in modo ordinato i cationi e deformando di conseguenza in maniera sensibile la cella unitaria. Quindi i composti che hanno un grande “anion displacement parameter” ($u_c > 0.265$) o una alta compressione tetragonale ($c/a < 1.95$) fondono prima di trasformarsi [25].

Oltre alla trasformazione ordine-disordine bisogna anche considerare la possibilità di diversi ordinamenti dei cationi. Per esempio la struttura della calcopirite si ottiene dalla struttura della sfalerite (zincoblenda cubica) sistemando gli atomi di Cu e In in piani alternati lungo la direzione [102], mentre se Cu e In si alternano nella direzione [001] si ha il cosiddetto ordine “Copper-gold” (Cu-Au) e nella direzione [111] quello “Copper-Platinum” (Cu-Pt). Tutti i vari tipi di ordinamento e le loro energie di formazione sono stati calcolati da Wei per il CuInSe_2 [23]. Quando l'energia di formazione di questi polimorfi non è troppo diversa da quella della calcopirite la crescita dei cristalli a $T < T_C$ può portare alla formazione di domini metastabili con differenti ordini. I calcoli teorici [26] predicono che la differenza di energia di formazione tra la calcopirite e l'ordine Cu-Au nel CuInS_2 e nel CuInSe_2 è circa di soli 2 meV/atomo, il che dà una alta probabilità per la loro formazione contemporanea. Gli altri ordinamenti sembrano meno favoriti. La presenza contemporanea della calcopirite e di domini con ordine Cu-Au nel CuInS_2 è stato osservato in film di CuInS_2 epitassiali da diversi autori [27, 28, 29], usando la Transmission Electron Diffraction (TED) e la High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM). In alcuni film epitassiali cresciuti sotto particolari condizioni, l'ordine Cu-Au può addirittura dominare rispetto alla calcopirite [30, 31].

Qual è la situazione nel CZTS? La transizione ordine-disordine ha delle caratteristiche leggermente diverse da quella che avviene nelle calcopiriti. Nelle calcopiriti la transizione è abbastanza netta visto che avviene in un range di temperature di circa 10 K. Nel CZTS la transizione avviene a 876 °C [32] ma è associata ad un range di temperature tra 863 e 888 °C dove la fase kesterite (tetragonale) e la sfalerite (cubica) coesistono. Inoltre si nota un progressivo spostamento degli anioni che comincia addirittura fin dai 150°C.

Tabella 2. Valori dell'energy gap e della differenza di energia di formazione ΔE (rispetto alla kesterite) ottenuti da calcoli ab-initio [33].

Symmetry	I-4	P-42c	I-42m	P2	P-42 ₁ m
E_g (eV)	1.49	1.46	1.29	1.07	1.20
ΔE (meV/at)	0	0.75	3.37	17	24.4
Fase	Kest.	Mod.	Stann.	Mod.	Mod.

Tutti i calcoli *ab-initio* mostrano che la fase stabile per il CZTS è la kesterite, ma che esistono diversi polimorfi con una energia totale di formazione poco più alta [33, 34]. Alcune proprietà dei cinque ordinamenti presi in considerazione sono riportati nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** Siccome l'energia totale in eccesso per gli ordinamenti con simmetria P-42c e I-42m è molto minore di kT a

temperature ambiente, è stato ipotizzato che questi tre primi polimorfi siano presenti a concentrazioni simili nei film di CZTS [35, 36].

Questi risultati teorici sembrano parzialmente confermati dai dati di diffrazione neutronica [32] che mostrano una distribuzione quasi random di Zn e Cu nelle loro rispettive posizioni di Wyckoff 2c e 2d. La presenza di regioni con questi ordinamenti differenti può introdurre delle fluttuazioni nei bordi di banda che potrebbero giustificare la presenza di ampie code di Urbach, come quelle che discuteremo in seguito a proposito delle nostre misure di trasmittanza.

2. Analisi critica delle tecniche di crescita del CZTS e stato dell'arte delle celle fotovoltaiche

A parte il caso particolare delle celle *monograin*, tutte le celle fotovoltaiche in CZTS hanno la stessa struttura di quelle in CIGS e cioè un back contact in Molibdeno, un buffer layer di CdS (o più raramente di Zn(S,O)) uno strato sottile ed altamente resistivo di ZnO ed un contatto frontale di ZnO:Al altamente conduttivo. Per il momento perciò i vari gruppi si differenziano quasi esclusivamente per la tecnica utilizzata per crescere il film di CZTS.

Nel corso degli anni sono state sperimentate molte tecniche di crescita: deposizione per spray del precursore e successiva solforizzazione [37], co-evaporazione reattiva [1, 38, 39], precursore per evaporazione e successiva solforizzazione [40, 21, 41, 42], sputtering [43, 44, 6, 45, 10], co-sputtering [46, 47], spray pirolisi [48], PLD [8], [49], sol-gel [50, 51] ed elettrodeposizione [52, 53, 54, 55, 56]. In Tabella 3 vediamo i migliori valori di efficienza ottenuti per celle in CZTS cresciute con tecniche diverse.

Tabella 3 Elenco dei migliori risultati riportati per celle fotovoltaiche in CZTS cresciute con tecniche differenti. Sono riportati anche il miglior risultato della IBM sul materiale misto con S ed Se e due risultati industriali della IBM e della Solar Frontier per cui non sono disponibili dettagli ma solo il valore finale di efficienza.

Gruppo	Anno	Tecnica di crescita del CZTS	Annealing T_{max} (°C)	Annealing time (min)	Area cm ²	Eff %
IBM [57]	2011	spin coating Idrazina/CZT(S,Se) + hot plate 540°C in N ₂ /S ₂	540		0,45	9,5
IBM	2011	CZTS + ?				8.4
Solar Frontier	2011	Evaporazione + H ₂ S			14.9	7.2
IBM [58]	2010	coevap Cu,Zn,Sn,S at 110 °C + hot plate 540°C in S ₂ /N ₂	540	5	0,45	6,81
Katagiri [47]	2008	cosputt.Cu,ZnS,SnS + H ₂ S (high vacuum system)	580	180	0,15	6,77
Katagiri [41]	2003	e-beam (Na ₂ S) ZnS/Sn/Cu + H ₂ S (high vacuum system)	550	180	0,11	5,45
Redinger [59]	2011	coevap Cu,Zn,Sn,Se + S ₂ /N ₂ con 1 mg di Sn	560	120		5,4
Momose [60]	2011	cosputt Cu,Zn,Sn + S ₂ (sealed tube a 1.5 atm)	590	7		3,7
Ennaoui [54]	2009	sol gel Cu,Zn,Sn + H ₂ S/Ar (open tube)	550	120	0,5	3,6
Scragg [56]	2010	electrodep Cu/Sn/Cu/Zn + S ₂ /H ₂ /N ₂ (open tube)	575	120	0,24	3,2
Katagiri [5]	2001	e-beam ZnS/Sn/Cu + H ₂ S (low vacuum system)	550	60		2,62
Tanaka [61]	2011	Spin coating + H ₂ S/N ₂	500	60	0,12	2,03
Moholkar [62]	2011	PLD + annealing in H ₂ S/N ₂	400	60		2
Araki [40]	2008	e-beam Zn/Cu/Sn + S ₂ /N ₂ (open tube)	560	120	0.13	1,79
Zhou [63]	2010	screen printing	195			0,49

Vediamo che quasi tutti i processi utilizzano due step. Il primo step serve ad ottenere un precursore contenente i tre metalli (Zn, Cu, Sn) in proporzioni opportune e molte volte già almeno parzialmente solforizzati. Il secondo step consiste nel trattamento termico di tale precursore in presenza di zolfo al fine di fornire l'eventuale zolfo mancante e migliorare la qualità cristallina del materiale.

Il precursore può essere ottenuto attraverso diverse tecniche: co-evaporazione o co-sputtering dai metalli o dai solfuri separati (per esesempio SnS, Cu₂S e ZnS) [46], Deposizione sequenziale (per evaporazione o sputtering) dei metalli o dei rispettivi solfuri metallici (per esempio SnS, Cu₂S e ZnS) [40, 44], Elettrodeposizione [56], *spin coating* di opportune soluzioni [2].

È con l'ultima tecnica che, molto recentemente, un gruppo di ricercatori dell'IBM ha realizzato celle con efficienza del 9.6% basate su Cu₂ZnSn(S,Se)₄ in cui il rapporto S/(S+Se) vale circa 0.4 [2]. Il materiale è stato ottenuto tramite *spin coating* di un inchiostro che usa come solvente l'idrazina e che contiene CuSe_{1-x}S_x, SnSe_{1-x}S_x e nanoparticelle di ZnSe. Il precursore ottenuto per spin coating viene poi convertito in un film cristallino di Cu₂ZnSn(S,Se)₄ con una ricottura a 540°C in presenza di vapori di zolfo. Lo stesso processo però sembra incapace di dare buone celle basate su CZTS puro.

Il trattamento termico in presenza di zolfo (solforizzazione) può essere eseguito utilizzando vapori di zolfo o H₂S; sembra che quest'ultimo trattamento dia risultati leggermente migliori per quanto riguarda la cristallinità e le prestazioni fotovoltaiche del materiale anche se i due risultati migliori pubblicati su rivista riguardanti il CZTS puro usano le due sorgenti di zolfo con risultati quasi identici.

In particolare il gruppo che ha fatto progredire di più il CZTS (quello di H. Katagiri del Nagaoka Natl. Coll. of Techn., Japan, che lavora in collaborazione con il Materials Department della Toyota Central R&D Lab.) ha realizzato una cella con una efficienza del 6.77% [47] usando un processo in cui il precursore (depositato per Co-sputtering di Cu, SnS e ZnS) viene solforizzato per 3 h a 580°C in un flusso di N₂/H₂S.

Tuttavia più recentemente il gruppo della IBM ha leggermente migliorato questo record, crescendo il materiale assorbitore con un processo di co-evaporazione termica dei 4 elementi (Cu-Zn-Sn-S) seguito da una solforizzazione di soli 5 min a 540°C in vapori di zolfo [58].

Non è chiaro il motivo per cui in alcuni casi si ha bisogno di processi di solforizzazione così lunghi, che sarebbero di difficile inserimento in un processo industriale. Misure di XRD effettuate in-situ [64] durante il processo di solforizzazione di precursori formati da multilayer SnS/CuS/ZnS hanno mostrato che la kesterite si forma in soli 10 minuti a 310°C < T < 400°C (vedi Figura 4).

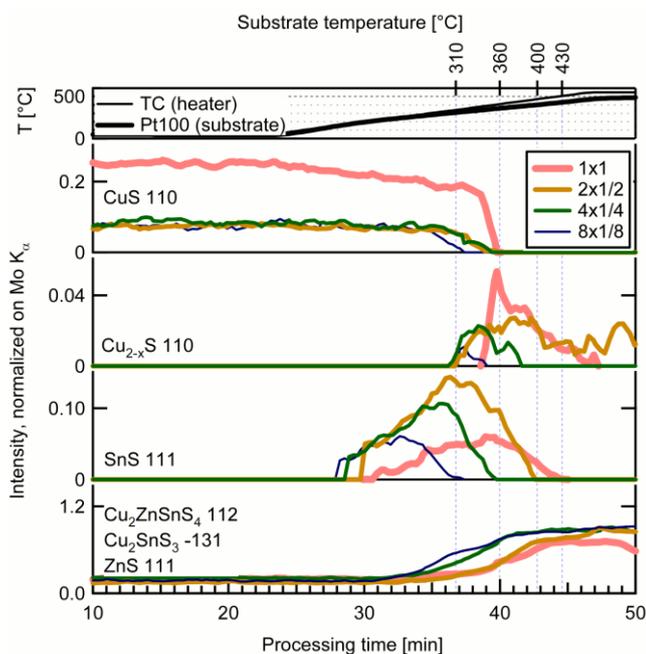


Figura 4. Per ogni fase che compare durante il processo di solforizzazione è riportata l'intensità del picco XRD più intenso in funzione del tempo trascorso dall'inizio del processo. I diversi colori delle curve indicano diversi tipi di precursori. Le linee verticali tratteggiate indicano il momento in cui scompare la fase SnS. Per ulteriori informazioni si rimanda all'articolo originale [64] da cui è stata tratta l'immagine.

Una possibile ipotesi da verificare è che i lunghi tempi di solforizzazione servano a far evaporare alcune fasi spurie sufficientemente volatili. (Figura 5).

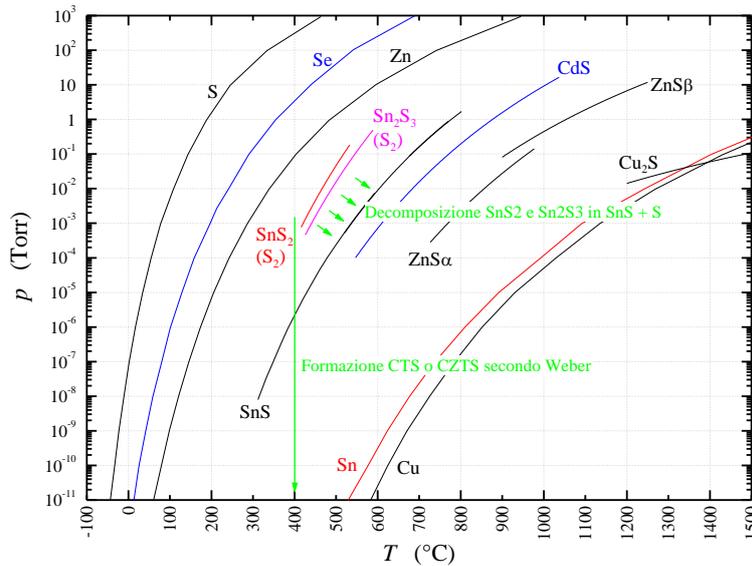


Figura 5 Pressioni di vapore di alcune fasi possibilmente presenti durante la crescita del CZTS.

In effetti gli esperimenti riportati in letteratura finora mostrano che a volte la stechiometria del CZTS ottenuto dopo il processo di solforizzazione non è la stessa di quella dei precursori metallici. Per esempio in un lavoro del gruppo di Katagiri, un precursore con $Cu/(Zn+Sn) = 0.73$ e $Zn/Sn = 1.51$ dà origine, dopo la solforizzazione, a un film con $Cu/(Zn+Sn) = 0.84$ e $Zn/Sn = 1.16$. Queste variazioni potrebbero essere spiegate dall'alta volatilità dello zinco e di alcuni solfuri metallici come confermato anche dalla perdita di Sn per evaporazione dell'SnS durante i trattamenti ad alta temperatura ed in vuoto [65, 59]. Si tratta di un punto di grande importanza visto che esiste sicuramente una forte dipendenza delle prestazioni dei dispositivi dalla stechiometria dei materiali.

È ormai abbastanza chiaro che i record di efficienza sono stati raggiunti con strati assorbitori Cu-poor e Zn-rich [47, 58]. Per esempio la composizione del materiale usato per realizzare la cella record di Katagiri ($Cu/(Zn+Sn) = 0.85$, $Zn/Sn = 1.25$) è molto diversa da quella stechiometrica ed è al di fuori della regione di stabilità del CZTS. È quindi probabile che il materiale sia contaminato da fasi spurie. Secondo Katagiri questo non è un problema grave finché si rimane in una regione opportuna del diagramma di fase [66]. Questa regione ottimale è quella subito sotto (difetto di rame) alla linea ZnS - CZTS. Vedi Figura 6.

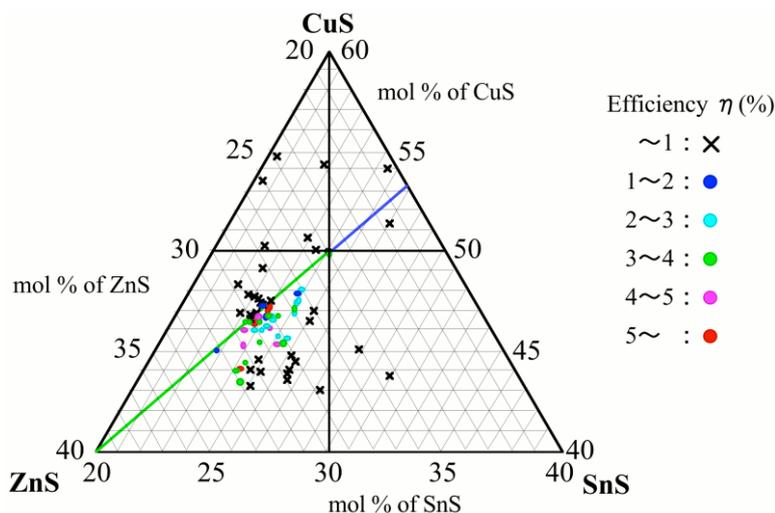


Figura 6. Diagramma ternario usato da Katagiri per rappresentare la correlazione tra l'efficienza delle celle fotovoltaiche basate su CZTS e la composizione di quest'ultimo. Tratto da [66].

La riga verde rappresenta CZTS+ZnS e la riga blu CZTS+CTS. La zona relativa ai campioni con alta efficienza si trova subito sotto la riga verde e corrisponde a film poveri di rame. In questi materiali si riduce la formazione delle fasi spurie più dannose per lo strato assorbitore, Cu_xS e CTS (Cu_2SnS_3), cioè quelle fasi altamente conduttive che portano sia problemi di shunt che a un aumento dei processi di ricombinazione nei dispositivi finali. Ciò è confermato dal fatto che i campioni con stechiometria corrispondente alla zona subito sopra alla linea verde (ricchi in rame) mostrano una efficienza più bassa dovuta soprattutto a una riduzione della Voc.

Eventuali fasi spurie di Cu_xS possono essere rimosse chimicamente tramite un etching con KCN, ma se esse non sono localizzate esclusivamente in superficie questo trattamento può essere poco efficace e peggiorare la morfologia del film.

Dal punto di vista della morfologia e in particolare della dimensione dei grani, tuttavia sono riportati risultati discordanti. Secondo alcuni autori, i film di migliore qualità sembrano essere quelli copper-rich [67], in accordo con quanto osservato anche nel CIGS [68]. È da osservare, però, che il gruppo di Katagiri [46] ha osservato un trend opposto ottenendo un miglioramento della morfologia con grani fino a 1 micron al diminuire della concentrazione di Cu.

2.1. Processi a 2 step

Questi processi possono essere molto diversi tra loro. Li esamineremo classificandoli in base al tipo di precursore. Il primo gruppo è quello in cui il precursore contiene solo metalli e non zolfo. Per questi precursori non è importante se la deposizione viene effettuata sequenzialmente o contemporaneamente in quanto i metalli tenderanno a mescolarsi a temperature molto basse e quindi prima di iniziare la solforizzazione. Ovviamente l'omogeneità del precursore non implica assolutamente l'omogeneità del CZTS finale perché i metalli devono diffondere attraverso i film di solfuri in formazione per raggiungere lo zolfo in superficie e quindi potrebbero formarsi film di solfuri dei metalli più veloci in superficie e dei più lenti verso il fondo.

Se invece il precursore viene preparato a partire da uno o più solfuri è importante distinguere il caso dei precursori composti da layer distinti e sovrapposti da quelli omogenei depositati per *cosputtering* o *coevaporazione*.

2.1.1. Precursori puramente metallici

I processi sviluppati usando precursori esclusivamente metallici non sono particolarmente numerosi ed hanno portato al momento ad una efficienza massima solo del 3.7%.

I primi tentativi furono effettuati dal gruppo di Katagiri [69, 70] preparando il precursore per evaporazione e-beam di Zn/Sn/Cu a 150°C con rapporti Cu/Zn/Sn uguali a 1.77/1.00/1.22. Poi lo solforizzano a 500°C in $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$. La rampa in temperatura è relativamente veloce fino a 300°C e lenta da 300 a 500°C. Tenere il campione più tempo ad alta temperatura tende a far rievaporare sostanzialmente lo stagno (sotto forma di SnS). Le resistività sono di circa 10^4 ohm cm. Le celle CZTS/CdS/AZO mostrano una corrente di 6.0 mA/cm² e una Voc di 400 mV. Purtroppo l'efficienza è bassa, 0.66%, a causa del FF = 0.28. Il motivo è l'AZO poco conduttivo (10 ohm cm anziché 10^{-3} ohm cm degli AZO decenti).

In [71] cercano di migliorare le cose variando la quantità di rame e studiano i tempi a 500°C provando 0 h, 2.5 h e 5 h. Viene scelta la solforizzazione da 5 h perché dà una cristallinità leggermente migliore e una gap più chiara a 1.45 eV. Usando la solforizzazione da 5 h e variando il rame (da 1.18/1.00/1.22 a 1.77/1.00/1.22) si vede che la concentrazione di rame aumenta proporzionalmente a quella inserita nel precursore. Le resistività sono circa 10^5 ohm cm e diminuisce all'aumentare del rame. Le celle CZTS/CdS/AZO (non si capisce ma forse sono fatte con 180 nm di rame) mostrano una corrente di 3.13 mA/cm² e una Voc di 522 mV. Il FF di 0.3 è il responsabile della bassa efficienza pari a 0.49%. Stavolta la colpa viene data all'eccessiva resistività del film di CZTS. Oltretutto lo ZnO ha una bassa trasmittanza.

Nel 2008 Araki, sempre del gruppo di Katagiri [40] effettua la solforizzazione con vapori di zolfo anziché H_2S . Parte da vetro borosilicato/Mo su cui deposita Cu, Sn e Zn (cioè i metalli) nei 6 possibili ordini. Cu e Sn sono depositati a 150°C mentre lo Zn a meno di 130°C. Lo spessore medio dei precursori è circa 500 nm. I precursori sono poveri in rame e ricchi in zinco. Mettono il precursore vicino a dello zolfo, sopra un vetro coperto da una capsula petri e il tutto viene portato a temperatura (2h a 560°C) in un forno a tubo flussato con N_2 . Dopo la solforizzazione il film di kesterite ha uno spessore da 1 a 1.4 μm . Le

composizioni del CZTS sono misurate tramite XRF e a seconda dell'ordine di deposizione si hanno casistiche diverse. In particolare è interessante notare che la morfologia dei 6 precursori dipende dall'ordine di deposizione: lo Sn sul Mo e sull Zn forma delle goccioline emisferiche mentre sul rame (con cui forma facilmente delle leghe) produce un film liscio. Queste differenze sono però molto meno evidenti nei film finali. Le migliori efficienze sulle celle (1.79%) si ottengono mettendo Cu e Sn vicini (in sostanza si mischiano a 150°C e favoriscono Cu_2SnS_3). Inoltre cattive efficienze si ottengono quando il Cu è sul fondo (diffusione verso la superficie e quindi voids).

Nel 2009 Fernandes [72, 73] deposita i metalli per DC sputtering e poi solforizza in ambiente di S_2/N_2 . L'ordine del precursore è Cu/Zn/Sn. La solforizzazione avviene in un forno a tubo, rampa 10°C/min, temperatura massima 525°C, pressione 0.56 mbar. La sorgente di zolfo è tenuta nel bordo del forno a tubo e viene riscaldata separatamente e tenuta a circa 130°C per tutto il processo. Gli spessori nominali dei metalli sono 150 nm per il rame, 190 nm per lo Zn e 340 nm per lo Sn. Infatti vedono sempre un sacco di fasi spurie dello Sn. La temperatura massima è mantenuta per poco tempo, circa 10 minuti. Parla dell'utilità del Raman per distinguere lo ZnS dal CZTS. Si notano delle voids tra kesterite e Mo ma non parla di adesione. Nell'articolo successivo approfondisce lo studio e si occupa dell'influenza dell'ordine di deposizione del precursore sulle proprietà della kesterite. Studia Zn/Cu/Sn e Zn/Sn/Cu. Un etching in KCN è usato per togliere il Cu_xS dalla superficie. È interessante osservare la Figura 7 che mostra la variazione di stechiometria. Purtroppo alcuni comportamenti non sono chiari. I raggi X mostrano che i film con cristallinità migliore sono quelli Zn/Sn/Cu. Stessa cosa con il Raman. Misure ottiche mostrano una gap di circa 1.45 eV che si abbassa dopo il trattamento in KCN. Gli autori attribuiscono questa diminuzione alla scomparsa del Cu_2S che secondo loro ha una gap di 1.7 eV. Misure elettriche mostrano una concentrazione di portatori di 10^{18} cm^{-3} .

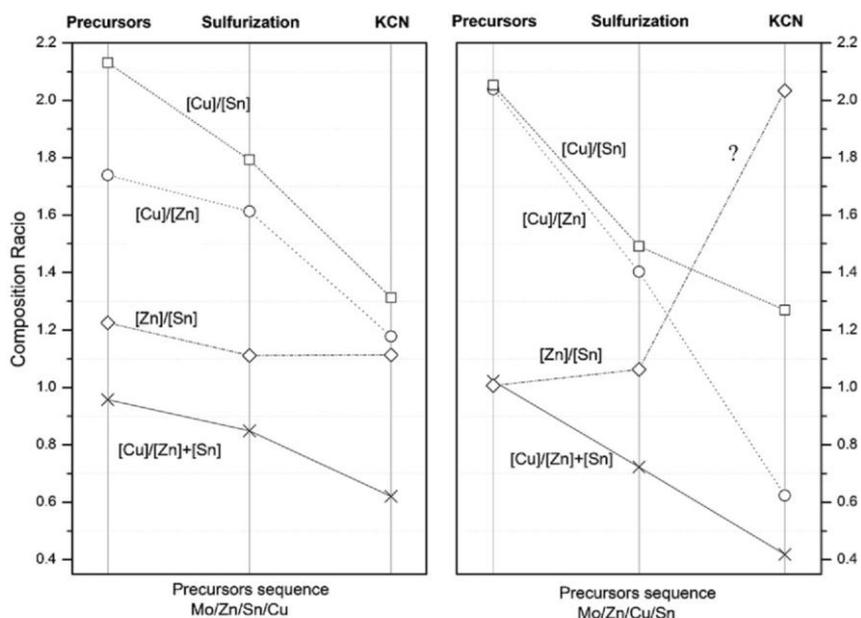


Figura 7. Rapporti di concentrazione di precursori metallici, film solforizzati e film trattati con KCN.

Precursori esclusivamente metallici sono stati usati da Scragg et al. [56] elettrodepositando dei multistrati Cu/Sn/Cu/Zn. Il multistrato è stato poi solforizzato con zolfo a 575°C in atmosfera riducente. La cella è stata realizzata nel solito modo dopo aver trattato il CZTS con KCN per rimuovere eventuali solfuri superficiali. In questo modo hanno raggiunto un'efficienza del 3.2%.

Scragg sostiene che i tre metalli formano delle leghe anche a temperature relativamente basse ed in effetti trova che già in campioni tenuti a temperatura ambiente per 15 giorni si vede, tramite XRD, la formazione di fasi binarie Cu-Zn e Cu-Sn. In effetti uno studio del diagramma di fase ternario Cu-Zn-Sn mostra che già a 230 C si hanno fasi CuZn in equilibrio con leghe liquide mentre non sono rilevabili fasi ternarie [Chou_2006]. Scragg esegue anche delle misure SIMS su questi precursori che mostrano chiaramente la diffusione del rame che diffonde verso lo Zn e verso lo Sn a formare i composti binari mentre

Zn e Sn rimangono separati. Altre misure di SIMS effettuate sui film finali di CZTS hanno mostrato una distribuzione abbastanza uniforme dei tre metalli lungo lo spessore del film.

Il tentativo più recente di partire da precursori puramente metallici è stato fatto da Momose et al. [60]. I precursori sono stati preparati per cosputtering dei tre metalli e sono stati poi solforizzati usando dello zolfo in un tubo chiuso. Se solforizzano con una quantità di zolfo in gado di dare una pressione di zolfo di 0.1 atm ottengono dei film impoveriti di Sn e Cu. Secondo loro questo è dovuto alla evaporazione di fasi binarie Cu_xS e Sn_xS che si formano negli stadi iniziali della solforizzazione. Ottengono invece dei buoni campioni se la pressione di zolfo è alta (superiore a quella atmosferica) ed usando una temperatura massima di solforizzazione di 590 °C per 7 min riescono ad ottenere una cella in CZTS con efficienza del 3.7%.

2.1.2. Precursori multistrato con solfuri

L'uso di solfuri nei precursori ha dimostrato di poter dare risultati migliori di quelli ottenibili con precursori puramente metallici. Già nel 1998 Katagiri [74] trovò che usando ZnS al posto dello Zn nei precursori Zn/Sn/Cu si ottenevano film con migliore morfologia e maggiore adesione.

