

The logo for ENEA, featuring the word "ENEA" in a bold, white, sans-serif font against a dark blue background with a stylized sunburst or energy symbol.

AGENZIA NAZIONALE  
PER LE NUOVE TECNOLOGIE, L'ENERGIA  
E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

Sviluppo di celle a film sottile in  
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

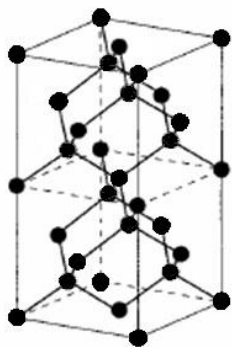
**Alberto Mittiga**  
**ENEA C.R. Casaccia**

**Convegno Ricerca di Sistema Elettrico**  
**Casaccia, 27 Maggio 2015**



# Materiali per il fotovoltaico

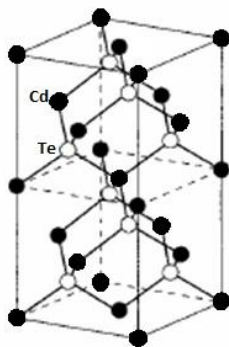
Fcc:  
Si  
(IV)



$E_g(\text{Si}) = 1.12 \text{ eV}$   
 $\text{Eff}^{\text{TEO}} = 31.3 \%$   
 $\text{Eff}^{\text{EXP}} = 25 \%$

**SunPower**  
 $\text{Eff}^{\text{MOD}} = 20.4 \%$

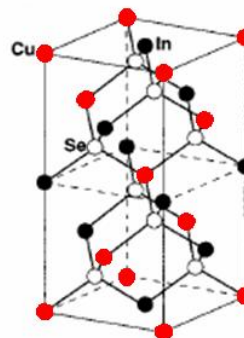
Sfalerite:  
CdTe  
(II-VI)



$E_g(\text{CdTe}) \approx 1.49 \text{ eV}$   
 $\text{Eff}^{\text{TEO}} = 32.3 \%$   
 $\text{Eff}^{\text{EXP}} = 21.5 \%$

**First Solar**  
 $\text{Eff}^{\text{MOD}} = 14.6 \%$

Calcopirite:  
 $\text{CuInSe}_2$   
(I-III-VI)  
"CIS"



$E_g(\text{CISe}) = 1.12 \text{ eV}$   
 $\text{Eff}^{\text{TEO}} = 31.3 \%$   
 $\text{Eff}^{\text{EXP}} = 21.7 \%$

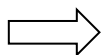
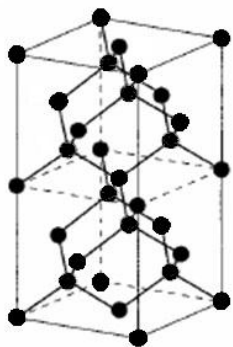
**Solar Frontier**  
 $\text{Eff}^{\text{MOD}} = 13.8 \%$

**Efficienze dei moduli commerciali**

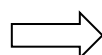
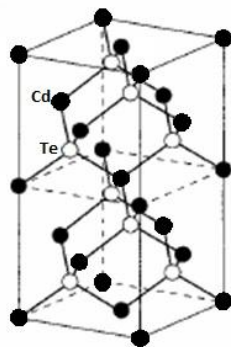


# Utilizzo di materiali abbondanti e non-tossici

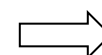
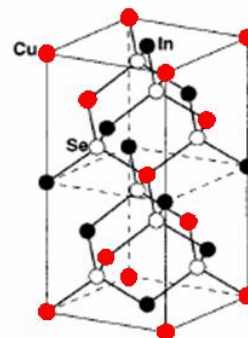
Fcc:  
Si  
(IV)



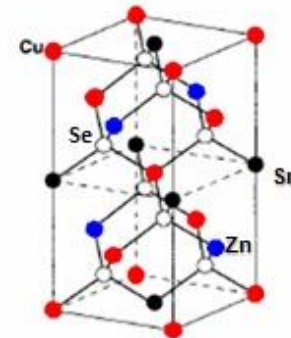
Sfalerite:  
CdTe  
(II-VI)



Calcopirite:  
 $\text{CuInSe}_2$   
(I-III-VI)  
"CIS"



Kesterite:  
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$   
(I-II-IV-VI)  
"CZTS"



$E_g(\text{Si}) = 1.12 \text{ eV}$   
 $\text{Eff}^{\text{TEO}} = 31.3 \%$   
 $\text{Eff}^{\text{EXP}} = 25 \%$

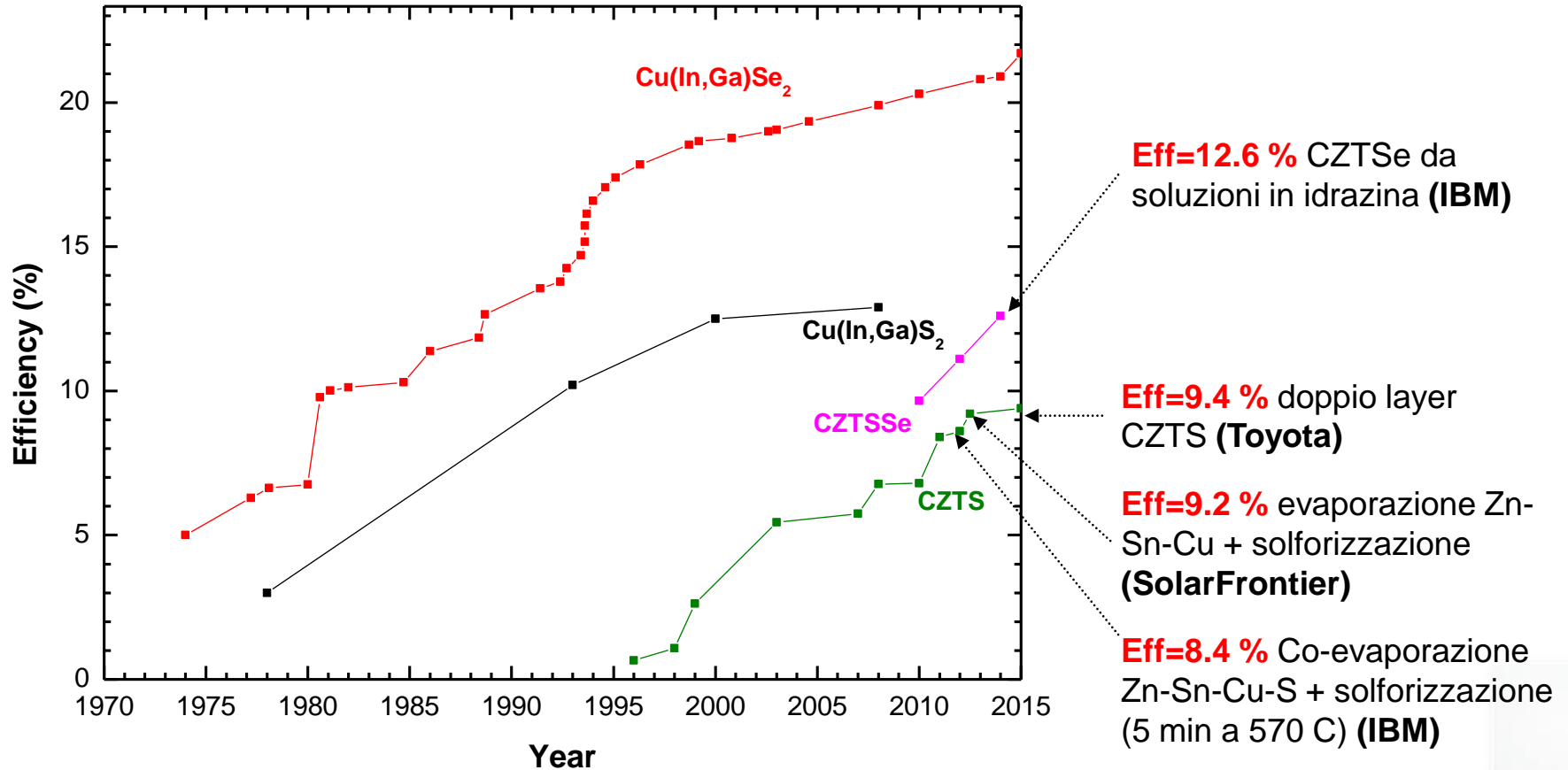
$E_g(\text{CdTe}) \approx 1.49 \text{ eV}$   
 $\text{Eff}^{\text{TEO}} = 32.3 \%$   
 $\text{Eff}^{\text{EXP}} = 21.5 \%$

