

Calcogenuri $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ e $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ per applicazioni FV: ulteriori indagini sperimentali

Stefano Marchionna

2022

Progetto Fotovoltaico ad alta efficienza

Piano Triennale di Realizzazione 2022-2024 della Ricerca di Sistema Elettrico Nazionale



Accordo di programma 2022-2024 con il Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica per le attività di ricerca e sviluppo di interesse generale per il sistema elettrico nazionale.

Progetto Fotovoltaico ad alta efficienza

Work Package 01 – Crescita del rapporto efficienza/costo di celle e moduli fotovoltaici

Linea di Attività 1.08 - Studio e sviluppo di materiali e tecnologie innovative per celle e moduli di nuova generazione: celle basate su calcogenuri e celle MJ ultrasottili

Codice identificativo RT-1.01-1.08-2

Titolo: Calcogenuri $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ e $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ per applicazioni FV: ulteriori indagini sperimentali

Autori: Stefano Marchionna

Verificatori: Maurizio Notaro

Approvatori: Luigi Mazzocchi, Salvatore Guastella

Tipologia di documento: RAPPORTO

Data di emissione: 31/12/2022

Note: prima emissione

© Copyright 2022 by Ricerca sul Sistema Energetico-RSE S.p.A.

Contributo/i liberamente utilizzabile/i a condizione che venga chiaramente e visibilmente citata la società titolare.

Per la tutela dell'ambiente, prima di stampare questo documento pensa bene se è veramente necessario.



INDICE

INDICE	3
SOMMARIO.....	4
1 - INTRODUZIONE	5
1.1 Contesto di questa attività di ricerca	5
1.2 Evoluzione dell'attività sul CMTS	7
1.3 Evoluzione dell'attività sul CFTS.....	7
2 - CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE DI FILM SOTTILI DI $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ PER APPLICAZIONI FV	9
2.1 Caratterizzazioni avanzate dei FS di $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	9
2.1.1 Misure di <i>Admittance spectroscopy</i>	10
2.1.2 Misure di AS in funzione della temperatura	12
2.1.3 <i>Loss map</i>	14
2.1.4 Misure XPS.....	19
2.2 Estensione della matrice sperimentale dei parametri di deposizione per i FS di CMTS	23
2.3 Conclusioni in merito all'attività sul CMTS.....	31
3 - $\text{Cu}_2\text{Fesns}_4$: UN NUOVO APPROCCIO PER LA SINTESI	33
3.1 Dispositivi FV a base di semiconduttori in grani/polvere: un approccio alternativo per tecnologia TF	36
3.2 Celle solari a film sottile a base di <i>monograin layer</i>	37
3.3 Sintesi di <i>monograin</i> per preparazione di MGL per applicazioni FV	41
3.4 Sintesi di <i>monograin</i> di CFTS via MSS presso TalTech.....	44
3.5 Caratterizzazione dei <i>monograin</i> di CFTS	47
3.5.1 <i>Prima serie di Monograin di CFTS</i>	48
3.5.2 <i>Seconda serie di Monograin di CFTS</i>	54
3.6 Conclusioni in merito al CFTS via <i>monograin</i> per FV	58
4 - CONCLUSIONI	60
5 - BIBLIOGRAFIA	63
6 - APPENDICE A: TEORIA ALLA BASE DELL'ADMITTANCE SPECTROSCOPY	65
6.1 Spettroscopia di impedenza.....	66
6.2 Spettroscopia di Ammettenza (<i>Admittance Spectroscopy-AS</i>).....	68
6.3 Simulazioni " <i>loss map</i> " per celle solari a FS con diverse tipologie di difetti reperibili in letteratura.....	70
7 - ACRONIMI	73
8 - ELENCO ALLEGATI	74



SOMMARIO

Questo rapporto riferisce sull'attività svolta da RSE in merito alla validazione di due nuovi calcogenuri, il $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) e $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS), quali alternative al più noto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS,) come materiali attivi a base di elementi ad elevata abbondanza naturale per celle fotovoltaiche (FV) a film sottile (FS). In merito al **CMTS**, in questa linea di attività (LA1.08) sono state effettuate caratterizzazioni di dettaglio sia a livello di dispositivo (spettroscopia di ammettenza (AS)) che del solo materiale attivo (analisi XPS, *Spettroscopia fotoelettronica da raggi X*) per comprendere l'origine della discrepanza tra l'apparente buona qualità dei FS, depositati presso RSE con un processo a due fasi, e le ridotte prestazioni delle rispettive celle FV. Una nuova serie di campioni di CMTS è stata inoltre depositata per studiare l'interdipendenza tra la composizione chimica, la presenza di gradienti composizionali (in particolare per lo Sn) e le formazioni di fasi secondarie. Le misure di AS, sia dei campioni di CMTS del precedente triennio RdS che di questi nuovi, hanno evidenziato la presenza di tipologie diverse di difetti tra CZTS e CMTS ed hanno però confermato come i trattamenti post deposizione (PDT), ottimizzati per migliorare le prestazioni delle celle a base di CZTS, risultino vantaggiosi anche per i dispositivi a base di CMTS. Tuttavia, la presenza di ossigeno, rilevato nei FS dalle analisi XPS, sembra essere il principale problema alla base delle prestazioni FV molto contenute rilevate per tutti i campioni di CMTS fin qui depositati e questo potrà essere la base per future ricerche su questo calcogenuro. In merito al **CFTS**, accantonata la possibilità di utilizzare il processo a due fasi per la deposizione di questo calcogenuro investigata nel precedente triennio RdS, si è proceduto alla sintesi di grani mono-cristallini (*monograin*) da utilizzare per lo sviluppo di celle FV a FS basate sulla tecnologia "*monograin-layer (MGL)*". Da riscontri di letteratura, questa tecnica si è già dimostrata promettente per lo sviluppo di dispositivi FV a base di altri calcogenuri. La sintesi dei monograin di CFTS è stata studiata ed ottimizzata per ottenere campioni in polvere con grani a ridotta dispersione granulometrica, geometria simile delle particelle ed elevata purezza cristallografica. Questa attività è stata condotta in collaborazione con UNIMIB e l'Università di Tallinn e risultati ottenuti confermano l'opportunità di continuare su questo percorso di ricerca. Esplorando nuovi ambiti applicativi, il CFTS è stato inoltre testato in via preliminare come materiale anodico per batterie a ioni sodio.

Keywords: calcogenuri, celle a film sottile, grani monocristallini, spettroscopia di ammettenza



1 - INTRODUZIONE

1.1 Contesto di questa attività di ricerca

Come ben noto, la necessità di identificare tecnologie FV sempre nuove per ridurre il costo della potenza dei dispositivi fotovoltaici per questa primaria fonte di energia rinnovabile è alla base della continua evoluzione di materiali e dispositivi che la ricerca ha proposto negli ultimi decenni. I fattori principali che hanno guidato lo sviluppo dei sistemi FV sono stati l'efficienza e l'affidabilità del dispositivo finale e la possibilità di poter utilizzare per la loro produzione tecniche di facile implementazione su larga scala e a basso costo. Solo negli ultimi decenni, a questi *driver* per lo sviluppo si è aggiunto quello dell'abbondanza degli elementi coinvolti nella filiera produttiva. Uno dei principali salti tecnologici che la ricerca ha cercato di realizzare nel corso dei decenni è stata quello dai dispositivi realizzati a partire da *wafer* a base di silicio mono-cristallino ai dispositivi a FS basati su materiali attivi, per muovere progressivamente l'interesse verso composti a base di elementi via via più abbondanti, come il CZTS.

I dispositivi a FS, ed i relativi materiali, hanno avuto largo interesse a livello di ricerca ed implementazione su scala industriale in quanto permettono di ovviare ad una serie di limitazioni intrinseche associate alla tecnologia FV a base silicio, quali:

- Il silicio è un semiconduttore a gap indiretto, e quindi ha un ridotto coefficiente di assorbimento che induce un limite termodinamico intrinseco alla percentuale massima di radiazione solare che è in grado di convertire ($\eta_{\max} \approx 33\%$ di efficienza); per garantire delle buone prestazioni FV, quindi è indispensabile che lo spessore di silicio nelle celle solari sia almeno di $\approx 100 \mu\text{m}$, anche se in vari casi si è riusciti a utilizzare spessori inferiori;
- la produzione di silicio di grado solare è un processo particolarmente energivoro e il tempo necessario per produrre con questi dispositivi FV la stessa quantità di energia impiegata per il loro assemblaggio (energy pay-back-time) è relativamente lungo $\approx 1-2$ anni in funzione della zona climatica dell'installazione dell'impianto di produzione FV;
- durante la fase di taglio *wafer* dai lingotti mono- e multi-cristallini si ha una perdita di oltre il 50% del silicio in ingresso, con ulteriori perdite di produttività a seguito della rottura dei *wafer* in fase di movimentazione, quando lo spessore degli stessi scende sotto i $150 \mu\text{m}$, sebbene questo sia un aspetto costruttivo tipico dell'industria elettronica che usa i *wafer* di silicio.

Invece, le celle solari a FS permettono di usare materiali assorbitori a gap diretto (ad elevato coefficiente di assorbimento ($\alpha \approx 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$), quali ad esempio tellurio di cadmio (CdTe) e di seleniuro di rame indio e gallio $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGSe). Questi composti, anche per spessori estremamente contenuti di materiale attivo (qualche μm), sono in grado di garantire efficienze comparabili a quelle raggiunte con la tecnologia del silicio ($\eta \approx 20\%$). La tecnologia a FS permette quindi un risparmio sulla quantità di materiale attivo impiegato, ed è potenzialmente estremamente versatile sia a livello di sviluppo di impianti ad elevata produttività che per la realizzazione di moduli di grandi dimensioni (struttura del dispositivo semplificata grazie all'integrazione monolitica). Inoltre, si stima un pay-back time di un terzo o un quarto rispetto alla tecnologia FV a base silicio.

Purtroppo, uno dei principali limiti che la tecnologia dei FS ha sinora mostrato è quello della difficoltà a replicare, nei dispositivi ottenuti con processi industriali, gli ottimi risultati ottenuti in scala di laboratorio. In un contesto realizzativo in linea di produzione, la natura multi-cristallina dei FS utilizzati in ambito FV consentirebbe la creazione di film continui su substrati di costo



contenuto con una distribuzione granulometrica che va da poche decine di nanometri fino a valori pari allo spessore del film sottile che è di 1.5-2 μ m, in funzione del processo di deposizione e dei parametri di crescita utilizzati.

In questo ambito di ricerca e sviluppo internazionale, l'attività sperimentale condotta in questa LA prosegue quanto avviato da RSE nel precedente triennio RdS in merito alla validazione di altre formulazioni di calcogenuri della famiglia $\text{Cu}_2\text{M}^{(\text{III})}\text{M}^{(\text{IV})}\text{S}_4$ con $\text{M}^{(\text{III})} = \text{Zn, Mn, Fe, Co, Cd, Ni}$ e $\text{M}^{(\text{IV})} = \text{Si, Ge, Sn}$, come alternativa al più noto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) quale materiale attivo per celle solari a film sottile (FS).

Nel corso del precedente triennio l'attività sperimentale è stata orientata in primis alla validazione del processo "a due fasi" scelto in RSE per depositare FS di questi calcogenuri. Questo approccio assicura al contempo un buon controllo della composizione e della riproducibilità dei materiali depositati e una promettente scalabilità industriale del processo produttivo che prevede la deposizione mediante tecnica sputtering di un multi-strato dei precursori metallici su un substrato in vetro. Quest'ultimo viene successivamente trattato ad alta temperatura ($\approx 570^\circ\text{C}$) in un'atmosfera di vapori di zolfo per favorire la formazione del desiderato calcogenuro. Il substrato di vetro utilizzato come supporto del FS di calcogenuro è precedentemente rivestito, sempre mediante sputtering, con uno strato di molibdeno di circa 1 μm che fungerà da contatto retro della cella solare finale. In primis, la validazione della tecnica di deposizione RSE è stata condotta preparando FS di CZTS al fine di ottenere campioni con opportune caratteristiche chimico-fisiche tali da poter essere avviati ad un processo di finalizzazione dei rispettivi dispositivi fotovoltaici (FV). Lo stesso processo di finalizzazione delle celle solari messo a punto in RSE per il *testing* delle prestazioni FV è stato oggetto di un'ottimizzazione, condotta parallelamente all'attività della deposizione di FS di CZTS. In merito a quest'ultimo aspetto, sono stati identificati due trattamenti specifici da applicare al FS di CZTS in fase di finalizzazione del dispositivo FV, definiti trattamenti post-deposizione (*post deposition treatment* (PDT)). L'implementazione di un trattamento in HCl a caldo del FS di CZTS prima della deposizione del *buffer layer* in CdS (con cui si realizza la giunzione p-n del dispositivo FV) ed un trattamento termico (a 260°C per 10 min in aria) dopo la deposizione di questo strato, hanno portato ad un miglioramento delle prestazioni FV finali spingendole fino ad un **valore massimo di efficienza di 4,5%**. E' importante sottolineare che l'efficienza di queste celle solari ha subito nei primi mesi un miglioramento associato semplicemente "all'invecchiamento" (*aging*) del dispositivo stesso. Questo comportamento, già osservato in letteratura per campioni di CZTS simili a quelli preparati in RSE, per ora non è stato oggetto di indagine approfondita atta ad interpretarne il meccanismo alla base (es: auto-passivazione di difetti e loro origine). Per ulteriori dettagli in merito all'attività sul CZTS si rimanda al rapporto RdS alla ref. [1].