Nel 2001 Katagiri [21] usa appunto come precursore una struttura ZnS/Sn/Cu. La temperatura durante la solforizzazione in H_2S è di 550°C per 1 h e poi si continua a mantenere la stessa temperatura per 6 h ma senza H_2S . Lo scopo del lavoro è quello di capire come dipende l'efficienza delle celle dalla stechiometria del CZTS. I risultati sono abbastanza incomprensibili visto che con $Cu/(Zn+Sn) = 0.91$ arriva a $J_{sc} = 21 \text{ mA/cm}^2$ e $V_{oc} = 357 \text{ mV}$, $FF = 0.34$ e $Eff = 2.57\%$ mentre con $Cu/(Zn+Sn) = 0.89$ ottiene $J_{sc} = 11.7 \text{ mA/cm}^2$ e $V_{oc} = 735 \text{ mV}$ con $FF = 0.29$ e $Eff = 2.49\%$.

Sempre nel 2001 Katagiri [5] pubblica un altro lavoro in cui cerca di migliorare le prestazioni aumentando la temperatura durante la deposizione dei precursori: 200°C per ZnS e Sn e 400°C per il Cu. Così facendo lui spera di aumentare l'interdiffusione degli elementi nel precursore e di ottenere un CZTS più omogeneo. In realtà il miglioramento ottenuto è marginale visto che passa a una V_{oc} di 522 mV, una J_{sc} di 14.1 mA/cm², un FF di 35.5% e una Eff di 2.62%.

Nel 2003 Katagiri [41] vede che la qualità delle celle può essere migliorata cambiando invece altri tre aspetti del processo. Il primo è il miglioramento del sistema di solforizzazione: passa dal tubo in quarzo con rotativa a una camera in acciaio con turbomolecolare. Il secondo è la sostituzione nel CBD del CdS del $CdSO_4$ con il CdI_2 . Infine l'ultimo cambiamento è l'interposizione di uno strato di Na_2S tra il Mo e i 3 layer del precursore. In questo modo l'efficienza raggiunge il 5.45% con $V_{oc} = 582 \text{ mV}$ e $J_{sc} = 15.5 \text{ mA/cm}^2$.

Nell'ultimo articolo fatto usando precursori multistrato Katagiri [42] cerca di analizzare altri tre aspetti: l'influsso della concentrazione di rame, della temperatura massima durante la solforizzazione e il grado di mescolamento dei precursori. Per quanto riguarda il contenuto di rame, le V_{oc} calano quando si mette troppo rame (shunt dovuto al Cu_2S ?). La J_{sc} invece fa una campana piccata intorno a 110/120 nm di rame e cala bruscamente altrove. Il FF è anch'esso centrato a 120 nm e di conseguenza l'efficienza massima di 3.8% la si ha per il precursore con 120 nm di rame che infatti è quello con la R_{sh} più alta (sebbene il modo con cui Katagiri la stima non è chiaro e anzi forse errato). Le QE mostrano che quando il rame è troppo poco la cella perde a certe lunghezze d'onda, sotto 500 nm e ha un andamento più flat. Quando si ha troppo rame la forma della QE non è molto diversa da quella delle celle migliori, solo molto più bassa. Per quanto riguarda la solforizzazione Katagiri aumenta il tempo da 1 ora a 3 ore. Tra le temperature provate la migliore sembra essere 520°C. La V_{oc} è massima a 530°C e cala bruscamente sopra questa temperatura. La J_{sc} ha un massimo a 520°C e cala in maniera più o meno simmetrica. Il FF non ha un trend ben definito. L' Eff ha un massimo a 520°C (4.52%) e cala rapidamente sopra questa temperatura. Misure di CV mostrano che la differenza maggiore tra le varie celle fatte a varie temperature è la concentrazione di difetti. La cella fatta a 510°C ha la concentrazione minore di difetti $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, quella a 520°C ha $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, mentre le altre concentrazioni molto più alte, circa 10^{18} cm^{-3} . Tale concentrazione inficia anche la lunghezza di diffusione che si può notare dalle QE. Infine Katagiri cerca di preparare dei precursori ben mescolati realizzando un multilayer di 5 tripli strati ZnS/SnS₂/Cu depositati a 200°C e poi riannealati a 400°C in vuoto. Con l'uso dell'SnS₂ spera anche di diminuire l'espansione del film in seguito alla crescita e quindi l'adesione. Il precursore viene solforizzato a 540°C per 1 h. Il campione finale risulta povero in rame. La morfologia è ottima. L'unica cella fabbricata con questo multilayer però ha una efficienza non ottimale: Eff 3.93%. V_{oc} pari a 644 mV, $J_{sc} = 9.23 \text{ mA/cm}^2$ e $FF = 0.66$. La bassa J_{sc} forse è dovuta all'eccessiva deviazione dalla stechiometria.

Nel 2007 Hergert e Hock [75] discutono da un punto di vista teorico la formazione del CZTS/CZTSe e del CTS/CTSe a partire dai solfuri binari, usando solamente informazioni cristallografiche e sulla "law of

reticular density". Cu_2S , ZnS e SnS_2 è la terna favorita per una formazione veloce e diretta del CZTS. L'altra possibilità è il passaggio attraverso la fase intermedia Cu_2SnS_3 (CTS). In generale sia la formazione diretta del CZTS che del CTS dai solfuri binari sono velocizzate quando si regola la temperatura in modo che il Cu_2S sia stabile in modo da aumentare lo scambio di rame visto che i solfuri di rame sono degli ottimi conduttori ionici. In più lo zolfo dovrebbe essere in eccesso affinché si formi SnS_2 (che ha una struttura stratificata) anziché SnS . Usando i solfuri binari, sia passando per il CTS che non, non c'è bisogno di un riarrangiamento dello zolfo, si muovono solo i metalli e così la reazione è più veloce.

Nel 2007 Weber comincia una serie di articoli fondamentali che verranno poi raccolti nella sua tesi di dottorato dove viene studiata la formazione del CZTS a partire da un layer composto di metalli e solfuri, solforizzato in una camera d'acciaio con finestra in quarzo per l'analisi XRD ad angolo radente con luce di sincrotrone [76, 77]. Evapora Cu per DC sputtering e SnS e ZnS per evaporazione. Dice che è noto che SnS e ZnS evaporano congruentemente. Precursore Cu(S)/ZnS/SnS in atmosfera di zolfo a 5×10^{-4} mbar (Knudsen cell at 180°C). L'annealing sempre in zolfo e nella stessa camera è fatto con una pausa di 20 min a 450°C e una pausa di 10 min a 550°C . L'adesione del film non è buona a causa di voids. In superficie si trova del solfuro di rame e subito sotto i grani del CZTS sono grandi. Verso il molibdeno sono più piccoli. Le misure di XRD mostrano all'inizio CuS e ZnS mentre l'SnS è amorfo. L'SnS tende a diventare Sn_2S_3 cristallino che è piuttosto stabile. Solo superati i 400°C il Sn_2S_3 ridiventa di nuovo SnS per decomposizione. A questo punto l'SnS reagisce facilmente con il Cu_2S per formare, grazie allo ZnS, il CZTS. Questo può avvenire sia passando per il Cu_2SnS_3 sia, forse, direttamente. Inoltre da misure di EDX si nota che il Cu è l'elemento più mobile. Conclude quindi che il Cu diffonde verso l'esterno lasciando dei voids sul retro.

2.2. Crescita del CZTS da precursori depositati per coevaporazione o per cosputtering

Come riportato nella Tabella 3, i record attuali di efficienza fotovoltaica per celle a base di CZTS sono stati raggiunti utilizzando un processo a due step che prevede la solforizzazione di precursori co-depositati (co-evaporazione [58], co-sputtering [47]).

Uno dei vantaggi principali della co-deposizione è quello di introdurre fin dall'inizio lo zolfo nel precursore permettendo una migliore miscibilità degli elementi rispetto alla deposizione sequenziale di layer metallici o loro composti. Questo produce diversi vantaggi. Con la co-deposizione, infatti, si dovrebbe ottenere sia una migliore omogeneità che un maggiore controllo della composizione: l'introduzione dello S fin nel precursore dovrebbe permettere la formazione di leghe intermedie più stabili già dall'inizio, riducendo le perdite per evaporazione degli elementi o dei loro composti (rispetto ai precursori composti da layer metallici). Un ulteriore vantaggio è quello di ridurre (o eliminare) la formazione di Cu_2S in superficie: il rame, infatti è un elemento altamente mobile, con coefficiente di diffusione più grande dello zolfo. Durante il processo di solforizzazione il rame tende a diffondere verso la superficie del film formando un layer di Cu_2S . Questa fase (così come il CTS, Cu_2SnS_3) è altamente dannosa per lo strato assorbitore poiché è altamente conduttiva e potrebbe generare sia problemi di shunt (anche se i grani non dovrebbero essere così grandi da poter contattare il front con il back del dispositivo) e problemi di ricombinazione. Questa fase può essere rimossa con un etching in KCN, che però genera dei voids nell'assorbitore. L'introduzione dello zolfo fin dall'inizio favorisce la formazione di fasi stabili intermedie già nel precursore e dovrebbe ridurre la diffusione del rame durante la solforizzazione [78]. Inoltre, una reazione dello zolfo con gli altri metalli fin nel precursore genera un minore aumento di volume durante la solforizzazione finale, riducendo così lo stress del film che può generare crack e problemi di adesione.

Tuttavia, rispetto ad altre tecniche di deposizione, quelle basate su processi di co-deposizione in vuoto presentano degli svantaggi. Uno è la maggiore complessità degli apparati e la difficoltà nel controllare accuratamente la rate di deposizione dei tre processi contemporaneamente. Un altro è il maggiore spreco di materiale rispetto alla deposizione chimica da soluzione. Anche i tempi di preparazione dei campioni risultano tipicamente maggiori rispetto ad altri metodi: in vuoto i tempi di deposizione risultano solitamente minori di un micron/ora, mentre per deposizione da fase liquida si possono depositare strati più spessi di materiale con un solo processo in soluzione. È da osservare però che sono stati proposti metodi di co-deposizione in vuoto anche molto rapidi. Schubert utilizza un processo di fast-co-evaporation di soli 16 minuti usando 4 sorgenti di Cu, Sn, S e ZnS, senza ulteriore annealing del film finale. Il gruppo dell'IBM

[58], che detiene il record attuale di efficienza fotovoltaica per celle a base di CZTS, utilizza un processo di co-evaporazione dei singoli elementi, seguito da un annealing di soli 5 minuti.

2.2.1. Co-sputtering: i migliori risultati

Uno dei gruppi leader nella fabbricazione di celle solari a base di CZTS è quello di Katagiri. Abbiamo visto nel paragrafo precedente che inizialmente il layer assorbitore veniva preparato utilizzando dei precursori multistrato. La massima efficienza fotovoltaica ottenuta utilizzando CZTS cresciuto con questa tecnica è di 5.45% [41], con una struttura SLG/Mo/CZTS/CdS/Al:ZnO su un'area di 0.11 cm².

Dal 2007 [46] la preparazione dei precursori è stata modificata passando da una deposizione sequenziale a una deposizione simultanea di tutti gli elementi (Zn, Cu, Sn, S) tramite co-sputtering, in cui vengono utilizzati tre target di Cu, ZnS e SnS alimentati da 3 distinti generatori a radio frequenza. Tuttavia, non è possibile fare un confronto diretto tra i dispositivi realizzati con film di CZTS cresciuti con le due diverse tecniche di deposizione. Infatti, nel passaggio dalla deposizione sequenziale alla codeposizione, è stato cambiato contemporaneamente anche il processo di trasferimento dei precursori dalla camera di sputtering a quella di solforizzazione: mentre nei lavori precedenti i precursori venivano esposti all'aria prima della solforizzazione, nei lavori più recenti l'intero processo di crescita viene effettuato tutto in vuoto, trasferendo automaticamente i precursori dalla camera di sputtering a quella di solforizzazione. Qui i precursori vengono sottoposti a un annealing a 580°C per 3 ore in flusso di N₂+H₂S (20%). Secondo gli autori il vantaggio di effettuare l'intero processo di crescita in vuoto è quello di ottenere una migliore adesione del film, evitando gli effetti causati dall'umidità, con un conseguente miglioramento dell'omogeneità dell'efficienza fotovoltaica misurata in diverse celle fabbricate usando lo stesso campione di CZTS.

Il passaggio dalla deposizione sequenziale al cosputtering ha permesso di ottenere un migliore controllo e una migliore riproducibilità in termini di stechiometria del materiale finale, che può essere controllata in modo abbastanza accurato variando opportunamente la potenza della radiofrequenza applicata ai diversi target. Il miglior controllo dell'intero processo di deposizione del CZTS ha permesso l'ottimizzazione della composizione finale del film, portando a un miglioramento dell'efficienza fotovoltaica dei dispositivi finali.

I migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando film leggermente poveri in rame e ricchi in zinco, con un processo di sputtering effettuato a temperatura ambiente (ovvero senza riscaldamento intenzionale del substrato). In generale si è osservato che il rapporto tra le concentrazioni dei metalli nel materiale è influenzata solo dalla potenza della radiofrequenza applicata ai diversi target, ma risulta indipendente dal tempo di sputtering (e quindi dallo spessore del film), mentre si rileva un eccesso di zolfo nei campioni più sottili (cioè al diminuire del tempo di sputtering). Inoltre, all'aumentare del tempo di sputtering si è osservato un'aumento della dimensione dei grani (probabilmente dovuto a un maggior riscaldamento del campione durante la deposizione del precursore), un aumento della resistenza di shunt e una concentrazione di zolfo più vicina a quella stechiometrica (eccesso di solforizzazione nei campioni più sottili), mentre al diminuire della concentrazione di rame (cioè della potenza applicata al target), si è osservato un ulteriore aumento della dimensione dei grani (fino a 1 micron), un aumento del FF (fino al 55%) e una riduzione della resistenza serie. Gli autori ipotizzano che quest'ultimo effetto va probabilmente imputato a una migliore morfologia della superficie. Dal punto di vista dell'efficienza fotovoltaica, il miglior risultato (Eff=5.74%) è stato ottenuto utilizzando con un campione da 2.5 micron (45 min di sputtering), con la seguente stechiometria: Cu/(Zn+Sn) = 0.87, Zn/Sn = 1.15 e S/M = 1.17, su una cella di 0.15 cm² con la struttura: SLG/Mo/CZTS/CdS/Al:ZnO, in cui non viene inserito lo strato di ZnO intrinseco.

Osserviamo che la tecnica di coevaporazione appena descritta ha permesso di raggiungere efficienze fotovoltaiche fino al 6.77% [47]. Questo valore ha rappresentato il record mondiale per celle solari a film sottile a base di CZTS fino al 2010 e risulta tutt'ora molto vicino al record attuale ($\eta=6.8\%$) [58]. Tale miglioramento è stato raggiunto aggiungendo un trattamento del film di CZTS in acqua deionizzata (DIW) per 10 min prima della deposizione del CdS. Secondo gli autori tale trattamento sarebbe in grado di rimuovere gli ossidi metallici dal materiale, permettendo un migliore assorbimento ottico da parte del materiale assorbitore e producendo una maggiore superficie di contatto tra CZTS e il buffer layer di CdS. A conferma di questa ipotesi mostrano una mappa di composizione del CZTS prima e dopo 4 ore di etching in acqua deionizzata. I segnali di ossigeno spariscono dopo l'etching, quindi si ipotizza che l'acqua sciogla un ossido che limita le prestazioni della cella.

Con 10 minuti di trattamento in DIW si ottiene un aumento sia della Jsc che del FF, legati probabilmente alla riduzione della resistenza serie. La resistenza di shunt risulta invece minore rispetto a quella che si ottiene utilizzando film di CZTS senza trattamento in DIW, con conseguente riduzione della

Voc. In termini di efficienza fotovoltaica si ottiene un miglioramento maggiore dell'1%. I parametri di due celle fabbricate con materiali cresciuti in condizioni sperimentali molto simili ¹ (Tabella 4), ma con e senza trattamento in DIW sono riportati nella tabella seguente.

Tabella 4. Confronto tra due celle a base di CZTS preparato per solforizzazione di precursori co-sputterati, con e senza trattamento in DIW

	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)	A (cm ²)
DIW	610	17.9	62	6.77	4.5	370	0.15
No DIW *	662	15.7	55	5.74	9.04	612	0.15

2.2.2. Co-evaporazione: il record di efficienza

Il record di efficienza fotovoltaica del gruppo di Katagiri è stato superato solo recentemente (2010) dal gruppo di Guha (IBM) [58], crescendo il materiale assorbitore con un processo di co-evaporazione termica dei 4 elementi (Cu-Zn-Sn-S) su un substrato di vetro soda-lime ricoperto da molibdeno (900nm) mantenuto a circa 110°C, seguito da una breve trattamento (5 minuti) di solforizzazione a 540°C usando come supporto una piastra ceramica (gli autori non forniscono ulteriori dettagli sul processo di annealing: quantità e sorgente di zolfo, camera di solforizzazione etc., ma rimandano semplicemente a un lavoro precedente [2], dove però non è riportata alcuna informazione aggiuntiva). Il grande vantaggio di questa tecnica rispetto a quella utilizzata da Katigiri è un tempo di preparazione molto minore grazie alla grande riduzione del tempo di annealing (dell'ordine dei minuti, anziché 3 ore).

È bene notare che se la coevaporazione viene effettuata a temperatura più alta (p.es. 330°C) si ha perdita di Sn per evaporazione di SnS che potrebbe poi essere compensata introducendo nella camera di solforizzazione non solo dello zolfo ma anche un po' di Sn metallico [59].

La composizione dei film viene analizzata per XRF (X-Ray fluorescence) (probabilmente prima dell'annealing, anche se non specificato esplicitamente) e RBS (Rutherford back scattering) (in vuoto, prima dell'annealing).

Dal punto di vista della stechiometria, il controllo della composizione finale dei materiali cresciuti per co-evaporazione sembra essere peggiore rispetto a quella dei film ottenuti per co-sputtering [46]. In questo ultimo caso, infatti, i rapporti tra i vari elementi del composto risultano circa costanti al variare dello spessore del materiale (e perciò del tempo di sputtering), mentre si osserva un certo scattering nella composizione dei film di CZTS (soprattutto per quanto riguarda il rapporto Zn/Sn) cresciuti per co-evaporazione [58] variando lo spessore da 650 a 1200 nm (in realtà gli autori non forniscono le rate di evaporazione dei diversi elementi, ma le condizioni di deposizione dovrebbero essere le stesse per tutti i campioni, a parte il tempo di evaporazione e quindi lo spessore finale del film).

Gli spettri Raman dei campioni analizzati dopo l'annealing non evidenziano alcuna presenza di composti binari spuri (come in Cu₂S). Tuttavia, tali spettri vengono misurati utilizzando un laser a 632nm, con una profondità di penetrazione di circa 100-200nm, che non permette dunque una analisi degli strati più profondi.

Ulteriori studi del materiale [79] tramite TEM e EDS hanno permesso di evidenziare separazioni di fase Cu_xSnS_y e ZnS, principalmente sul retro dello stato assorbitore, vicino all'interfaccia con il MoS_x. Gli autori speculano che la formazione di tali fasi sia imputabile a una diffusione del rame all'interno del molibdeno, oltre a quella dello zolfo, come evidenziato dalla formazione di MoS_x all'interfaccia. La presenza di questo strato abbassa notevolmente la qualità del dispositivo finale, a causa del carattere non ohmico del contatto sul retro che mostra, al contrario, un comportamento rettificante generando quindi un doppio diodo.

¹ Le potenze applicate ai target di Cu e ZnS differiscono leggermente, ma le composizioni dei film di CZTS sono molto simili: Cu/(Zn+Sn) = 0.87, Zn/Sn = 1.15 e S/M = 1.17 per il CZTS (2.5μm) senza trattamento in DIW [46], Cu/(Zn + Sn) = 0.85, Zn/Sn = 1.25 e S/M circa 1.10 per il CZTS (2.2μm) con trattamento in DIW [47].

2.3. Tecniche di deposizione del CZTS da fase liquida

Nel settore del fotovoltaico è sempre più diffusa la tendenza a cercare di sviluppare delle tecniche di deposizione dei materiali da fase liquida (“wet”) in quanto esse sembrano in grado di dare molti vantaggi:

- *Costo significativamente inferiore degli impianti di produzione*, grazie all’assenza delle complesse e costose tecnologie di sputtering o evaporazione e del vuoto e alla facilità di lavorare su larga area;
- *Troughput maggiore*: Nelle configurazioni roll-to-roll si possono raggiungere velocità di deposizione di centinaia di metri al minuto, paragonabili a quelle della stampa e incomparabilmente più veloci delle deposizioni basate su coevaporazione o sputtering, che richiedono l’esposizione alle sorgenti per tempi di minuti/ore;
- *Uniformità di composizione su larga area*: Nei metodi di deposizione wet, i rapporti stechiometrici elementari sono predeterminati dalla composizione dei liquidi (soluzioni o sospensioni) di partenza, mentre con le tecnologie del vuoto da sorgenti multiple, una piccola variazione dell’uniformità di ciascun flusso si traduce in un’intollerabile deviazione dalla stechiometria o dallo spessore necessario;
- *Utilizzo intensivo dei materiali*: È possibile utilizzare quasi totalmente i precursori nelle deposizioni wet fino praticamente al 100% mentre nelle deposizioni sotto vuoto una frazione non indifferente di materiali costosi non raggiunge il substrato, andandosi a depositare invece su altre superfici o rimanendo per esempio inutilizzati nei target di sputtering esauriti.

Questa tendenza è presente anche nel settore del CZTS e quindi negli ultimi anni sono stati proposti molti metodi in cui un liquido (“ink”) contenente un precursore (in soluzione o sospensione) viene depositato sulla superficie del substrato, e poi sottoposto a un opportuno processo termochimico per portare alla fase desiderata di CZTS. La deposizione può essere effettuata con una gran varietà di tecniche a basso costo (spin coating, slit casting, doctor blading, ink-jet printing, spray coating ecc...) La scelta della tecnica non è critica per la qualità del film finale, a patto che si formi uno strato liquido uniforme e dello spessore desiderato. Molto più importante è, invece, l’attitudine dei materiali depositati a formare uno strato di CZTS di alta qualità in seguito al successivo trattamento termochimico. L’essiccazione e l’annealing di servizio/intermedio possono essere fatti in aria o in atmosfera inerte. Gli ossidi sono spesso trattati in aria allo scopo di eliminare la contaminazione da carbonio; i substrati sensibili all’ossigeno vanno invece trattati in atmosfera inerte. A questo processo iniziale può seguire in alcuni casi uno stadio di riduzione se il film contiene ossigeno. L’annealing finale è però lo stadio critico che definisce le proprietà dell’absorber. Le temperature sono comprese fra 350-600 °C in atmosfera controllata, spesso con l’aggiunta di vapori di zolfo elementare o H₂S per completare il processo di solforizzazione dei metalli. Tutti gli step devono essere ottimizzati per ottenere una buona morfologia del film, ed evitare rotture e formazione di discontinuità o vuoti.

Inchiostri (ink). Generalizzando, si possono avere due casi: soluzioni (ovvero una sola fase) e sospensioni (bifasiche). Nella pratica si possono avere anche casi misti. Questi inchiostri contengono ovviamente atomi estranei come carbonio, ossigeno, alogeni. I successivi processi di annealing avranno quindi anche lo scopo di eliminare tali atomi, che deteriorano le proprietà elettriche dell’assorbitore. Le soluzioni richiedono il controllo attento di pH e temperatura, per prevenire nucleazione e crescita di grandi cristalli durante la formazione del film di precursore, con conseguente difetti nel film finale di CZTS. Le sospensioni devono anche essere stabili e omogenee. Inoltre, in ogni caso devono includere particelle di diametro inferiore allo spessore del film che si vuole formare. Devono inoltre essere ben disperse, per evitare la formazioni di aggregati.

Solventi. Il mezzo di dispersione in senso lato (solvente) è il fattore più importante della deposizione. Polarità, tensione superficiale, tensione di vapore, reattività, tossicità, volatilità, indrofilicità e costo sono tutti parametri importanti. Una tensione di vapore troppo alta genera un’essiccazione troppo rapida e può far ostruire le apparecchiature di deposizione, nonché possono creare difetti negli strati. Tensioni di vapore troppo basse danno problemi in fase di evaporazione, problemi di viscosità o indurre tensioni superficiali che possono tradursi in disuniformità degli strati. Come solvente l’acqua ha molti pregi tecnologici, ma

introdurre un solvente acquoso significa innanzitutto introdurre ossigeno. Inoltre alcuni composti metallici possono reagire con l'acqua (idrolisi); in questi casi il pH è un fattore critico. Nelle produzioni alla ricerca del record di efficienza, l'**Idrazina** ($\text{NH}_2 = \text{NH}_2$) è uno dei solventi preferiti, per varie ragioni. 1. È fortemente riducente, e stabilizza la formazione degli anioni di solfuri (o seleniuri) metallici in soluzione; 2. Ha una molecola piccola e volatile; 3. Non coordina fortemente con i metalli; 4. Si dissocia facilmente e a temperature relativamente basse in N_2 , NH_3 , H_2 . Pertanto con essa non si includono negli strati né carbonio né ossigeno, il che implica una deposizione "pulita", dopo i trattamenti termici. Ma ci sono anche vari svantaggi: è velenosa, esplosiva, possiede comprovati effetti cancerogeni e necessita di grande attenzione nella manipolazione, nella bonifica delle apparecchiature, e soprattutto molta cura nelle azioni di sicurezza preventive nei confronti delle persone impegnate nelle lavorazioni.

I **solventi organici** presentano un ampio spettro di caratteristiche, ma con essi si introduce carbonio nel sistema. Il C residuo da pirolisi può restare incluso negli strati. Qualcuno ha utilizzato, assieme o in sostituzione dell'Idrazina, l'Etilendiammina - almeno nella solubilizzazione diretta di calcogenuri. Sono stati proposti anche altri solventi: Polivinilpirrolidone e Colina cloruro (un liquido ionico), MEA (Monoetanolamina), alcoli come 2-Metossietanolo; Piridina, Etilenglicol, Dimetilsolfossido, Oleilamina. Alcune tecnologie operano in presenza di ultrasuoni.

Additivi. Dopo deposizione, essiccazione e trattamento termico, i film devono conservare la loro integrità. Rotture, delaminazioni e discontinuità vanno evitate perché fonti di percorsi preferenziali di shunt. È pertanto gioco forza ricorrere ad additivi.

Binders (leganti): Sono polimeri che aumentano l'integrità degli strati depositati, prevengono rotture e delaminazione. Aumentano la viscosità, prevengono la cristallizzazione da soluzione e circondano le particelle disperse, incrementano la stabilità delle sospensioni. Aumentano l'adesione fra particelle e substrato nelle sospensioni. Tuttavia l'aggiunta di binders comporta una significativa diminuzione di volume dopo essiccazione/annealing, e questo implica uno spessore limite degli strati che si possono deporre ad ogni passaggio, con necessità di coating multipli e incremento dei costi.

Tensioattivi: (ionici e non-ionici) aumentano la bagnabilità delle superfici e la dispersione

Additivi tecnologici: innalzatori di solubilità, agenti di capping (ricoprenti), extenders, antiossidanti, elasticizzanti, preservanti, livellanti. Purtroppo, pur se necessari tecnologicamente per migliorare la lavorabilità, contengono tutti composti organici non volatili e quindi introducono - per termolisi - contaminazione da carbonio, la quale influenza negativamente la crescita dei grani e le proprietà elettroniche.

Fonti di Cu, Zn, Sn. I candidati più naturali sono i sali in quanto altamente solubili in mezzo acquoso e adatti per elettrodeposizione e spray-pirolisi. In caso di deposizione diretta, la nemica concettuale è la cristallizzazione, che dev'essere ostacolata dall'aggiunta di additivi opportuni come i binders polimerici, pena la formazione di grossi grani di cristalli segregati. Una seconda possibilità è quella dei calcogenuri ad alta purezza, che richiedono l'uso di idrazina come solvente di calcogenuro+calcogeno in atmosfera controllata. In questo solvente si formano specie anioniche separate da piccoli cationi volatili, mediante un meccanismo noto come riduzione dimensionale. L'idrazina viene poi rimossa facilmente a causa della sua debole coordinazione e sufficiente volatilità. Infine per il CZTS sono stati proposti agenti metallorganici solforizzanti come Esametildisilano, ed Etilxantati.

Fonti di zolfo. In fase gassosa è usato zolfo sublimato in corrente di azoto (alcuni come Redinger discutono la formazione di S_8 che non sarebbe attivo nelle solforizzazioni rispetto alla molecola di S_2) oppure H_2S . In fase liquida sono usate principalmente Tiourea e Tioacetammide, ma sono stati proposti anche Tiosolfati e altri derivati della Tiourea (acidi Tiosolforici, Ditosolfonici).