$E_g(\text{CISe}) = 1.12 \text{ eV}$   
 $\text{Eff}^{\text{TEO}} = 31.3 \%$   
 $\text{Eff}^{\text{EXP}} = 21.7 \%$

$E_g(\text{CZTSe}) \approx 1.13 \text{ eV}$   
 $\eta^{\text{TEO}} = 31.3 \%$   
 $\eta^{\text{EXP}} = 12.6 \%$



# Evoluzione dell'efficienza: seleniuri vs solfuri



## Seleniuri:

**E<sub>g</sub>(CIGSe)=1.12 eV**

**E<sub>g</sub>(CZTSe)=1.13 eV**

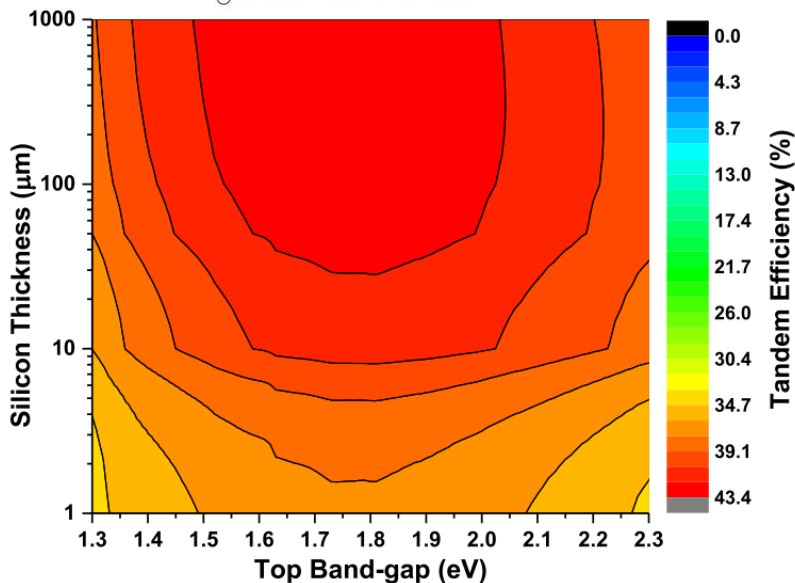
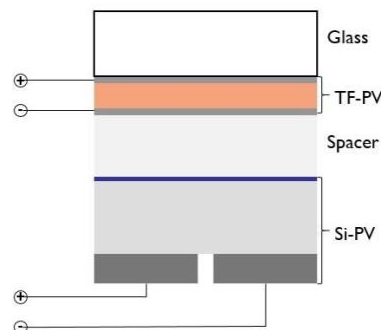
## Solfuri:

**E<sub>g</sub>(CIGS)=1.57 eV**

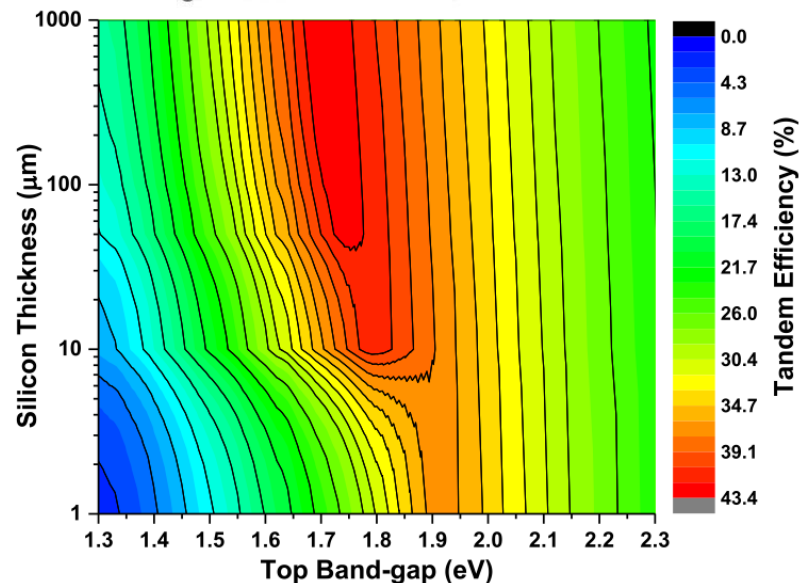
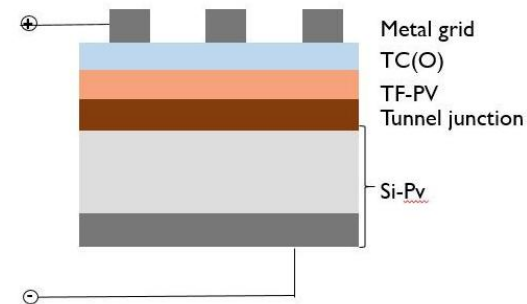
**E<sub>g</sub>(CZTS)=1.5 ÷ 1.6 eV**

# Obiettivo finale: cella tandem CZTS / silicio

### 4-TERMINAL STACKED PV



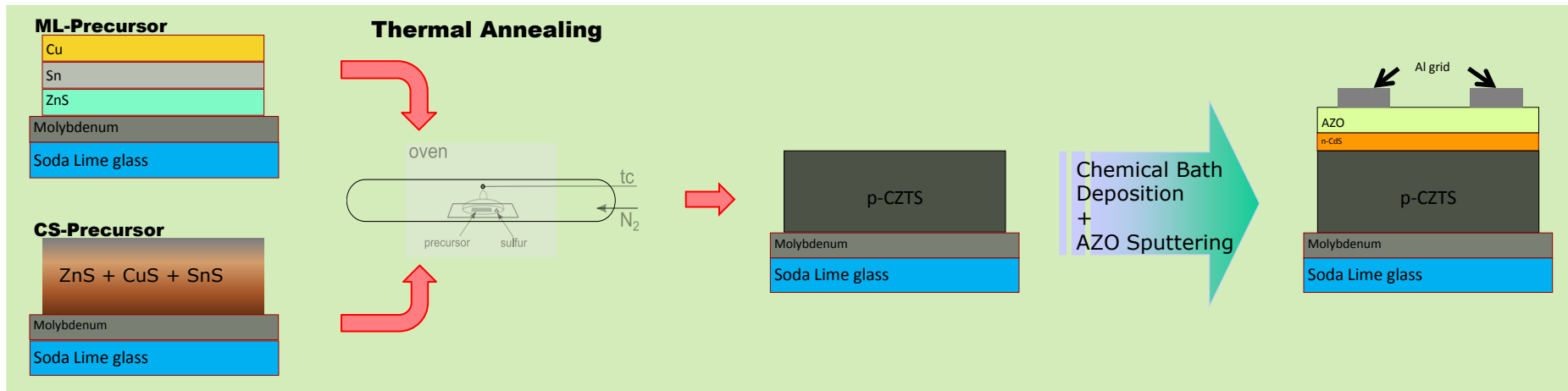
### 2-TERMINAL TANDEM PV



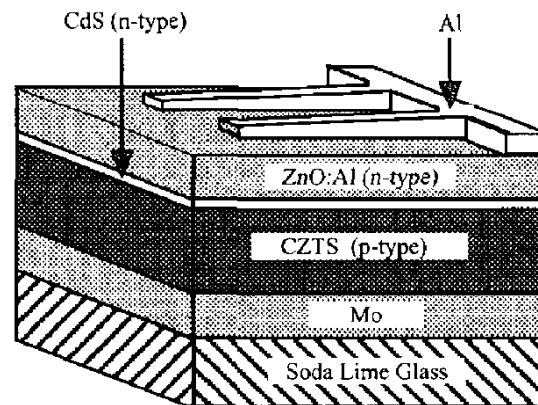
Efficienza limite per celle tandem film sottile/silicio in funzione della Band-gap del film sottile. Calcoli effettuati per illuminazione standard AM1.5G, includendo la ricombinazione Auger ed un light-trapping lambertiano nel silicio.