In questa LA è stata consolidata la fattibilità tecnica di preparare FS di calcogenuri con caratteristiche adeguate all'impiego FV mediante il processo a due fasi in uso presso RSE mediante misure di AS sia sui campioni di CMTS del precedente triennio RdS che su questi nuovi. L'attenzione è stata quindi rivolta alla deposizione di due calcogenuri innovativi a base di elementi ad elevata abbondanza naturale, il $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (CMTS) e $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS).

Pertanto, l'attività sperimentale è stata orientata ad approfondire i risultati sperimentali ottenuti dalla sperimentazione su CMTS e CFTS svolta nel corso del precedente triennio (rispettivamente commentati nei rapporti RdS alle referenze [2] e [3]).

Come per il precedente triennio, le attività sperimentali nel corso di questa LA sono state condotte in collaborazione con il dr. **Luigi Frioni**, di cui RSE ha finanziato il dottorato presso l'**Università di Milano-Bicocca** (UNIMIB) gruppo di ricerca della Prof.ssa Simona Binetti, che ha operato all'interno dello stesso gruppo di ricerca e con il gruppo di ricerca sui calcogenuri presso l'Università di Tallinn. La tesi di dottorato dello studente è reperibile integralmente al protocollo 23002825. All'interno di questo documento, le attività inerenti a questa LA e svolte all'interno della collaborazione tra UNIMIB ed RSE sono descritte nel capitolo 6 della tesi.



1.2 Evoluzione dell'attività sul CMTS

Contrariamente a quanto avvenuto per i FS di CFTS, a partire dai FS depositati presso RSE nel precedente triennio, in questa LA è stato possibile ricavare dispositivi FV funzionanti a base di CMTS, anche se con prestazioni modeste ($\eta \approx 0,5-0,6\%$). Per le celle a base di CMTS è stato inoltre verificato l'effetto dei PDT, già validati per incrementare le prestazioni del CZTS, evidenziando come il trattamento termico a 260°C sia un processo indispensabile per un miglioramento dei parametri FV.

Nello specifico, l'attività sperimentale condotta in questa LA sui FS di CMTS, e commentata nel **capitolo 2** - di questo rapporto, è stata orientata a:

- caratterizzare in maniera più approfondita i campioni depositati nel precedente triennio, a livello sia di materiale attivo, utilizzando la **spettroscopia fotoelettronica da raggi X (XPS)** per l'identificazione degli elementi presenti nella struttura e dei loro stati di ossidazione, sia di dispositivi FV finali, valutando le potenzialità della **spettroscopia di ammettenza** (*admittance spectroscopy* (AS)) come tecnica innovativa per discriminare la presenza e la natura di difetti elettricamente attivi nel dispositivo,
- estendere ulteriormente la matrice sperimentale dei parametri di processo, depositando una nuova serie di FS di CMTS al fine di:
 - o validare anche per questo calcogenuro, dopo i test positivamente condotti sul CFTS, l'osservazione che la modalità di gestione detta "a corrente costante" degli alimentatori DC per la deposizione sputtering restituisce una miglior riproducibilità e un buon controllo della composizione finale dei FS di CMTS rispetto alla modalità a "potenza costante". Quest'ultima sembra risentire nel breve periodo (2-3 campioni) del fenomeno di erosione/consumo dei target nella sorgente sputtering, che, essendo di piccole dimensioni (diametro circa 5cm), nell'impianto RSE altera rapidamente la superficie esposta all'erosione del plasma.
 - o approfondire la presenza di possibili gradienti composizionali nella distribuzione dello Sn tra fronte e retro dei FS di CMTS, la cui origine è da associare alla formazione di fasi secondarie che segregano preferenzialmente in determinate zone del film, e/o ad un diverso gradiente di diffusione relativo tra i metalli, finora non rilevato nei casi di CZTS e CFTS.

Per agevolare la comprensione della tecnica di caratterizzazione nota come *admittance spectroscopy* e del recente approccio per l'identificazione della tipologia dei difetti elettricamente attivi nel sistema basato sull'acquisizione e confronto delle "mappe di perdita" (*loss map*) del carattere capacitivo del dispositivo FV, nell'appendice di questo rapporto sono introdotti alcuni cenni teorici ed alcuni riferimenti bibliografici utilizzati per l'interpretazione dei dati raccolti nel corso di questa LA circa questa metodologia di analisi. Le misure di AS sono state realizzate presso UNIMIB all'interno del dottorato di Luigi Frioni, mentre l'interpretazione dei dati è stata effettuata in collaborazione con i ricercatori RSE.

1.3 Evoluzione dell'attività sul CFTS

Per il CFTS, nonostante la buona qualità raggiunta per i FS depositati presso RSE, sia a livello morfologico che composizionale, non è stato possibile ottenere dispositivi FV con parametri di cella apprezzabili. Questo comportamento è stato associato ad una serie di problematiche intrinseche a questo calcogenuro che lo differenziano rispetto a quanto osservato con CZTS e CMTS. La principale peculiarità tra queste è quella osservata mediante misure XPS, che hanno



evidenziato la presenza di Fe con più stati di ossidazione¹. Questo comportamento è stato associato alla presenza di inclusioni di ossidi di Fe e/o alla formazione di **solfo di ferro sotto-stechiometrico ($\text{Fe}_{0.87}\text{S}$)** che, possedendo carattere metallico, potrebbe aver indotto il corto circuito dei dispositivi FV finalizzati.

A partire da questi risultati, l'attività sperimentale, condotta in questa LA sui FS di CFTS, è commentata nel **capitolo 3** - di questo rapporto, è stata orientata a validare una seconda tecnica per la preparazione di dispositivi FV a FS a base di CFTS. In particolare, a partire da quanto già consolidato presso il gruppo della Prof. *Maarja Grossberg* presso l'**Università di Tallinn (TalTech)**, si è proceduto a sintetizzare il CFTS sotto forma di grani monocristallini (*monograin* (MG)) di elevata purezza con cui è possibile andare ad ottenere delle membrane omogenee (Monograin layer (MGL) utili per la preparazione di celle solari.

Questa tipologia di dispositivi FV è stata recentemente messa a punto per diverse tipologie di calcogenuri proprio presso il gruppo di ricerca del TalTech e si è colta l'opportunità di instaurare una collaborazione questo centro di ricerca inserendo in questo gruppo a il dottorando Luigi Frioni (che ha così anche potuto compiere il suo periodo di attività all'estero come previsto dal piano formativo). Questa attività sperimentale ha riguardato una preliminare fase di studio per comprendere se la crescita di *monograin* sviluppata presso il TalTech fosse compatibile anche per la sintesi del CFTS, attività che a livello mondiale non è mai stata studiata. Alcuni dei principali parametri di processo sono stati studiati per comprendere sia l'effetto indotto dai vincoli imposti dal processo a due step di RSE² sulla qualità finale del CFTS, sia le potenzialità offerte nello specifico dal processo di sintesi dei *monograin* (utilizzo di sali fusi) nel migliorare la cristallinità complessiva del materiale prodotto. L'attività di Frioni presso il TalTech è stata orientata alla sintesi di diverse serie di formulazioni di grani monocristallini ed ad una parziale caratterizzazione (es: SEM, EDX) successivamente approfondita presso RSE con misure di diffrazione a raggi-X (XRD) e Raman.

Prima di commentare i dati sperimentali, all'inizio del **capitolo 3** - è fornito un breve riassunto dello stato dell'arte in merito alle celle FV a base di *monograin* e del processo di sintesi utilizzato per preparare quest'ultimi.

Le polveri di grani monocristallini sintetizzati presso il TalTech sono state oggetto di ulteriori studi per un loro impiego in ambito energetico che non fossero limitate al solo uso in dispositivi FV. Sfruttando l'esperienza già consolidata in RSE circa lo sviluppo e testing di materiali per dispositivi di accumulo elettrochimico a base di ioni litio, in collaborazione con i ricercatori che si occupano di queste attività all'interno dello specifico progetto RdS 1.02 è stato effettuato uno studio preliminare delle potenzialità dei *monograin* di CFTS come anodi in semi-celle vs litio metallico (Li/Li+). Test simili sono stati proposti in letteratura sul CZTS con interessanti prestazioni di accumulo, mentre non esiste alcun lavoro dove il CFTS sia stato implementato con medesime finalità. L'attività dei testing elettrochimici e i risultati preliminari sono commentati in uno specifico rapporto RdS n°22014404 da considerare quale integrazione all'attività svolta in questa LA per le applicazioni FV dei *monograin* di CFTS. Il lavoro condotto in questo particolare ambito non è da ritenersi esaustivo, ma solo uno studio preliminare di valutazione del materiale non convenzionale CFTS disponibile come polvere mono-cristallina, orientato soprattutto ad una rapida verifica secondo i protocolli standard di RSE per la validazione elettrochimica dei materiali.

¹ +2 e +3 rispetto ad il solo +2 osservato per lo Zn nel caso del CZTS

² es: temperatura massima di solforazione vincolata da quella di rammollimento del substrato in vetro $\approx 570^\circ\text{C}$



2 - CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE DI FILM SOTTILI DI $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ PER APPLICAZIONI FV

2.1 Caratterizzazioni avanzate dei FS di $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$

L'attività sperimentale condotta nel precedente triennio sui FS di CMTS [2] si era conclusa con la realizzazione di alcuni dispositivi FV prototipali con modeste efficienze, nonostante l'implementazione di alcuni processi in fase di finalizzazione delle celle (trattamenti posti deposizione, *Post-deposition treatment* (PDT)) già testati in RSE per migliorare le prestazioni di celle solari a base di CZTS [1]. Le modeste prestazioni riscontrate per le celle a base di CMTS sono di difficile interpretazione alla luce delle preliminari caratterizzazioni morfologico-composizionali condotte nel corso del precedente triennio. Infatti, nonostante i FS di CMTS presentassero un'elevata purezza cristallografica ($\approx 95\%$ di CMTS) ed assenza di fasi conduttive come il Cu_{2-x}S , anche per le migliori celle sono stati misurati modesti valori per tutti i parametri di cella (densità di corrente (J_{sc}), tensione di circuito aperto (V_{oc}), *fill factor* (FF) ed efficienza (η)). I massimi valori raggiunti sono stati: $J_{sc} \approx 6,4 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} \approx 430 \text{ mV}$, $FF \approx 34\%$ da cui un'efficienza $\eta \approx 0,9\%$.

Alla luce di questi presupposti, le principali attività condotte sui FS di CMTS nel corso di questa LA hanno riguardato un supplemento di caratterizzazione dei campioni già depositati nel precedente triennio RdS. L'obiettivo finale è stato quello di ricavare una visione più chiara circa la qualità dei FS stessi e di come questa possa influire, insieme con le altre componenti del dispositivo FV, sulle prestazioni finali di cella. Si è deciso di studiare questi due aspetti a livello di materiali e di dispositivi con due tecniche di caratterizzazioni avanzate, descritte qui di seguito.