Tecnologicamente, i metodi di produzione vanno divisi in due gruppi principali: printing (dove il trasferimento dell'Ink avviene da una superficie all'altra) e coating (l'ink è fornito direttamente sulla superficie). Tuttavia, mentre nelle industrie "normali" le caratteristiche reologiche dell'ink (densità, viscosità, stabilità ecc.) vengono facilmente regolate con additivi, questo non è possibile per le deposizioni di CZTS, a causa dell'introduzione di elementi dannosi (in primis carbonio e ossigeno). Questo spiega almeno in parte l'origine delle difficoltà incontrate finora. Esaminiamo ora le varie tecniche proposte.

2.3.1. Elettrodeposizione a singolo step

Negli articoli del gruppo che mostra i migliori risultati [54, 80] si produce un precursore Cu-Zn-Sn per co-elettrodeposizione a partire da un bagno salino cianide-free con complessanti e additivi. Il precursore viene poi solforizzato in un forno a tubo in atmosfera di N_2/H_2S a $550^\circ C$ per 2 ore. La cella viene poi completata in maniera standard e riescono ad arrivare ad efficienze del 3.6%. Nonostante la presenza di voids vicino al substrato l'adesione è buona. Una procedura molto simile ha portato ad efficienze del 3.16% usando per la solforizzazione dello zolfo invece di H_2S [53].

Si può anche cercare di depositare direttamente il CZTS inserendo nella soluzione $Na_2S_2O_3$ (tiosolfato) come sorgente di zolfo, ma comunque il film elettrodepositato dev'essere sottoposto a un trattamento termico a $550^\circ C$ in N_2 puro [81] oppure ancora in N_2/H_2S [82] per ottenere una buona cristallizzazione. Si è anche tentato l'uso di potenziali pulsati [83] o liquidi ionici (Coline cloruro, in questo caso) come solventi [55]. Questi gruppi però non sono arrivati fino alla produzione del dispositivo completo.

Queste tecniche sono abbastanza attraenti visto che i processi elettrochimici sono già consolidati industrialmente per la deposizione su larghe aree. Tuttavia la coelettrodeposizione da mezzi acquosi è difficile, perché il range di potenziale di riduzione degli ioni metallici è ampio e sovrapposto, e permangono problemi a capire bene a quale potenziale porsi rispetto allo SCE. Ciò implica che è necessario aggiungere complessanti per stabilizzare i potenziali, nel contempo rendendo i sistemi chimicamente più complessi, e meno "puliti".

2.3.2. Elettrodeposizione multistep

Un metodo concettualmente più "pulito" è quello di depositare i metalli uno dopo l'altro in bagni diversi, a formare un precursore stacked, seguito dal solito processo di solforizzazione [84].

I risultati migliori sono stati ottenuti da Scragg et al. [56] depositando degli stack Cu/Sn/Cu/Zn usando un Rotating Disc Electrode per migliorare l'uniformità di spessore dei vari strati. Lo stack è stato poi solforizzato con zolfo a $575^\circ C$ in atmosfera riducente. La cella è stata fatta nel solito modo dopo aver trattato il CZTS con KCN per rimuovere eventuali solfuri superficiali. In questo modo hanno raggiunto un'efficienza del 3.2%.

L'elettrodeposizione multi step ha alcuni vantaggi sulla co-deposizione: stabilità dell'elettrolita, possibilità di operare a densità di corrente maggiori, migliore controllo della composizione del precursore controllando la densità di corrente in ciascuno step di elettrodeposizione. Questo non è banale con la co-deposizione, dove bisogna modificare tutti i parametri di processo e la composizione stessa dell'elettrolita. Anche l'apparente vantaggio del perfetto mescolamento dei tre metalli ottenuto con la codeposizione è annullato dalla facilità con cui i tre metalli formano delle leghe anche a temperature inferiori ai $200^\circ C$.

2.3.3. Chemical Bath Deposition (CBD)

Si può depositare CZTS usando solo bagni chimici [85]. Si parte dalla deposizione di SnS_x da cloruro di stagno e Tioacetammide in Trietanolamina; poi si deposita lo ZnS con un tipico bagno basato su un sale di zinco e Tiourea. Il precursore SnS_x/ZnS così ottenuto viene ricotto per 3h a $400^\circ C$. Il rame viene introdotto con un processo di scambio ionico mettendo il tutto a bagno in una soluzione contenente un sale di rame; Infine solforizzano per 2h a $500^\circ C$ (con H_2S da Tioacetammide in soluzione). Il materiale viene usato per fabbricare celle con struttura standard e si ottiene una modesta efficienza dello 0,16% .

Il processo è facilmente scalabile e molto economico, ma un suo punto debole è il ricorso ad un bagno chimico di spostamento (scambio ionico), notoriamente poco affidabile dal punto di vista tecnologico e in grado di produrre solo film di scadente qualità.

2.3.4. Spin coating

Questo metodo è particolarmente semplice in quanto si basa sullo spin-coating di soluzioni contenenti i metalli necessari. I risultati migliori sono stati ottenuti da Tanaka et al [61] a partire da acetati metallici disciolti in 2-Metossietanolo, con MEA (Monoetanolamina) come stabilizzante. Usano dei rapporti molari $Cu/Zn+Sn = 0,87$ e $Zn/Sn = 1.15$ per avere film Zn-rich e Cu-poor. Le soluzioni sono state spin-coated a 3000 rpm su substrati Mo/SLG ed essiccati a $300^\circ C$. Spinning ed essiccazione sono stati replicati cinque volte, per aumentare gli spessori; quindi il film è stato sottoposto a una solforizzazione in atmosfera di H_2S al 5% a $500^\circ C$. Non solo l'assorbitore, ma anche CdS e ZnO sono stati depositati con metodi wet (CBD). Su un'area attiva di $0,15\text{ cm}^2$ gli autori hanno ottenuto un'efficienza massima del 2.03%. Provano anche ad

usare un forno RTP per la solforizzazione [86] ma non sembra che questo garantisca particolari miglioramenti nella qualità del materiale finale.

Un approccio diverso è invece seguito da Fischereder et al. [87] che sintetizzano CZTS da soluzioni in Piridina di sali metallici e Tioacetammide come sorgente di zolfo (perché con la Tiourea si è visto che lo zolfo va via). Lo zolfo è in forte eccesso stechiometrico (3.5-5 volte) il che dovrebbe minimizzare le impurezze organiche. Dopo lo spin coating fanno un breve annealing sotto vuoto di 15 min a 450 °C (rate 21°C/min, quindi riscaldamento veloce) e ottengono bei cristalli di 35 nm di CZTS e con la gap giusta; tuttavia non hanno realizzato celle.

2.3.5. Spray pirolisi

È una tecnica molto semplice, in cui si spruzza una soluzione acquosa contenente sali di Zn, Sn e Cu e Tiourea su una substrato tenuto a temperature tra i 300 e 600 °C. Il primo tentativo risale al 1996 [37] usando sali e Tiourea con concentrazioni molari uguali a quelle nel film voluto. Si vide che il film cresceva con una deficienza di zolfo che poteva essere ridotta aggiungendo Etanolo alla soluzione, ma comunque per produrre un CZTS stechiometrico fu necessario ricorrere a una successiva solforizzazione a 550°C.

Successivamente la concentrazione di Tiourea fu innalzata ben al di sopra quella stechiometrica [88] [89] per prevenire perdita di zolfo e si eliminò così la necessità di una successiva solforizzazione. I risultati migliori sono stati ottenuti da Rajeshmon et al [90], i quali hanno anche studiato la variazioni conseguenti al tipo di sali. Hanno provato infatti fare la solita soluzione acquosa di acetato di zinco, cloruro rameoso e Tiourea in eccesso, ma provando due tipi di precursori per lo stagno: cloruro stannoso oppure stannico. Trovano che quest'ultimo dà risultati molto migliori. Hanno anche fabbricato delle semplici celle solari con un buffer di In_2S_3 invece che CdS, ottenendo un'efficienza di circa 0.2%.

Molto recentemente è stato fatto un confronto [91] tra il CZTS cresciuto per per spray pirolisi e per solforizzazione di precursori metallici depositati per sputtering. Il risultato è stato che i film cresciuti per spray pirolisi hanno qualità peggiore (grani più piccoli e larghezze dei picchi XRD e Raman maggiori). Tuttavia se questi film vengono sottoposti allo stesso processo di solforizzazione dei precursori metallici i risultati diventano molto simili.

2.3.6. Inchiostri di nanoparticelle

In questi metodi possiamo distinguere due fasi: la crescita dei nanocristalli e poi la loro dispersione in un mezzo adatto per la stampa.

La crescita dei nanocristalli può essere fatta con metodi diversi. Il più semplice è la sintesi solvotermica in cui dei sali di Cu, Zn, Sn, e zolfo o Tiourea vengono sciolti in opportuni solventi come Etilenglicole [92] [22], la costosa Oleilamina [93, 94] o Etilendiammina [95] e poi tenuti in autoclave a temperature dell'ordine dei 200 °C per molte ore. Un processo a temperatura più bassa sembra essere stato sviluppato e brevettato da Chory et al [96]. I dettagli forniti sono scarsi: Acetati o cloruri di Cu, Zn e Sn sono stabilizzati in soluzione con "leganti organici volatili" e poi solforizzati con l'agente solforizzante esotico Esametildisilatio. Tutti questi metodi producono nanocristalli con dimensioni medie dell'ordine dei 10 nm che vengono poi filtrati e lavati. In alcuni casi i nanocristalli vengono sottoposti ad una tipica "solforizzazione" (1h a 550 °C con H_2S) e si vede che dopo questo trattamento sia la cristallinità che la purezza sono molto migliori [95]; in altri si usa direttamente la sospensione e i trattamenti termici vengono fatti dopo la deposizione del film.

Nella *hot injection method*, invece, si inietta una soluzione fredda di precursori in una soluzione caldissima di tensioattivo, il che porta all'immediata nucleazione e crescita di nanocristalli [97, 98]. Si parte da quantità stechiometriche di sali di Cu, Zn e Sn in Oleilamina, il tutto riscaldato sotto vuoto a 150 °C, mentre in un altro contenitore zolfo in polvere è sonicato e sciolto in Oleilamina. Il tensioattivo TOPO (Triottilfosfina) è riscaldato a 300 °C e vi si iniettano S e precursori metallici.

Secondo Wang et al [99] il metodo hot injection ha molti aspetti negativi: usa solventi coordinanti e ligandi organici costosi, instabili e pericolosi come ammine organiche e fosfine. Si potrebbero invece usare i *metodi bifase* in cui si usano precursori cationici e anionici sciolti in fasi organiche e acquose, e la nucleazione e crescita avvengono solo all'interfaccia acqua-organico. In questi metodi la crescita è controllata dalla diffusione il che porta alla formazione di nanocristalli con dimensioni molto omogenee ma anche a lunghi tempi di crescita. Propongono quindi un metodo modificato per aumentare il rate di crescita [99]. Usano un solvente polare e un controsolvente non polare immiscibili, e con alti punti di ebollizione. Semplici sali metallici sono sciolti nel solvente polare TEG (Glicol trietilenico) mentre il solvente non polare

ODE (1-Octadecene) viene usato per sciogliere lo zolfo. Nell'ODE viene anche aggiunto Octadecilammina (ODA) la quale aiuta a trasferire i metalli nell'ODE. Quando si mescola ODA/ODE al TEG, si formano microdroplets disperse nel TEG. I complessi metallo-ODA si formano all'interfaccia ODE/TEG, e gli ioni metallici si trasferiscono in ODE. Continuando a trasferirsi, il CZTS cresce in diametro. Nucleazione e crescita avvengono nella microgoccioline di ODE, e la qualità dei nano cristalli è pari a quella che si ottiene col metodo hot-iniection.

Comunque vengano preparate, l'utilizzo di queste nanoparticelle per fare le celle non è poi banale. Cao e Shen [95] vedono che i film depositati per dip coating sono soggetti a cracking, e suppongono che lo spin coating in presenza di binders possa dare risultati migliori, anche se ovviamente il suo uso comporta contaminazione da carbonio per termolisi del polimero e potrebbe quindi peggiorare significativamente qualità ottiche ed elettroniche dei film. Una tecnica simile al dip coating viene usata da Kameyama et al [94], che disperdono i QD in cloroformio e poi effettuano un dipping in sequenza in 1,2 Etanditiolo (come agente cross-linking) e poi in soluzione di cloroformio, con successivi lavaggi ed essiccazione. La procedura viene ripetuta per parecchie volte (fino a 10) per ottenere lo spessore voluto, seguita da una cottura a 240 °C. Non producono celle ma eseguono una caratterizzazione ottica ed elettrochimica del film, che perciò sembra essere di qualità sufficiente.

Steinhagen et al. [93] hanno disperso le NP in Toluene e poi hanno realizzato il film per spray coating: senza alcun annealing successivo, le celle fatte con questo film hanno raggiunto un'efficienza dello 0.23%. Guo et al. [98] usano invece una tecnica di drop casting senza specificare i dettagli e poi selenizzano il film: la sostituzione di gran parte dello zolfo col selenio dà risultati migliori degli altri, visto che raggiungono una efficienza dello 0,8 % su area attiva.

Infine Todorov et al [22] ridisperdono le NP (senza dire il solvente usato) con l'aggiunta di un 3% di Mowiol come binder. Se non si usa il binder il film si spacca e aderisce male, eccetto per i film con un eccesso di Cu. La soluzione viene stesa con una bacchetta di vetro tra due spaziatori alti 50 µm, essiccata a 150°C in aria e poi solforizzata a 550°C per un ora in flusso di azoto saturo di Etanolo (come riducente) e di vapori di zolfo (da zolfo metallico tenuto a 200°C). Il film finale mostra contaminazione da carbonio.

2.3.7. Approccio ibrido: soluzioni/sospensioni

Abbiamo visto che i processi da soluzione possono essere limitati dalla bassa solubilità dei selenuri e solfuri di Zn nell'Idrazina, e dalla tendenza dei film a fratturarsi a causa della contrazione di volume. Anche gli approcci da sospensioni di nanoparticelle soffrono degli stessi problemi circa le fratture dei film e richiedono quindi l'aggiunta di binders che contaminano di carbonio i film. Inoltre è molto difficile ottenere NP ben cristallizzate con la singola fase voluta. Il gruppo dell'IBM ha quindi sviluppato un approccio ibrido [2] che consiste nel creare una soluzione sciogliendo in Idrazina i solfuri (o i seleniuri) di rame e stagno, e poi creando nella stessa soluzione delle NP di solfuro (o seleniuro) di Zinco semplicemente aggiungendo polvere di Zn e S (o Se). Non servono binders perché le particelle agiscono come centri di rilassamento dello stress, il che consente di depositare strati più spessi che con la semplice deposizione in soluzione. Film con spessori di 2.5 micron vengono ottenuti ripetendo 5 volte la deposizione per spin-coating; la cottura avviene a 540 °C. Usando un composto misto $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ con $S/(S+Se)=0.4$ essi riescono a ottenere un'efficienza massima del 9.6% che è *tuttora il valore più alto mai ottenuto* su questa famiglia di materiali quaternari.

Il contenuto di zolfo viene aggiustato mediante vapori di zolfo durante il trattamento finale. Tuttavia, l'intero processo viene realizzato in condizioni estremamente controllate: tutte le lavorazioni avvengono in glove box sotto azoto, compresi gli spin coating e gli annealing successivi eliminando quindi ogni contaminazione da ossigeno ed acqua (hanno usato addirittura Idrazina anidra). Se a ciò si aggiungono i problemi legati all'uso di Idrazina pura (viscosità troppo bassa per molti processi di stampa, pericolosità, infiammabilità e incompatibilità con molti materiali di processo per eccesso di reattività) si comprende che questo è un processo di difficile industrializzazione.

In un lavoro successivo [57] lo stesso gruppo cerca di risolvere almeno in parte questi problemi aggiungendo un "additivo" segreto e diluendo con acqua le soluzioni di Idrazina. In questo modo ottengono una soluzione più stabile e meno reattiva con una shelf-life di 4 mesi invece che di una settimana, come quelle con Idrazina pura. Inoltre si aumenta la viscosità, il che è utile per le deposizioni. Usando questa soluzione più maneggevole ottengono una cella basata su $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ all'8.1% anziché al 9.6%. Nello stesso articolo gli autori riscontrano problemi connessi a un cattivo contatto ohmico e affermano, in base a misure di $J_{SC}-V_{OC}$, che si potrebbe facilmente raggiungere l'11% di efficienza se si riuscissero a superare questi problemi.

2.4. Celle solari in CZTS "monograin"

Questa tecnologia è abbastanza diversa da tutte le altre ed è stata sviluppata dall'Università di Tallin [100]. Essa si basa sulla crescita di polveri monocristalline in un agente flussante. In pratica si triturano i componenti del CZT(S,Se) (CuS, CuSe, SnS, SnSe, ZnS e ZnSe) nelle quantità opportune e si mescolano con una peso circa equivalente di KI. La polvere viene introdotta in un tubo di quarzo, si fa il vuoto e si sigilla. Il tubo viene poi portato ad una temperatura maggiore di 990 K che è la temperatura di fusione del KI (tipicamente lavorano a 1000 K) e tenuto a quella temperatura per alcune decine di ore. Il tubo viene poi estratto e raffreddato bruscamente in acqua ed il suo contenuto viene lavato in acqua deionizzata che scioglie il KI e libera delle particelle di CZT(S,Se) di forma circa sferica e di diametro tanto più grande quanto più lungo è stato il tempo di cottura. La crescita dei grani parte da dei nuclei che si formano nel KI liquido e che si accrescono per diffusione del CZT(S,Se) disciolto nel KI fuso. Ogni particella è perciò composta da un singolo cristallo. Questo vale per le composizioni in cui il rapporto tra zolfo e selenio è minore di 0.85 mentre per il CZTS puro alcuni grani mostrano una separazione di fase in Cu_2SnS_3 , ZnS ed SnS [101].

Queste polveri vengono poi setacciate per avere una granulometria sufficientemente uniforme e vengono ricoperte di CdS per Chemical bath deposition. Esse vengono poi distribuite a formare un monolayer su di un sottile strato di colla epossidica in maniera però da lasciare scoperta una calotta superiore delle sferette. Dopo la polimerizzazione della colla si deposita lo ZnO su queste calotte per RF-sputtering. Il contatto frontale viene completato evaporando una griglia di Indio sullo ZnO ed incollando questa faccia su un supporto di vetro. Il contatto ohmico sul retro viene fatto rimuovendo parte dell'epossidica con H_2SO_4 e poi esponendo il CZT(S,Se) tramite lappatura. Infine si fa il contatto usando della pasta di grafite.

Le celle costruite con la lega $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ con un rapporto molare S/Se = 0.75 hanno dato i migliori risultati: $V_{\text{OC}} = 622$ mV, $J_{\text{SC}} = 15.87$ mA/cm², FF = 60%, Eff = 5.9%. Quelle con il solo zolfo hanno invece una V_{OC} minore probabilmente a causa della presenza delle fasi spurie [101].

3. Riassunto del lavoro svolto nel primo anno e problemi affrontati nel secondo anno

Dato lo stato preliminare delle ricerche e la varietà di materiali e di approcci a disposizione il progetto ha un obiettivo finale abbastanza generico che è quello di arrivare alla fabbricazione di una cella fotovoltaica a film sottile basata su un composto della famiglia $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ di piccola area ma con una efficienza significativa (dell'ordine del 5%).

Però, visto che il campo è per noi completamente nuovo, si è deciso di iniziare a lavorare sul $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) che è il materiale più studiato, che ha già dato buoni risultati e che pone i minori problemi di sicurezza rispetto per esempio all'analogo composto contenente selenio.

Nel primo anno ci si era ovviamente occupati della produzione di un film sottile di CZTS con proprietà optoelettroniche adatte alla costruzione della cella.

Si decise di utilizzare una tecnica di crescita a due step in cui inizialmente si deposita un film precursore contenente almeno gli elementi metallici nelle corrette proporzioni e poi lo si sottopone ad un trattamento a temperature dell'ordine di 500°C in ambiente gassoso contenente zolfo per cristallizzare il composto desiderato.

Non avendo a disposizione altri sistemi di deposizione si decise di riparare ed utilizzare per la deposizione dei precursori un sistema di evaporazione e-beam (Balzer BAK640) già presente nei nostri laboratorio. Con questo sistema sono poi stati preparati tutti i precursori tramite deposizione sequenziale di ZnS, Sn e Cu.

Si decise anche di effettuare l'annealing del film precursore usando della semplice polvere di zolfo e si aprontò un sistema a tale scopo utilizzando un forno a tubo aperto già disponibile in laboratorio.

Contemporaneamente furono definite le specifiche tecniche per un apparato di sputtering utile alla deposizione dei materiali necessari per il progetto e di svolgere la relativa gara per il suo acquisto. Si scelse un sistema con tre sorgenti magnetron sputtering per target da 4 pollici montate in configurazione confocale e cioè puntate tutte e tre verso un portacampioni rotante capace di ospitare substrati da $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$. Con questa configurazione è possibile depositare dei precursori anche per co-sputtering. A causa delle limitazioni di budget si è potuto però acquistare un solo generatore RF e l'uso del cosputtering è rimandato ad un upgrade della macchina che cercheremo di effettuare il prossimo anno.

Non avendo a disposizione il sistema di sputtering si riuscì solo ad crescere qualche decina di film di CZTS che mostrarono spettri di diffrazione X e spettri Raman compatibili con la struttura voluta ma ancora con dei problemi di controllo della stechiometria del film.

Una svolta importante nel progetto è stata quindi la consegna del sistema di sputtering che è avvenuta il 22 novembre 2010. Il sistema è stato messo in funzione per la prima volta, insieme ai tecnici tedeschi venuti per terminare la installazione, il 2 dicembre 2010.

Il sistema di sputtering ha mostrato buone caratteristiche per quanto riguardava l'omogeneità della deposizione e il controllo della temperatura del substrato e si può ritenere perfettamente adatto alla deposizione di strati metallici. Si sono presentati invece molti problemi quando si è cercato di utilizzarlo per la deposizione di strati di ossidi: due target di ZnO e di ITO si sono spaccati ed uno di TiO_2 si è scollato dalla sua back plate di rame segno evidente di un riscaldamento eccessivo dei target anche a potenze non particolarmente alte. Le ragioni di questi problemi sono ancora poco chiare e sono in corso gli esperimenti necessari per individuare gli accorgimenti tecnici e le condizioni di deposizione migliori per evitare ulteriori inconvenienti. Purtroppo la perdita di questi target ci ha costretto a completare le celle fotovoltaiche depositando lo ZnO all'Università di Trento. Questo ha notevolmente diminuito la velocità di produzione dei dispositivi fotovoltaici completi ed anche probabilmente anche la loro efficienza ne ha risentito in maniera negativa visto che nel lungo intervallo tra la deposizione del CdS e quella dello ZnO (dovuto alla spedizione per corriere dei campioni) si verifica sicuramente una certa contaminazione/ossidazione dell'interfaccia.



Figura 8. Foto dell'impianto di sputtering Oerlikon Leybold Univex 450B installato nei laboratori del C.R. Casaccia dell'ENEA.

Comunque compatibilmente con la disponibilità della strumentazione, in questa seconda annualità abbiamo affrontato le seguenti problematiche:

- Caratterizzazione e ottimizzazione del precursore: abbiamo raffinato il nostro controllo sulle quantità di ZnS, Cu ed Sn, analizzato la struttura morfologica e le fasi presenti e tentato di sostituire lo stagno con il solfuro di stagno.
- Ottimizzazione del processo di solforizzazione: abbiamo migliorato la comprensione su come individuare le possibili fasi spurie comprendendo i limiti di XRD e Raman ed avviando le caratterizzazioni tramite SIMS grazie alla collaborazione con l'Università di Trento e, per suo tramite, con l'istituto FBK. Abbiamo inoltre avviato uno studio sperimentale ancora in corso, sull'influenza dei vari parametri del processo (temperatura massima, velocità e forma della rampa di salita in temperatura, volume di solforizzazione, flusso di azoto e quindi contenuto di ossigeno ed altre impurezze gassose nel gas di reazione)
- Studio dei processi di segregazione dei solfuri di rame (in superficie) e di zinco (vicino al substrato)
- Determinazione della gap e delle costanti ottiche del CZTS e studio della loro variabilità dovute a cause quali la incorretta stechiometria, la segregazione di fasi spurie, il polimorfismo ed il disordine.
- Sviluppo di tutti i passi tecnologici necessari per la realizzazione di celle fotovoltaiche complete: Deposizione del Molibdeno per RF sputtering, deposizione dello strato "buffer" di CdS per "Chemical Bath Deposition", deposizione dello ZnO intrinseco e drogato con alluminio per RF sputtering, deposizione della griglia di raccolta di alluminio per evaporazione termica attraverso una maschera realizzata in ENEA con tagli laser, processi di scribing per la definizione dell'area attiva delle celle. Per tutti i nuovi strati sono state effettuate le caratterizzazione di base (morfologia, conducibilità e proprietà ottiche)
- Caratterizzazione ottica ed elettrica delle celle solari prodotte : I-V al buio e sotto illuminazione con spettro solare standard AM1.5, Risposta spettrale, "Suns-Voc".
- Studio dettagliato del contatto sul retro: durante la solforizzazione si forma sul molibdeno uno strato di solfuro di molibdeno (MoS_2) che ha una profonda influenza sulle proprietà elettriche del contatto. Le sue proprietà morfologiche e strutturali sono state studiate tramite SEM ed XRD ad angolo radente. Per confronto sono stati anche realizzati e studiati dispositivi con un contatto ohmico posteriore in Oro.
- Studio dell'adesione del CZTS sul Molibdeno. La mancanza di una adesione buona e riproducibile è un problema grave e molto diffuso anche in altri laboratori. La comprensione dei fattori che lo influenzano è ancora scarsa e sostanzialmente empirica. Nel nostro caso abbiamo visto solo che essa migliora con la temperatura di solforizzazione ma stiamo cercando di capire se c'è una correlazione con lo spessore e/o l'orientazione del MoS_2 e se sono importanti gli stress meccanici dei vari film (Mo, CZTS e AZO)

4. Crescita del CZTS in ENEA

4.1. Il precursore

Il primo passo nella crescita dei film sottili di CZTS consiste nell'evaporazione per e-beam di un multistrato ZnS, Sn e Cu su vetro soda lime (SLG) a 150°C. Nel precedente report parlavamo solamente di precursori con una struttura ZnS/Sn/Cu con uno spessore totale di circa 500 nm. Ricordiamo che il vantaggio di usare ZnS anziché Zn sta nella bassa pressione di vapore dello Zn, nella minore espansione del film dopo la crescita nel caso dello ZnS e infine nella presenza di S nel film che aiuta la reazione di formazione del CZTS. Questo tipo di precursore però dava luogo a campioni di CZTS che in alcuni punti erano troppo sottili, producendo quindi dei canali di conduzione preferenziali e di conseguenza degli shunt nelle celle (sebbene questo effetto venga attenuato dallo strato di CdS che è altamente isolante). Avevamo visto nel precedente report che questa rugosità della superficie è dovuta alla morfologia dello Sn evaporato sul ZnS. Data la grande tensione superficiale, lo Sn tende a formare delle gocce che poi vanno a influenzare la morfologia finale del film. Un'altra ipotesi è che fasi di SnS formatesi durante la crescita evaporano prima di reagire per formare il CZTS.

Per avere un film più compatto abbiamo quindi scelto di ripetere la struttura ZnS/Sn/Cu due volte. La rugosità superficiale è rimasta pressoché invariata ma essendo il film molto più spesso, la sua influenza è per ora trascurabile. Questa struttura ZnS/Sn/Cu/ZnS/Sn/Cu è chiamata *struttura di tipo B*. Essendo il campione più spesso, i tempi richiesti per le reazioni così come per l'omogenizzazione del film sono maggiori. Abbiamo però voluto mantenere, come vedremo, un tempo di solforizzazione uguale a quello dei film con soli tre strati. Così facendo però si osserva spesso uno strato residuo ricco in Zn (probabilmente ZnS che non ha reagito) tra il film di CZTS e il vetro (o il molibdeno a seconda del precursore usato). Abbiamo quindi deciso di testare una struttura del precursore che avesse gli stessi vantaggi della B ma che fosse meno soggetta al problema dello ZnS non reagito sul retro del film. La quantità totale di ZnS è divisa in tre strati anziché solo due: ZnS/Sn/Cu/ZnS/Sn/Cu/ZnS, in cui il primo layer di ZnS ha uno spessore fisso di 100 nm, il secondo ha uno spessore pari alla metà del totale, e l'ultimo layer lo spessore rimanente. Abbiamo chiamato questo nuovo tipo di precursore di *tipo T*.