# Sviluppo di celle in CZTS in ENEA

Le attività sul CZTS sono iniziate nel settembre 2009 nell'ambito dell'accordo di Programma ENEA-MSE. Sono stati sviluppati diversi processi che, finora, differiscono solo per le tecniche usate per la deposizione del precursore (evaporazione o co-sputtering)

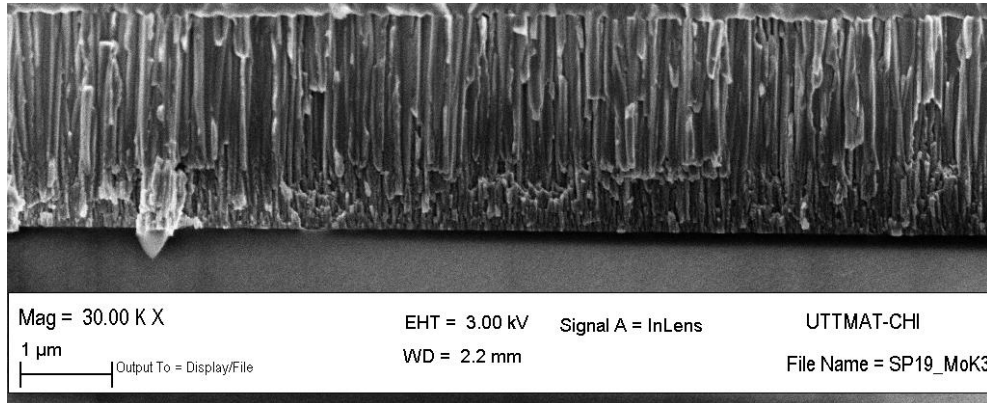


1. Lavaggio vetro soda lime
2. Sputtering back contact di Mo
3. Deposizione dei precursori
4. Solforizzazione in forno a tubo
5. Deposizione per CBD del CdS
6. Sputtering dello ZnO
7. Evaporazione griglia di raccolta
8. Scribing per definizione area attiva





# Sputtering del back contact di Molibdeno



Strato superiore depositato a pressione più bassa ( $2 \cdot 10^{-3}$  mbar) per avere maggiore compattezza e conducibilità ( $\rho = 2 \cdot 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ ).

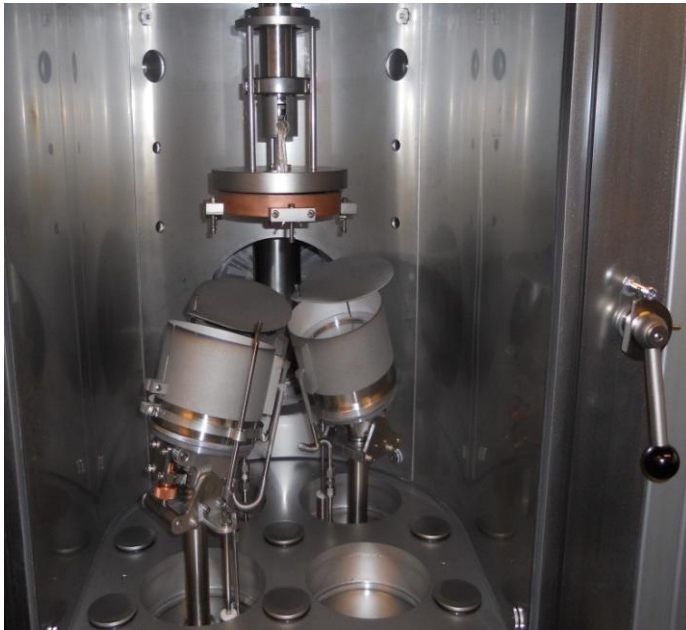
Strato inferiore depositato a pressione più alta ( $3 \cdot 10^{-2}$  mbar): stress tensile e meno compatto in maniera da garantire una buona adesione al vetro



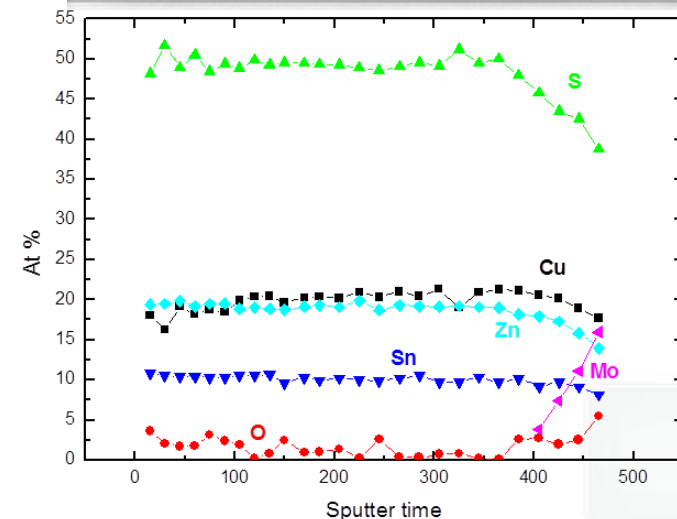
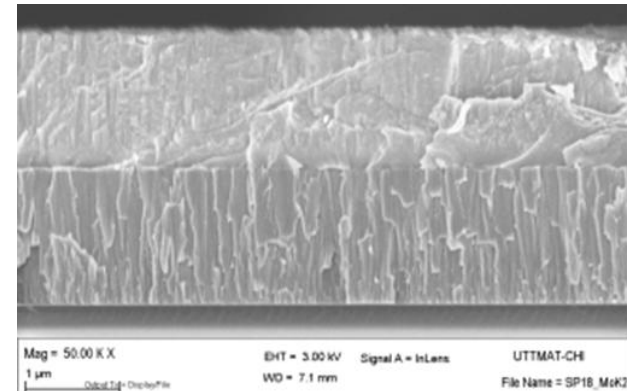
Sputtering per la deposizione di Mo, ZnO e ZnO:Al.  
Progettato e realizzato dalla **Kenosistec S.r.L.**  
Consegnato il 9 novembre 2012.

# Co-Sputtering del precursore

**Co-sputtering** da tre sorgenti magnetron (diam. 4 pollici): CuS, SnS e ZnS.  
Substrato in rotazione. Ottima omogeneità laterale ( $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) e lungo lo spessore.



Sputtering **Oerlikon** installato nel dicembre 2010.  
Inizialmente usato per lo sputtering in RF di Mo, ZnO e ZnO:Al.  
Upgrade per il cosputtering dei precursori terminato a giugno 2012.



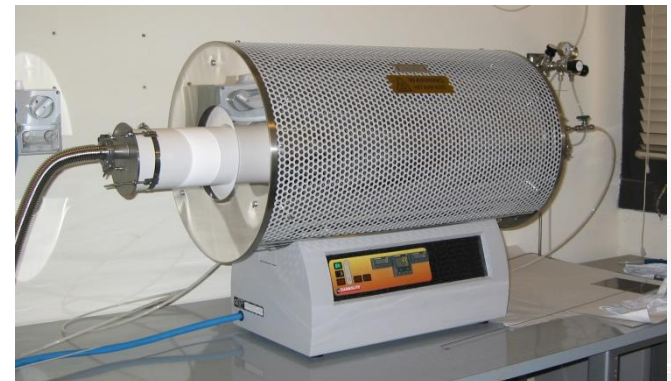
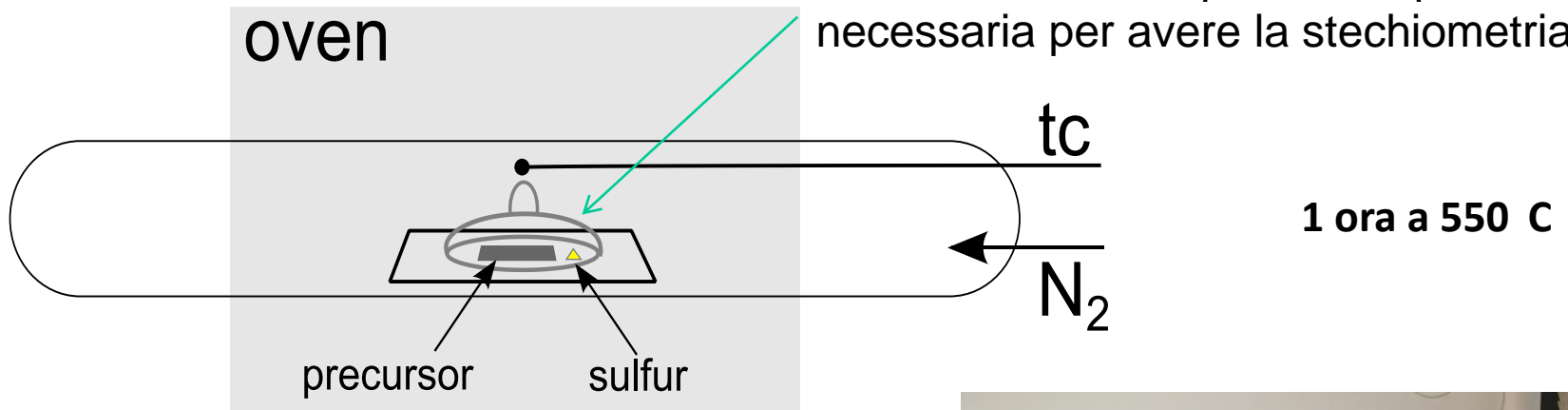
Profilo XPS della concentrazione degli elementi lungo lo spessore del precursore