Misure di "spettroscopia di ammettenza" (*Admittance spectroscopy* (AS)): lo studio è stato effettuato su dispositivi FV a base sia di CZTS, da usare come riferimento, che di CMTS, depositati presso RSE nel precedente triennio. Si tratta di misure che studiano il comportamento capacitivo dell'intero dispositivo FV in funzione sia della frequenza (da qualche Hz a qualche MHz) di una piccola tensione alternata che viene utilizzata come "sonda" (qualche decina di mV), sia di una tensione di *bias* con cui viene polarizzato complessivamente il dispositivo (da -1,5 a 1V). Analizzando la letteratura in merito alla AS, è possibile osservare come questa tecnica, combinata con simulazioni di dispositivi FV condotte con opportuni software (es: SCAPS-1D[4]), offra due possibili modalità di utilizzo dei dati. Nello specifico è possibile:

1. stimare, in via qualitativa, le principali sorgenti di perdita/ricombinazione dei portatori presenti nei dispositivi, mediante un semplice approccio comparativo rispetto al comportamento simulato di celle FV in cui una determinata "non idealità" è stata introdotta nella struttura del dispositivo (es: elevata resistenza serie, difetti all'interfaccia). Questa metodologia di analisi si basa sulla possibilità di assimilare il comportamento del materiale oggetto dello studio a quello di altri già simulati in letteratura facendo riferimento a lavori specifici che possano fungere da *database* di riferimento per una prima stima qualitativa. Nello specifico, l'attività RSE svolta in questa LA ha seguito questo approccio ed ha preso come riferimento per l'interpretazione dei risultati alcune rielaborazioni di simulazioni pubblicate in letteratura e definite "mappa di perdita" (*loss map*), come meglio descritto nella specifica sezione di questo capitolo.



2. ricavare informazioni dettagliate sull'effettiva natura e concentrazione di difetti associati ai comportamenti "non ideali" della cella. Questo è possibile se si è in grado di simulare, in maniera estremamente fine e con software specifici (i) le caratteristiche di tutti i materiali presenti nel dispositivo di interesse, (ii) i comportamenti "non ideali" che questi possono sviluppare (es: difetti con specifico valore di energia nel gap del materiale e loro concentrazione) e (iii) la difettosità che può generarsi all'interfaccia tra i singoli strati del dispositivo a FS.

Questo secondo approccio risulta estremamente potente, ma molto dispendioso a livello di tempo e necessita di competenze specifiche nell'utilizzo di software di simulazione. Da qui la scelta RSE di scegliere la modalità di analisi di cui al punto 1.

Misure di **spettroscopia fotoelettronica da raggi X (XPS)**: le analisi sono realizzate presso l'università di Tallinn (TalTech) in linea con quanto già fatto per i film sottili d CFTS nel precedente triennio RdS. Questa caratterizzazione è stata utilizzata sia per identificare tutte le specie chimiche presenti all'interno del materiale attivo che per determinare lo stato di ossidazione delle stesse, con specifica attenzione ai metalli di transizione (es: Mn)).

Nei paragrafi successivi saranno approfondite le due tecniche di caratterizzazione e commentati i risultati ottenuti applicando le stesse ai FS di CMTS depositati nel precedente triennio. Data la complessità teorica alla base delle misure di AS, si fornisce un breve riassunto delle nozioni alla base di questa tecnica di caratterizzazione nell'Appendice A: Teoria alla base dell'Admittance Spectroscopy".

2.1.1 Misure di Admittance spectroscopy

La **spettroscopia di ammettenza** (*admittance spectroscopy* (AS)), o del suo reciproco d'**impedenza** (*Impedence Spectroscopy* (IS)), è una tecnica di recente definizione dal punto di vista teorico e implementazione sperimentale per la caratterizzazione delle giunzioni p-n di tutti i dispositivi FV [5]. Consiste generalmente nella misura della variazione di capacità³ (C) del dispositivo in funzione: i) della frequenza del segnale usato per condurre la misura (f) e ii) della temperatura a cui la stessa è eseguita (T). Il metodo è stato già utilizzato per studiare celle solari a film sottile a base di numerosi calcogenuri tra cui Cu(In,Ga)Se₂, Cu₂ZnSnSe₄, e CdTe [6]. Per non appesantire la trattazione dell'analisi dei dati delle preliminari caratterizzazioni AS condotte sui dispositivi FV a FS depositati in RSE, nell'appendice 6 - di questo rapporto è fornito un accenno sulle basi teoriche delle tecniche di caratterizzazione spettroscopia di *impedenza* (IS) ed *ammettenza* (AS) che sfruttano misure elettriche con segnali alternati (con frequenze fino alla scala dei MHz) per studiare la difettosità in celle solari a FS.

Per l'avvio dei test con questa tipologia di caratterizzazioni, nel corso di questa LA sono state analizzate solo due celle solari, già prodotte nel corso del passato triennio: una delle celle a più alta efficienza a base di CZTS (con parametri di cella riportati nella prima riga di Tabella 2-1) e l'omologa, a livello di record di prestazioni FV, a base di CMTS. Questa cella a base di CMTS è tuttora la cella con il **record mondiale** di efficienza per dispositivi a base FV di CMTS. Il CZTS è stato preso come materiale di riferimento per la validazione del set up sperimentale utilizzato in RSE al fine di valutare se le misure realizzate da RSE fossero in linea con i recenti risultati ottenuti in letteratura per misure di AS su CZTS. Dato il recente sviluppo di questa tecnica, in letteratura

³ Quello che realmente viene misurato è l'**impedenza** o l'**ammettenza** andando a scegliere il circuito equivalente appropriato a simulare la cella solare oggetto di studio, da cui viene calcolata la capacità. Sia l'impedenza Z che il suo inverso, l'ammettenza, $Y = 1/Z$ sono funzioni complesse, composte da una parte reale e una immaginaria. Per esempio, $Z = R + iX$, dove R è la resistenza e X è la reattanza. Inoltre, $Y = G + iB$, dove G è la conduttanza e B è la suscettanza. Per Y vale anche la seguente uguaglianza, $Y = G + i\omega C$. Per ulteriori dettagli si rimanda a all'appendice 6 -



non sono ad oggi presenti studi di misure AS e di *loss map* di FS di CMTS, ma solo di pochi calcogenuri di cui quello più innovativo è il CZTS. Proprio in merito al CZTS, i principali lavori di letteratura a cui si farà riferimento saranno quelli del gruppo di Maarja Grossberg presso il TalTech, ref. [7]–[9] Il Gruppo della Prof.ssa Grossberg non solo ha sviluppato i dispositivi FV a base di *monograin*, ma ha anche approfondito la AS come tecnica per la caratterizzazione dei difetti nelle celle FV a FS.

Con riferimento al dispositivo a base di CMTS, è qui anche descritto un lavoro di monitoraggio delle prestazioni FV che è stato condotto in questa LA a seguito di quanto già osservato nel rapporto [2] a proposito di un lento e progressivo miglioramento delle prestazioni (principalmente imputato alla J_{sc}) indotto esclusivamente dal mero “invecchiamento” (aging) del dispositivo stesso. Così come per il CZTS, anche per il CMTS è stato misurato un miglioramento delle prestazioni FV. Per invecchiamento, in questo caso, si intende il semplice stoccaggio della cella al buio (es: armadio in laboratorio) e alle condizioni ambientali. Monitorando questo andamento anche nel corso di questa LA (per valutare l'integrità dello stesso prima di procedere con le misure di AS), è stato misurato come l'efficienza della cella record sia ulteriormente aumentata passando da un valore di 0,89% come dichiarato in [2], ad un valore attuale di **1,13%**.

Nell'immagine a sinistra in Tabella 2-2 sono confrontate le curve I-V del dispositivo record a base di CMTS depositato in RSE registrate al trascorrere dei mesi di invecchiamento. Già identificato in letteratura anche per dispositivi a base di CZTS a bassa efficienza (dove forse l'effetto risulta più palese), il progressivo miglioramento delle prestazioni non ha per ora un modello interpretativo univoco e robusto. In RSE non si è proceduto a formulare ipotesi in merito, ma proprio con questa finalità sono state avviate le misure di AS al fine di comprendere se questo miglioramento sia attribuibile all'attenuazione di alcuni specifici contributi difettuali nelle *loss map* acquisite nel tempo. Ovviamente, questa è un'opportunità solo nel caso in cui l'interpretazione delle *loss map* del CMTS siano di facile ed univoca interpretazione.

Per eseguire le misure di AS sono impiegati misuratori di resistenze-capacità-induttanze (LCR) in grado di modulare la tensione in ingresso fino alla scala di qualche MHz. Per le misure condotte sui campioni di FS finalizzati in RSE è stato usato un galvanostato-potenziostato con scheda elettronica per misure di impedenza (EIS) modello SP-240 (BioLogic) (frequenza massima 7MHz). Per le misure condotte in temperatura il campione è stato montato in un criostato ad He a circuito chiuso del produttore Janis.

Sperimentalmente sono state effettuate due tipologie di analisi, ciascuna con vantaggi e svantaggi:

1. **Misure di capacità al variare della frequenza (f) e temperatura (T):** attraverso l'equazione 7.9 (in appendice) è possibile ricavare il valore di energia di attivazione E_A dei difetti presenti nel dispositivo, studiando l'andamento dei punti di flesso delle curve di C vs f (che corrisponde alla frequenza caratteristica, ω_t , a cui risuona il difetto presente nel dispositivo) alle varie temperature. Queste misure sono condotte a potenziale nullo in quanto la precisione delle misure di capacità con i misuratori LRC è massima quanto più bassa è la corrente che fluisce nel circuito. Quindi, per studiare le giunzioni p-n delle celle solari, la misura è eseguita in condizioni di cortocircuito al buio, ovvero nel regime in cui la corrente che attraversa la struttura è minima.
2. **Misure di capacità al variare della frequenza (f) e potenziale di *bias* applicato alla giunzione (V):** queste sono le analisi da cui si derivano le *loss map*. Modificando la tensione di polarizzazione applicata ai capi della giunzione si agisce sulla larghezza della regione di svuotamento (*space charge regione* (SCR)). Inoltre, si agisce anche sulla posizione del livello di Fermi nel dispositivo che viene a modificarsi, agevolando la possibilità di rilevare vari difetti



con diversi stati di energia nel *band gap*. Infatti, è possibile che esistano dei difetti nella struttura del dispositivo (sia a livello del materiale attivo in forma di FS (*bulk*) che di superficie), ma che in condizioni di polarizzazione nulla (come nel caso delle misure in temperatura al punto precedente), non siano identificati in quanto il livello di Fermi non attraversa mai il livello di energia associato al difetto stesso. L'assenza di *bias* fa sì che gli stati elettronici del difetto non vengano popolati/svuotati nel corso della misura in frequenza e, di conseguenza, il difetto non porterà a generare un flesso nelle curve in temperatura e quindi non sarà identificato. Modificando la tensione DC di polarizzazione (*bias*), si può forzare il piegamento delle bande elettroniche in modo che il livello di Fermi attraversi il livello energetico del difetto, favorendone l'identificazione come variazione (gradino) nel comportamento capacitivo della cella solare. Lo studio della capacità in funzione della tensione di polarizzazione, oltre che della frequenza, permette di massimizzare le possibilità di identificare tutti i diversi difetti nei dispositivi. Si parla quindi di *loss map* [6] quando l'andamento della derivata della capacità rispetto alla frequenza (espressa come $-fdC/df$) è rappresentata come curva di livello in una mappa 2D al variare di f e del *bias* applicato alla giunzione. Si rimanda alla Tabella 6-1 nell'appendice di questo rapporto per un esempio della rappresentazione grafica di diverse *loss map* simulate in letteratura per celle a base di CIGS in presenza di diverse tipologie di difetti, da considerarsi come "non idealità" del dispositivo [6].

Nei paragrafi successivi saranno presentati i risultati delle due analisi sopra descritte realizzate su celle solari a base di FS di CZTS e CMTS. I dati sperimentali saranno commentati alla luce di lavori simili di letteratura.

2.1.2 Misure di AS in funzione della temperatura

Le misure di AS in funzione della temperatura sono state effettuate in primis sulla cella di CZTS con le migliori performance ottenute in RSE con il processo a due step. In Tabella 2-1, a sinistra e a destra rispettivamente, per una cella di CZTS studiata in letteratura [8] e per la cella prodotta in RSE, sono riportate in successione: la curva I-V, l'andamento della capacità vs f e vs Temperatura e la rielaborazione dei dati della frequenza di risonanza dei difetti presenti (ω_t) in funzione della temperatura a cui è svolta l'analisi. In questi grafici è riportato anche il valore dell'energia di attivazione dei difetti E_A ricavata dall'elaborazione dei coefficienti angolari, come descritto nella sezione teorica in appendice (vedi equazione 7-9)).