Tipicamente lo spessore totale degli strati dei tre materiali è 440 nm per lo ZnS, 230 nm per lo Sn e 200 nm per il Cu. Usando questi valori, le proporzioni stechiometriche sono $\text{Cu/Zn/Sn} = 2/1.31/1$, che corrispondono quindi a precursori ricchi in zinco. È stato infatti più volte riportato in letteratura che film di CZTS ricchi in Zn danno luogo a celle fotovoltaiche con caratteristiche migliori [66]. Discuteremo in seguito cosa comporta questo eccesso nella presenza di fasi spurie di ZnS.

Gli spettri XRD dei precursori mostrano tutte caratteristiche simili; in Figura 9 ne riportiamo uno come esempio. Abbiamo osservato che lo spettro XRD dei precursori rimane invariato anche dopo molte settimane in aria. È chiara la presenza di leghe Cu-Sn che però non sono presenti se il precursore è evaporato a temperatura ambiente (si nota anche un chiaro cambio di colore della superficie: grigio in presenza di leghe, ramato senza leghe). È interessante notare che mentre il segnale dello ZnS è ben visibile nei nostri precursori evaporati a 150°C, evaporando lo ZnS a temperatura ambiente non si nota alcun picco di diffrazione XRD.

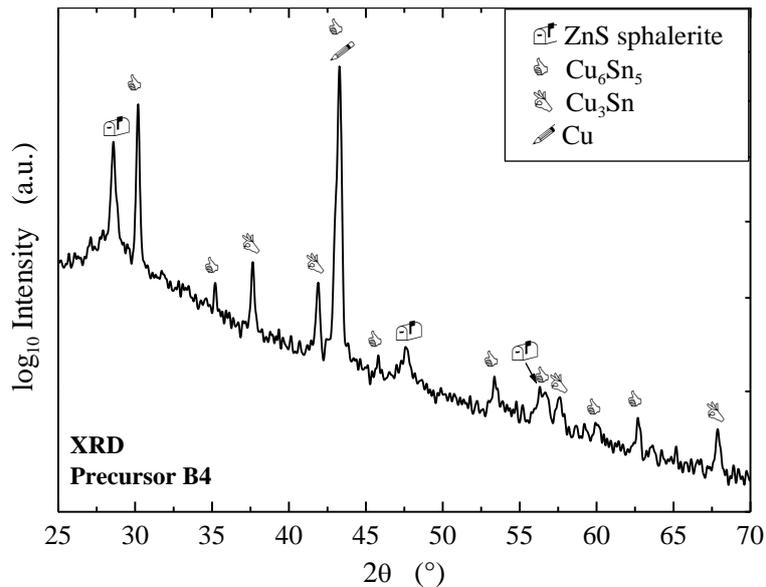


Figura 9: Spettro XRD di un precursore con struttura ZnS/Sn/Cu/ZnS/Sn/Cu (quindi di tipo B). È chiaro che il rame e lo stagno hanno formato delle leghe.

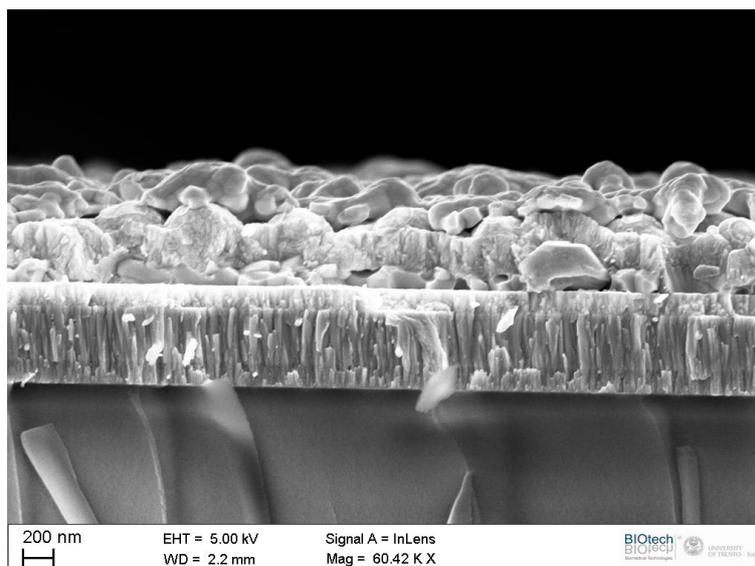


Figura 10: Foto SEM in sezione di un precursore di tipo B con struttura SLG/Mo/ZnS/Sn/Cu/ZnS/Sn/Cu. Il fatto che gli strati di rame e stagno non siano distinguibili conferma la presenza di una lega Cu-Sn evidenziata dai raggi X.

4.2. La solforizzazione

I precursori vengono posizionati in una piccola camera di reazione di vetro, non sigillata, insieme a dello zolfo puro in polvere, fortemente in eccesso rispetto alla stechiometria necessaria per ottenere un film di CZTS. La cameretta con il suo contenuto vengono posizionati al centro di un forno a tubo in flusso di azoto, come mostrato schematicamente in Figura 11. La solforizzazione avviene innalzando la temperatura a 10°C/min fino ad arrivare a 550°C, temperatura che viene mantenuta per 1 ora. Dopodiché il riscaldamento viene spento e il forno si raffredda naturalmente. Nel seguito mostreremo anche dei test di variazione della temperatura di solforizzazione nell'intervallo 520 - 560°C. Questo parametro si mostrerà di grande importanza: a basse temperature di solforizzazione il film ha una bassa adesione su substrati di Mo rendendo

impossibile la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici mentre alte temperature di solforizzazione danno film con una ottima adesione ma con caratteristiche fotovoltaiche inferiori.

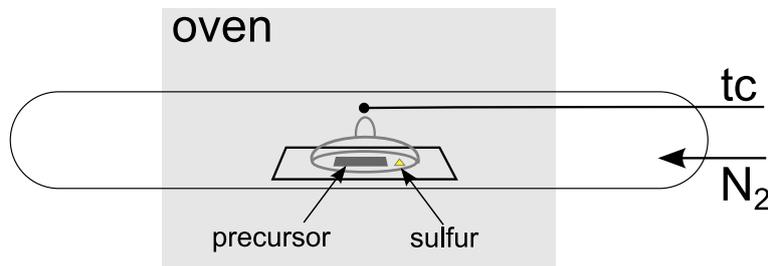


Figura 11: Schema del forno di solforizzazione

Il processo descritto non permette di controllare l'atmosfera, e in particolare la pressione di zolfo, nella camera di solforizzazione (non sigillata).

Attualmente stiamo ottimizzando questo processo per ottenere un migliore controllo dei parametri che influenzano la reazione, come la pressione di zolfo, il volume di solforizzazione, ecc.

Una prima prova molto semplice è stata quella di solforizzare i campioni rimuovendo la copertura della camera, posizionando lo zolfo all'inizio del forno in corrispondenza dell'ingresso dell'azoto.

La minore temperatura in questa zona del forno garantisce una durata maggiore del flusso di zolfo.

Sperimentalmente si sono ottenuti dei campioni che mostrano una bassa trasmittanza e una maggiore conducibilità rispetto a quelli ottenuti con il processo standard in camera chiusa. Queste proprietà sono probabilmente legate alla presenza di fasi spurie, dovute o a una solforizzazione incompleta a causa del basso flusso di zolfo, oppure a una rievaporazione di fasi intermedie (ad esempio SnS) a causa del grande volume di reazione. Anche se il processo in camera aperta richiederebbe ulteriori ottimizzazioni, soprattutto per controllare il flusso di zolfo, da un primo confronto tra le due tecniche di solforizzazione, quello standard (in camera chiusa) sembra essere quello che fornisce campioni di migliore qualità e riproducibilità. Il lavoro attuale, pertanto, è volto all'ottimizzazione di quest'ultimo processo.

4.3. Fasi spurie e ottimizzazione della stechiometria

Durante l'ultimo anno abbiamo ottenuto un migliore controllo della stechiometria del precursore per ottenere un film di CZTS con stechiometria voluta. All'inizio del lavoro i precursori sono stati preparati secondo i dati riportati in letteratura per processi analoghi al nostro [40]. Tuttavia, questo tipo di composizione dei precursori ha prodotto film di CZTS con una stechiometria fortemente sbilanciata verso un eccesso di rame e di zinco. La preparazione dei nostri precursori è stata quindi riadattata sia ottimizzando i parametri di deposizione per ottenere un migliore controllo della quantità degli elementi evaporati, sia ottimizzando la composizione, variando i rapporti tra i diversi elementi.

Con struttura standard dei precursori e il processo di solforizzazione attualmente in uso si ottengono campioni di circa 1.5 μm , con una rugosità di circa 50 nm. I campioni ottenuti sono stati caratterizzati con diverse tecniche. Le misure EDS sui film di CZTS non mostrano variazioni rilevanti della composizione rispetto a quella del precursore di partenza (a parte l'ovvia inclusione di zolfo). Si evidenzia solo una piccola perdita di Zn e Sn, compatibile comunque con l'incertezza sperimentale.

Vedremo ora più in dettaglio le analisi di diffrazione a raggi X e le misure di spettroscopia Raman che ci sono servite per identificare le fasi spurie e controllare la qualità del materiale.

4.3.1. Diffrazione a raggi X

La diffrazione di raggi X è stata utilizzata per investigare sia la morfologia che la composizione dei film di CZTS. Le misure in configurazione θ - 2θ sono state usate per l'identificazione delle fasi presenti nello strato assorbitore (CZTS ed eventuali fasi spurie), mentre i profili di diffrazione sono stati analizzati per stimare le dimensioni medie dei domini cristallini.

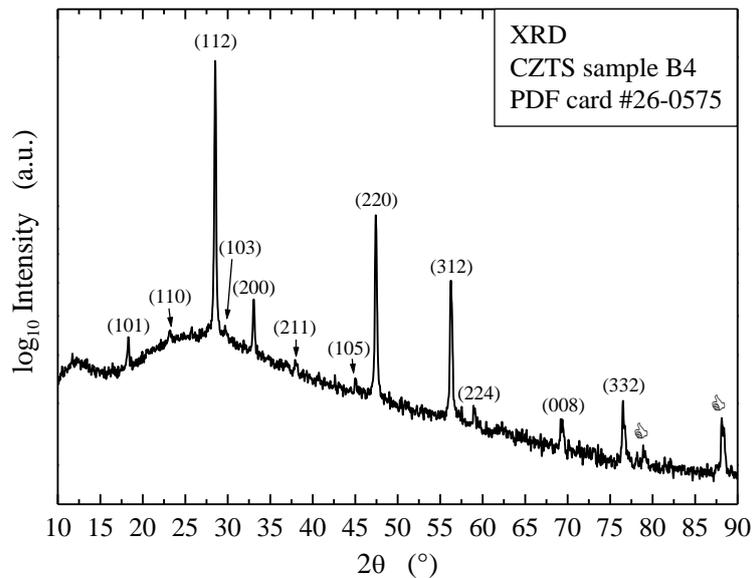


Figura 12 : Spettro XRD di un tipico campione di CZTS. I triangoli rovesciati indicano dei picchi relativi al CZTS ma che non sono presenti nella scheda ufficiale del PDF.

Una prima caratterizzazione nei laboratori ENEA ha fornito lo spettro riportato in Figura 12, in cui non si evidenziano fasi spurie.

Una caratterizzazione più accurata è stata fornita dall'Università di Trento, in cui sono stati analizzati diversi campioni depositati su vetro soda lime (SLG). Le misure sono state effettuate con un diffrattometro a Rigaku PMG-VH in configurazione θ - 2θ usando la radiazione $\text{CuK}\alpha$ e la geometria Bragg-Brentano. In questa configurazione l'allargamento strumentale dei picchi di diffrazione è molto piccolo e perciò, oltre all'identificazione delle fasi usando le posizioni dei picchi in 2θ , è possibile effettuare una analisi della forma dei picchi per stimare la dimensione media dei domini cristallini. Tale analisi è stata effettuata utilizzando il software PM2K, sviluppato dall'Università di Trento [102], assumendo una forma sferica dei grani e una distribuzione della dimensione media delle cristalliti di tipo log-normale.

I profili XRD sono piuttosto simili in tutti i campioni analizzati, rilevando un'unica fase di CZTS, ad eccezione di una piccola quantità di un composto rame-stagno (Cu_xSn_y), evidenziato da due picchi molto deboli (visibili solo in scala logaritmica) a circa $2\theta = 51^\circ$ (vedi Figura 13).

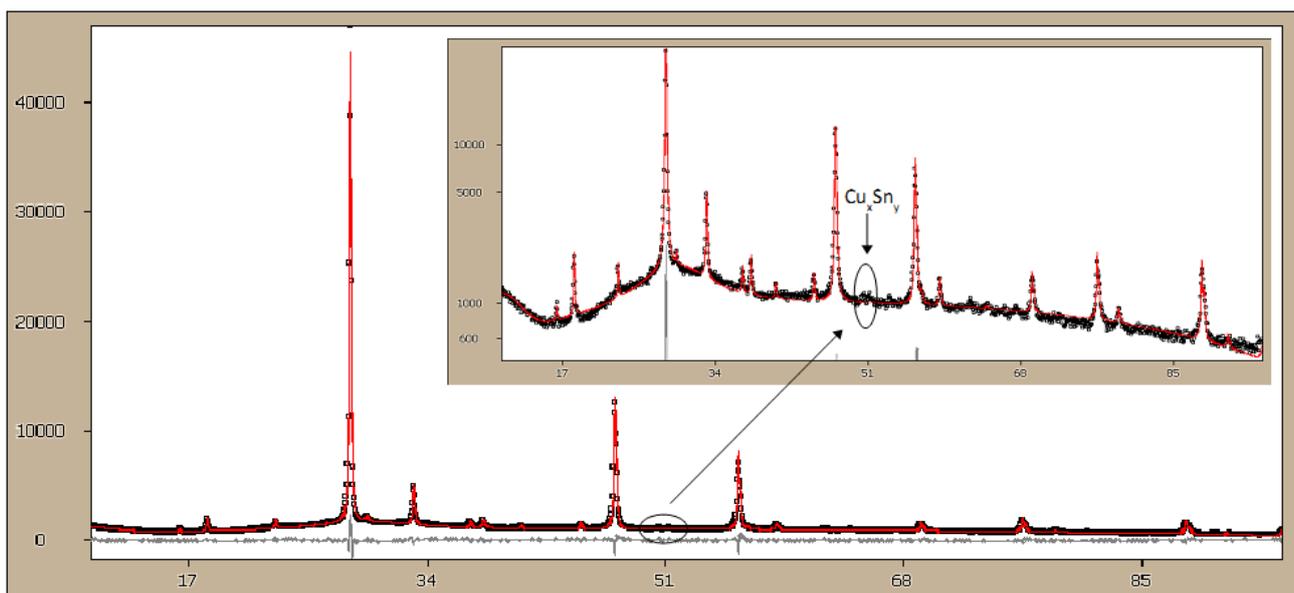


Figura 13 Profilo XRD di un film di kesterite e relativo fit (linea rossa) ottenuto dall'analisi con il software PM2K.

È comunque necessario tenere in considerazione che una eventuale presenza di ZnS non può essere identificata con questa tecnica, poiché ha una struttura simile a quella del CZTS: le due fasi, infatti, hanno gli stessi parametri di cella nel piano, mentre l'asse c del CZTS è un multiplo di quello dello ZnS. In questo caso non è possibile ottenere informazioni su una eventuale presenza di un layer di ZnS sul retro dei film, risultante, per esempio, da una reazione non completa dei precursori durante il processo di solfurizzazione. Lo stesso problema si presenta nel caso di altri prodotti intermedi di reazione, come il Cu_2SnS_3 e il Cu_3SnS_4 .

La dimensione media dei domini cristallini stimata dal fit dei profili di diffrazione è tra 10 e 50 nm, a seconda del campione analizzato, e risulta minore rispetto alla dimensione media dei grani (circa 200-300 nm) misurata dalle foto SEM. Questo disaccordo potrebbe suggerire una densità di difetti molto alta (ad esempio dislocazioni), che, interrompendo la perfetta periodicità del cristallo, riducono le dimensioni delle cristalliti rispetto a quelle dei grani. Allo stesso tempo, è necessario tenere in considerazione che nel caso di materiali disomogenei la stima delle dimensioni dei domini cristallini può essere affetta da un errore piuttosto grande.

4.3.2. Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è stata utilizzata come tecnica complementare ai raggi X per la caratterizzazione dei film di CZTS. Come discusso in precedenza, infatti, ZnS e CZTS non sono distinguibili tramite XRD, mentre un'eventuale fase residua di ZnS può essere rilevata dalla spettroscopia Raman.

Le misure Raman sono state effettuate utilizzando uno spettrometro HORIBA Jobin Yvon, equipaggiato con un laser He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$), un filtro notch ed una CCD raffreddata per effetto Peltier. Lo schema ottico dell'apparato Raman è riportato in Figura 14.

La configurazione di back-scattering utilizzata richiede l'uso di un filtro notch per abbattere il segnale del laser di eccitazione. Pertanto tale configurazione non consente di misurare fononi di bassa energia, ma permette invece di misurare campioni opachi e film sottili, come nel caso dei nostri campioni di CZTS.

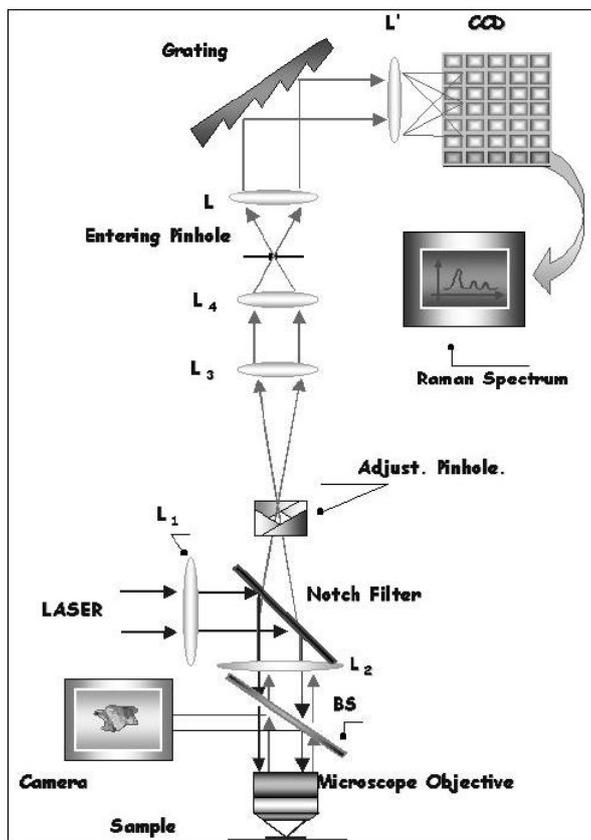


Figura 14: Schema ottico dell'apparato Raman. Condizioni sperimentali delle misure Raman: reticolo 1800 righe/mm (centrato a 600 cm^{-1}), hole $100 \mu\text{m}$, obiettivo 20X, statistica 120 secondi \times 3, filtro D03.

La profondità di penetrazione del laser può essere stimata con $d \approx 1/(2\alpha)$, dove α è il coefficiente di assorbimento del campione alla lunghezza d'onda di eccitazione. Nel caso del CZTS ($\alpha(632.8 \text{ nm}) \sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) e quindi questa tecnica risulta sensibile solo ad uno strato superficiale di circa 100 nm.

Le misure raman condotte sui campioni ENEA mostrano sostanzialmente uno spettro del tutto analogo a quello di letteratura, in cui appaiono chiaramente i segnali relativi al CZTS (265, 287, 338, 368 cm^{-1}) oltre ad altri segnali spuri (Tabella 5).

Dall'analisi di diversi campioni si possono osservare due diversi tipi di spettro, riportati in Figura 15, in cui si osserva la presenza di un picchi Raman estranei al CZTS a 303 e 374 cm^{-1} .

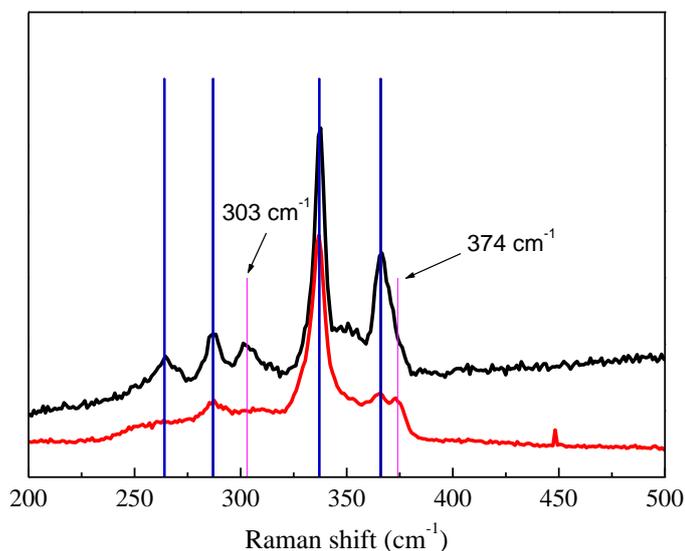


Figura 15. Spettri Raman relativi alle due tipologie di campioni analizzati, con presenza del segnale a 303 o a 374 cm^{-1} .

Tabella 5. Lista dei modi Raman delle fasi di interesse nella crescita del CZTS.

	Raman Shift (cm^{-1})
CZTS	265, 287, 338, 368
ZnS	352, 274
Cu_2SnS_3	303, 318, 337
Cu_3SnS_4	295, 318, 348
Cu_{2-x}S	475
SnS	160, 190, 219
Sn_2S_3	305
SnS_2	215, 315

Il primo segnale potrebbe essere attribuito alla presenza del composto ternario CTS (Cu_2SnS_3), prodotto intermedio della reazione di annealing dei precursori, che non hanno perciò reagito completamente per formare CZTS. Il secondo segnale a 374 cm^{-1} invece non è identificato con nessuna fase coinvolta nella reazione. Questo picco è spesso presente anche negli spettri riportati in letteratura [79], anche se non è stata ancora fornita una identificazione chiara. In tutti i campioni analizzati non si è mai vista la presenza simultanea dei due segnali, come se la presenza di uno escludesse l'altro. Al momento non abbiamo ancora una statistica sufficiente per poter correlare la presenza di queste due righe con le prestazioni fotovoltaiche dei materiali corrispondenti.

La larghezza e la forma del picco Raman sono strettamente legati all'ordine cristallino. In linea di principio la larghezza del picco è legata al tempo di vita dei fononi. La presenza di disordine cristallino produce una diminuzione del tempo di vita dei fononi che genera quindi un aumento della larghezza del picco. Nel caso del CIS è stato osservato [103] che ad una larghezza a metà altezza (FWHM) del picco raman più intenso (292 cm^{-1}) maggiore di 3.8 cm^{-1} corrisponde una netta diminuzione della V_{OC} e del FF .

Sulla base di queste considerazioni è stata misurata la FWHM del picco più intenso a 338 cm^{-1} in tutti gli spettri dei campioni analizzati. Tale valore è passato da circa 8 cm^{-1} nei primi campioni a circa 5 cm^{-1} nei più recenti, a testimonianza di un effettivo miglioramento della cristallinità del materiale.

Come già detto in precedenza, ricordiamo che questa caratterizzazione è una tecnica superficiale, sensibile ai primi 200 nm. Per tale motivo alcune misure sono state effettuate su entrambe le facce dei campioni, ma gli spettri non hanno evidenziato differenza apprezzabili, a parte una attenuazione dell'intensità del segnale.

Gli spettri Raman misurati sui nostri campioni hanno permesso di escludere la presenza di fasi spurie di solfuri di rame (Cu_{2-x}S). Tuttavia, non è possibile escludere un'eventuale fase residua di ZnS, perché ha in generale un basso segnale Raman, specialmente con il nostro set-up sperimentale in cui si utilizza una lunghezza d'onda di eccitazione di 632 nm. Un segnale più intenso si può ottenere in condizioni di Raman risonante, utilizzando un laser di energie maggiori e facendo le misure in funzione della profondità. Questa tecnica è stata utilizzata da Fontanè [104], i cui risultati sono mostrati in Figura 16 dove è evidente la presenza di ZnS sul retro del film.

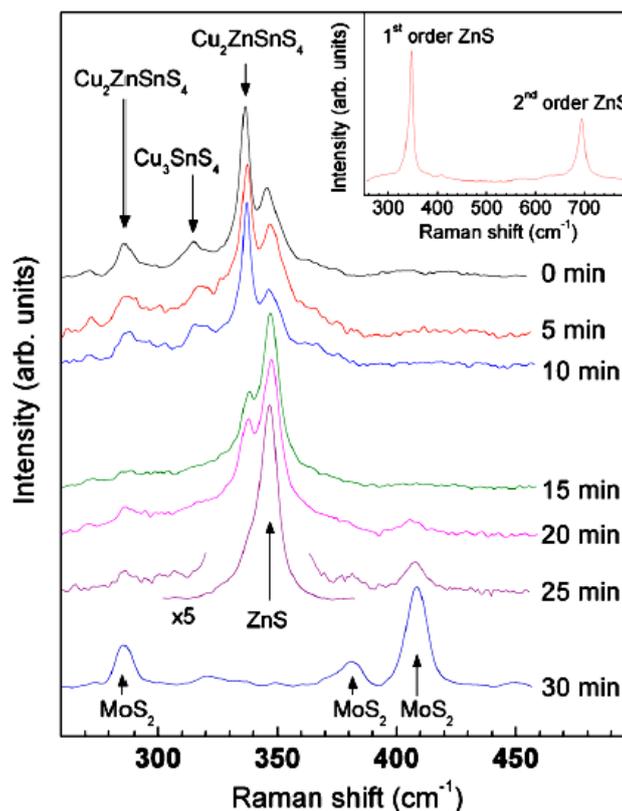


Figura 16: Spettri Raman misurati su film di CZTS con eccitazione a 325 nm a diverse profondità.

4.3.3. Analisi morfologica tramite microscopia elettronica e EDX

Nel paragrafo 4.1 abbiamo già discusso la possibilità di una eventuale segregazione di una fase di ZnS all'interfaccia tra CZTS e substrato, dovuta a una incompleta reazione di solforizzazione dei precursori, soprattutto nel caso di quelli con struttura di tipo B.

In Figura 17 sono riportate le foto SEM di due campioni di CZTS, visti in sezione, ottenuti da precursori di tipo B (pannello a destra) e di tipo T (pannello a sinistra).

Mentre i campioni ottenuti da precursori di tipo T mostrano una morfologia abbastanza omogenea, i campioni ottenuti da precursori di tipo B mostrano invece uno strato residuo all'interfaccia. Sia le misure di EDX in funzione della profondità, riportate in Figura 18 (pannello a sinistra), che gli spettri SIMS hanno effettivamente rilevato un eccesso di zinco nella regione del film vicino all'interfaccia con il substrato. In particolare le misure EDX effettuate in regioni più superficiali del film mostrano una composizione più vicina a quella aspettata dalla composizione del substrato (vedi Figura 18, pannello a destra), mentre l'analisi vicino all'interfaccia evidenzia effettivamente un aumento nella concentrazione di zinco.