# Solforizzazione

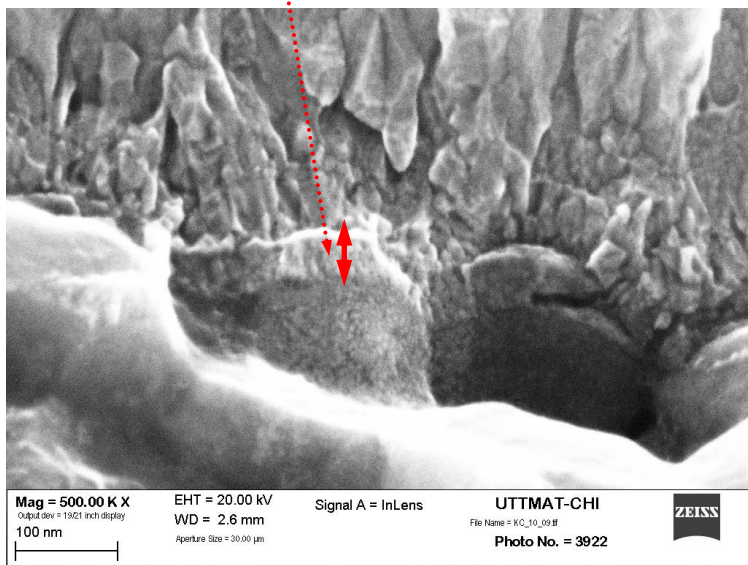
## Camera di Solforizzazione:

piano di vetro con coperchio non ermetico contenente il campione e dei granelli di zolfo in eccesso rispetto alla quantità necessaria per avere la stechiometria.

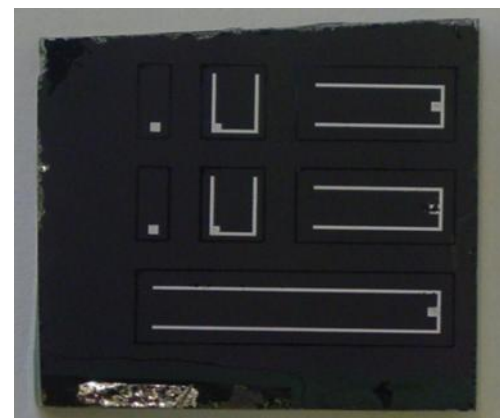
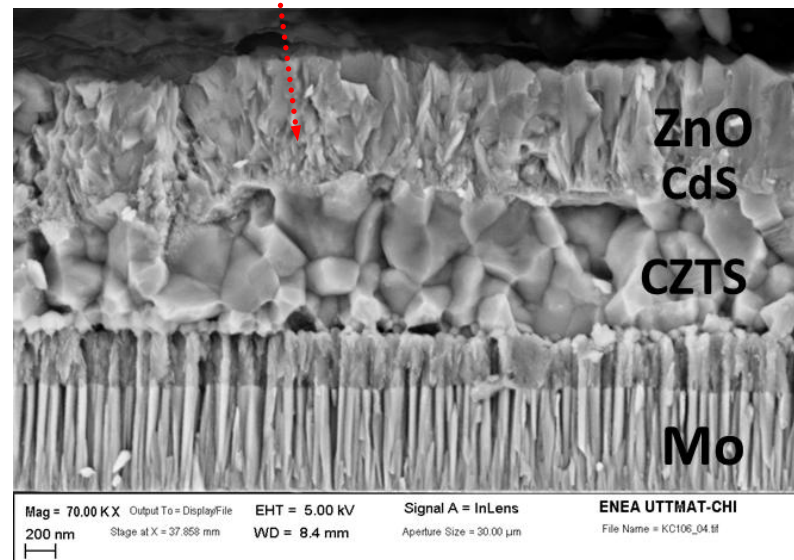


# CBD del CdS e sputtering ZnO/ZnO:Al

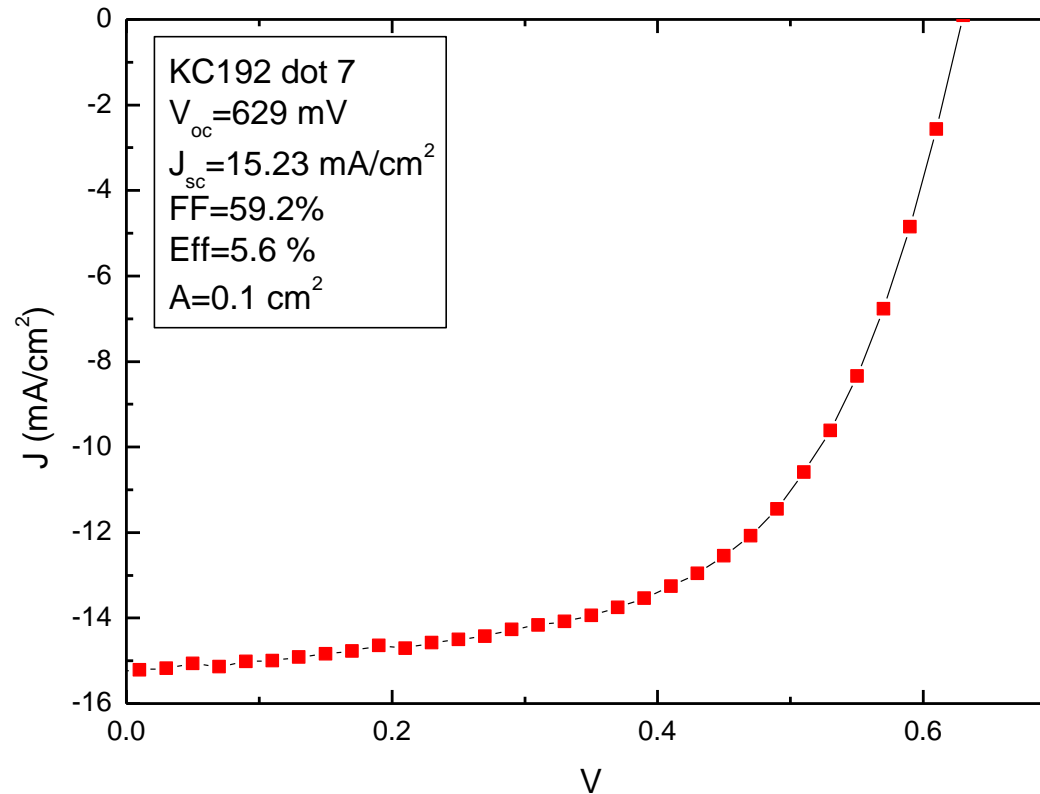
CdS per Chemical Bath Deposition  
Tiourea + CdI<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> in acqua  
20 min a 60 C → 50 nm di CdS