Dal confronto è possibile osservare come, per entrambi i dispositivi, sia stato rilevato uno stato elettronico con energia pari a $\approx 120-130$ meV sopra la banda di valenza (essendo il CZTS un semiconduttore intrinsecamente drogato p). In letteratura [7] questo valore di energia è associato ad un difetto di anti-sito, Cu_{Zn} , che prevede la presenza di atomi di rame in siti reticolati tipici dello Zn. Questo difetto è una diffusa problematica per i dispositivi a base di CZTS in quanto la struttura cristallina di tipo Kesterite che risulta più stabile per questo calcogenuro prevede piani cristallini parzialmente occupati da questi due elementi. Questa prossimità spaziale nel reticolo ne facilita il potenziale scambio (in fase di crescita) anche per similitudine di raggi atomici tra i due elementi. In funzione della tecnica con cui viene determinato (es: fotoluminescenza, AS, etc), il valore di energia E_A attribuito al difetto Cu_{Zn} è incluso in un intervallo di valori da 113 a 140 meV [7]. Il valore di E_A ricavato dalle analisi AS condotte sulla cella FV a base di CZTS depositato presso RSE è in linea con i valori di letteratura.

Nel lavoro di letteratura usato come riferimento, dove i FS di CZTS sono stati ottenuti mediante un film compatto di *monograin*⁴ e non da un film continuo (come nel caso del processo a 2 step usato in RSE), è stata osservata una seconda tipologia di difetti che nella pubblicazione di riferimento [8] sono attribuiti a difetti d'interfaccia con il buffer layer in CdS. Le migliori prestazioni

⁴ si rimanda al capitolo 3 - per ulteriori dettagli sia sulla preparazione di monograin di calcogenuri che di celle FV a base di questi



FV misurate per il dispositivo RSE rispetto a quello di letteratura (vedi curve I-V in Tabella 2-1) trovano conferma anche alla luce dell'assenza di questa seconda tipologia di difetti che potrebbero essere associati al diverso processo di sintesi del materiale attivo usato nella cella, o all'applicazione nelle celle RSE di un trattamento termico (*post deposition treatment* (PDT)) al CZTS per migliorarne le prestazioni.

Tabella 2-1 - Confronto tra dati di letteratura [8] e analisi condotte su celle FV a base di CZTS in RSE delle: 1° riga) curve I-V (per descrivere la qualità del materiale in esame), 2° riga) andamento della capacità della cella FV in CZTS vs f e T (K) per un potenziale di bias pari a 0 V, 3° riga) fit lineare delle frequenze caratteristiche (ω_t) del difetto (punto di flesso delle curve misure a varie temperature dei grafici alla riga 2) in al variare della temperatura da cui si ricava l'energia di attivazione del difetto EA

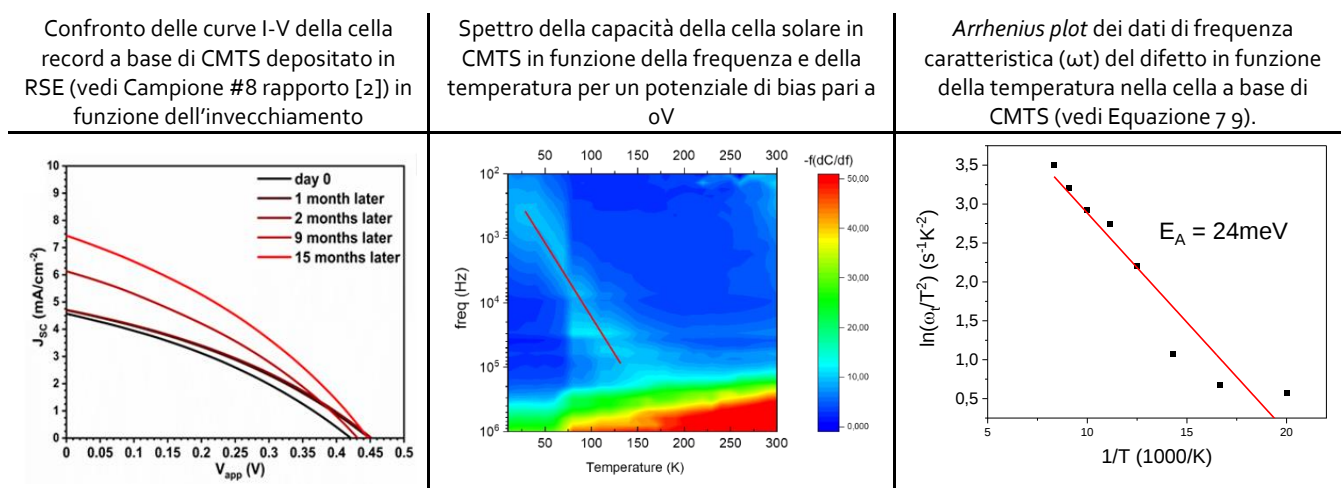
	Lavoro di letteratura presa come confronto per lo studio di dispositivi a base di CZTS mediante AS [8]	Attività RSE in questa LA su cella a base di CZTS depositata nel precedente triennio [1]
Curva I-V e parametri di cella del dispositivo FV a base di CZTS analizzata		
Andamento della capacità della cella FV in CZTS vs f e T (K) per un potenziale di bias pari a 0 V		
Arrhenius plot dei dati di frequenza caratteristica (ω_t) del difetto in funzione della temperatura (vedi equazione 7-9). Dal coefficiente angolare si ricava l'energia di attivazione del difetto		



A partire dai risultati conseguiti sulla cella a base di CZTS, la medesima analisi di AS vs f e vs T è stata condotta anche sulla cella record a base di CMTS depositato in RSE. In Tabella 2-2 i medesimi dati di Tabella 2-1 per il dispositivo a base di CZTS sono replicati per il campione di CMTS. Come per il CZTS, anche il CMTS manifesta la presenza di una singola tipologia di difetti con un' E_A di soli $\approx 24\text{meV}$. Uno studio teorico condotto da *Chen et al.* [10] sulle energie di formazione dei difetti di anti-sito (es: Cu_x) in calcogenuri simil-CZTS dove lo Zn è variamente sostituito ($x = \text{Mn, Fe, Ni, etc}$), indica un'energia di formazione di questi difetti nel CZTS ($\approx 1,6\text{ eV}$) ben più bassa del medesimo difetto (Cu_{Mn}) nel CMTS ($\approx 2,35\text{ eV}$). Dei difetti previsti in [10] per il CMTS a più bassa energia di formazione e con un valore di E_A paragonabile a quello ricavato dall'elaborazione della misura di AS di questa LA sono i V_{Cu} , vacanze di atomi di rame nei siti cristallografici del rame. Rispetto a quanto stimato teoricamente da *Chen et al.*, queste vacanze introducono difetti accettori a bassa energia (*shallow*), in prossimità della banda di valenza.

Oltre ad alterare la struttura cristallina per cui il sistema risulta più stabile, che passa da kesterite (CZTS) a stannite (CMTS), la presenza del Mn al posto dello Zn sembra influire (positivamente) anche sulla natura dei difetti caratteristici, contenendo la formazione di difetto di anti-sito a cui è associata parte della grossa differenza tra V_{oc} ($\approx 0,6\text{V}$) misurata per le migliori celle a base di CZTS e il valore di Energy gap di questo semiconduttore ($\approx 1,4\text{ eV}$).

Tabella 2-2 - Curve I-V sotto illuminazione al variare dell'invecchiamento del campione di cella solare record a base di CMTS depositata in RSE (1° colonna), andamento della capacità della stessa cella FV vs f e T (K) per un potenziale di bias pari a 0 V (2° colonna), fit lineare delle frequenze caratteristiche (ωt) del difetto (3° colonna) (punto di flesso delle curve misure a varie temperature dei grafici alla colonna 2) al variare della temperatura da cui si ricava l'energia di attivazione del difetto E_A



2.1.3 Loss map

I dati di AS per determinare le *loss map* delle celle FV record a base di CZTS e CMTS sono stati raccolti variando la frequenza del segnale di tensione (50mV) tra 100Hz e 1Mhz, mentre il potenziale di polarizzazione (*Bias*) è stato variato da -1.5V a 1V (a step di 50mV). Per rendere più proficuo l'approccio "comparativo/qualitativo" con cui si è deciso di usare le *loss map* per studiare le "non idealità" delle celle prodotte in RSE, si è optato per studiare in primis le differenze tra mappe raccolte a partire da celle simili con e senza l'applicazione dei PDT che sono stati implementati in fase di finalizzazione dei dispositivi a base di CZTS e CMTS per migliorarne le prestazioni FV. Il minimo risultato atteso è quello che le *loss map* rivelino dei cambiamenti nel comportamento capacitivo della cella prima e dopo l'applicazione di un PDT a fronte dell'effettivo miglioramento delle prestazioni misurato come da report del precedente triennio. Le misure di



loss map per i dispositivi a base di CZTS sono quindi state condotte su due campioni simili con e senza il trattamento termico (TT) a 260°C per 10min dopo la deposizione del CdS.

Le misure di *loss map* per i dispositivi a base di CMTS sono quindi state condotte su:

1. una cella FV senza trattamenti PDT;
2. una cella FV a cui è stato applicato il solo TT a 260°C per 10 min alla fine del processo di finalizzazione dell'intero dispositivo FV;
3. una cella FV a cui sono stati applicati i due PDT: i) *etching* in soluzione acquosa di HCl 5% in volume a 75 °C per 5 min per rimuovere fasi secondarie (es: ZnS) dall'interfaccia con il *buffer layer* in CdS: ii) il TT a 260 °C per 10 min alla fine del processo di finalizzazione dell'intero dispositivo FV.

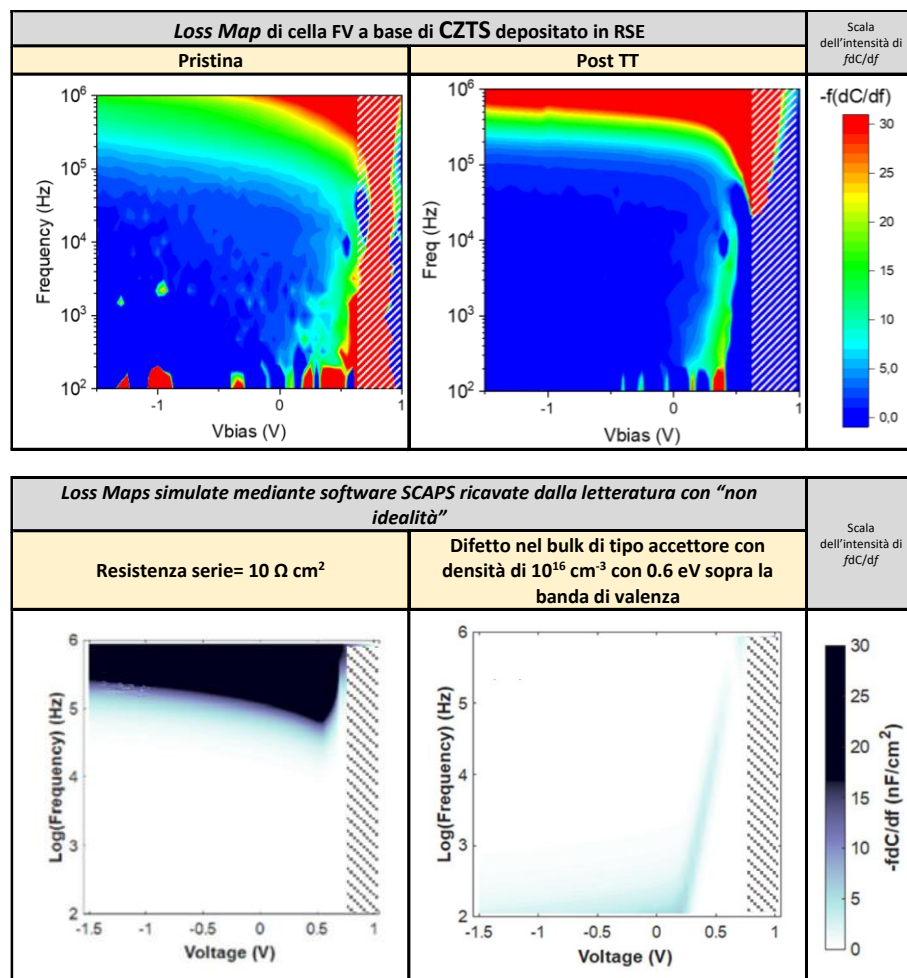
In Tabella 2-3 le *Loss map* sperimentali per i dispositivi a base di CZTS depositati presso RSE sono confrontate con alcune mappe simulate per dispositivi a base di calcogenuri (CIGS) ricavate dalla letteratura [6] e che meglio descrivono (per sovrapposizione) l'andamento delle mappe sperimentali riportate nella parte alta della tabella. Stesso confronto per il CMTS è da farsi tra i dati sperimentali confrontati in Tabella 2-4 e quelli teorici ricavati da simulazioni riportati in Tabella 2-5.