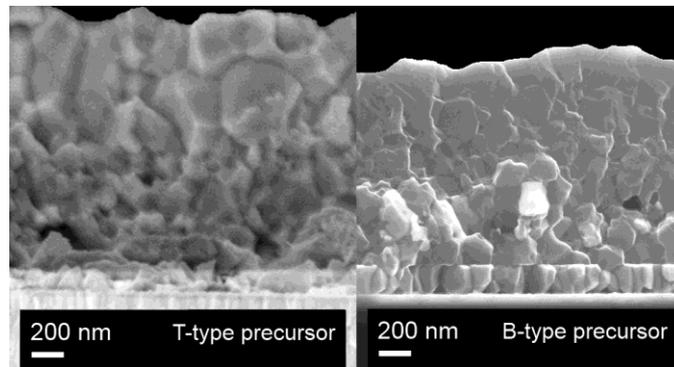


Figura 17: Immagine SEM del CZTS in cui si nota uno strato residuo di ZnS residuo dopo una solforizzazione a 550°C per 1 ora, solo nel caso del precursore tipo-B (destra)

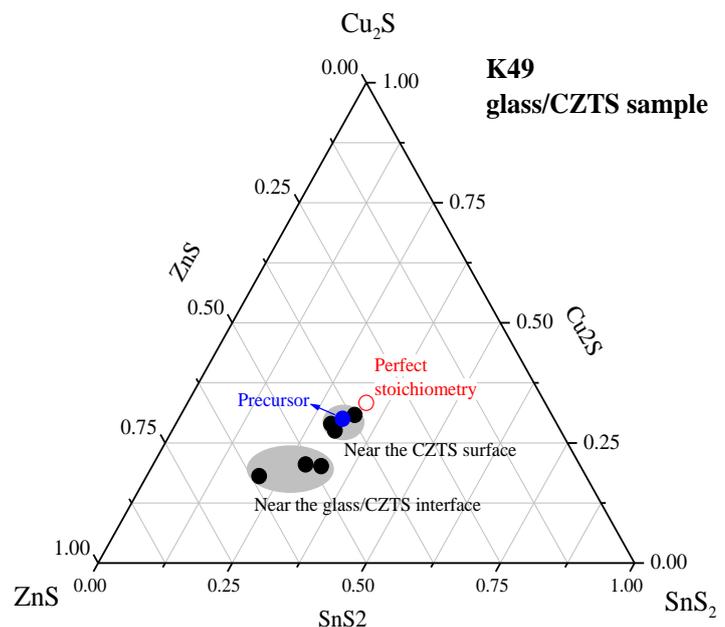
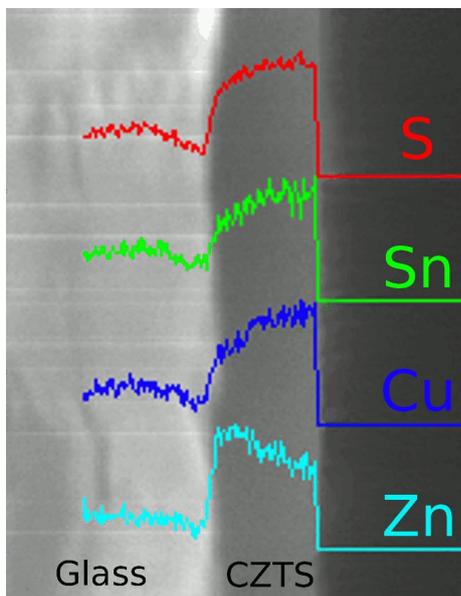


Figura 18 Profili EDX in funzione della profondità di un film di CZTS su SLG. Nel pannello a destra è riportata la composizione del film misurata vicino alla superficie e all'interfaccia con il substrato, dove il campione risulta più ricco in zinco.

4.3.4. Caratterizzazione elettrica

La resistività del materiale è un importante indice di qualità. Campioni con resistività $\rho \approx 1 \Omega \text{ cm}$ o meno contengono probabilmente una fase spuria di Cu_2S e in genere danno una bassa resistenza di shunt. La presenza di solfuri di rame nei campioni più conduttivi è in accordo con le misure di trasmittanza, che mostrano tipicamente valori più bassi rispetto a quella dei campioni più resistivi e presentano frange di interferenza anche nella regione di energia inferiore alla gap. Queste fasi spurie, infatti, hanno un alto

coefficiente di assorbimento nell'infrarosso, dovuto a difetti e portatori liberi.

Per ottenere dispositivi fotovoltaici di buona qualità la resistività del materiale deve essere maggiore di $10 \Omega \text{ cm}$. I valori più alti di resistività misurati nei nostri campioni con misure di Transmission line (TLM) sono di circa $2 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$. Considerando che, dalle misure di effetto Hall abbiamo ottenuto un limite superiore della mobilità dei portatori maggioritari pari a $1 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, usando una massa efficace di $0.48 m_0$ (dove m_0 è la massa dell'elettrone libero) [9], possiamo stimare che nei nostri campioni la distanza del livello di Fermi dalla banda di valenza è inferiore a 265 meV .

4.4. Caratterizzazione ottica

Per studiare le proprietà ottiche dei film di CZTS abbiamo effettuato delle misure di riflettanza e trasmittanza utilizzando uno spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 9 munito di sfera integratrice. I risultati sono stati utilizzati sia per ricavare le costanti ottiche dei campioni di migliore qualità, costituiti da un'unica fase, che per ottenere informazioni indirette sulla presenza di eventuali fasi spurie nei campioni più disomogenei.

Rispetto al precedente rapporto, è stato fatto un grosso salto in avanti nel miglioramento della stechiometria dei film. Le prime prove mostravano infatti delle pessime proprietà ottiche, come la trasmittanza molto bassa ($< 40\%$) a energie inferiori alla soglia di assorbimento del CZTS. Questo era dovuto all'eccesso di rame che produceva una grande quantità di solfuri (Cu_xS) che, come è noto, essendo semiconduttori degeneri, mostrano un grande assorbimento a tutte le energie.

Il miglioramento della stechiometria del precursore ha prodotto quest'anno molti campioni di CZTS con buone proprietà ottiche e bassa conducibilità. Questo è stato un passo fondamentale per l'ottenimento di celle fotovoltaiche funzionanti che hanno mostrato anche una discreta efficienza.

Nonostante il miglioramento del materiale, le misure ottiche sui film sottili mostrano una grande variabilità e risultano di difficile interpretazione. Dopo una discussione generale delle proprietà ottiche dei nostri campioni, affronteremo quindi uno studio più dettagliato per chiarire l'origine di questi problemi. In particolare mostreremo i risultati di alcune sperimentazioni effettuate nei nostri laboratori per capire l'influenza della concentrazione di zinco e della temperatura di solforizzazione sulle proprietà di assorbimento.

4.4.1. Misure spettrofotometriche e analisi dell'indice di rifrazione

In Figura 19 sono riportati i dati spettrofotometrici di un tipico film di CZTS cresciuto nei laboratori ENEA utilizzando precursori di tipo B con struttura e composizione standard, $[\text{ZnS}(220\text{nm})/\text{Sn}(115\text{nm})/\text{Cu}(100\text{nm})] \times 2$, tipicamente usati per la fabbricazione delle nostre celle solari. Si nota chiaramente la soglia di assorbimento dovuta alla gap del CZTS. Questi campioni ottimizzati, a differenza di molti dei film analizzati nell'annualità precedente, mostrano delle frange di interferenza ben visibili a testimonianza di una buona morfologia dei film.

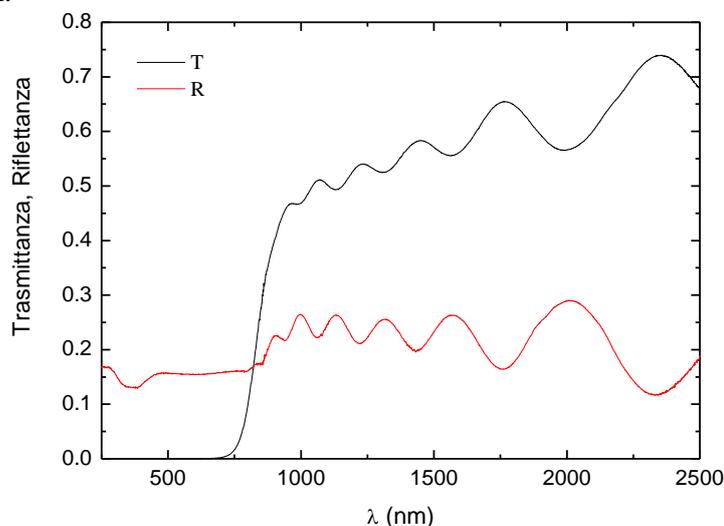


Figura 19. Riflettanza (R) e trasmittanza (T) di un tipico film di CZTS su vetro SLG ottenuto nei laboratori ENEA per solforizzazione di un precursore di tipo B ricco in Zn.

Utilizzando questi risultati è possibile ricavare sia l'indice di rifrazione che il coefficiente di assorbimento del film. In teoria entrambe queste grandezze potrebbero essere ricavate utilizzando il metodo di Swanepoel [105]. Tuttavia, secondo questo metodo, l'indice di rifrazione viene ricavato utilizzando il contrasto delle frange di interferenza e perciò fornisce risultati affidabili solo quando lo spettro di trasmittanza presenta una chiara regione trasparente.

Tuttavia, come si osserva in Figura 19, nei nostri campioni non si identifica una regione in cui l'assorbimento sia completamente trascurabile. In questo caso l'indice di rifrazione risulta affetto da un errore piuttosto grande ed è perciò conveniente utilizzare un metodo grafico basato sulla distanza (Δ) tra le frange di interferenza in funzione di $1/\lambda$, stimando n con la semplice formula $n = 1/(4d\Delta)$, dove d è lo spessore del film che viene misurato con un profilometro.

Una seconda analisi che permette di ottenere sia una ulteriore stima dell'indice di rifrazione che l'ordine di interferenza consiste in un metodo grafico in cui si utilizza la relazione: $1/\lambda_i = (i+m_0)/(4nd)$, dove λ_i è la posizione dei punti di massimo e di minimo (punti critici), i è una sequenza di numeri interi ($i=1,2,\dots$) e m_0 è un numero intero (costante) tale che $i + m_0 = m_i$ corrisponde all'ordine di interferenza dell' i -esimo punto critico. Il fit lineare dei punti sperimentali $1/\lambda_i$, riportati in un grafico in funzione di i , fornisce quindi sia l'ordine di interferenza che il valore del rapporto nd (e cioè l'indice di rifrazione n una volta che d sia noto).

Infine, una stima più dettagliata dell'indice di rifrazione per ogni λ_i nella regione di energie coperta dalle frange di interferenza può essere ricavata utilizzando l'ordine di interferenza e la posizione dei picchi, tramite la relazione $n(\lambda_i) = m_i\lambda_i/(4d)$.

Questo tipo di analisi è stata effettuata su diversi campioni. I valori di n stimati con questi metodi risultano compatibili tra loro e forniscono, nella regione sotto gap, un valore medio di circa 2.4, in ragionevole accordo con quanto misurato in materiali simili come il CIGS e con quanto previsto da calcoli teorici [9].

L'andamento dell'indice di rifrazione in una regione di energie maggiori rispetto a quelle coperta dalle frange, può essere estrapolato utilizzando delle relazioni empiriche, come quella di Cauchy o di Sellmeier, ottenendo le curve riportate in Figura 20. Osserviamo che queste curve descrivono l'indice di rifrazione in modo abbastanza corretto nella regione più trasparente, mentre si possono ottenere valori sovrastimati man mano che ci si avvicina alla gap del materiale (circa 830 nm).

Un altro modo per stimare il valore di n ad alte energie è quello di utilizzare la riflettività sopra gap. In questa regione, infatti, l'unico contributo alla riflettanza è quello dell'interfaccia aria/CZTS e in prima approssimazione (trascurando il coefficiente di estinzione k rispetto all'indice di rifrazione n), si può assumere $R = (n-1)^2/(n+1)^2$. Ovviamente, il valore della riflettanza sopra gap viene fortemente influenzato dall'eventuale presenza di fasi spurie in superficie, in particolare i solfuri di rame. Si osserva infatti una correlazione tra la riflettanza sopra gap e la trasmittanza del materiale sotto gap: nei campioni di peggiore qualità con bassa trasmittanza e frange di interferenza assenti (o poco evidenti), la riflettanza sopra gap è di circa 0.1 (valore di riferimento a 600 nm). Viceversa, i campioni di migliore qualità che mostrano trasmittanze maggiori e frange di interferenza più pronunciate, hanno tipicamente una riflettanza di circa 0.2 a 600 nm. Assumendo quindi che il valore di $R = 0.2$ sopra soglia ($\lambda \approx 600$ nm) corrisponda a una superficie con assenza di solfuri di rame, si ottiene per l'indice di rifrazione un valore più ragionevole di circa $n(600 \text{ nm}) \sim 2.65$.

Il coefficiente di assorbimento viene ricavato analizzando lo spettro di trasmittanza con il metodo di Swanepoel, dove per l'indice di rifrazione viene utilizzato l'andamento ricavato con l'analisi descritta in precedenza. Un tipico spettro di assorbimento, corrispondente al profilo di trasmittanza riportato in Figura 19, è rappresentato in Figura 21. Osserviamo che lo spettro non varia apprezzabilmente utilizzando, per l'indice di rifrazione, l'andamento ottenuto dal fit di Cauchy o di Sellmeier. Osserviamo, inoltre, che l'eventuale sovrastima di n nella regione sopra gap non comporta grandi errori su α , che risulta in buon accordo con l'andamento, più approssimato, che si ottiene dagli spettri sperimentali di R e T con la semplice formula: $\alpha \sim -1/d \times \ln[T/(1-R)]$.

Gli spettri di trasmittanza dei campioni preparati a partire da precursori di tipo T mostrano tipicamente frange di interferenza molto meno evidenti rispetto a quelli preparati da precursori di tipo B, con la stessa quantità di ZnS. Per questi campioni l'analisi di Swanepoel risulta, ovviamente, molto più difficoltosa e perciò il coefficiente di assorbimento è stato ricavato utilizzando semplicemente la relazione approssimata a partire dai dati sperimentali di trasmittanza e riflettanza.

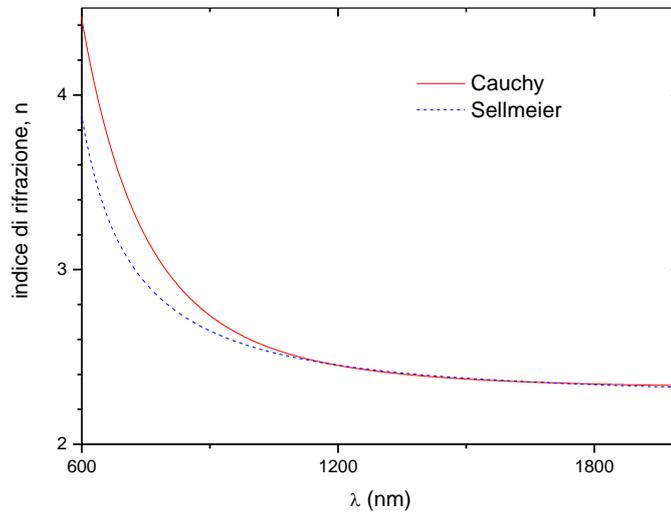


Figura 20 andamento dell'indice di rifrazione ottenuto con le analisi descritte nel testo, utilizzando un fit con le formule di Cauchy (curva rossa continua) e di Sellmeier (circa blu tratteggiata), per un tipico campione di CZTS.

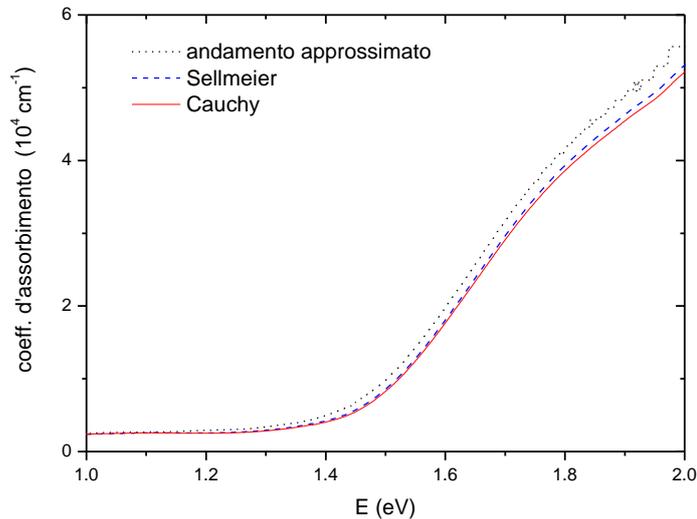


Figura 21 Tipico spettro di assorbimento, corrispondente al profilo di trasmittanza riportato in Figura 19 analizzato con il metodo di Swanepoel, utilizzando i valori di n ottenuti dal fit di Cauchy (curva rossa continua), di Sellmeier (curva blu tratteggiata). La curva nera (a puntini) corrisponde infine a quella trovata con la formula approssimata.

La Figura 22 mostra che i dati di $\alpha(E)$ ricavati dalle nostre analisi rientrano ampiamente nel range di variazione riportato in letteratura e che anche per noi non è possibile individuare in modo chiaro una regione di linearità nell'andamento di $(\alpha E)^2$ in funzione di E .

Il minore contrasto tra le frange osservato nei campioni di tipo T può essere spiegato ipotizzando un aumento di fenomeni di *scattering*, ragionevolmente imputabile alla presenza di nanodomini di ZnS. Infatti, come già discusso nel paragrafo 4.3, mentre nei campioni di tipo B l'eventuale eccesso di zinco rimane segregato all'interfaccia CZTS/vetro, in quelli di tipo T tale eccesso si ridistribuisce lungo tutto lo spessore, rendendo più probabile la formazione di *cluster* di ZnS.

Per cercare di chiarire questi problemi abbiamo affrontato uno studio più sistematico delle proprietà ottiche del CZTS, analizzando le variazioni del coefficiente di assorbimento in funzione della stechiometria e del processo di annealing del materiale. Per il momento ci siamo concentrati sull'effetto della quantità di ZnS depositata nei precursori e sulla variazione della temperatura di solforizzazione. L'effetto di entrambi questi parametri verrà discusso in dettaglio nel successivo paragrafo.

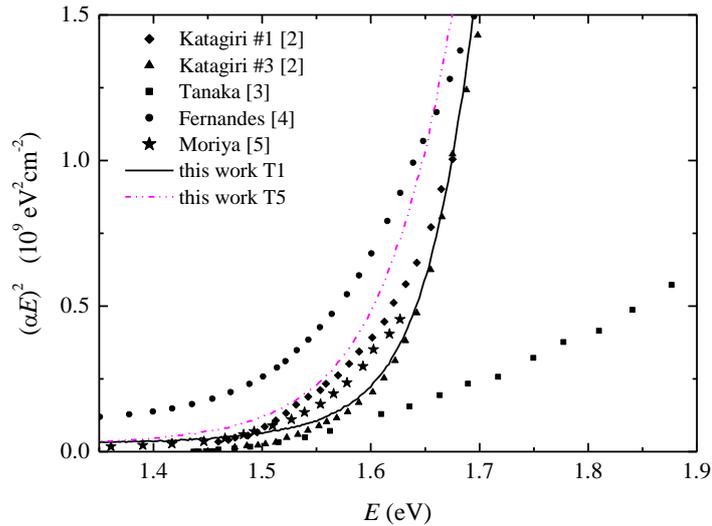


Figura 22. Paragone tra alcuni andamenti di $(\alpha E)^2$ in funzione di E presenti in letteratura e due curve ricavate da misure di trasmittanza eseguite su nostri campioni con diversi contenuti di Zinco.

4.4.2. Effetto del contenuto di ZnS e di T_{sulf} sulle proprietà ottiche

Allo scopo di chiarire l'effetto della quantità di ZnS e della temperatura di solforizzazione sulle proprietà ottiche dei campioni di CZTS, sono state effettuate misure spettrofotometriche su campioni preparati in ENEA usando precursori con diversi contenuti di Zn e solforizzati a temperature diverse. I precursori usati per studiare l'influenza del contenuto di Zn hanno rapporti atomici pari a $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn} = 2:x:1$ dove x assume 5 diversi valori: 0.88, 1.00, 1.12, 1.31, 1.44. Questi precursori sono stati preparati dividendo il contenuto totale di ZnS in due strati uguali (tipo-B con struttura vetro/**ZnS**/Sn/Cu/**ZnS**/Sn/Cu con spessore dello ZnS variabile tra 250 e 360 nm) oppure in 3 strati (tipo-T con struttura vetro/**ZnS**/Sn/Cu/**ZnS**/Sn/Cu/**ZnS** ed in cui lo strato di ZnS adiacente al substrato di vetro ha uno spessore costante di 100 nm). In questo modo i precursori di tipo T hanno gli stessi contenuti totali di zinco dei precursori di tipo B, ma hanno una migliore distribuzione di ZnS lungo lo spessore ed in particolare un minore accumulo vicino al substrato.

Le misure ottiche dei film ottenuti variando la quantità di ZnS nei precursori di tipo B e di tipo T mostrano caratteristiche abbastanza diverse. I primi hanno delle curve di trasmittanza con frange accentuate, e solo piccoli spostamenti in energia della soglia di trasmittanza. Invece, nella serie proveniente dai precursori di tipo T (con contenuto di ZnS crescente da T1 a T5), le frange sono meno ampie ed è visibile, al crescere del contenuto di Zn, un calo della trasmittanza a lunghezze d'onda poco superiori alla soglia di assorbimento (Figura 23).

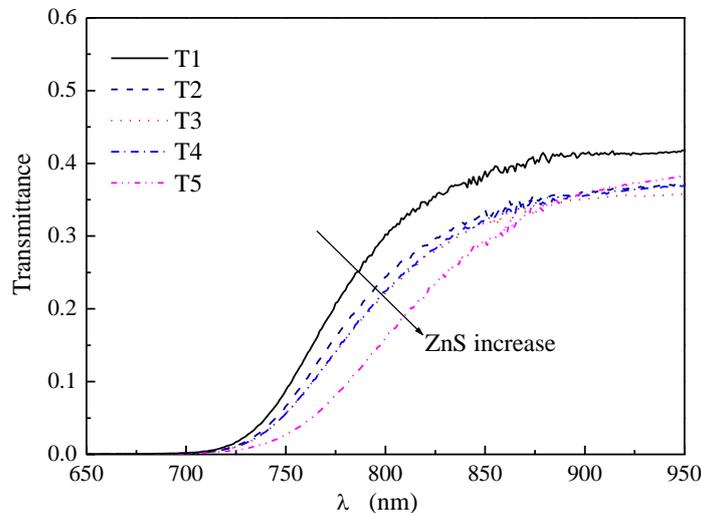


Figura 23: Misure di trasmittanza dei campioni di CZTS con Zn variabile solforizzati a 550°C .

Un'analisi più accurata può essere fatta analizzando il coefficiente d'assorbimento α ottenuto dalla trasmittanza e dalla riflettanza del film usando l'espressione approssimata $\alpha = -1/d \log(T/(1-R))$ dove d è lo spessore del film. Tipicamente il valore della gap viene ricavato dalla zona lineare del grafico $(\alpha E)^2$ con E , ma come si vede in Figura 24, è quasi impossibile identificare una regione lineare su cui poter fare un fit. Guardando le curve di $\alpha(E)$ in scala logaritmica (Figura 25) non si nota un chiaro restringimento della gap all'aumentare dello Zn, mentre si riscontra un andamento lineare nell'intervallo di energia da 1.55 a 1.7 eV.

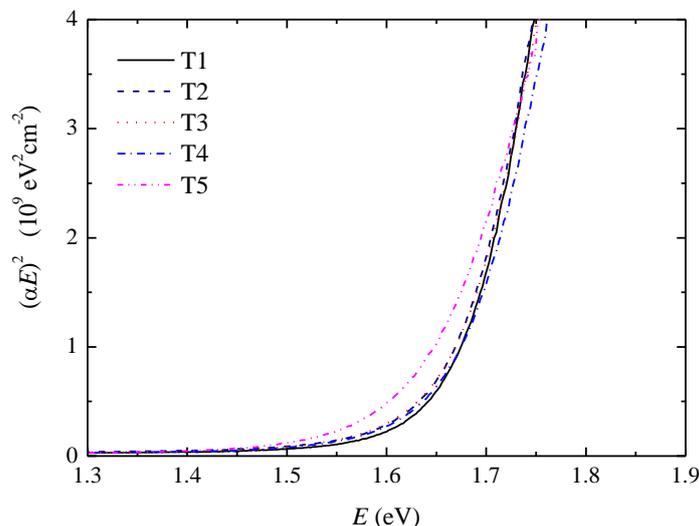


Figura 24: $(\alpha E)^2$ della serie di CZTS con differente contenuto di Zn solforizzato a 550°C.

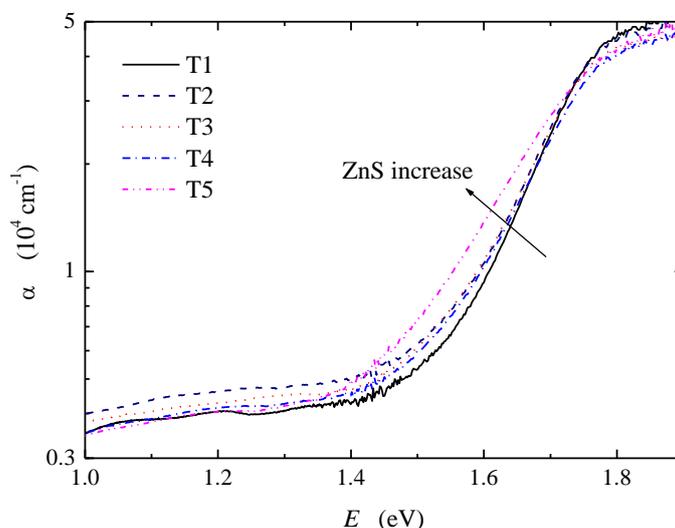


Figura 25: Coefficiente d'assorbimento della serie di CZTS con differente contenuto di Zn solforizzato a 550°C.

La presenza di una coda esponenziale (coda di Urbach) è la tipica conseguenza del disordine del materiale e si nota che la sua energia caratteristica aumenta da 107 meV per $x = 0.88$ (T1) a 143 meV per $x = 1.44$ (T5). La ragione per cui questo trend non è osservato nei campioni di CZTS ottenuti a partire dal precursore tipo-B è probabilmente la segregazione dello strato di ZnS nel retro del film (all'interfaccia con il substrato), per cui parte dello ZnS non è coinvolto nella formazione del CZTS, che di conseguenza mostra una stechiometria simile per tutti i campioni (B1-B5). È diverso il caso dei campioni T1-T5, in cui tutto lo ZnS in eccesso sembra coinvolto nella reazione.

Il secondo punto da analizzare è la dipendenza delle proprietà ottiche dalla temperatura di solforizzazione (T_{sulf}). Oltre alle variazioni indotte dalla stechiometria infatti un altro gruppo [8] indica la temperatura di solforizzazione come un parametro critico, osservando infatti un abbassamento della gap all'aumentare di

T_{sulf} . Sono state quindi misurate le trasmittanze dei campioni ottenuti a partire dai precursori B2, B3 e B4 solforizzati a diverse temperature ($T_{\text{sulf}} = 540^{\circ}\text{C}$, 550°C , 560°C). Tutti i precursori analizzati mostrano un comportamento simile: i dati di trasmittanza dei campioni ottenuti a partire dal precursore B2 ($x = 1$) sono riportati in Figura 26.

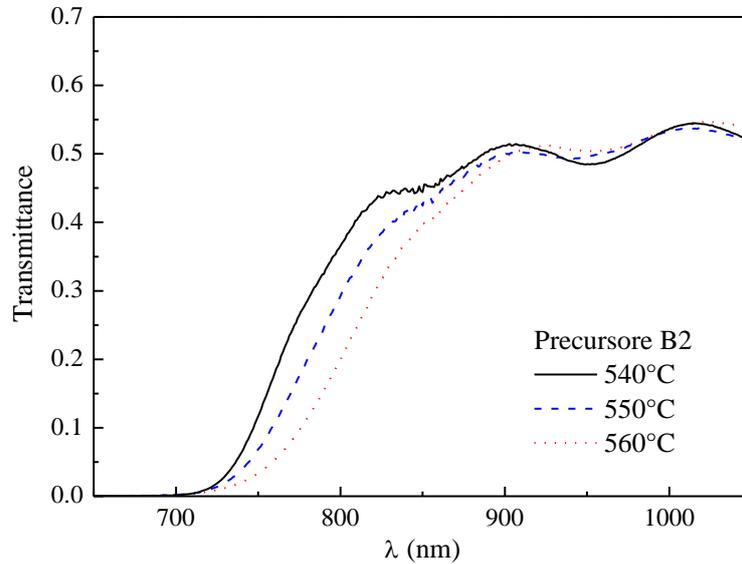


Figura 26: Trasmittanza della serie di CZTS solforizzati a diverse temperature.

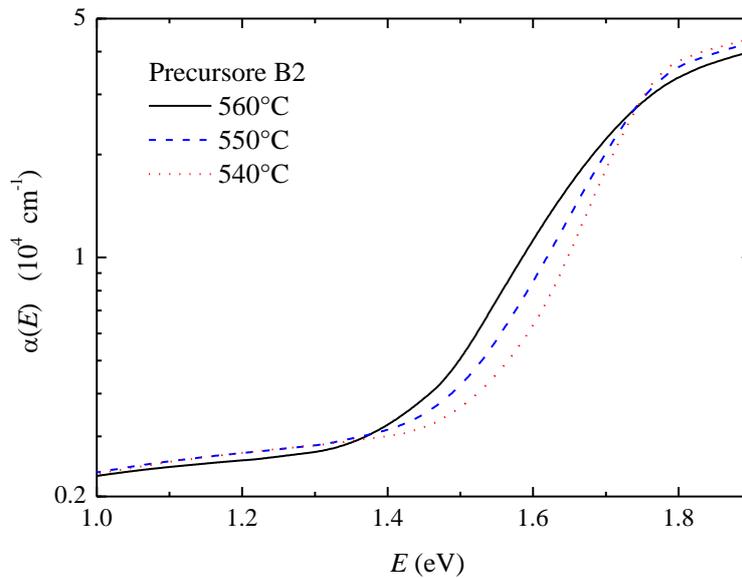


Figura 27: Coefficiente d'assorbimento dei campioni di CZTS ottenuti solforizzando il precursore B2.