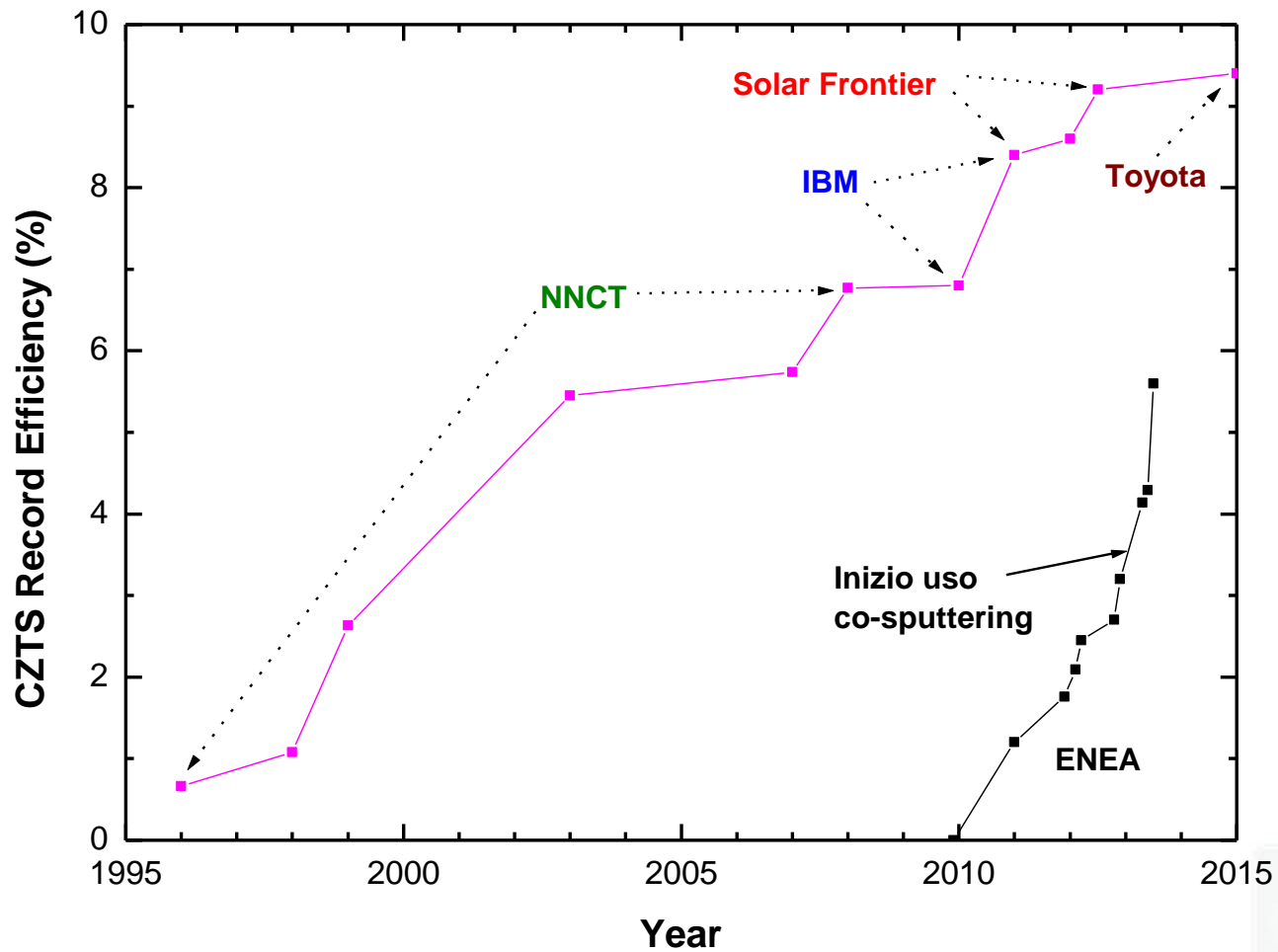
RF sputtering  
i-ZnO (80 nm)  
ZnO:Al (0.5 μm)  $\rho \approx 10^{-3} \Omega \text{ cm}$



# Migliore cella ENEA da precursori co-sputtered

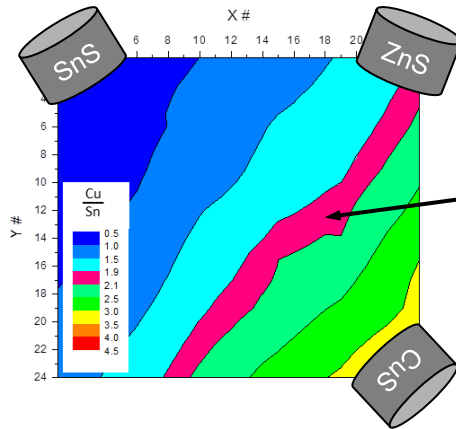
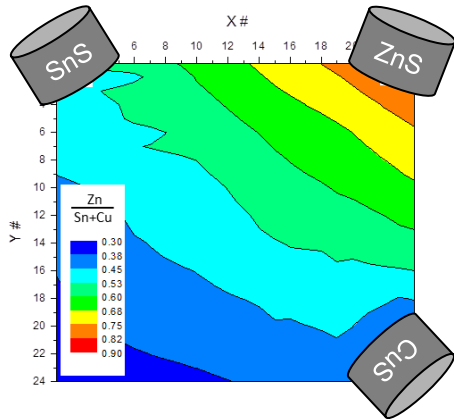


# Progresso dell'efficienza nel progetto CZTS / ENEA-MSE



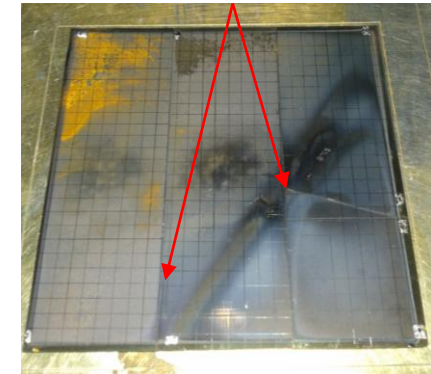
# Ottimizzazione della stechiometria

Campioni a composizione variabile nel piano ottenuti bloccando la rotazione del substrato durante la co-deposizione.



## Matrici di celle solari 24 x 24

Disomogeneità nel processo di solforizzazione

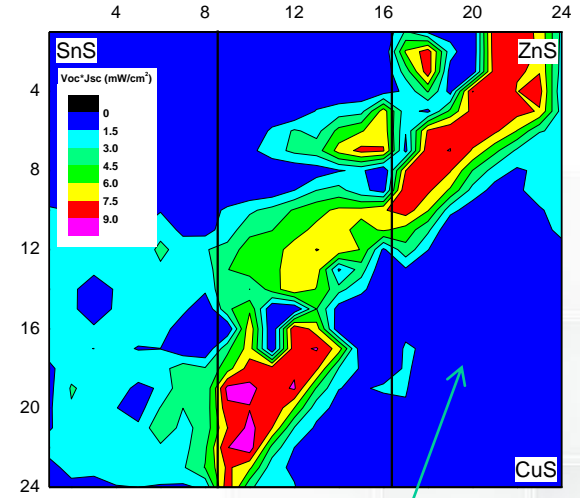
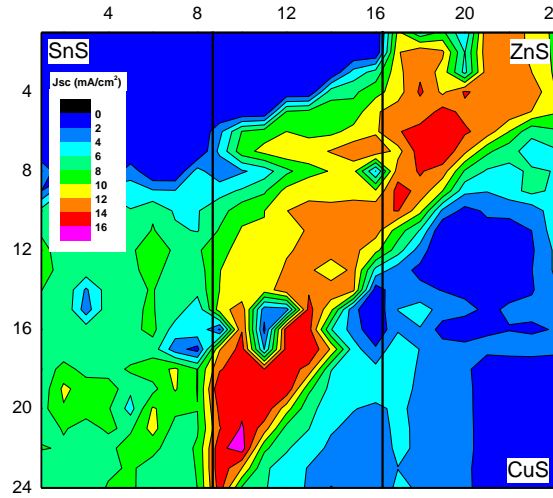
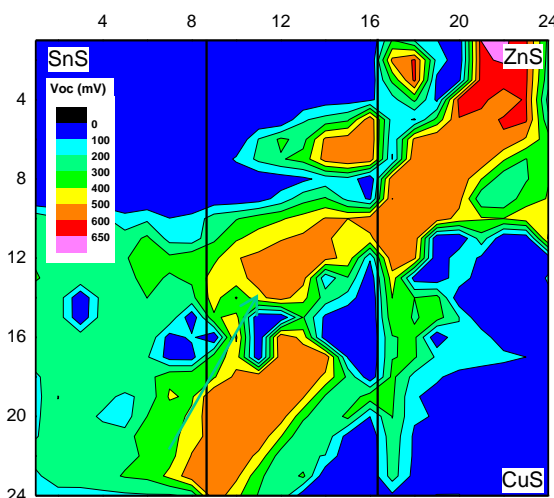