Da un'analisi comparativa tra le due mappe sperimentali del CZTS in alto in Tabella 2-1, si coglie un effetto del TT applicato alla cella con una riduzione dei segnali di perdita evidenziati dalle zone colorate nella mappa con valori di $-f(dC/df)$ diversi da zero.

Stessa cosa si evince in maniera anche più evidente per le celle a base di CMTS dal confronto delle *loss map* in Tabella 2-4. I due PDT applicati alla cella in fase di finalizzazione modificano significativamente la mappa del comportamento capacitivo della cella andando a minimizzare, nel dispositivo esposto trattato sia in HCl che termicamente, i segnali attribuibili a non idealità del dispositivo.



Tabella 2-3 - In alto) Loss Map delle celle RSE a base di CZTS prima e dopo il trattamento termico. In basso) due simulazioni di loss Map derivate dalla letteratura [6] (vedi elenco completo in Tabella 6-1) che sembrano meglio descrivere (per sovrapposizione) le mappe sperimentali riportate nella sezione in alto. La zona tratteggiata delle mappe reali è da omettere dalla valutazione a causa della scarsa accuratezza delle simulazioni in questa regione di potenziali dovuta all'elevata corrente che passa nel sistema e alla perdita di effetto capacitivo.



Dopo aver verificato positivamente il *set-up* utilizzato da RSE per le misure di AS a livello di confronto tra dispositivi al variare dei PDT applicati, è stata effettuata l'analisi comparativa delle *loss map* misurate con quelle simulate con software appositi (Es: Scaps-1d) di dispositivi a base di calcogenuri già disponibili in letteratura. L'interpretazione qualitativa delle *loss map* è stata realizzata da RSE cercando di incrociare quanti più dati possibili, sia a livello di materiali e dispositivi sperimentati, che di simulazioni teoriche derivate da lavori già disponibili in letteratura. Va sottolineato come questa analisi sia quella più efficace a livello di qualità e casistica di simulazioni numeriche. A causa del lungo tempo necessario per approfondire questo ambito ed effettuare una buona casistica di simulazioni, la possibilità di modellizzare dispositivi FV mediante l'uso di software specifici con cui calcolare le possibili *loss map* teoriche in presenza anche di diverse "non idealità" contemporaneamente, è stata presa in considerazione solo nell'eventualità che in future LA siano utili supplementi di indagine su questi materiali per fornire un quadro quanto più dettagliato e veritiero rispetto alla valutazione qualitativa scelta per questo primo approccio.



Tabella 2-4 - Loss Map delle celle RSE a base di CMTS nelle tre fasi di processo

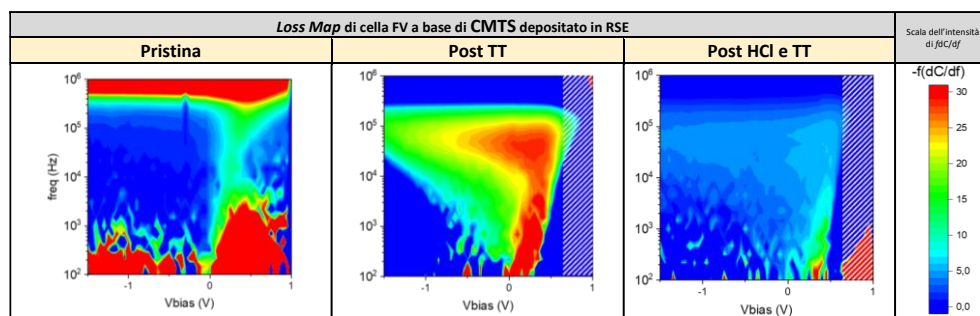
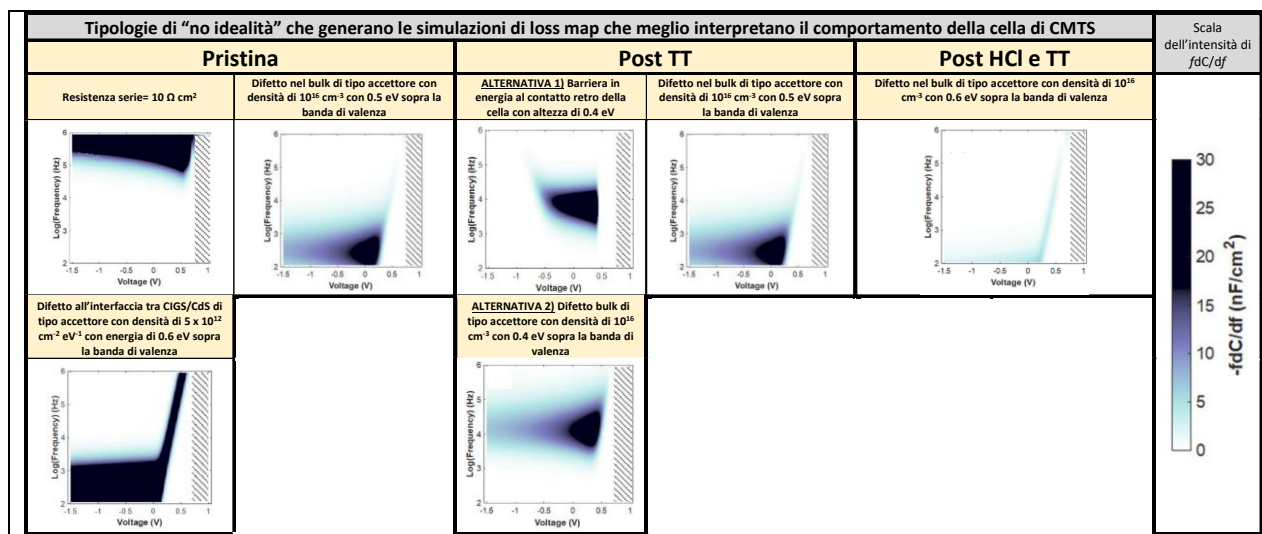


Tabella 2-5 . Simulazioni di *Loss Map* derivate dalla letteratura [6] (vedi elenco completo in Tabella 6-1) che sembrano meglio descrivere (per sovrapposizione) le mappe sperimentali ricavate per i campioni di CMTS in Tabella 2-4. La zona tratteggiata delle mappe reali è da omettere dalla valutazione a causa della scarsa accuratezza delle simulazioni in questa regione di potenziali dovuta all'elevata corrente che passa nel sistema e dalla perdita di effetto capacitivo.





La generazione di *loss map* simulate al variare delle possibili “non idealità” nelle celle solari a FS è particolarmente recente, con una letteratura che inizia con il lavoro di *Brammerts et al.* [6], nel 2020. Anche se iniziano ad apparire lavori di simulazione di mappe anche per celle a base di CZTS [9], il lavoro più esteso resta proprio quello di *Brammerts et al.* che studia medesimi comportamenti in dispositivi a base CIGS. Questo lavoro offre una estesa casistica di comportamenti indotti da 32 diverse tipologie di “non idealità” sulla mappa del comportamento capacitivo simulate mediante il software SCAPS-1D [4]. Tutte le *loss map* simulate in [6], distinte per tipologia di difetto trattato, sono state elencate in Tabella 6-1. Alcune di queste sono state richiamate, in Tabella 2-3 (per CZTS) e Tabella 2-5 (per CMTS), in quanto la sovrapposizione delle stesse sembra meglio descrivere la *loss map* sperimentale acquisita in questo lavoro.

Da un’analisi comparativa tra mappe simulate e mappe sperimentali (parte alta e bassa di Tabella 2-3) si può ipotizzare che due delle potenziali problematiche che influenzano le prestazioni delle celle solari a base di CZTS depositate presso RSE siano un’eccessiva resistenza serie e la presenza di ulteriori difetti profondi tra 0,5 e 0,6 eV, oltre a quello legato ai difetti di anti-sito Cu_{Zn} , già identificato a *bias* nullo con le misure in temperatura. Ulteriori misure di fotoluminescenza potrebbero essere usate per verificare la reale presenza di questa seconda tipologia di difetti, a conferma della bontà del modello interpretativo scelto a livello di *loss map* simulate utilizzate per interpretare i risultati sperimentali. Il trattamento termico applicato in fase di finalizzazione delle celle sembra peggiorare leggermente il valore di resistenza serie⁵, ma a migliorare, riducendolo, il contributo associato ai difetti profondi a cui viene attribuito il segnale a basse frequenze e ad un intervallo di *bias* intorno a +0,5V.

Più complesso da interpretare è il comportamento dei dispositivi a base CMTS per il quale in Tabella 2-5 sono state riportate, per ognuna delle tre celle con e senza i differenti PDT studiati, le *loss map* simulate che meglio interpretano il comportamento di cella, osservando come per la cella:

1. **pristina**: si ha una sovrapposizione di 3 componenti di cui due già identificate per il CZTS, una resistenza serie e un difetto nel bulk del materiale di tipo accettore con uno stato di energia profondo nel gap ($\approx 0,5\text{eV}$). Oltre a questi contributi, è stato identificato una potenziale terza “non idealità” del dispositivo, cioè un difetto all’interfaccia di tipo accettore;
2. **post TT**: il trattamento termico sembra migliorare i problemi di resistenza serie (contrariamente a quanto verificato per il CZTS) e di interfaccia nel dispositivo a base di CMTS, lasciando inalterato quello del difetto profondo nel bulk del materiale. In compenso un segnale molto intenso appare come contributo di un difetto sul contatto retro (barriera di potenziale);
3. **Post etching in HCl e TT**: i principali contributi del campione a cui è stato applicato il solo TT si riducono notevolmente, e solo un leggero contributo del difetto con livello profondo nel bulk del CMTS sembra essere presente, in linea con quanto già osservato dal confronto tra dati sperimentali e teorici condotta per il CZTS.

La tipologia di segnale associata ad un peggioramento del contatto retro nella cella di CMTS post TT potrebbe trovare interpretazione (vedi alternativa 2 in Tabella 2-5) anche con un ulteriore difetto nel bulk del materiale ad energia più bassa (0,4eV), rispetto a quello già identificato.

Un approfondimento in merito ai software per la simulazione di dispositivi FV e l’esecuzione di analisi mirate (Es: fotoluminescenza a bassa temperatura) potrebbero aiutare a confermare l’interpretazione proposta da RSE in questa fase preliminare di analisi dati in merito alle tipologie

⁵ Si ricorda che in questo valore ricade anche la resistenza serie associata al contatto tra cella e puntali usati per condurre la misura AS



di "Non idealità" presenti nei dispositivi. Queste prime ipotesi possono comunque fornire già un perimetro entro cui valutare una serie di parametri sperimentali su cui agire in fase di crescita del calcogenuro e di finalizzazione del dispositivo per cercare di migliorare ulteriormente le prestazioni FV di CZTS e CMTS. In generale, la minimizzazione dei segnali sulle *loss map* può essere usata come strumento qualitativo per guidare il processo di ottimizzazione dei dispositivi e per selezionare tipologia e parametri dei trattamenti post deposizione di cui i due testati in RSE rappresentano una prima, limitata casistica.

2.1.4 Misure XPS

Per determinare in modo più completo le caratteristiche dei FS di CMTS depositati presso RSE, si è proceduto ad analizzare con la tecnica XPS anche i campioni di questo calcogenuro, così come è stato fatto per il CFTS nel precedente triennio. L'intento delle caratterizzazioni è quello di valutare quali elementi chimici siano effettivamente presenti nel FS ed i loro stati di ossidazione. Ad oggi, non sono stati individuati lavori in letteratura in cui fossero riportati dati di misure XPS su FS di CMTS i cui precursori fossero depositati con processi in vuoto come nel caso di RSE. I pochi lavori che riportano misure XPS prevedono la crescita del FS di CMTS da soluzione (processi *wet*). A titolo comparativo, per meglio interpretare i dati raccolti sui campioni RSE in questa LA, si riporta in Figura 2-1 l'andamento dei picchi XPS delle energie di legame per Cu, Mn, Sn e S ricavati da letteratura per FS depositati per via *wet* [11].