Come si può notare l'aumento di T_{sulf} comporta uno spostamento della trasmittanza verso lunghezze d'onda maggiori. L'andamento di $\alpha(E)$ per questo set di dati (Figura 27) mostra una variazione della soglia di assorbimento all'aumentare della T_{sulf} .

Se si descrive, come nel caso precedente, tale andamento con la coda di Urbach si può notare un aumento della sua energia caratteristica da 93 a 125 meV quando la T_{sulf} passa da 540 a 560 °C.

Discutiamo ora brevemente la possibile origine fisica del disordine alla base della comparsa di una coda di Urbach. Una sorgente di disordine presente in tutti i semiconduttori sono i fononi che danno però origine a code di Urbach che si allargano all'aumentare della temperatura e che a temperatura ambiente hanno energie caratteristiche tipicamente inferiori a 10 meV. Un'altra causa, che potrebbe essere più significativa nel nostro caso, è il disordine nella distribuzione dei cationi che abbiamo discusso nel paragrafo 1.2.

Essendo il ΔE di formazione dei primi 3 ordinamenti riportati in **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** (I-4, P-42c, I-42m) molto piccolo, e minore di kT a temperatura ambiente, si può concludere una coesistenza dei 3 polimorfi con simile concentrazione. La concentrazione degli ultimi due ordinamenti, che hanno una energia di formazione più alta, potrebbe invece dipendere dai dettagli del processo di crescita e di raffreddamento dei campioni e perciò potrebbe spiegare l'allargamento della coda di Urbach all'aumentare della temperatura di solforizzazione.

Un simile allargamento all'aumentare del contenuto di Zn si può invece spiegare supponendo che lo Zn in eccesso formi "nanodomini" a gap più alta. A causa della loro bassa assorbanza non si attribuisce a questi domini una diretta influenza sulla variazione del coefficiente d'assorbimento, ma si può ragionevolmente supporre che essi diano un contributo all'aumento del disordine del sistema.

Siccome un'alta temperatura di solforizzazione aiuta anche ad ottenere una migliore interdizione tra il CZTS ed lo ZnS in eccesso localizzato vicino al substrato nei precursori di tipo B, l'aumento della concentrazione di Zn potrebbe anche essere la causa del *trend* mostrato in Figura 27. Sono in corso altri esperimenti sui precursori di tipo T per chiarire questo punto.

I valori dell'energia caratteristica di queste code di Urbach (circa 100 meV) possono sembrare sorprendentemente grandi ma possiamo trovare un altro sostegno all'ipotesi di un disordine così grande in una recente analisi della banda di luminescenza dei difetti a 1.3 eV che è stata interpretata sulla base di una coda gaussiana con una deviazione standard di ben 170 meV [106].

5. Le celle

5.1. Il processo di fabbricazione

La struttura delle celle fotovoltaiche realizzate nel nostro laboratorio usando il CZTS come assorbitore, è quella tipica usata dalla maggior parte degli autori in letteratura e che viene anche impiegata per le celle al CIGS. La struttura in questione è mostrata in Figura 28 ed è costituita dai seguenti strati: SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/ZnO:Al/griglia. La separazione di carica avviene grazie a un'eterogiunzione rettificante tra il CZTS di tipo p e il CdS di tipo n.

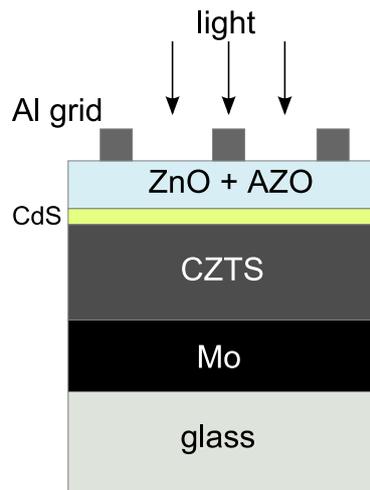


Figura 28. Tipica struttura di una cella solare in CZTS.

Il vetro usato è un vetro soda lime (SLG) che come è noto è ricco in sodio. Questo elemento diffondendo attraverso il contatto metallico posteriore durante la crescita del CZTS, porta a una migliore crescita dei grani e in generale a una migliore qualità del materiale. Il contatto ohmico sul retro è generalmente di molibdeno depositato tramite RF sputtering. Per confronto sono stati anche realizzati alcuni dispositivi con il contatto sul retro in oro. Su questi substrati metallizzati si cresce il CZTS utilizzando la tecnica a due step descritta prima.

Finita la solforizzazione si deposita un sottile strato di solfuro di cadmio (CdS) di circa 60 nm con un metodo chimico chiamato *chemical bath deposition* (CBD). Questo strato viene comunemente chiamato strato *buffer*. Il contatto superiore è costituito da un strato di ZnO intrinseco seguito da uno strato di ZnO drogato *n-type* con Al, entrambi depositati per RF sputtering. Lo strato di ZnO intrinseco è utilizzato principalmente per diminuire la resistenza di shunt nei dispositivi anche se molte celle in letteratura, anche di alta efficienza, sono state ottenute senza questo strato. I due strati di ZnO vanno a formare il cosiddetto "strato finestra". In ultimo viene evaporata termicamente una griglia di Al per migliorare la raccolta della corrente e ridurre la resistenza serie del dispositivo.

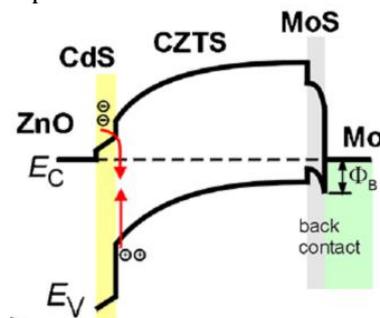


Figura 29. Profilo delle bande in una cella Mo/CZTS/CdS/ZnO.

Nei paragrafi successivi descriveremo in dettaglio i processi di deposizione e la caratterizzazione dei diversi strati che compongono i dispositivi. Successivamente mostreremo le caratteristiche delle celle così realizzate e discuteremo le problematiche connesse al contatto posteriore.

5.2. La deposizione del molibdeno

Lo strato di molibdeno utilizzato per il contatto sul retro delle celle fotovoltaiche è stato depositato per RF-magnetron sputtering su un substrato di vetro soda lime, utilizzando una configurazione di sputtering confocale. Il processo di deposizione è stato ottimizzato per ottenere una buona adesione, sia tra Mo e substrato che tra CZTS e Mo, e per avere, allo stesso tempo, uno strato metallico con una sheet resistance minore possibile per garantire una bassa resistenza serie nei dispositivi fotovoltaici.

Lavori precedenti [107] riportano che i film depositati a bassa pressione presentano una bassa resistività, che si avvicina al valore di *bulk* a temperatura ambiente ($\rho_b = 5.4 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$), mentre per alte pressioni di deposizione si ottengono film con una resistività maggiore, anche fino a 100 volte quella di *bulk*. Questa correlazione tra le proprietà elettriche del film di molibdeno e la pressione di sputtering è dovuta alla diversa morfologia che si ottiene nelle diverse condizioni di deposizione: a bassa pressione, infatti, si ottengono film con stress compressivo e molto compatti, mentre a pressioni più alte i film presentano uno stress tensile con un'elevata porosità, responsabile della bassa conducibilità elettrica.

Il nostro processo di sputtering è stato dunque ottimizzato utilizzando tre passi di deposizione. Il primo passo consiste in una deposizione di circa 20 minuti ad alta pressione ($P \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$), per garantire una buona adesione tra vetro e molibdeno. Il secondo passo ha una durata di 35 minuti e usa una pressione più bassa ($P \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mbar}$), per ottenere un film con elevata conducibilità. Infine l'ultimo passo del processo consiste in una deposizione di 10 minuti nuovamente a bassa pressione ($P \sim 2 \times 10^{-2} \text{ mbar}$), per ottenere una superficie più porosa che favorisca l'adesione tra molibdeno e il CZTS. Tutto il processo di deposizione viene effettuato con una potenza di sputtering costante pari a 300 W e senza alcun riscaldamento intenzionale del substrato. Con questo processo si ottengono film di circa $0.5 \mu\text{m}$, con valori tipici della sheet resistance di circa $0.5 \Omega/\text{sq}$. Il processo dura in totale 65 minuti e la rate di deposizione è circa 10 nm/min .

Dal punto di vista morfologico, osserviamo che i film di molibdeno ottenuti con l'attuale processo di deposizione non appaiono perfettamente compatti, ma presentano dei buchi di diametro dell'ordine delle decine di micrometri, probabilmente imputabili allo stress. Parte del lavoro di ricerca è quindi attualmente indirizzato all'ulteriore ottimizzazione del processo di deposizione del molibdeno, introducendo dei passi intermedi in cui la pressione viene variata gradualmente, evitando passaggi bruschi che possano generare strati adiacenti di molibdeno con stress molto diversi tra loro. Parallelamente, fissando la pressione di deposizione, stiamo ottimizzando il flusso di argon da mantenere durante le diverse fasi di crescita.

Abbiamo fatto anche alcune prove di deposizione in funzione della temperatura (max 150°C). Come vedremo nel paragrafo successivo, nonostante l'orientazione dei piani cristallini sembri dipendere da questo parametro, la conducibilità e la morfologia sembrano esserne indipendenti. Anche l'orientazione del solfuro di molibdeno che si forma tra il Mo e il CZTS durante la solforizzazione del precursore (vedi par. 5.5.1), non dipende dall'orientazione del film di Mo sottostante. Per questo motivo e per ottimizzare i tempi di deposizione abbiamo deciso di depositare gli strati di Mo a temperatura ambiente.

5.2.1. Caratterizzazione dei film di molibdeno tramite XRD

I film di molibdeno sono stati caratterizzati sia tramite misure di raggi X in configurazione θ - 2θ che attraverso l'analisi delle figure polari. Entrambe queste misure hanno rilevato diversi tipi di tessitura a seconda della temperatura del substrato durante la deposizione del film. Dall'intensità dei picchi di diffrazione osservati nei profili θ - 2θ , è possibile identificare una orientazione preferenziale [110] nei film depositati a temperatura ambiente, mentre si identifica un'orientazione preferenziale [111] in quelli depositati a 150°C . Quest'ultima orientazione è rivelata dal riflesso (222) dello spettro θ - 2θ , poiché il picco (111) è proibito in una struttura bcc. Da questa analisi preliminare abbiamo scelto le figure polari (110) e (222) come le più significative per una caratterizzazione di tessitura dei nostri campioni.

In Figura 30 sono riportate le figure polari di due film di molibdeno, Mo5 e Mo9, depositati rispettivamente a 150°C e a temperatura ambiente. La figura polare relativa al picco (110) del campione Mo5 (pannello a) mostra il massimo a $\psi = 35^\circ$ (e non a $\psi = 0^\circ$). Questo, per una struttura bcc, corrisponde a un'orientazione [111], che viene infatti confermata dalla figura polare del riflesso (222) (pannello b), in cui si

ha un polo centrale a $\psi = 0^\circ$. La mancanza di singoli poli in ϕ (ovvero la presenza di una distribuzione uniforme in ϕ), suggerisce una tessitura a fibra, con i grani distribuiti in modo casuale nel piano del film. In base alle stesse considerazioni, le figure polari dei picchi (110) e (222) riportate nei pannelli c e d per il campione Mo9, depositato senza riscaldamento intenzionale del substrato, mostrano, al contrario, una orientazione preferenziale [110], ancora con una tessitura a fibra come nel caso precedente.

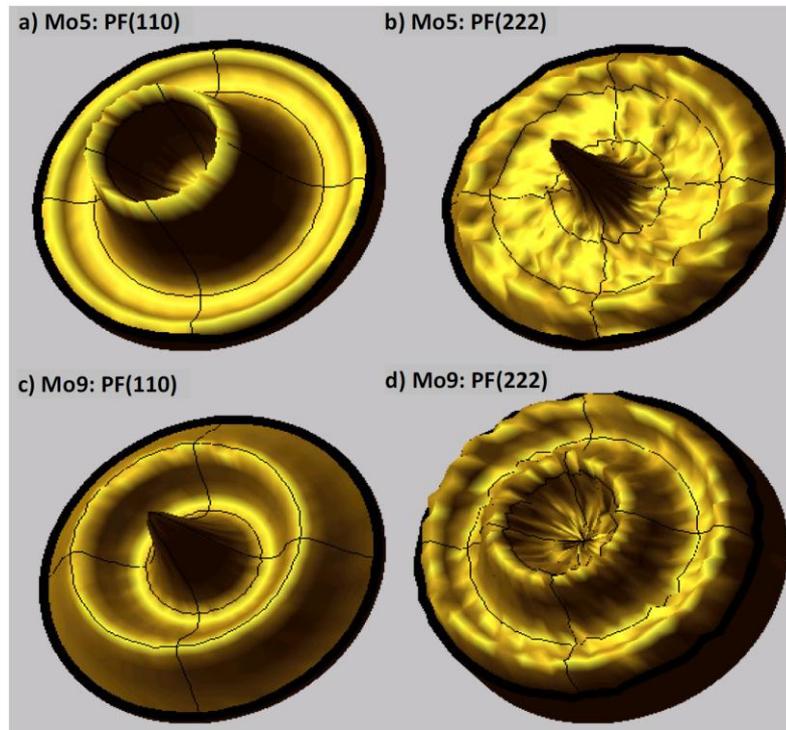


Figura 30: Figure polari dei picchi (110) e (222) dei campioni Mo5 e Mo9, depositati rispettivamente a 150°C e a temperatura ambiente.

5.3. Lo strato buffer. CdS e ZnS per CBD

5.3.1. Il CdS come strato buffer

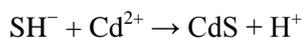
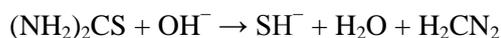
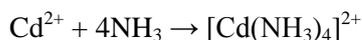
Il solfuro di cadmio è un semiconduttore con una gap diretta di circa 2,42 eV a temperatura ambiente (affinità elettronica di 4.5 eV) usato spesso come *buffer* nelle celle solari basate su CIGS o CdTe. Il CdS esiste sia nella struttura della wurtzite (esagonale) con gli atomi di zinco in posizione tetraedrica, che è stabile a temperatura ambiente, sia in quella della zincoblenda (cubica) che è instabile [108].

Il *buffer* di CdS nelle eterogiunzioni ha diverse funzioni: ottimizzare l'allineamento delle bande tra CZTS e ZnO [1]; realizzare un'interfaccia con pochi difetti [2] e quindi allungare la vita dei portatori di carica in eccesso [3]; proteggere la superficie dell'assorbitore durante lo sputtering dello ZnO [1]. Analogamente a quanto osservato nelle celle in CIGS inoltre, si potrebbe anche ipotizzare che una diffusione del Cadmio nella regione superficiale del CZTS possa produrre un drogaggio di tipo n, utile ad una migliore qualità della giunzione.

Tra le diverse tecniche di deposizione la cosiddetta *chemical bath deposition* (CBD) risulta essere quella più economica e che permette di ottenere film di CdS che danno efficienze maggiori nei dispositivi fotovoltaici. Questo è probabilmente dovuto al fatto che tale processo produce una buona pulizia della superficie dell'assorbitore e favorisce l'interdiffusione degli atomi di Cd all'interfaccia.

È da sottolineare però che le caratteristiche fisiche (morfologia, proprietà ottiche ed elettriche) del film di CdS dipendono fortemente dalle condizioni di deposizione (pH della soluzione, temperatura, agitazione e tempo di deposizione). Quindi è necessario un buon controllo di questi parametri per avere delle deposizioni riproducibili.

Per la CBD del CdS viene sfruttata l'idrolisi della tiourea ((NH₂)₂CS) come sorgente di zolfo. La soluzione acquosa contiene inoltre un sale di cadmio (per esempio CdSO₄ o CdI₂) e ammoniaca come stabilizzatore di pH. Le reazioni chimiche che avvengono in soluzione sono:



Lo ione Cd²⁺ precipita grazie all'azione dello ione SH⁻ generato dalla lenta idrolisi della tiourea. Se la concentrazione di questi ioni non è molto superiore al prodotto di solubilità del CdS si avrà una nucleazione eterogenea del CdS sulle pareti del contenitore e sul substrato con la crescita di un film compatto. Se invece la concentrazione di questi ioni eccede di molto il prodotto di solubilità del CdS (e con l'invecchiamento della soluzione e la relativa idrolisi della tiourea ci si muove in questa direzione) si avrà una nucleazione omogenea nella soluzione con la conseguente precipitazione di particolato e deposizione di film porosi. I componenti della soluzione vengono perciò miscelati subito prima del processo e inseriti in un contenitore già scaldato alla temperatura di deposizione T_{dep} (circa 60°C) e sottoposti a continua agitazione. La nucleazione e la crescita del CdS parte dopo un ritardo che diminuisce al salire della temperatura e che a 80°C è di qualche minuto. La deposizione di alcune decine di nm di CdS richiede poi altri 10 – 20 min. L'incremento di velocità di nucleazione con T_{dep} si riflette anche in un calo parallelo del grain size con T_{dep}: i grani hanno comunque dimensioni dell'ordine di poche decine di nm.

Le ricette presenti in letteratura sono molte e con caratteristiche a volte molto diverse [47, 66, 109, 110]. Gli spessori finali però sono sempre circa 70 nm. Il motivo per cui si cerca di rendere lo strato di CdS il più sottile possibile sta nel fatto che la gap del CdS ha un valore tale che parte della luce dello spettro solare nel violetto e ultravioletto viene assorbita.

Nel nostro laboratorio sono state fatti diversi tentativi di deposizione di CdS. Nelle prime prove si è seguita la ricetta di Katagiri [47] che però utilizza concentrazioni troppo alte di tiourea e idrossido di ammonio con il risultato di avere film disomogenei con una adesione del CdS molto scarsa. In seguito si è provata la ricetta di Mann [110]. In questa soluzione le concentrazioni dei reagenti risultano circa la metà rispetto a quelle utilizzate nelle soluzioni di Katagiri e perciò la nucleazione delle particelle di CdS ha una cinetica più lenta che favorisce una migliore adesione del film sul substrato.

Tra le prove effettuate si è provato a ridurre la quantità di ammoniaca e si è abbassata la temperatura fino a 50-55°C. In entrambi i casi il film di CdS non si è formato o in generale non ha aderito.

Abbiamo alla fine scelto di usare una ricetta molto simile a quella di Mann [110] che qui riportiamo.

1. Si portano 150 ml di acqua a 60°C in un becker e la si mantiene in continua agitazione tramite stirrer per tutta la durata del processo
2. Si immerge il campione su cui depositare
3. Si aggiungono 27.6 ml di NH₃ al 25%.
4. Si aggiungono 10 ml di soluzione acquosa 30 mM di CdI₂
5. Si aggiungono 1.09 g di tiourea e si porta la soluzione a 200 ml con acqua. Da questo momento si comincia a misurare il tempo di deposizione. Dopo qualche minuto la soluzione diventa gialla e torbida.
6. Si mantiene una temperatura fissa di 60°C per 20 minuti
7. La soluzione è trasparente per i primi 2 minuti
8. Si estrae il campione e lo si sciacqua con acqua deionizzata
9. Si risciacqua il campione in ultrasuoni in una soluzione di ammoniaca e acqua (1 a 10 in volume)
10. Si risciacqua il campione in acqua deionizzata

Ricordando che la massa molare di CdI₂ è 366.22 g/mol, della tiourea CH₄N₂S è 76.12 g/mol e che quella dell'ammoniaca NH₃ è 17.00 g/mol (una soluzione di ammoniaca al 25% contiene 13.29 mol/l), le concentrazioni dei vari reagenti nella soluzione di deposizione sono pertanto M(CdI₂) = 1.5 mM, M(CH₄N₂S) = 71.6 mM, M(NH₃) = 1.83 M.

I film così ottenuti sono lucidi, compatti e ben adesi sul vetro o sulla superficie del CZTS a seconda di dove vengono depositati. Sui film di CdS depositati su vetro sono state misurate le proprietà ottiche, elettriche e lo spessore. Misure elettriche di quattro punte in configurazione lineare non hanno permesso di misurare la resistività perché troppo elevata per il nostro strumento. Possiamo quindi dire che la resistività del CdS è superiore a $3 \Omega \text{ cm}$. In Figura 31 sono rappresentate misure ottiche di trasmittanza su campioni di CdS con diversi spessori. Si nota una chiara tendenza ad assorbire sopra gap (500 nm) con l'aumentare dello spessore. Sotto gap invece nonostante si osservi lo stesso trend bisogna fare attenzione ai fenomeni di interferenza.

Infine le misure di raggi X sono state fatte all'Università di Trento in configurazione angolo radente perché in configurazione θ - 2θ non si osserva alcuna segnale di diffrazione a causa dello spessore troppo sottile del film. I risultati sono mostrati in Figura 32.

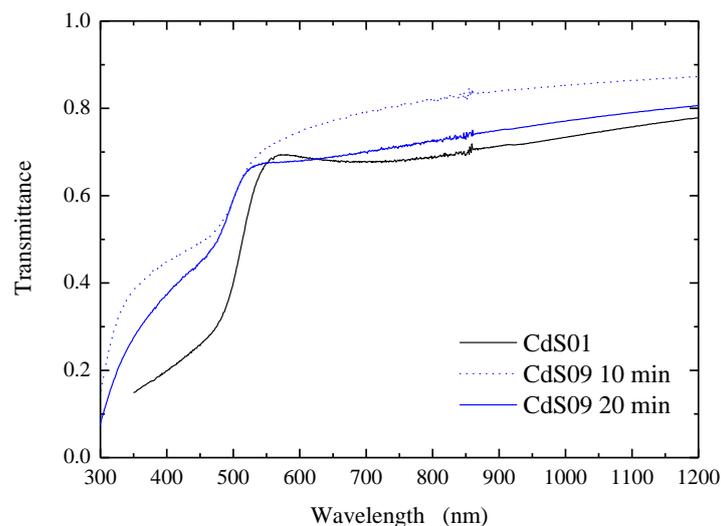


Figura 31. Misure di trasmittanza su film di CdS depositati per CBD su vetro SLG. I tre film differiscono principalmente per lo spessore. CdS01 ha uno spessore di 120 nm (profilometro), il CdS09 depositato per 20 min ha uno spessore di 70 nm mentre il CdS09 depositato per 10 min ha uno spessore di 40 nm.

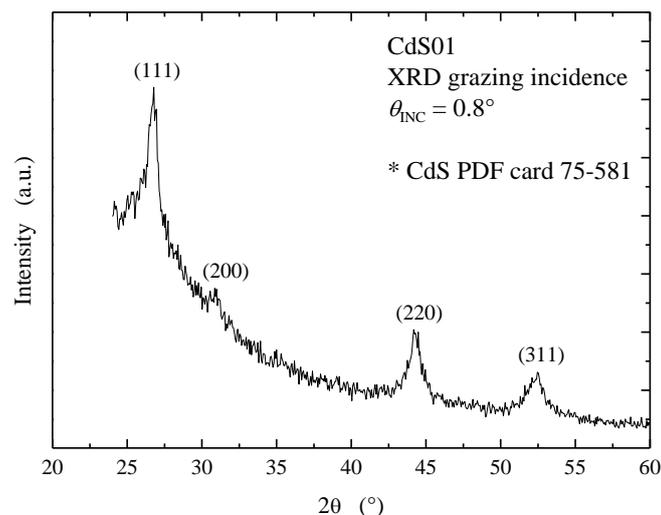


Figura 32. Spettro di diffrazione XRD in configurazione grazing incidence a 0.8° di un film di CdS depositato per CBD su vetro SLG.

5.3.2. L'alternativa al CdS: lo ZnS

Nonostante il CdS sia il materiale che ha dato i risultati migliori su celle solari di vario tipo (CIGS, CdTe, CZTS) la presenza del cadmio, un elemento tossico, ha indotto a cercare delle alternative. La più promettente e che ha dato buoni risultati in termini di efficienza fotovoltaica è il solfuro di zinco ZnS. Questo materiale, avendo una gap di 3.3 eV, molto maggiore rispetto a quella del CdS (2.5 eV), non assorbe nella regione violetta e ultravioletta dello spettro solare, dando quindi delle efficienze quantiche delle celle solari decisamente più alte a quelle lunghezze d'onda. Purtroppo però l'efficienza dei dispositivi dotati di uno strato buffer di ZnS non hanno finora raggiunto le efficienze mostrate nei dispositivi con strati buffer di CdS.

Nel nostro laboratorio abbiamo provato a depositare lo ZnS per CBD. Finora abbiamo fatto solo dei test su vetro. Ci siamo basati sulla ricetta di Hubert [111]:

1. Si portano 100 ml di acqua a 80°C in un becker e la si mantiene in continua agitazione tramite stirrer per tutta la durata del processo
2. Si immerge il campione su cui depositare
3. Si aggiungono 22.5 ml di NH₃ al 25%.
4. Si aggiungono 5.75 g di ZnSO₄ · 7H₂O in 30 mL di acqua
5. Si aggiungono 6.1 g di tiourea in 30 mL di acqua e si porta la soluzione a 200 ml con acqua. Da questo momento si comincia a misurare il tempo di deposizione. Dopo qualche minuto la soluzione diventa gialla e torbida.
6. Si mantiene una temperatura fissa di 80°C per 30 minuti
7. Si estrae il campione e lo si sciacqua con acqua deionizzata
8. Si risciacqua il campione in ultrasuoni in una soluzione di ammoniaca e acqua (1 a 10 in volume)
9. Si risciacqua il campione in acqua deionizzata

Ricordando che la massa molare di ZnSO₄ · 7H₂O è 287.48 g/mol, della tiourea CH₄N₂S è 76.12 g/mol e che quella dell'ammoniaca NH₃ è 17.00 g/mol (una soluzione di ammoniaca al 25% contiene 13.29 mol/l), le concentrazioni dei vari reagenti nella soluzione di deposizione sono pertanto $M(\text{ZnSO}_4) = 100 \text{ mM}$, $M(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}) = 400 \text{ mM}$, $M(\text{NH}_3) = 1.5 \text{ M}$.

Purtroppo la temperatura che va usata per depositare lo ZnS per CBD deve essere molto più alta (90°C) rispetto a quella usata per la deposizione del CdS (60°C).

Non è stato possibile misurare lo spessore tramite il profilometro. Ragionevolmente il film ha uno spessore di circa 40 nm. In Figura 33 riportiamo il confronto tra le trasmittanze di ZnS e CdS depositati per CBD e con uno spessore finale simile (circa 40 nm). Si nota chiaramente che il film di ZnS non assorbe nell'ultravioletto contrariamente al film di CdS.

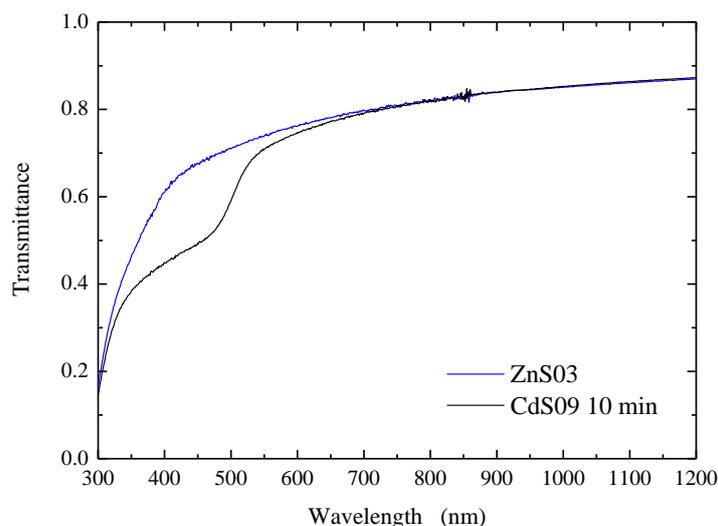


Figura 33. Confronto tra le misure di trasmittanza di un campione di CdS e uno di ZnS depositati per CBD su vetro SLG. Gli spessori non sono noti ma presumibilmente sono circa 40 nm per entrambi i film.

5.4. Lo ZnO e l'AZO

L'ossido di zinco drogato con l'alluminio (ZnO:Al o AZO) è un materiale molto utilizzato nella realizzazione di celle solari a film sottile come *window layer*. Questo materiale infatti oltre ad avere ottime caratteristiche in termini di conducibilità, di trasparenza e di work function è anche composto di due elementi economici ed abbondanti.