## Mappe composizionali EDX

**Voc**

**Jsc**

**Voc \* Jsc**

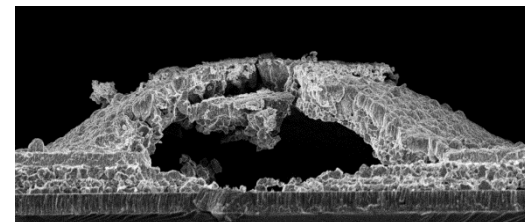
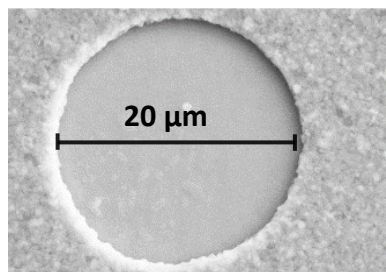
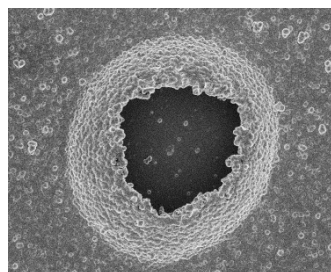
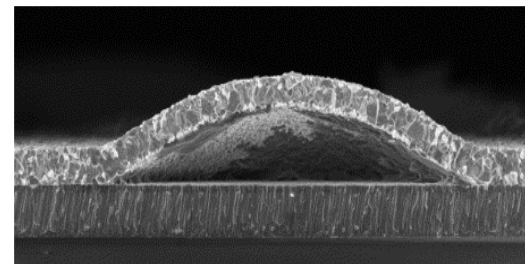
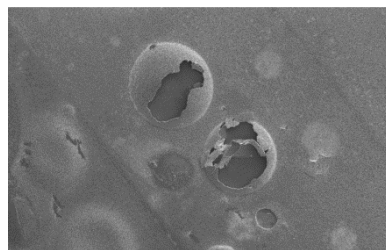
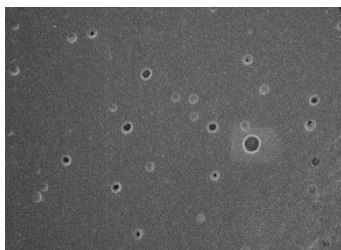


Ampie zone di buon funzionamento per campioni ricchi in Zn e con  $[Cu]/[Sn] < 2$

Nessun dispositivo funzionante nella regione ricca in Cu



# Problemi di adesione e ruolo dello stress

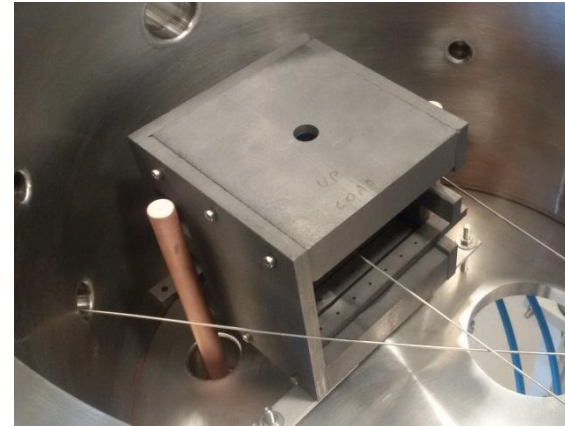
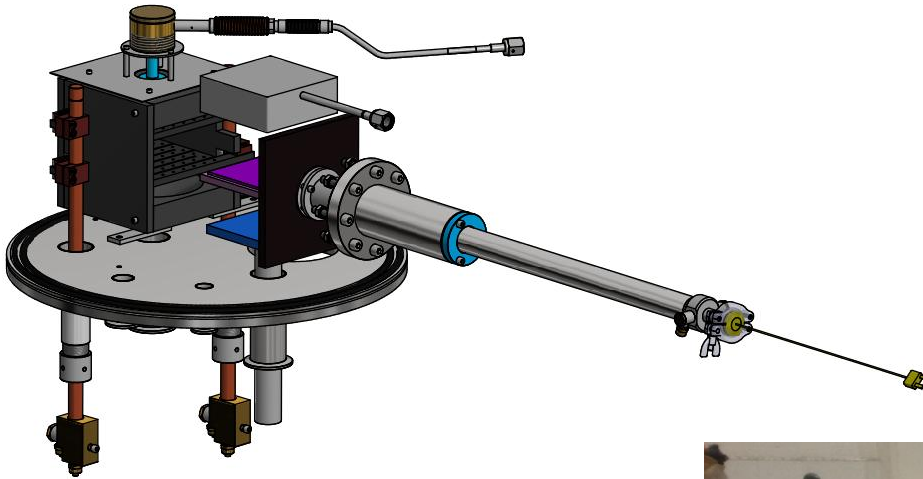


Effetti di *blistering*:

- dovuti ad un forte stress compressivo nel CZTS (circa  $5 \div 10$  GPa)
- Lo stress non può derivare dalle differenze nei coefficienti di espansione termica (max 0.3 GPa)
- Lo stress si genera durante il trattamento termico di solforizzazione.
- Le contromisure efficaci per rimuovere il blistering hanno finora ridotto l'efficienza.