All'interno della collaborazione con l'Università di Milano-Bicocca, sono state eseguite misure XPS sul campione di CMTS con cui erano state preparare le celle FV a più alta efficienza finalizzate nel precedente triennio RdS [2]. Le misure sono state effettuate presso i laboratori del *TalTech*. Uno degli obiettivi di questo studio era identificare gli stati di ossidazione con cui il Mn è presente all'interno dei campioni RSE. Il manganese ha numerosi stati di ossidazione (+2, +3, +4, +6, e +7), contrariamente allo Zn del CZTS che ha come unico stato di ossidazione +2. Le misure XPS su FS di CFTS avevano identificato la presenza di Fe con stato di ossidazione sia +2 che +3 [3].

In Figura 2-2 e Figura 2-3 sono riportati i segnali XPS raccolti per tutti gli elementi identificati nel FS di CMTS analizzato. Le analisi XPS sono state realizzate sia sul FS così come ottenuto post solforazione (definita *w/o sputtering* in Figura 2-2 e Figura 2-3) che dopo 3 processi successivi di ablazione della superficie mediante plasma (*plasma etching*) nella stessa camera di analisi. Il processo di ablazione viene eseguito per determinare sia la reale composizione del film rispetto ai possibili contaminanti presenti in superficie, che per studiare il profilo composizionale dei vari elementi lungo la sezione del film sottile stesso. I processi di ablazione del film sono classificati in funzione della durata del processo di erosione plasma e nel nostro caso specifico sono stati settati rispettivamente a 120 s, 480 s e 1200 s.

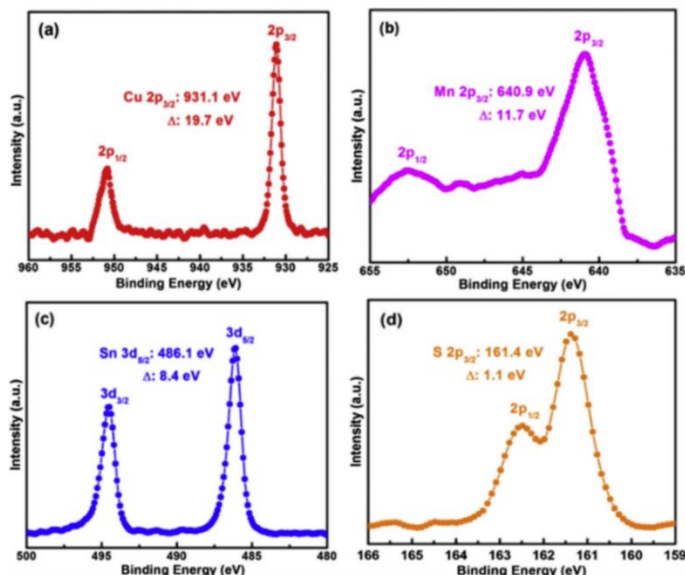


Figura 2-1 - Spettro XPS ad alta risoluzione di Cu (a), Mn(b), Sn (c) e S (d) in FS di CMTS ottenuti per solforazione di precursori depositati per tecnica ad umido in [11]

Lo spettro XPS ad alta risoluzione dell'orbitale 2p del Cu (vedi Figura 2-2 (a)) evidenzia la presenza di 2 picchi a 952 eV (Cu $2p_{1/2}$) and 932 eV (Cu $2p_{3/2}$): lo sdoppiamento del picco di 20 eV conferma lo stato Cu^{+1} , così come previsto per il CMTS [11]. L'andamento del segnale del Mn (vedi Figura 2-3 (a)) è molto più complesso da analizzare: Mn può assumere molti stati di ossidazione, ma i più comuni sono +2, +4, and +7 [12].

Lo spettro XPS in Figura 2-3 (b) può essere deconvoluto in 8 picchi: Mn $2p_{1/2}$ (653,0 eV) e Mn $2p_{3/2}$ (641,0 eV), con una distanza tra i picchi di 12 eV confermando la presenza di Mn con stato di ossidazione Mn^{+2} come riportato per il CMTS in [11]; troviamo inoltre Mn^{+3} come previsto in caso di presenza di Mn_3O_4 (651,0 eV e 640,0 eV) [13], [14]; Mn^{+4} con i principali picchi di emissione a 654,0 eV e 642,0 eV, con i rispettivi sdoppiamenti associati all'effetto *spin-orbita* a 658,0 eV e 645,0 eV, così come riportato per la formulazione MnO_2 [15], [16].

I due picchi associati agli stati elettronici di *core* 3d dello Sn (vedi Figura 2-2 (b)) hanno un'energia di legame rispettivamente di 495,0 eV (Sn $3d_{3/2}$) and 486,5 eV (Sn $3d_{5/2}$): con uno *split* tra i picchi di circa 8,5 eV si conferma la presenza dello Sn con stato di ossidazione +4, come da letteratura [11]. Per i processi di plasma etching più lunghi, tracce di Sn con stato di ossidazione +2, compatibile con SnS, sono state identificate in prossimità dell'interfaccia con il substrato: considerando che lo Sn è il primo metallo che viene depositato nella sequenza di precursori depositati via sputtering in RSE, è possibile che una certa quantità di solfuro binario rimanga non reagita sul fondo del film.

Lo spettro dello zolfo 2p riportato in Figura 2-2 (c) è composto da due contributi posizionati a 162,5 eV (S $2p_{1/2}$) e 161,5 eV ($2p_{3/2}$): la distanza tra picchi di 1 eV conferma lo stato -2 per lo zolfo, come da letteratura; alcuni segnali, riconducibili agli stati di ossidazione dello zolfo in condizione neutra (zolfo elementare) o per la presenza di Cu_2S , sono stati identificados sulla superficie del FS, e probabilmente sono dovuti a una solforazione non omogenea con intermedi di reazione che si accumulano soprattutto in superficie. Il Cu_2S non è mai stato identificato con altre tecniche, anche perché tutti i FS sottili sono stati depositati in condizioni di rame sotto-stechiometrico. La sua quantità deve essere estremamente contenuta in quanto non se ne ha evidenza a livello di segnali XPS per il Cu 2p.

Un aspetto particolarmente critico che queste misure XPS hanno evidenziato è la presenza di manganese ossidato sia in superficie che nel bulk (principalmente MnO_2 con tracce di Mn_3O_4). Gli spettri nella sezione di Figura 2-3 (b) confermano la presenza dell'ossigeno in tutti i quattro livelli

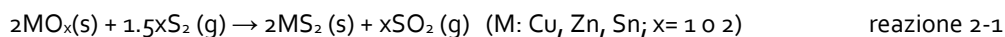


analizzati dall'XPS lungo la sezione del FS (pristino + 3 tempi di erosione con plasma). Le misure XPS sull'ossigeno evidenziano segnali riconducibili ai legami: Mn–O–Mn (529.7 eV), Mn–O–H (531.8 eV), a cui si aggiunge il segnale dell'acqua adsorbita alla superficie (legame H–O–H a 533.0 eV)[17].

La preziosa informazione ricavata dalle analisi XPS è di difficile conferma con altre tecniche più "convenzionali" a disposizione di RSE tra cui l'analisi composizionale a dispersione di energia di raggi X (*Energy Dispersive X-ray Analysis* (EDX)) e la diffrazione a raggi X (XRD). Mentre per l'analisi composizionale l'EDX non è sufficientemente affidabile nella quantificazione degli elementi a basso peso atomico, tre cui l'ossigeno, le analisi XRD soffrono nell'identificazione di composti a bassa concentrazione, con strutture cristallografiche similari a quelle delle principali fasi presenti o amorfe.

Guidati dal risultato delle analisi XPS, si sono ricercate nel database cristallografico a disposizione di RSE (PDF4+ di ICDD (Usa)) delle strutture cristallografiche per gli ossidi MnO_2 e Mn_3O_4 che potessero migliorare i parametri del fit prodotto dall'affinamento Rietveld dei pattern XRD dei campioni depositati nel precedente triennio. Alcune fasi a base di Mn–O identificate nel database PDF4+ hanno strutture cristalline i cui principali riflessi di diffrazione coincidono con alcuni dei picchi non attribuiti nei pattern XRD dei campioni di CMTS, anche se spesso gli stessi sono molto larghi ad indicare una possibile amorfizzazione della fase stessa. Con i codici PDF 00-042-1169 e PDF 03-065-2776 sono state identificate due fasi cristallografiche per le formulazioni rispettivamente di MnO_2 e Mn_3O_4 che potrebbero confermare la presenza di questi due ossidi a riprova di quanto osservato con le analisi XPS. Forzando l'affinamento Rietveld in pattern XRD raccolti in RSE con elevato rapporto segnale rumore (ottenuti estendendo il tempo di integrazione), il fit che è stato ottenuto non migliora significativamente rispetto alla presenza dei soli solfuri. Questo comportamento è da attribuirsi ad una serie di fattori tra cui: i) la qualità⁶ dei pattern XRD dei FS di CFTS; ii) la modesta quantità della fase secondaria d'interesse che si traduce in una ridotta intensità dei segnali per tutte quelle fasi che non sono già state identificate (CMTS, MnS_2 e $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$); iii) la possibile amorfizzazione degli ossidi presenti. Ulteriori misure XRD in grado di restituire, a parità di materiale analizzato, *pattern* di diffrazione di maggiore intensità e qualità (es: in luce di sincrotrone) permetterebbero di comprendere quale possa essere la condizione che meglio descrive il nostro caso.

Alla luce dei risultati XRD, l'aspetto più critico in assoluto è quello di comprendere il processo che porta l'ossigeno ad essere presente nei FS depositati con il processo RSE, anche dopo 40 min di esposizione a vapori di zolfo. Infatti, il processo di solforazione, in caso di presenza di ossidi nel sistema, procede secondo la seguente reazione 2-1:



I solfuri dei metalli rimangono come solidi sul substrato mentre l'ossigeno va via in forma gassosa come anidride solforosa. Osservando le energie di Gibbs (ΔG) per le singole reazioni al variare delle temperature, come descritto da [18], [19] nel diagramma di *Ellingham* di Figura 2-4, per i precursori del CFTS si osserva che tutte le reazioni avvengono spontaneamente nell'intervallo di temperature di interesse per la formazione del CFTS a 550°-600°C. Più ΔG sono negativi, più attivo sarà l'ossido nel reagire a formare il rispettivo solfuro. Il comportamento degli ossidi di Mn è da considerarsi in linea con quello dei principali metalli di transizione.