L'alluminio è il drogante più comune, con concentrazioni tipiche del 2% in peso. Il meccanismo di drogaggio è semplice in quanto l'impurezza Al^{3+} sostituisce lo Zn^{2+} dando origine a un livello donore posizionato 50 meV sotto il minimo della banda di conduzione. In questo modo si possono raggiungere resistività dell'ordine di $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, mantenendo comunque un alto valore di trasmittanza (superiore all'80%).

Ci sono diverse tecniche per la deposizione di questo ossido, ma noi abbiamo usato la tecnica più flessibile e diffusa a livello di laboratorio che è il *radio frequency (RF) magnetron sputtering*. Questa tecnica permette di depositare film omogenei su substrati di grande area, mantenendo un controllo accurato della velocità di crescita del film che può essere aumentata variando la potenza o la pressione in camera (nel range consentito per le condizioni di plasma). È inoltre possibile ottenere film con caratteristiche ottiche ed elettriche desiderate, variando i parametri di crescita, in particolare la temperatura del substrato [112]. Un incremento di temperatura facilita la crescita dei domini cristallini (aumento di mobilità) e favorisce l'efficienza di drogaggio aiutando la migrazione degli ioni Al^{3+} in posizioni sostituzionali (aumento della concentrazione di portatori e spostamento della gap ottica a più alte energie). Ne consegue quindi un aumento della conducibilità e della trasparenza nella regione visibile.

Dopo l'ottimizzazione del processo, i parametri di crescita dei nostri campioni di AZO sono: potenza 300 W, pressione in camera 3×10^{-3} mbar, temperatura del substrato 200°C, tempo di deposizione 90 minuti. Abbiamo ottenuto in questo modo un film di AZO dello spessore di circa 1 μm , con una ρ_{sheet} di 40 Ω/\square e quindi una resistività dell'ordine di $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. La mobilità, ottenuta da misure di effetto Hall, risulta essere di 10 $\text{cm}^2/(\text{V s})$. Lo spettro di trasmittanza, mostrato in Figura 34, presenta valori superiori all'80% nella regione della luce visibile. Il calo di trasmittanza che si nota nell'infrarosso è dovuto all'assorbimento da portatori liberi. Il materiale ottenuto con questo processo mostra proprietà ottimali per poter essere utilizzato come *window layer* in celle a eterogiunzione.

Tuttavia a causa di un anomalo surriscaldamento del target, il *window layer* utilizzato nei nostri dispositivi è stato depositato con parametri di crescita diversi da quelli mostrati sopra, abbassando la potenza della radiofrequenza da 300 W a 200 W e raddoppiando i tempi di deposizione. In questo modo si ottengono film che mostrano una conducibilità minore rispetto a quelli ottimali.

Gli spettri XRD misurati in configurazione θ - 2θ mostrano un solo picco a 2θ circa 34.4°, evidenziando un'orientazione privilegiata (002). È da notare che, a temperature e pressioni ragionevoli, lo ZnO dovrebbe crescere come Zincite cioè nella forma esagonale (wurtzite B4).

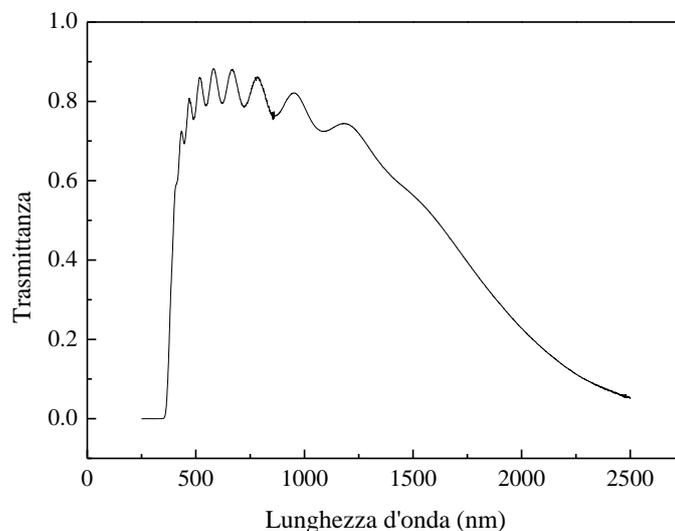


Figura 34: Spettro di trasmittanza di un film di AZO

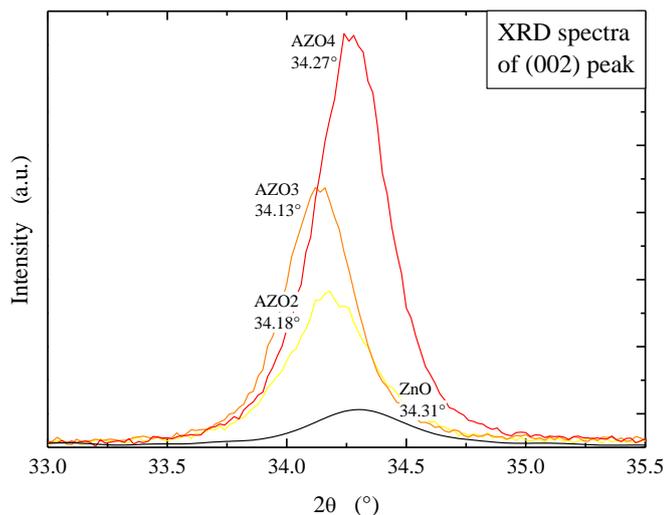


Figura 35. Variazione del picco (002) dello spettro XRD dell'AZO. Il picco (002) aspettato per uno ZnO intrinseco non stressato è a $2\theta = 34.42^\circ$ (PDF n. 36-1451).

Un altro importante parametro da controllare nella crescita dell'AZO è lo stress reticolare, che può causare sia problemi di adesione che un cambiamento nell'allineamento delle bande nelle eterogiunzioni in grado di dare a una diminuzione dell'efficienza delle celle, come già osservato nel caso del CIS [113].

È possibile ottenere una stima dello stress del film analizzando lo spostamento in 2θ del picco XRD del piano (002) che si trova a 34.42° , in assenza di stress meccanico. Nel nostro caso otteniamo un valore dello stress compressivo di circa 800 MPa. (Vedi Figura 35)

Lo stress non sembra eccessivo ma se lo si vuole ulteriormente abbassare si devono alzare o la temperatura del substrato, o la potenza RF o la pressione di argon.

Nella realizzazione delle celle, la deposizione dell'AZO non avviene direttamente sullo strato buffer di CdS ma si deposita prima un sottile strato di ZnO intrinseco di circa 100 nm. L'utilizzo di questo strato intermedio tra il CdS e l'AZO è molto comune in letteratura e viene usato nella produzione di celle fotovoltaiche al CIGS. Il vantaggio principale consiste nella diminuzione della resistenza di shunt dei dispositivi. Le nostre condizioni di deposizione di questo strato intermedio sono: potenza RF di 150 W, pressione in camera di 1×10^{-2} mbar, temperatura del substrato di 150°C , tempo di deposizione di 20 minuti.

5.5. Primi risultati sulle celle solari

In questo paragrafo mostreremo i risultati migliori ottenuti finora sulle nostre celle fotovoltaiche. La struttura tipicamente utilizzata, come descritto nei paragrafi precedenti, è SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/AZO/griglia di Al. La foto SEM di un tipico dispositivo è mostrata in Figura 36.

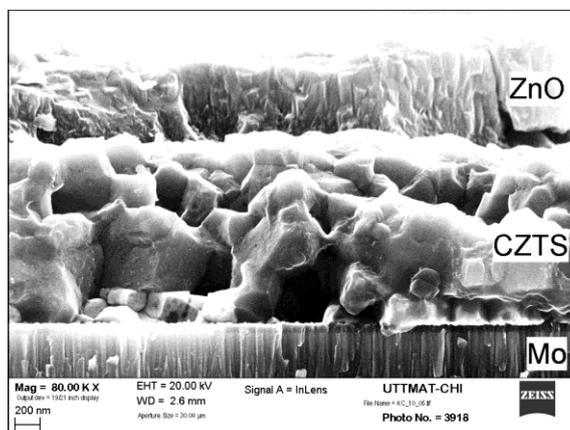


Figura 36. Foto SEM di una tipica cella in CZTS. (da rifare con scritte e scala visibile, vedi articolo)

Le caratteristiche J - V di buio e di luce del dispositivo con la più alta efficienza realizzato nei nostri laboratori sono riportate in Figura 37a e b. È possibile osservare che la cella risulta limitata da una elevata resistenza serie che riduce il FF. Questi effetti sono imputabili principalmente alla cattiva qualità del contatto sul retro. Infatti, come riportato più volte in letteratura [58], il contatto tra Mo e CZTS presenta spesso un carattere non-ohmico, dovuto probabilmente alla formazione di uno strato di MoS_2 che introduce una barriera di potenziale all'interfaccia. L'analisi di questo problema verrà ampiamente discusso nel par. 5.5.1.

Per migliorare la qualità del contatto sul retro abbiamo provato a sostituire il Mo con l'oro, essendo un metallo più inerte e con una maggiore work function, tale da favorire la formazione di un migliore contatto ohmico. In questo modo, come osservabile dalla caratteristiche J - V riportate in Figura 37a e Figura 37b, abbiamo ottenuto un miglioramento dei parametri di cella, in particolare una riduzione della R_s da $10 \Omega \text{ cm}^2$ per il Mo a $2.5 \Omega \text{ cm}^2$ per l'Au e di conseguenza un aumento del FF da 45.3% per il Mo a 53.0% per l'Au.

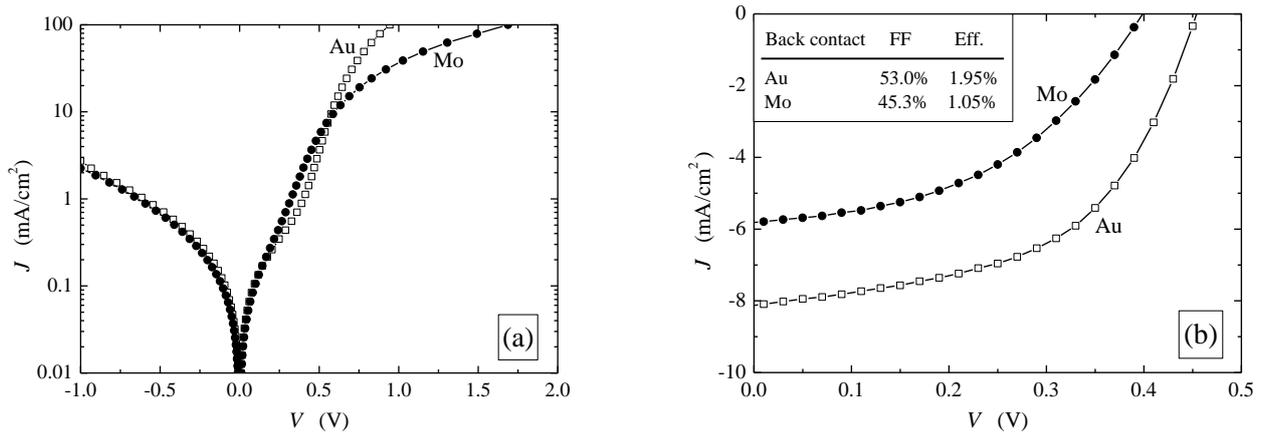


Figura 37. Caratteristiche J - V di buio (a) e di luce (b) delle migliori celle solari fabbricate nel nostro laboratorio con contatto sul retro di oro e di molibdeno.

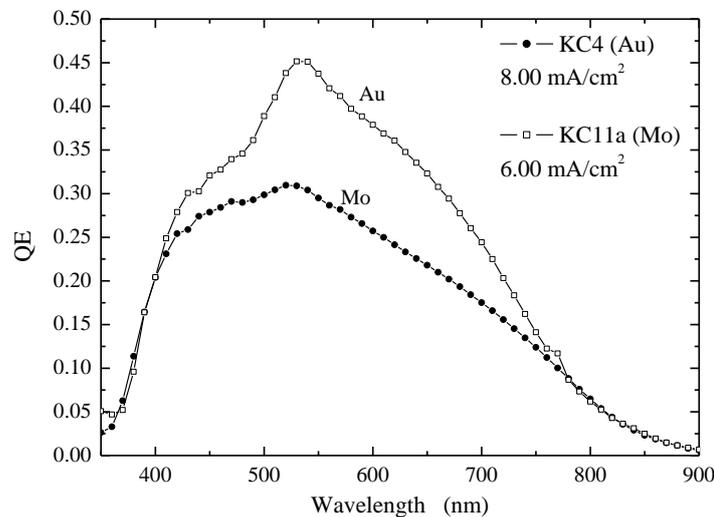


Figura 38 Confronto delle Quantum efficiency fra la migliore cella in Mo e in Au.

È necessario notare, tuttavia, che la qualità del contatto con il molibdeno non è certo l'unico fattore che limita l'efficienza del dispositivo. Abbiamo infatti effettuato alcune misure "Suns-Voc" che mostrano che anche eliminando l'effetto della R_{serie} si otterrebbe una efficienza di circa il 2.5%.

Le misure di Quantum Efficiency (QE, vedi Figura 38) mostrano chiaramente che il materiale attuale ha ancora una bassissima lunghezza di diffusione e una regione di svuotamento molto stretta. È assolutamente necessario migliorare la qualità del materiale riducendo le fasi spurie e la concentrazione di difetti. Il miglioramento del processo di solforizzazione (connesso anche a una maggiore rapidità e pulizia delle

procedure) è probabilmente un punto fondamentale a riguardo. Anche la V_{OC} può essere migliorata lavorando sugli strati buffer e su quelli di ZnO.

5.5.1. Il solfuro di molibdeno, l'adesione e il contatto sul retro

Uno dei principali problemi dei dispositivi fotovoltaici basati sul CZTS è quello relativo al contatto di molibdeno sul retro, che spesso presenta un'alta resistenza serie e un comportamento non ohmico [58]. Questo potrebbe essere dovuto a una parziale solforizzazione del molibdeno durante il processo di crescita del CZTS, portando quindi alla formazione di una fase spuria di Mo_xS_y all'interfaccia CZTS/Mo. Oltre a problemi di natura elettrica, la formazione di un eventuale film di solfuro di molibdeno potrebbe generare, a seconda dell'orientazione del film stesso rispetto alla superficie del substrato, problemi di adesione del CZTS sul molibdeno. Una scarsa adesione, riportata da diversi autori anche per le celle al CIGS, potrebbe infatti essere causata dalla formazione di una fase spuria di MoS_2 orientato con l'asse c perpendicolare al piano del substrato. In questa configurazione, infatti, il solfuro di molibdeno si comporta come un lubrificante poiché i piani atomici paralleli al substrato (cioè perpendicolari all'asse c) possono facilmente scorrere l'uno sull'altro, con l'ovvia conseguenza di una cattiva adesione del film di CZTS sullo strato di molibdeno.

Una prima evidenza della formazione del MoS_2 è stata ottenuta con misure di XPS su substrati di Mo dopo la rimozione del film di CZTS [114] che hanno mostrato un rapporto Mo/S pari a 1/2 sulla superficie.

Al contrario, per studiare l'eventuale formazione di una fase Mo_xS_y nei nostri dispositivi, sono stati misurati spettri di diffrazione di raggi X (XRD), in configurazione di *grazing incidence* ($\theta = 1.6^\circ$), su diverse celle solari con la tipica struttura SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/AZO. Le misure sono state effettuate sia sull'intero dispositivo che sul solo substrato di molibdeno, dopo la rimozione degli strati superiori della cella tramite del nastro adesivo. Questo tipo di analisi ha fornito risultati simili in tutti i dispositivi analizzati. Gli spettri XRD misurati su una singola cella, prima e dopo la rimozione degli strati superiori, sono riportati in Figura 39.

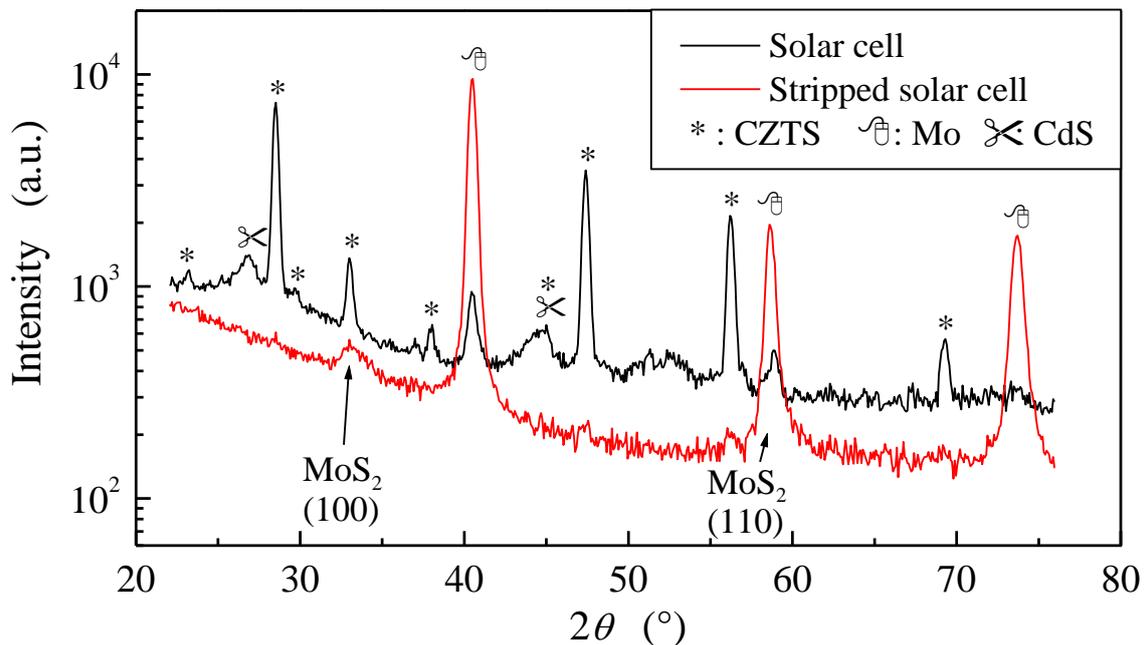


Figura 39. Spettro XRD in configurazione di grazing-incidence misurato su una cella in CZTS e sul solo substrato di molibdeno, dopo la rimozione degli strati superiori del dispositivo

Nel caso degli spettri acquisiti sull'intero dispositivo non è possibile notare chiaramente una fase di Mo_xS_y , poiché i relativi picchi di diffrazione sono mascherati da quelli del CZTS e del molibdeno. Tuttavia, la formazione del solfuro di molibdeno (MoS_2) viene chiaramente evidenziata dallo spettro XRD misurato sul solo substrato (dopo la rimozione della cella): il riflesso (100) è infatti facilmente osservabile a $2\theta \sim 33^\circ$, mentre il picco (110), anche se meno visibile poiché sovrapposto al riflesso (200) del molibdeno, può comunque essere identificato. Osserviamo inoltre che gli unici picchi di diffrazione osservabili relativi al MoS_2 sono quelli corrispondenti ai piani atomici paralleli all'asse c [001]. Perciò è possibile concludere che

la direzione di crescita del solfuro di molibdeno è quella con l'asse c parallelo al piano del substrato. Questo risultato è in accordo con altri lavori di letteratura [115] che riportano lo stesso tipo di orientazione per film sottili di MoS_2 cresciuti per solforizzazione di substrati di molibdeno a temperatura ambiente. Questa configurazione è la migliore perché, come già detto sopra, il solfuro di molibdeno tende a sfaldarsi molto facilmente lungo i piani perpendicolari all'asse c. I problemi di adesione rilevati ai nostri film di CZTS non sono imputabili quindi a una orientazione sfavorevole del solfuro di molibdeno che si forma come fase spuria all'interfaccia tra CZTS e molibdeno. Il fattore che determina questo problema è ancora oggetto di studio. Una delle possibili cause potrebbe essere lo stress del substrato di molibdeno che tende a far saltare il film di CZTS durante il processo di deposizione dello strato buffer.

Sperimentalmente è stato osservato che l'aumento della temperatura di solforizzazione migliora l'adesione dello strato assorbitore, che resta ben adeso al substrato durante tutto il processo di fabbricazione della cella. Tuttavia, l'aumento della temperatura di solforizzazione fino a 560°C ; pur migliorando l'adesione, sembra peggiorare la qualità del materiale riducendo sensibilmente la V_{oc} dei dispositivi. L'attuale lavoro di ricerca è attualmente finalizzato anche all'ottimizzazione del processo di crescita del film di CZTS per ottenere un materiale che mostri sia una buona qualità sia dal punto di vista dell'adesione che come strato assorbitore della cella.

Dall'osservazione dei campioni al microscopio a scansione elettronica (SEM) è possibile stimare uno spessore dello strato di MoS_2 di circa 60 nm (vedi Figura 40).

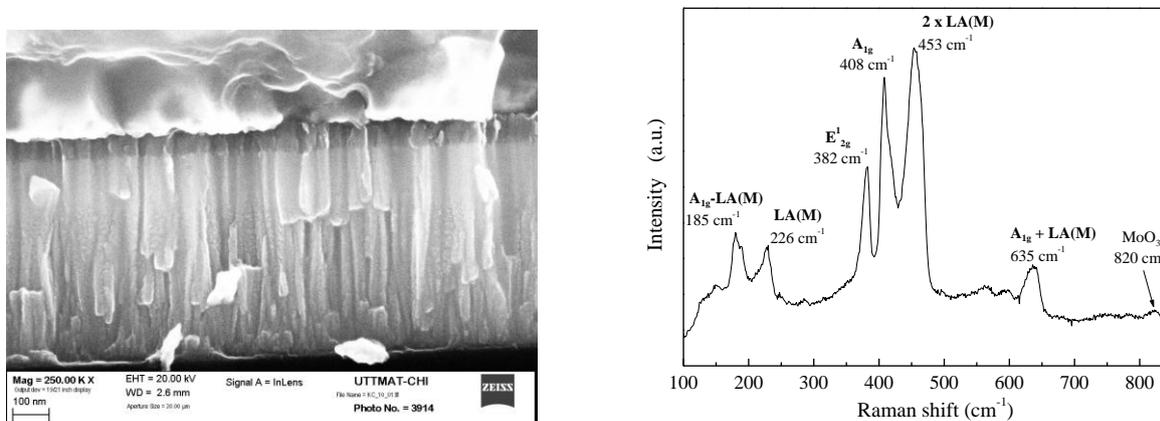


Figura 40. Foto SEM che evidenzia MoS_2 e a destra spettro Raman del MoS_2 . L'identificazione dei picchi è data da Windom et al. [116, 117]

Osserviamo che la fase di MoS_2 rilevata dai raggi X non è stata evidenziata dalla spettroscopia SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) utilizzata per l'analisi dei dispositivi (paragrafo 4.2.3). Questo tuttavia non è in contrasto con i risultati ottenuti dall'analisi XRD poiché lo spessore del film di MoS_2 è confrontabile con la rugosità dei nostri campioni e perciò risulta inferiore alla risoluzione dello strumento utilizzato per l'analisi SIMS.

Poiché le celle solari in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ hanno raggiunto una efficienza del 20% usando un contatto posteriore in Mo, è naturale cercare di fare un confronto con il CZTS. Il confronto è facilitato dal fatto che, secondo le simulazioni *ab-initio* [12], il CuInSe_2 ha il massimo della banda di valenza (VBM) solo 70 meV più in alto del CZTS. Perciò in entrambi i casi il VBM dovrebbe stare circa 5.5 eV sotto il livello di vuoto mentre il Mo ha una *work function* di 4.6 eV. Questo spiega perché un semplice film di Mo evaporato sul CIS non è in grado di dare un contatto ohmico, che invece si ottiene utilizzando dei metalli più nobili (platino, oro, nickel) [118]. È anche ben noto che, nelle celle basate sui seleniuri, il Mo è capace di dare un contatto ohmico grazie alla formazione di un sottile strato di MoSe_2 [119]. Usando UPS, IPES e XPS è stato mostrato [120] che le bande di valenza del CuInSe_2 e del MoSe_2 sono ben allineate e secondo gli autori di queste misure questo allineamento spiega le buone proprietà del contatto. Questo è supportato dal fatto che le celle basate sul CuInSe_2 hanno raggiunto valori di FF fino al 74%.

MoS_2 e MoSe_2 hanno una struttura a bande molto simile, con una gap indiretta di 1.17 eV per il MoS_2 e di 1.06 eV per il MoSe_2 [121]. Le loro soglie di fotoemissione (cioè la differenza tra il livello di vuoto e il VBM) sono 5.6 eV e 5.5 eV per il MoS_2 e il MoSe_2 rispettivamente [122], molto simili a quelle del CuInSe_2 e del CZTS. Usando la semplice *electron affinity rule*, alla interfaccia CZTS/ MoS_2 dovrebbe essere presente

solo un piccolo *offset* tra le bande di valenza di circa 0.1 eV, in buon accordo con le misure eseguite sulle celle solari in CIG(S,Se) [120]. Sembra quindi probabile che la formazione di uno strato di MoS₂ con opportune proprietà possa favorire un buon contatto ohmico sul retro dei dispositivi in CZTS.

Tuttavia dobbiamo notare che la semplice formazione del MoS₂ non assicura un contatto ohmico. Secondo le nostre simulazioni, la condizione migliore si ottiene nel caso di un layer di MoS₂ altamente drogato *p*, che darebbe un profilo di bande con una barriera Schottky all'interfaccia Mo/MoS₂ come quella mostrata in Figura 41a e in [58]. Nel caso di un alto drogaggio la barriera sarebbe molto stretta e potrebbe essere facilmente attraversata per *tunneling*. Se invece il MoS₂ fosse di tipo *n* e considerando il fatto che la *work function* del MoS₂ e del Mo in quel caso sarebbero circa uguali, la barriera sarebbe localizzata all'interfaccia CZTS/MoS₂ come mostrato in Figura 41b. Questo profilo di bande è stato calcolato usando una densità di difetti uniforme nel CZTS e questo dà una barriera abbastanza larga e dannosa per le prestazioni della cella. Questo profilo di banda è molto differente da quello proposto in [120] perché nelle nostre simulazioni abbiamo usato un livello di Fermi del CZTS posto circa 0.3 eV sopra il VBM, mentre in [120] il livello di Fermi del CZTS è posto sorprendentemente lontano (0.9 eV) dal VBM.

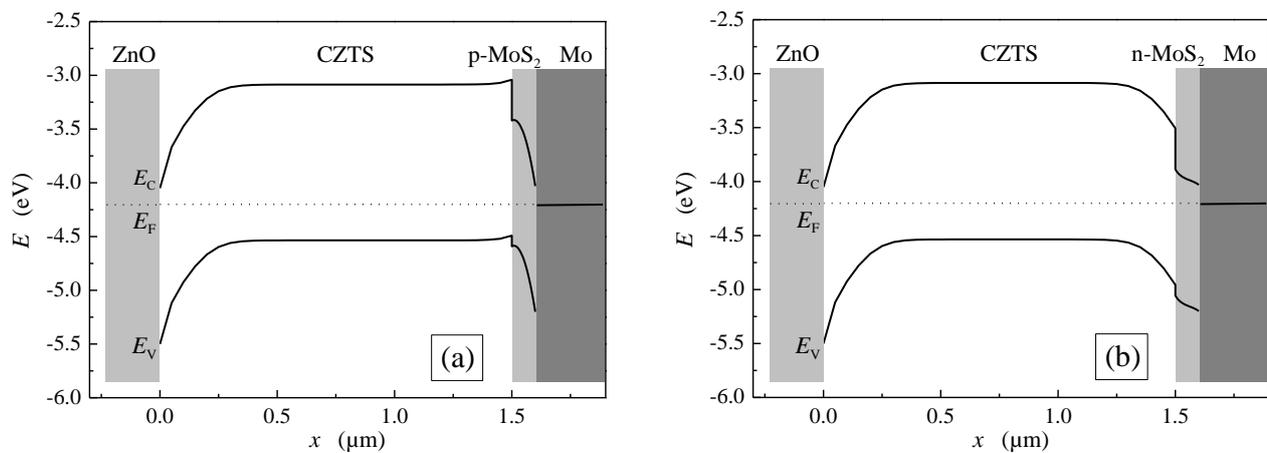


Figura 41. Profilo di banda simulato in una cella in CZTS: (a) *p*-type MoS₂; (b) *n*-type MoS₂.

6. Conclusioni e prospettive

In questo secondo anno di attività abbiamo iniziato ad affrontare i problemi reali connessi alla messa a punto sia del processo di crescita del CZTS che di quello per la realizzazione dei dispositivi fotovoltaici relativi.