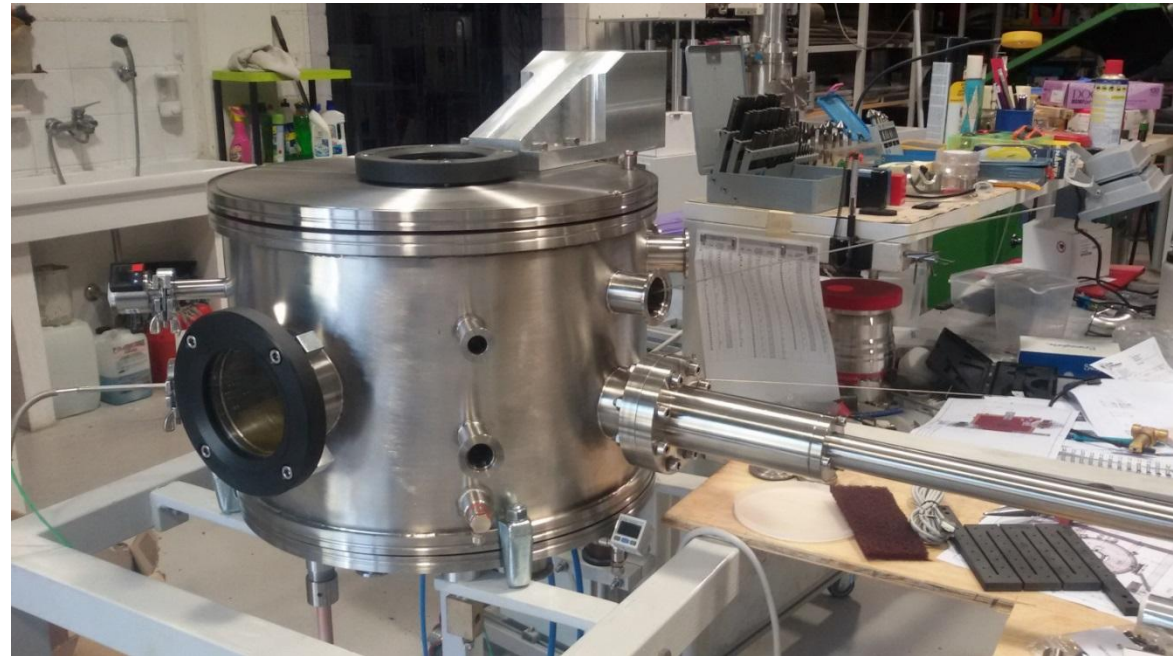


# Miglioramento del processo di solforizzazione

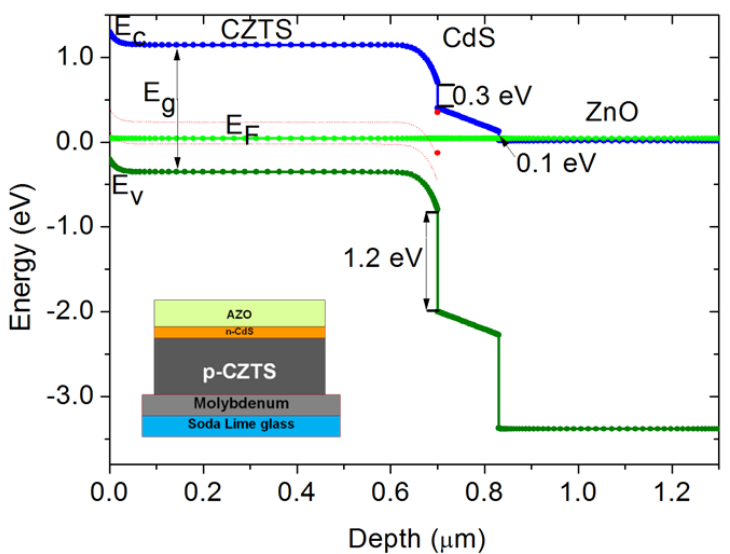
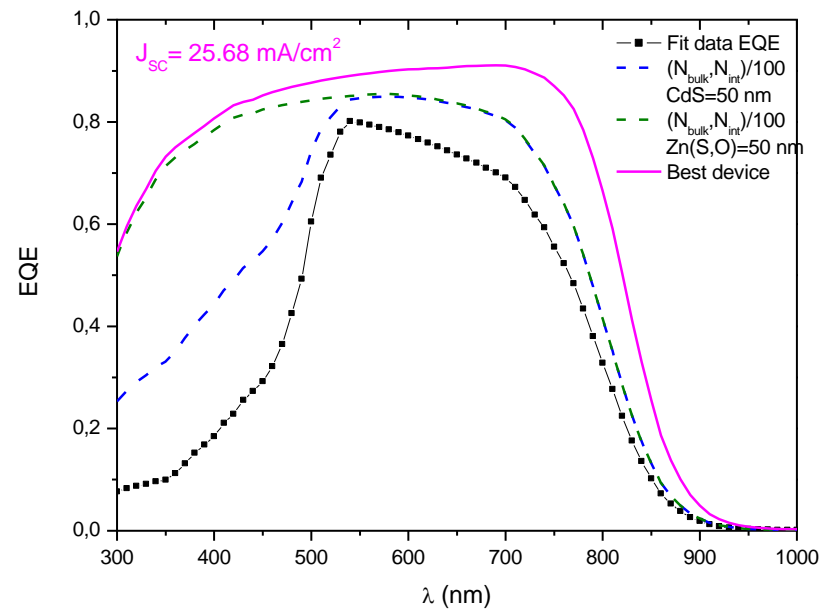
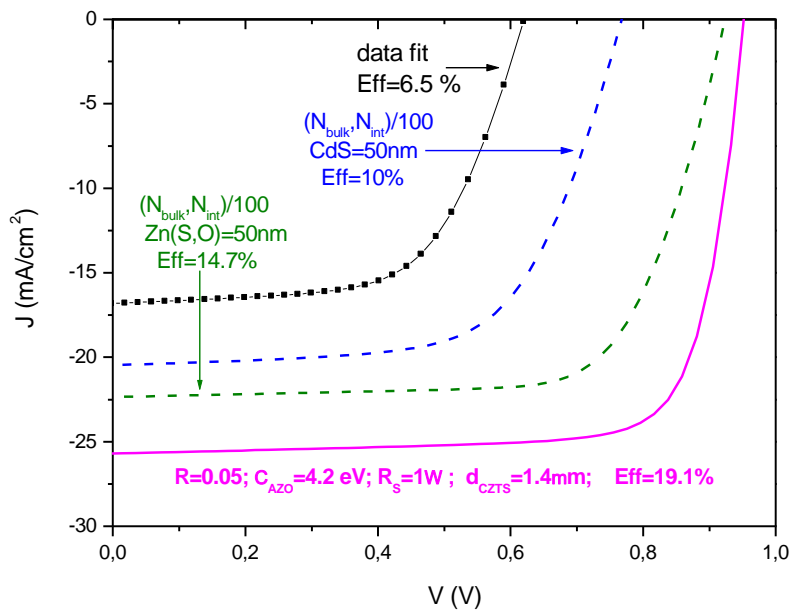


Per migliorare la riproducibilità ed l'adesione abbiamo progettato con **IONVAC S.r.L.** nuovo forno di solforizzazione con **controllo della pressione dei vapori di zolfo.**

In costruzione: consegna prevista entro qualche settimana



# Simulazioni numeriche



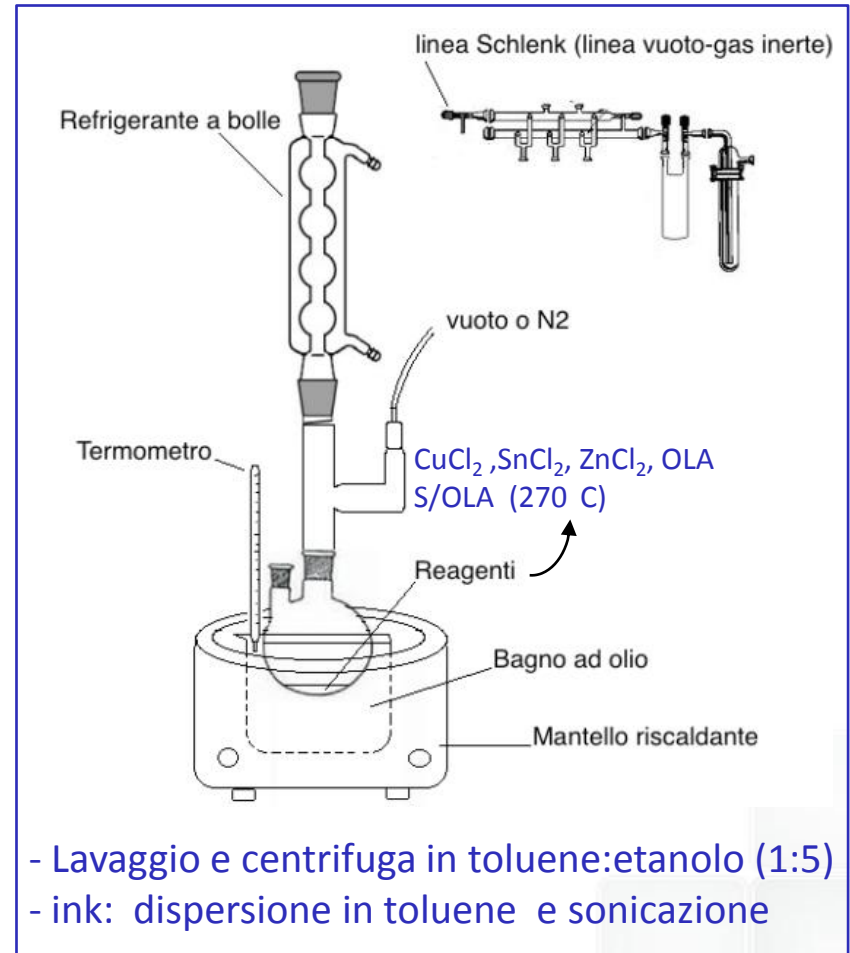
## Risultati:

- la scarsa qualità dell'interfaccia CdS/CZTS è la principale limitazione attuale all'efficienza dei nostri dispositivi.
- Comunque per ottenere una efficienza maggiore del 12% bisogna sostituire il CdS con un materiale con un migliore allineamento di banda con il CZTS

## Hot-injection

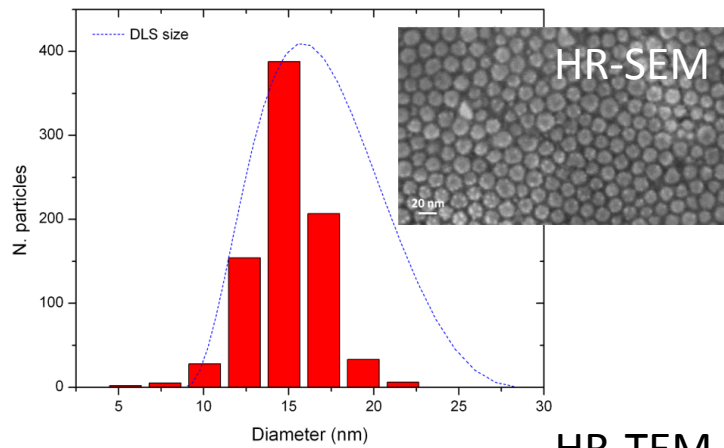
Processo economico, semplice  
facilmente scalabile sul piano industriale