⁶ Si intende il rapporto segnale rumore associato al fatto che i pattern XRD sono raccolti a partire da ridotte quantità ($\leq 1\text{mg}$, valore stimato) di polvere ricavata rimuovendo, per ablazione meccanica, il FS di CFTS da piccole porzioni del substrato in vetro

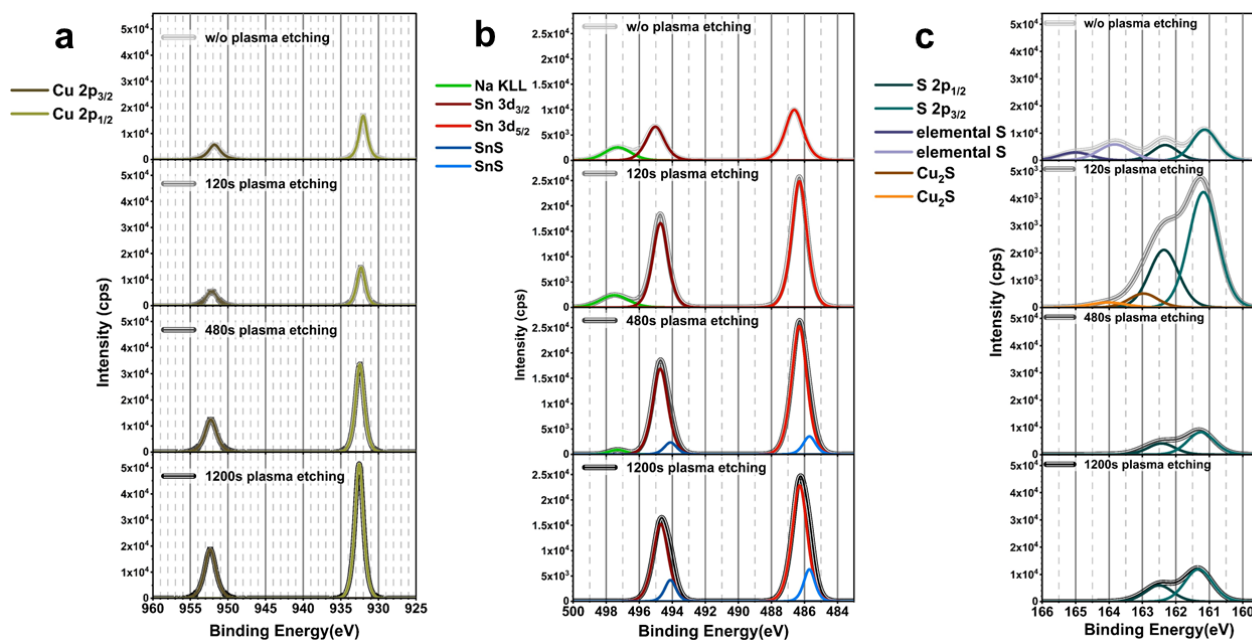


Figura 2-2 Spettri XPS ad alta risoluzione di (a) Cu 2p, (b) Sn 3d, and (c) S 2p su film sottile di CMTS

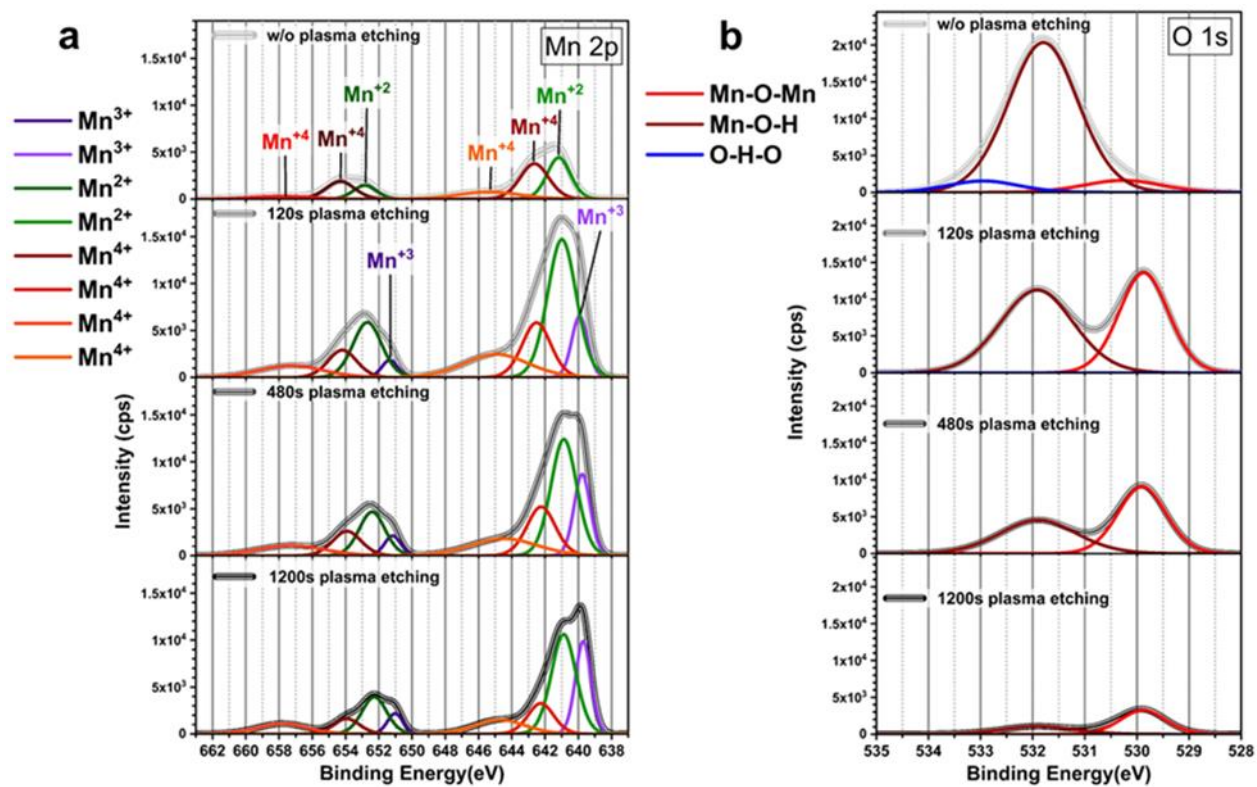


Figura 2-3 Spettri XPS ad alta risoluzione di (a) Mn 2p, (b) O 1s su film sottile di CMTS



L'unica interpretazione che quindi si può ipotizzare per la presenza dell'ossigeno nei film di CMTS è legata ad un problema cinetico più che termodinamico. L'insufficiente tempo di reazione impiegato per portare a solforazione i metalli o l'inadeguatezza della metodologia di introduzione dello zolfo nel sistema utilizzata nella procedura RSE potrebbero essere responsabili della non completa solforazione del Mn. Il manganese è il metallo che viene depositato per ultimo nella struttura del *multi-layer* dei precursori utilizzata in RSE per la formazione dei FS di CMTS, ed è quindi quello più esposto a processi ossidativi durante il tempo che trascorre tra estrazione dall'impianto sputtering e l'effettiva solforazione.

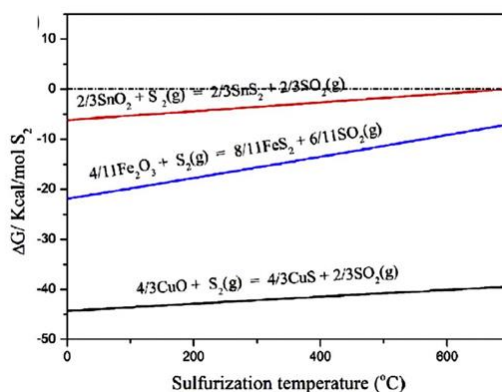


Figura 2-4 Diagramma di Ellingham delle reazioni di solforazione degli ossidi usati come precursori del CFTS [18]

2.2 Estensione della matrice sperimentale dei parametri di deposizione per i FS di CMTS

All'estesa caratterizzazione dei campioni di CMTS descritta nelle sezioni precedenti, nel corso di questa LA è stata affiancata un'attività di deposizione di nuovi FS di questo calcogenuro con l'obiettivo di affinare il controllo del processo di deposizione e di correlare alcuni dei principali parametri del processo di crescita con le caratteristiche morfologiche/composizionali dei FS di CMTS. Per ulteriori dettagli sui parametri del processo a due fasi utilizzato in RSE ed il processo di finalizzazione utilizzato per la reazione dei dispositivi FV finali a base di CMTS si rimanda ai rapporti RdS alle referenze [1]–[3].

Nello specifico l'attività sperimentale nel corso di questa LA si è concentrata su:

1. validare il processo di deposizione dei metalli, depositati mediante processo sputtering, attraverso una gestione delle sorgenti magnetron in condizione di "corrente costante", contrariamente alla modalità "a potenza costante" utilizzata per la deposizione dei campioni di CMTS nel precedente triennio;
2. un supplemento di indagine sull'effetto che il PDT in HCl induce sui FS di CMTS che nel precedente triennio è stato valutato solo a livello di variazione delle prestazioni FV;
3. verifica della presenza di gradienti composizionali lungo la sezione del FS e loro correlazione con la formazione di fasi secondarie. Una forte variazione della concentrazione di Sn tra la superficie ed il retro dei campioni di CMTS è già stata verificata nel precedente triennio, ma non ci fu l'opportunità di avanzare strategie di mitigazione, nè di individuare chiare dipendenze dalla presenza della fase spinello $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$, ricca in stagno.



L'attività di cui al punto 1. trae origine dalle seguenti considerazioni:

- i. le sorgenti magnetron sputtering usate per la deposizione dei metalli nell'impianto RSE possono essere alimentate mediante un generatore DC che può lavorare in regime di "potenza costante" o "corrente costante". Tra queste due modalità di gestione della deposizione, la tensione applicata tra anodo (corpo esterno della sorgente) e catodo (target del metallo da depositare), usata per auto sostenere il plasma che erode il target, viene retro-azionata affinché si mantenga costante o la densità di potenza per unità di superficie con cui si erode il target, o la corrente che fluisce complessivamente tra anodo e catodo. Purtroppo, a seguito delle ridotte dimensioni dei target nelle sorgenti magnetron sputtering dell'impianto RSE (diametro 5cm), la superficie degli stessi viene modificata in maniera via via sempre più significativa anche a causa della presenza del campo magnetico permanente, garantita dalla configurazione *magnetron* delle stesse, che induce una forte localizzazione del processo di erosione plasma solo in alcune zone del target stesso, alterando la planarità dello stesso. Questo aumento di superficie riduce progressivamente il rateo di deposizione a parità di densità di potenza applicata dal generatore. La corrente di autosostentamento del plasma è indipendente dalla superficie ed è funzione esclusivamente della quantità di ioni Argon che, erodendo la superficie, si neutralizzano nell'impatto. La corrente è direttamente correlata al flusso di atomi di metallo depositato per unità di tempo a meno di un fattore che dipende dalla pressione assoluta di gas in camera (fattore di scattering);
- ii. la modalità "a corrente costante" per la gestione delle sorgenti è stata implementata solo alla fine del precedente triennio ed è stata testata solo per la deposizione dei FS di CFTS [3], restituendo ottimi risultati a livello di riproducibilità dei campioni [2].

In merito all'attività di cui al punto 2, la finalità è quella di verificare l'effetto sui FS di CMTS dell'attacco chimico in HCl diluito prima della deposizione del *buffer layer* in CdS. L'effetto di questo trattamento è stato verificato solo a livello di prestazioni FV, anche se l'implementazione di questo PDT sembra avere un effetto meno significativo nel miglioramento dei parametri di cella, rispetto a quanto osservato nel caso di CZTS [1]. Per quest'ultimo calcogenuro, l'effetto del trattamento HCl da solo, ma soprattutto associato al successivo trattamento termico, aveva evidenziato un notevole aumento delle prestazioni FV finali.

Il supplemento di indagine al punto 3 trae origine dalla necessità di confermare quanto osservato su alcuni FS di CMTS depositati nello scorso triennio, dove le concentrazioni dei metalli, acquisite mediante analisi in dispersione di energia di raggi-X (EDX), hanno evidenziato significative differenze tra il fronte e retro dei campioni. La variazione osservata per il calcogenuro a base di Mn ($\approx 2,5-3\%$) è ben superiore alla variazione (deviazione standard) misurata nelle stesse condizioni nei FS sia di CZTS[1] che di CFTS[3]. La variazione è osservata principalmente a livello di mancata omogeneizzazione tra il Mn, depositato sulla superficie del multi-strato di precursori metallici, e lo Sn depositato come primo strato, in contatto diretto con il molibdeno usato come contatto retro del dispositivo FV finale.

Per approfondire questo aspetto, nel corso di questa LA si è quindi proceduto a creare una serie di FS di CMTS al variare della concentrazione di Sn, aumentando progressivamente lo spessore del *layer* di questo metallo posto sul fondo del multistrato composto da Mn e Cu. Nello specifico, è stata depositata una singola serie di campioni le cui caratteristiche principali sono riassunte in Tabella 2-6. Tutti i campioni sono stati depositati al variare del tempo di deposizione (valori in tabella) utilizzando i generatori DC in modalità a "corrente costante" con valori pari a 43mA, 124 e 94mA, rispettivamente applicati ai target di Sn, Cu e Mn. I tempi riportati in tabella corrispondono al periodo di deposizione per ogni singolo metallo, utilizzando i valori di corrente precedentemente riportati e scelti sulla base dei valori di corrente media associata a quelli di potenza impostata sui generatori DC che nel corso del precedente triennio in regime di "potenza



costante" sono stati pari a 20W, 80W e 45W per i processi di deposizione sputtering di Sn, Cu e Mn, rispettivamente.