Sono state allestite, almeno nella loro prima versione, tutte le attrezzature sperimentali necessarie al progetto. Per la crescita dei film di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ è stato ripristinato un evaporatore a fascio elettronico con il quale si possono depositare dei precursori composti da un multilayer di ZnS, Sn e Cu che subiscono poi un annealing in presenza di zolfo in un forno di solforizzazione a tubo aperto. Per depositare gli altri strati che compongono la cella solare è stato installato un sistema di sputtering confocale con tre magnetron da usare per la deposizione di film sottili di molibdeno e altri metalli, di ossidi trasparenti e conduttori e di solfuri metallici. Si è quindi iniziato ad ottimizzare i processi di deposizione degli strati di molibdeno, di ZnO e di AZO.

I nostri progressi in questo settore sono stati notevolmente rallentati da problemi connessi ad anomali surriscaldamenti di cavi e target e dalla conseguente rottura di alcuni target di ossidi che ci ha impedito per molti mesi di eseguire velocemente ed in un unico laboratorio tutto il processo di fabbricazione delle celle.

Abbiamo sviluppato il processo di crescita dello strato buffer di CdS per Chemical Bath Deposition e, nonostante la limitata disponibilità dello sputtering, è stato comunque messo a punto il processo completo per la realizzazione delle celle fotovoltaiche in CZTS.

Le celle prodotte sono state sottoposte ad una caratterizzazione abbastanza completa (I-V al buio e sotto illuminazione con spettro solare standard AM1.5, Risposta spettrale, "Suns-Voc") ed hanno raggiunto una efficienza del 2%.

Questo risultato è stato ottenuto grazie ad una prima ottimizzazione del processo di crescita del CZTS: si è migliorato il controllo della deposizione di ZnS, Cu ed Sn che costituiscono il precursore e le loro quantità relative sono state ottimizzate per cercare di ottenere la stechiometria migliore. Questo lavoro è in corso ed è guidato anche dalle varie tecniche di caratterizzazione disponibili grazie alle collaborazioni con FN (per le misure di composizione tramite EDS), Università di Roma "La Sapienza" (caratterizzazioni ottiche e Raman) ed Università di Trento (X-Ray Diffraction). Avendo compreso i limiti dell' XRD e del Raman nell'individuazione di fasi spurie, è stata anche avviata da poco una caratterizzazione dei materiali con la tecnica Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), sempre grazie alla collaborazione con l'Università di Trento. Abbiamo inoltre avviato uno studio sperimentale sull'influenza dei vari parametri del processo (temperatura massima, velocità e forma della rampa di salita in temperatura, volume di solforizzazione, flusso di azoto e quindi contenuto di ossigeno ed altre impurezze gassose nel gas di reazione) da cui ci aspettiamo grandi miglioramenti sui dispositivi.

Avendo notato che molte celle presentano un basso Fill Factor, è stato avviato uno studio dettagliato del contatto sul retro. Durante la solforizzazione del precursore si forma sul molibdeno uno strato di solfuro di molibdeno (MoS_2) che ha una profonda influenza sulle caratteristiche elettriche del contatto e sulla adesione del CZTS al substrato. Le sue proprietà morfologiche e strutturali sono state studiate tramite SEM ed XRD ad angolo radente (in collaborazione con l'Università di Trento). È risultato che i problemi non dipendono dall'orientazione cristallografica del MoS_2 che risulta essere quella ottimale. Una possibile spiegazione potrebbe risiedere in una carenza di zolfo nello strato di MoS_2 che potrebbe diventare di tipo n ed introdurre una giunzione indesiderata sul retro della cella. Un altro fenomeno che potrebbe contribuire a dare questi problemi potrebbe essere la segregazione di uno strato ricco in zinco (o addirittura di uno strato sottile di ZnS) sempre vicino all'interfaccia CZTS/Molibdeno. La presenza di un eccesso di zinco nella regione in questione è stata confermata dalle misure preliminari di SIMS effettuate a Trento e sono in corso una serie di esperimenti per cercare di ridurre questo fenomeno.

Infine, nell'ambito della collaborazione con l'Università di Roma "La Sapienza", è stata avviato uno studio per trovare dei metodi affidabili per la determinazione della gap e delle costanti ottiche del CZTS. Riuscire ad affiancare una buona caratterizzazione ottica basata su semplici misure spettrofotometriche a quella basata sullo scattering Raman è infatti importante nello studio dei problemi causati da incorretta stechiometria, dalla segregazione di fasi spurie e dal polimorfismo e disordine del materiale.

Per quanto riguarda gli sviluppi nel prossimo anno, si è innanzitutto deciso, anche a valle dell'analisi delle varie tecniche di crescita del CZTS contenuta in questa relazione, di effettuare un upgrade del sistema di sputtering in maniera da poter depositare dei precursori per co-sputtering. Infatti il processo attuale (che parte da precursori composti da più layer diversi sovrapposti) presenta sia problemi di adesione che di

segregazione di fasi spurie di ZnS e, a volte, di Cu_xS . Tali problemi dovrebbero poter essere ridotti depositando contemporaneamente per sputtering i tre materiali (p.es. ZnS, Cu e SnS) del precursore.

Anche le attrezzature per il processo di solforizzazione andranno sicuramente migliorate. Stiamo per il momento accumulando l'esperienza necessaria per poter ordinare o far costruire un forno di solforizzazione adeguato. Oltre ad aver installato un nuovo forno a tubo su cui sarà anche sperimentato l'uso di pompe da vuoto, si conta di ripristinare un forno per RTP (Rapid Thermal Processing), utilizzato precedentemente per altra attività, al fine di valutare gli effetti di rampe rapide in temperatura e di volumi di solforizzazione ridotti grazie al suo piccolo tubo in quarzo di sezione rettangolare

Dal punto di vista del processo bisognerà sicuramente indagare l'effetto del sodio sulla crescita ed eventualmente inserire dei layer che fungano da sorgenti controllate di Na. Un altro argomento molto interessante è la valutazione, nei dispositivi, dei buffer Cd-free, come lo ZnS che abbiamo già iniziato a mettere a punto.

Infine bisognerà approfondire la questione del disordine intrinseco del CZTS. Si tratta di una questione scientifica molto interessante di per sé ma anche di grande importanza per arrivare a dare una valutazione ragionata delle potenzialità del CZTS come materiale per il fotovoltaico.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il prof. P. Postorino della Sapienza – Università di Roma per l'aiuto fornito per le misure Raman. Si ringraziano anche il dott. L. Pilloni e il dott. E. Serra per le utilissimi immagini SEM in alta risoluzione. Si ringrazia il dott. P. Prosini per la disponibilità e l'aiuto nell'effettuazione delle misure XRD. Infine si ringrazia il dott. G. Stracci per il suo costante supporto tecnico.

Bibliografia

- [1] T. M. Friedlmeier, H. Dittrich, and H.-W. Schock, "Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications," in *Institute of Physics Conference Series*, vol. 152, Section B, pp. 345–348, 1998. Paper presented at the 11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11, Salford, 8–12 September 1997.
- [2] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, "High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 20, pp. E156–E159, 2010.
- [3] H. Matsushita, T. Ichikawa, and A. Katsui, "Structural, thermodynamical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternary compounds," *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 2003–2005, Apr. 2005.
- [4] K. Hönes, E. Zscherpel, J. Scragg, and S. Siebentritt, "Shallow defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, pp. 4949–4952, Dec. 2009.
- [5] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, and S. Miyajima, "Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65, pp. 141–148, Jan. 2001.
- [6] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, and H. Ogawa, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, pp. 1978–1981, Nov. 2005.
- [7] P. Fernandes, P. Salomé, and A. da Cunha, "Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 7600–7606, July 2011.
- [8] K. Moriya, K. Tanaka, and H. Uchiki, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 9A, pp. 5780–5781, 2007.
- [9] C. Persson, "Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 053710, Mar. 2010.
- [10] J. Zhang and L. Shao, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors," *Science in China Series E: Technological Sciences*, vol. 52, pp. 269–272, Jan. 2009.
- [11] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li, and Y. Liu, "In situ growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by reactive magnetron co-sputtering," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 2431–2434, 2010.
- [12] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 2, p. 021902, 2010.
- [13] A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, and G. Kresse, "Defect formation and phase stability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic material," *Physical Review B*, vol. 81, p. 113202, Mar. 2010.
- [14] T. A. M. Friedlmeier, *Multinary Compounds and Alloys for Thin-Film Solar Cells: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and Cu(In,Ga)(S,Se)_2* . PhD thesis, Stuttgart University, Institut für Physikalische Elektronik, 2001.
- [15] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, and L. V. Piskach, "Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 368, pp. 135–143, Apr. 2004.
- [16] P. S. McLeod, L. D. Partain, D. E. Sawyer, and T. M. Peterson, "Photoconductivity of sputtered Cu_xS films," *Applied Physics Letters*, vol. 45, no. 4, pp. 472–474, 1984. journal article.
- [17] P. Lukashev, W. R. L. Lambrecht, T. Kotani, and M. van Schilfgaarde, "Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : Full-potential electronic structure calculations," *Physical Review B*, vol. 76, p. 195202, Nov. 2007.

- [18] A. Sanchez-Juarez and A. Ortáz, “Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 17, no. 9, p. 931, 2002.
- [19] A. Weber, *Wachstum von Dünnschichten des Materialsystems Cu-Zn-Sn-S*. PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2009.
- [20] S. Jost, *The formation of CuInSe_2 -based thin-film solar cell absorbers from alternative low-cost precursors*. PhD thesis, Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [21] H. Katagiri, N. Ishigaki, T. Ishida, and K. Saito, “Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by vapor phase sulfurization,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. Part 1, No. 2A, pp. 500–504, 2001.
- [22] T. Todorov, M. Kita, J. Carda, and P. Escribano, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by a soft-chemistry method,” *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2541–2544, Feb. 2009.
- [23] S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and A. Zunger, “First-principles calculation of the order-disorder transition in chalcopyrite semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 45, pp. 2533–, Feb. 1992.
- [24] C. Rincon, “Order-disorder transition in ternary chalcopyrite compounds and pseudobinary alloys,” *Physical Review B*, vol. 45, p. 12716, June 1992.
- [25] A. Zunger, “Order-disorder transformation in ternary tetrahedral semiconductors,” *Applied Physics Letters*, vol. 50, no. 3, pp. 164–166, 1987.
- [26] S.-H. Wei, S. B. Zhang, and A. Zunger, “Band structure and stability of zinc-blende-based semiconductor polytypes,” *Physical Review B*, vol. 59, p. R2478, Jan. 1999.
- [27] D. S. Su, W. Neumann, R. Hunger, P. Schubert-Bischoff, M. Giersig, H. J. Lewerenz, R. Scheer, and E. Zeitler, “CuAu-type ordering in epitaxial CuInS_2 films,” *Applied Physics Letters*, vol. 73, p. 785, Aug. 1998.
- [28] D. S. Su, W. Neumann, and M. Giersig, “Structure modifications in chalcopyrite semiconductors,” *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 218–222, Feb. 2000.
- [29] D. S. Su and S.-H. Wei, “Transmission electron microscopy investigation and first-principles calculation of the phase stability in epitaxial CuInS_2 and CuGaSe_2 films,” *Applied Physics Letters*, vol. 74, p. 2483, Apr. 1999.
- [30] H. Metzner, T. Hahn, J.-H. Bremer, M. Seibt, B. Plikat, I. Dirnstorfer, and B. K. Meyer, “Structural and electronic properties of epitaxially grown CuInS_2 films,” *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 504–508, Feb. 2000.
- [31] T. Hahn, H. Metzner, B. Plikat, and M. Seibt, “Order and disorder in epitaxially grown CuInS_2 ,” *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 83–85, May 2001.
- [32] S. Schorr, “The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 1482–1488, 2011.
- [33] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, and G. Kresse, “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study,” *Physical Review B*, vol. 79, p. 115126, Mar. 2009.
- [34] Y. Zhang, X. Yuan, X. Sun, B.-C. Shih, P. Zhang, and W. Zhang, “Comparative study of structural and electronic properties of Cu-based multinary semiconductors,” *Physical Review B*, vol. 84, p. 075127, Aug. 2011.
- [35] C. Sevik and T. Çag n, “Assessment of thermoelectric performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$, $X=\text{S}$, Se , and Te ,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, p. 112105, Sept. 2009.
- [36] M. Ichimura and Y. Nakashima, “Analysis of atomic and electronic structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based on first-principle calculation,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 48, no. 9, p. 090202, 2009.

- [37] N. Nakayama and K. Ito, "Sprayed films of stannite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Applied Surface Science*, vol. 92, pp. 171–175, Feb. 1996.
- [38] K. Tanaka, Y. Miyamoto, H. Uchiki, K. Nakazawa, and H. Araki, "Donor-acceptor pair recombination luminescence from $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk single crystals," *Physica status solidi (a)*, vol. 203, no. 11, pp. 2891–2896, 2006.
- [39] K. Oishi, G. Saito, K. Ebina, M. Nagahashi, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi, "Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1449–1452, Dec. 2008.
- [40] H. Araki, A. Mikaduki, Y. Kubo, T. Sato, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, and A. Takeuchi, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of stacked metallic layers," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1457–1460, Dec. 2008.
- [41] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, and K. Tsuchida, "Solar cell without environmental pollution by using CZTS thin film," in *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003*, vol. 3, pp. 2874–2879, 2003.
- [42] H. Katagiri, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 426–432, June 2005. Presented at EMRS2004.
- [43] J.-S. Seol, S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam, and K.-H. Kim, "Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 75, pp. 155–162, Jan. 2003.
- [44] A. R. Wibowo, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir, and K. H. Kim, "Single step preparation of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 1908–1913, Oct. 2007.
- [45] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu, and E. Xie, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties," *Rare Metals*, vol. 25, pp. 315–319, Oct. 2006.
- [46] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, and H. Katagiri, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5997–5999, May 2007.
- [47] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, "Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique," *Applied Physics Express*, vol. 1, no. 4, p. 041201, 2008.
- [48] N. Kamoun, H. Bouzouita, and B. Rezig, "Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis technique," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5949–5952, May 2007.
- [49] K. Moriya, K. Tanaka, and H. Uchiki, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films annealed in H_2S atmosphere for solar cell absorber prepared by pulsed laser deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 602–604, 2008.
- [50] K. Tanaka, N. Moritake, and H. Uchiki, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1199–1201, Aug. 2007.
- [51] Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, and H. Uchiki, "Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sol-gel and sulfurization method," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 596–597, 2008.
- [52] J. J. Scragg, P. J. Dale, and L. M. Peter, "Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 639–642, Apr. 2008.

- [53] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, and A. Takeuchi, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors," *Physica Status Solidi (c)*, vol. 6, no. 5, pp. 1266–1268, 2009.
- [54] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.-W. Schock, R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, and A. Kirbs, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2511–2514, Feb. 2009.
- [55] C. P. Chan, H. Lam, and C. Surya, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 207–211, Feb. 2010.
- [56] J. J. Scragg, D. M. Berg, and P. J. Dale, "A 3.2% efficient kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. In Press, Corrected Proof, pp. –, 2010.
- [57] T. Todorov, O. Gunawan, S. J. Chey, T. G. de Monsabert, A. Prabhakar, and D. B. Mitzi, "Progress towards marketable earth-abundant chalcogenide solar cells," *Thin Solid Films*, vol. In Press, Corrected Proof, 2011.
- [58] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, and S. Guha, "Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 14, p. 143508, 2010.
- [59] A. Redinger, D. M. Berg, P. J. Dale, and S. Siebentritt, "The consequences of kesterite equilibria for efficient solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, pp. 3320–3323, Mar. 2011.
- [60] N. Momose, M. T. Htay, T. Yudasaka, S. Igarashi, T. Seki, S. Iwano, Y. Hashimoto, and K. Ito, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells utilizing sulfurization of metallic precursor prepared by simultaneous sputtering of metal targets," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 01BG09, Jan. 2011.
- [61] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, and H. Uchiki, "Chemical composition dependence of morphological and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by sol-gel sulfurization and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell efficiency," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 838–842, Mar. 2011.
- [62] A. V. Moholkar, S. S. Shinde, A. R. Babar, K.-U. Sim, Y.-b. Kwon, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale, and J. H. Kim, "Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate," *Solar Energy*, vol. 85, no. 7, pp. 1354–1363, 2011.
- [63] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, and Y. Zhang, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ screen printed layers for solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 2042–2045, 2010.
- [64] A. Weber, R. Mainz, T. Unold, S. Schorr, and H.-W. Schock, "In-situ XRD on formation reactions of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Physica Status Solidi (c)*, vol. 6, no. 5, pp. 1245–1248, 2009.
- [65] A. Weber, R. Mainz, and H. W. Schock, "On the Sn loss from thin films of the material system Cu-Zn-Sn-S in high vacuum," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 013516, Jan. 2010.
- [66] H. Katagiri, K. Jimbo, M. Tahara, H. Araki, and K. Oishi, "The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells," in *Proceedings of the European Material Research Society Conference, 2009*, vol. 1165, pp. M04–01, 2009.
- [67] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, and T. Yamaguchi, "Influence of composition ratio on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films fabricated by co-evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. S29–S33, Aug. 2010.
- [68] J. R. Tuttle, M. Contreras, D. S. Albin, and R. Noufi, "Physical, chemical, and structural modifications to thin-film CuInSe_2 -based photovoltaic devices," in *Proceedings of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, vol. 2, pp. 1062–1067, 1991.

- [69] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, "Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors," in *Proceedings of the 9th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-9)*, Miyazaki, Japan, pp. 745–746, 1996.
- [70] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, "Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E–B evaporated precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 49, pp. 407–414, Dec. 1997.
- [71] H. Katagiri, M. Nishimura, T. Onozawa, S. Maruyama, M. Fujita, T. Sega, and T. Watanabe, "Rare-metal free thin film solar cell," in *Proceedings of the Power Conversion Conference, Nagaoka, 1997*, vol. 2, pp. 1003–1006, 3-6 1997.
- [72] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, "Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2519–2523, Feb. 2009.
- [73] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. da Cunha, "Precursors' order effect on the properties of sulfurized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Semiconductor Science Technology*, vol. 24, p. 105013, Oct. 2009.
- [74] H. Katagiri, N. Ishigaki, and T. Ishida, "Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by vapor phase sulfurization," in *Proceedings of the 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (WCPEC-2)*, Vienna, pp. 640–643, 1998.
- [75] F. Hergert and R. Hock, "Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu_2SnX_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) starting from binary chalcogenides," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5953–5956, May 2007.
- [76] A. Weber, I. Kötschau, S. Schorr, and H.-W. Schock, "Formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - CuInS_2 thin films investigated by in-situ energy dispersive X-ray diffraction," in *Proceedings of the European Material Research Society Conference, 2007*, vol. 1012 of *Y03-35*, 2007.
- [77] A. Weber, I. Kötschau, and H. W. Schock, "In-situ EDXRD investigation on the formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," tech. rep., Hahn-Meitner-Institut, Glienickestr. 100, 14109 Berlin, Germany, 2007.
- [78] H. Flammersberger, "Experimental study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for solar cells," Master's thesis, Uppsala University – Department of Engineering Sciences, December 2010.
- [79] K. Wang, B. Shin, K. B. Reuter, T. Todorov, D. B. Mitzi, and S. Guha, "Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 5, p. 051912, 2011.
- [80] R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, A. Kirbs, A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, I. Kötschau, and H.-W. Schock, "The crystallisation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell absorbers from co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2465–2468, Feb. 2009.
- [81] S. M. Pawar, B. S. Pawar, A. V. Moholkar, D. S. Choi, J. H. Yun, J. H. Moon, S. S. Kolekar, and J. H. Kim, "Single step electrosynthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films for solar cell application," *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 4057–4061, Apr. 2010.
- [82] Y. Cui, S. Zuo, J. Jiang, S. Yuan, and J. Chu, "Synthesis and characterization of co-electroplated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential photovoltaic material," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. In Press, Corrected Proof, 2011.
- [83] M. Jeon, T. Shimizu, and S. Shingubara, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and nanowires prepared by different single-step electrodeposition method in quaternary electrolyte," *Materials Letters*, vol. In Press, Uncorrected Proof, 2011.
- [84] H. Araki, Y. Kubo, A. Mikaduki, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, and A. Takeuchi, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, pp. 996–999, June 2009.

- [85] A. Wangperawong, J. S. King, S. M. Herron, B. P. Tran, K. Pangan-Okimoto, and S. F. Bent, "Aqueous bath process for deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic absorbers," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 2488–2492, Feb. 2011.
- [86] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Nakano, and H. Uchiki, "Annealing temperature dependence of properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sol–gel sulfurization method," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 05FB08, May 2011.
- [87] A. Fischereder, T. Rath, W. Haas, H. Amenitsch, J. Albering, D. Meischler, S. Larissegger, M. Edler, R. Saf, F. Hofer, and G. Trimmel, "Investigation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ formation from metal salts and thioacetamide," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 3399–3406, June 2010.
- [88] J. Madarász, P. Bombicz, M. Okuya, and S. Kaneko, "Thermal decomposition of thiourea complexes of Cu(I), Zn(II), and Sn(II) chlorides as precursors for the spray pyrolysis deposition of sulfide thin films," *Solid State Ionics*, vol. 141–142, pp. 439–446, May 2001.
- [89] Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, G. Suresh Babu, and V. Sundara Raja, "Effect of copper salt and thiourea concentrations on the formation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by spray pyrolysis," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 207, no. 1, pp. 149–156, 2010.
- [90] V. G. Rajeshmon, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, C. Sanjeeviraja, T. Abe, and Y. Kashiwaba, "Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Solar Energy*, vol. 85, pp. 249–255, Feb. 2011.
- [91] H. Yoo and J. Kim, "Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 239–244, Jan. 2011.
- [92] Y.-L. Zhou, W.-H. Zhou, Y.-F. Du, M. Li, and S.-X. Wu, "Sphere-like kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles synthesized by a facile solvothermal method," *Materials Letters*, vol. 65, pp. 1535–1537, 2011.
- [93] C. Steinhagen, M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, B. Koo, and B. A. Korgel, "Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for use in low-cost photovoltaics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 12554–12555, Sept. 2009.
- [94] T. Kameyama, T. Osaki, K.-i. Okazaki, T. Shibayama, A. Kudo, S. Kuwabata, and T. Torimoto, "Preparation and photoelectrochemical properties of densely immobilized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticle films," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 25, pp. 5319–5324, 2010.
- [95] M. Cao and Y. Shen, "A mild solvothermal route to kesterite quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles," *Journal of Crystal Growth*, vol. 318, pp. 1117–1120, 2011.
- [96] C. Chory, F. Zutz, F. Witt, H. Borchert, and J. Parisi, "Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Physica Status Solidi (c)*, vol. 7, no. 6, pp. 1486–1488, 2010.
- [97] S. C. Riha, B. A. Parkinson, and A. L. Prieto, "Solution-based synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 12054–12055, Sept. 2009.
- [98] Q. Guo, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, "Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystal ink and its use for solar cells," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 11672–11673, Aug. 2009.
- [99] X. Wang, Z. Sun, C. Shao, D. M. Boye, and J. Zhao, "A facile and general approach to polynary semiconductor nanocrystals via a modified two-phase method," *Nanotechnology*, vol. 22, no. 24, p. 245605, 2011.
- [100] E. Mellikov, M. Altosaar, M. Krunks, J. Krustok, T. Varema, O. Volobujeva, M. Grossberg, L. Kaupmees, T. Dedova, and K. Timmo, "Research in solar cell technologies at Tallinn University of Technology," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 7125–7134, Aug. 2008.

- [101] K. Timmo, M. Altosaar, J. Raudoja, K. Muska, M. Pilvet, M. Kauk, T. Varema, M. Danilson, O. Volobujeva, and E. Mellikov, "Sulfur-containing $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ monograin powders for solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 1889–1892, Nov. 2010.
- [102] M. Leoni, T. Confente, and P. Scardi, "PM2K: a flexible program implementing whole powder pattern modelling," *Z. Kristallogr. Suppl.*, vol. 2006, pp. 249–254, June 2006.
- [103] E. Rudigier, J. Alvarez-Garcá, I. Luck, J. Klaer, and R. Scheer, "Quality assessment of chalcopyrite thin films using Raman spectroscopy," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 64, pp. 1977–1981, Sept. 2003.
- [104] X. Fontané, L. Calvo-Barrio, V. Izquierdo-Roca, E. Saucedo, A. Páez-Rodríguez, J. R. Morante, D. M. Berg, P. J. Dale, and S. Siebentritt, "In-depth resolved Raman scattering analysis for the identification of secondary phases: Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ layers for solar cell applications," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 18, p. 181905, 2011.
- [105] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 16, pp. 1214–1222, 1983.
- [106] J. P. Leitão, N. M. Santos, P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, A. F. da Cunha, J. C. González, G. M. Ribeiro, and F. M. Matinaga, "Photoluminescence and electrical study of fluctuating potentials in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin films," *Physical Review B*, vol. 84, p. 024120, July 2011.
- [107] J. H. Scofield, A. Duda, D. Albin, B. Ballard, and P. Predecki, "Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 260, pp. 26–31, May 1995.
- [108] J. P. Enrquez and X. Mathew, "Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited cds thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 76, pp. 313–322, Mar. 2003.
- [109] N. Moritake, Y. Fukui, M. Oonuki, K. Tanaka, and H. Uchiki, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells under non-vacuum condition," *Physica Status Solidi (c)*, vol. 6, no. 5, pp. 1233–1236, 2009.
- [110] J. R. Mann, N. Vora, and I. L. Repins, "In situ thickness measurements of chemical bath-deposited CdS," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 333–337, Feb. 2010.
- [111] C. Hubert, N. Naghavi, O. Roussel, A. Etcheberry, D. Hariskos, R. Menner, M. Powalla, O. Kerrec, and D. Lincot, "The $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})/\text{ZnMgO}$ buffer in thin film $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ -based solar cells part I: Fast chemical bath deposition of $\text{Zn}(\text{S},\text{O},\text{OH})$ buffer layers for industrial application on co-evaporated $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ and electrodeposited $\text{CuIn}(\text{S},\text{Se})_2$ solar cells," *Progress in Photovoltaics*, vol. 17, no. 7, pp. 470–478, 2009.
- [112] A. M. K. Dagamseh, B. Vet, F. D. Tichelaar, P. Sutta, and M. Zeman, "ZnO:Al films prepared by rf magnetron sputtering applied as back reflectors in thin-film silicon solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 7844–7850, Sept. 2008.
- [113] J. Hinze and K. Ellmer, "In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering," *Journal of Applied Physics*, vol. 88, no. 5, pp. 2443–2450, 2000. journal article.
- [114] J. L. Johnson, H. Nukala, A. Bhatia, W. Hlaing Oo, L. W. Rieth, M. A. Scarpulla, and E. A. Lunda, "Effects of 2nd phases, stress, and Na at the $\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ interface," in *Proceedings of the 2010 MRS Spring meeting*, vol. 1268, pp. 1268–EE03–03, 2010.
- [115] H. Hadouda, J. Pouzet, J. Bernede, and A. Barreau, "MoS₂ thin film synthesis by soft sulfurization of a molybdenum layer," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 42, pp. 291–297, Dec. 1995.
- [116] B. Windom, W. Sawyer, and D. Hahn, "A raman spectroscopic study of MoS₂ and MoO₃ applications to tribological systems," *Tribology Letters*, vol. 42, no. 3, pp. 301–310, 2011.

- [117]G. L. Frey, R. Tenne, M. J. Matthews, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, “Raman and resonance raman investigation of MoS₂ nanoparticles,” *Physical Review B*, vol. 60, pp. 2883–2892, July 1999.
- [118]R. J. Matson, O. Jamjoum, A. D. Buonaquisti, P. E. Russell, L. L. Kazmerski, P. Sheldon, and R. K. Ahrenkiel, “Metal contacts to CuInSe₂,” *Solar Cells*, vol. 11, pp. 301–305, Apr. 1984.
- [119]D. Abou-Ras, G. Kostorz, D. Bremaud, M. Kälin, F. V. Kurdesau, A. N. Tiwari, and M. Döbeli, “Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 433–438, June 2005.
- [120]M. Bär, S. Nishiwaki, L. Weinhardt, S. Pookpanratana, W. N. Shafarman, and C. Heske, “Electronic level alignment at the deeply buried absorber/Mo interface in chalcopyrite-based thin film solar cells,” *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 4, p. 042110, 2008.
- [121]W. Kautek, H. Gerischer, and H. Tributsch, “The role of carrier diffusion and indirect optical transitions in the photoelectrochemical behavior of layer type d-band semiconductors,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 127, no. 11, pp. 2471–2478, 1980.
- [122]T. Shimada, F. Ohuchi, and B. Parkinson, “Work function and photothreshold of layered metal dichalcogenides,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, p. 2696, May 1994.