Utilizzo di reagenti economici e  
largamente disponibili

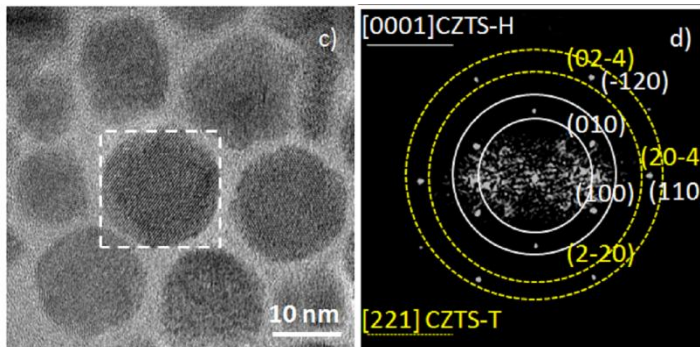


## Caratterizzazione delle nanoparticelle

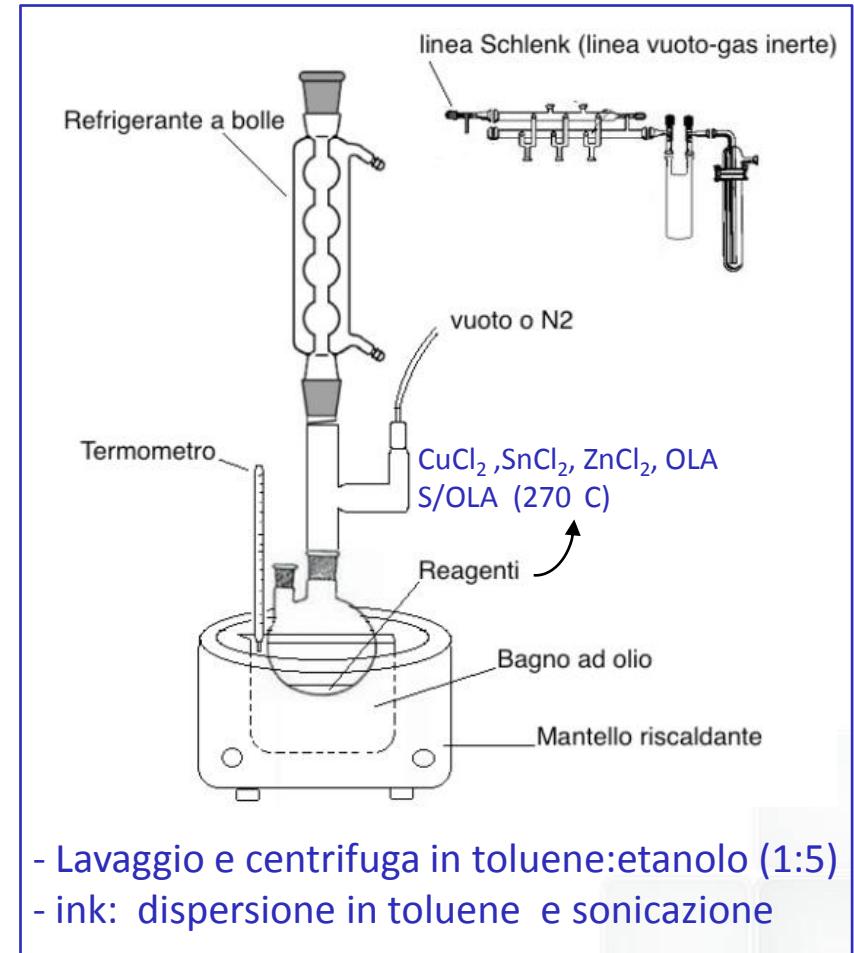
### Particelle monodisperse



HR-TEM



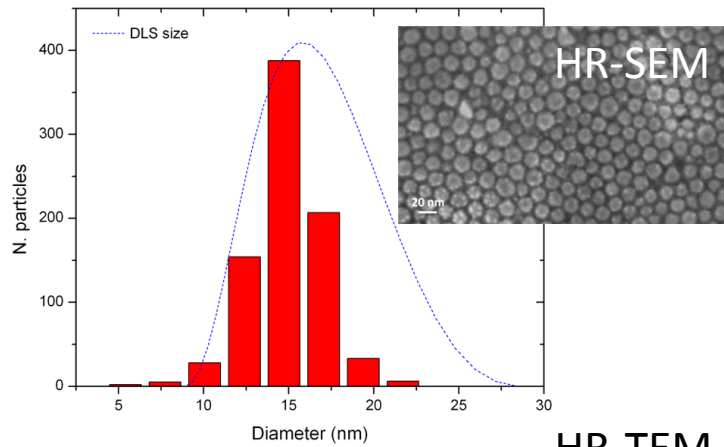
## Hot-injection



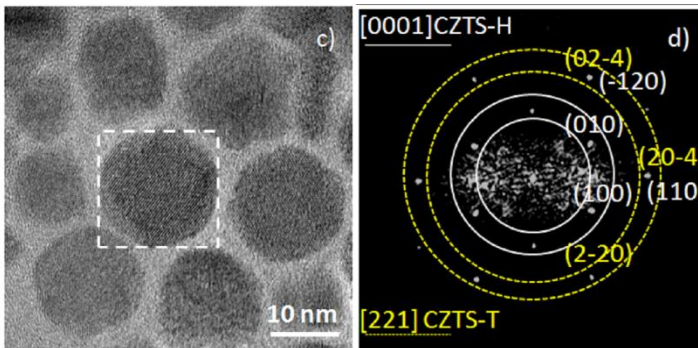


## Caratterizzazione delle nanoparticelle

Particelle monodisperse

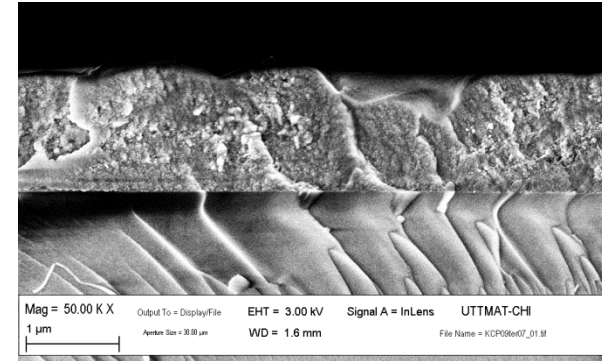


HR-TEM

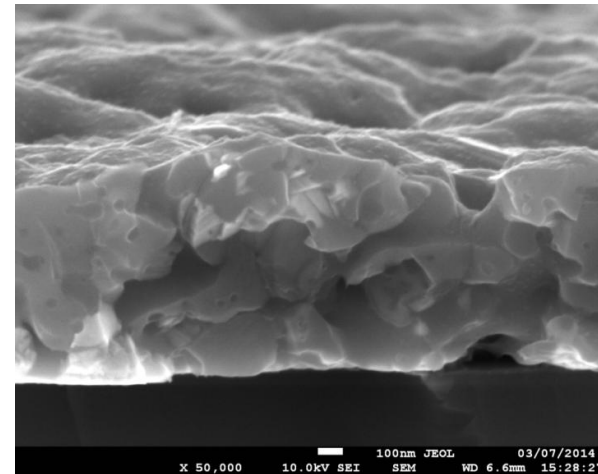


## Produzione di film di CZTS

1. inchiostro depositato per spin-coating



2. Film di CZTS dopo la solforizzazione



# Conclusioni



- **Messo a punto, partendo da zero, il processo completo per la realizzazione di celle in CZTS.**
- **Ottenuta una  $Eff=5.6\%$  utilizzando precursori depositati per co-sputtering**
- **Sviluppata da UniTrento una tecnologia per la produzione di inchiostri di nanoparticelle di CZTS**
- **I prossimi problemi da risolvere sono quelli relativi all'adesione CZTS/Mo e alla riproducibilità del processo**
- **Attualmente le nostre celle in CZTS sembrano limitate da una interfaccia CdS/CZTS estremamente difettata.**
- **Ottimizzando la cella CdS/CZTS si può arrivare ad efficienze di circa il 12% ma per puntare al 20% bisogna sostituire il CdS con un buffer alternativo con una minore  $\Delta E_c$ .**
- **Gli esperimenti per realizzare celle di CZTS su silicio sono appena iniziati e sono incentrati sulla ricerca di un opportuno layer di interfaccia tra i due materiali.**