Tabella 2-6 Tabella riassuntiva dei parametri di processo per la deposizione dei FS di CMTS depositati nel corso di questa LA. In tabella sono riportati i tempi di deposizione a corrente costante usati per la deposizione dei FS dei singoli metalli che costituiscono il multi-stato di precursori metallici. Nelle sezioni in giallo sono riportate le composizioni ottenute con analisi EDX sul fronte (misura diretta) e retro (misura su porzioni del FS abrasi e rovesciate) dei FS di CMTS. Come riferimento, sono stati riportati nella prima riga i dati corrispondenti al campione di CMTS depositato nel precedente triennio e con cui è stata finalizzata la cella FV record la cui curva I-V in progressivo miglioramento è stata riportata nella sezione delle misure di AS (vedi Tabella 2-2). Nella sezione in azzurro, sono riportati i valori delle percentuali in peso delle fasi cristalline presenti nei campioni e identificate dall'analisi dall'affinamento Rietveld dei *pattern* di diffrazione.

	Tempo deposizione [s]			Composizione FRONTE						Composizione RETRO						% peso Fasi cristalline [codici PDF4+]		
				% atomiche Via EDX			Rapporti composizionali			% atomiche Via EDX			Rapporti composizionali			CMTS	Spinello CuMn ₃ Sn ₂ S ₈	MnS <i>alabandite</i>
	Sn	Cu	Mn	Cu	Mn	Sn	Cu/Mn+Sn	Mn/Sn	Cu/Sn	Cu	Mn	Sn	Cu/Mn+Sn	Mn/Sn	Cu/Sn	[04-012-0329]	[04-003-8291]	[00-006-0518]
Record	2040	765	1372	47,6	28,2	24,2	0,91	1,17	1,97	49,0	25,9	25,1	0,96	1,03	1,95	95	4	1
12	2040	765	1372	44,4	28,2	27,4	0,80	1,03	1,62	44,5	27,1	28,4	0,80	0,96	1,57	91	3	6
13	1836			46,4	28,5	25,0	0,87	1,14	1,86	45,9	29,1	25,0	0,85	1,17	1,84	93	1	6
14	2040			44,6	28,5	26,8	0,81	1,07	1,67	45,4	27,1	27,6	0,83	0,98	1,65	95	0.5	4.5
15	2244			43,0	28,8	28,1	0,76	1,03	1,53	43,3	27,1	29,6	0,76	0,92	1,47	83	12	5
Serie - CMTS 14- Pre/Post HCl																		
pre HCl	2040	765	1372	44,6	28,5	26,8	0,81	1,07	1,67	45,4	27,1	27,6	0,83	0,98	1,65	95	0.5	4.5
PostHCl				47,5	24,8	27,7	0,91	0,90	1,72	47,1	24,1	28,7	0,89	0,84	1,64	98.5	0.5	1
Serie - CMTS 15 – Durata Solforazione																		
20min	2244	765	1372	43,7	28,9	27,4	0,78	1,06	1,60	43,3	27,0	29,7	0,76	0,92	1,47	85	8.5	6.5
40min				43,0	28,8	28,1	0,76	1,03	1,53	43,3	27,1	29,6	0,76	0,92	1,47	83	12	5
60min				44,0	27,5	28,5	0,79	0,97	1,55	43,1	26,8	30,1	0,76	0,89	1,44	85.5	8.5	6



Tutti i campioni di multistrato metallico sono stati trattati in atmosfera di zolfo ed argon ad una temperatura massima di 570°C e per un tempo di 40min. Solo per il campione #CMTS15 sono state effettuate solforazioni con tempi diversi (superiori ed inferiori) per studiare l'effetto della durata del trattamento sulla formazione del gradiente interno al FS e/o la formazione di fasi secondarie.

Per ogni campione In Tabella 2-6 sono riportate le percentuali atomiche (at.%), misurate sul fronte e sul retro dei FS di CMTS, ed i rispettivi rapporti composizionali $[Cu]/[Mn]+[Sn]$, $[Mn]/[Sn]$ e $[Cu]/[Sn]$. Per confronto, sono stati riportati anche i valori del campione di CMTS, depositato nel precedente triennio, con cui è stata realizzata la cella con efficienza record, le cui curve I-V, in progressivo miglioramento, sono state riportate precedentemente commentando i dati delle misure di AS (vedi Tabella 2-2). I campioni riportati in tabella sono da confrontarsi tra loro tenendo conto che:

1. CMTS #12-#13-#15 sono stati depositati al variare della concentrazione di Sn;
2. CMTS #12-#14 sono stati depositati per verificare la riproducibilità del processo di deposizione sputtering effettuato controllando i flussi di materiale mediante la modalità a "corrente costante".

Per comodità, le composizioni di tutti i campioni di Tabella 2-6 trattati a parità di processo di solforazione sono stati confrontati nel grafico di composizioni ternarie nella sezione a) di Figura 2-5.

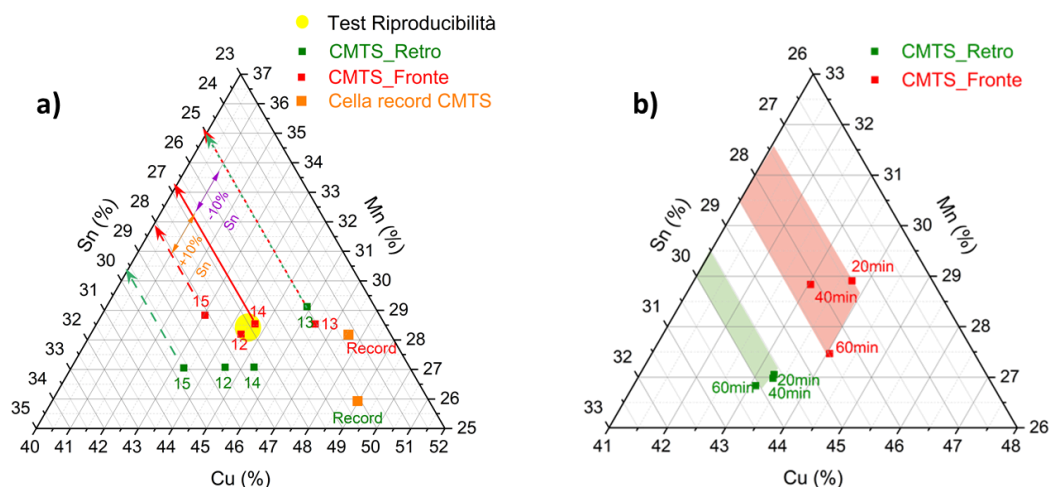


Figura 2-5 a) Confronto delle composizioni dei campioni CMTS #12-#13-#15 al variare della concentrazione di Sn. In rosso e verde sono riportati rispettivamente i dati composizionali misurati sul fronte e sul retro dei campioni. b) Per agevolare il confronto dell'andamento della concentrazione dello Sn, in entrambi i grafici sono state riportate in figura alcune frecce da utilizzare come guida. b) confronto delle composizioni sul fronte (punti ed area rossa) e retro (punti ed area in verde) dei FS depositati al variare del tempo di solforazione tra 20 e 60min

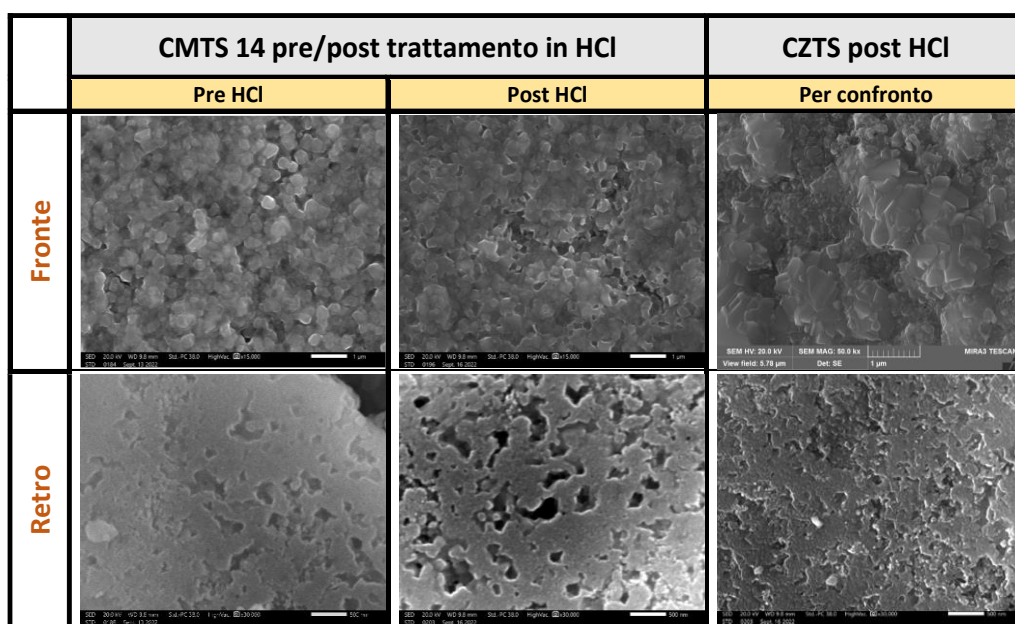
I tempi di deposizione del campione #12, presi come punto di partenza per l'attività condotta in questa LA, sono stati ricavati⁷ elaborando i parametri forniti dai generatori DC nel corso della deposizione del campione di CMTS con record di efficienza FV. La differenza che si osserva in Figura 2-5 tra la composizione del campione record (in arancione) ed il valore del campione #12 è indice dell'effettiva differenza tra le due condizioni di gestione dei generatori DC dell'impianto

⁷ Mediando nel tempo il valore di corrente associata alla tensione imposta dal generatore DC quando lo stesso è stato fatto operare in regime di "potenza costante" nel corso della deposizione del campione di CMTS con record di performance FV

sputtering. Come già confermato per le deposizioni di CFTS in [3], la buona riproducibilità del processo di deposizione gestito in condizione di “corrente costante” trova conferma, anche per il CMTS, nella minima discrepanza tra le composizioni del campione #12 e la sua replica #14 (vedi zona gialla nella parte a) di Figura 2-5).

Come si può osservare in figura, il buon controllo della deposizione dei metalli mediante deposizione sputtering a "corrente costante" si traduce nel controllo dell'effettiva concentrazione di Sn all'interno dei film sottili #13 e #15 depositati rispettivamente con +10% e -10% di Sn, rispetto alla deposizione del campione #12 (rispettivamente frecce arancioni e viola nella parte a) di Figura 2-5). Il campione #13 risulta avere una composizione molto simile a quella del campione record. Aspetto particolarmente interessante, e ben evidenziato nella parte a) di Figura 2-5, è come la differenza tra la concentrazione di Sn rilevata sul fronte (in rosso) e sul retro (in verde) dei campioni di CMTS tenda a convergere man mano che la quantità di questo metallo tende a diminuire nella serie (#15 $\rightarrow$ #12 #14 $\rightarrow$ #13). Questo aspetto si traduce in una grossa formazione di fase secondaria spinello, come evidenziato dai risultati dell'affinamento Rietveld condotto sui rispettivi pattern di diffrazione riportati in Tabella 2-6. L'aumento della concentrazione di Sn nel campione #15 porta ad un notevole incremento della fase spinello che si origina molto probabilmente in corrispondenza del contatto retro con il Mo, essendo lo Sn depositato come primo metallo nel multi-strato sottoposto alla solforazione. Questa considerazione trae origine dal fatto che, mentre le analisi XRD sono condotte rimuovendo piccole quantità di FS dal substrato e quindi i risultati dell'analisi Rietveld mediano tra le fasi presenti in tutte le zone del FS, la composizione misurata con tecnica EDX raccoglie una disomogeneità composizionale locale tra fronte e retro.

Tabella 2-7 confronto tra le morfologie fronte e retro del campione CMTS #14 pre e post trattamento in HCl. Per confronto, nella colonna a destra è riportata la morfologia di un campione di CZTS post trattamento a caldo in HCl diluito, utilizzato come PDT per il miglioramento delle prestazioni FV commentate nel rapporto [1]



La lunghezza del marker in tutte le foto "fronte" equivale a $1\mu\text{m}$
La lunghezza del marker in tutte le foto "retro" equivale a $0.5\mu\text{m}$

I dati Rietveld permettono, inoltre, di osservare come parte del Mn rimanga confinato sulla superficie del FS e non riesca a migrare sul fondo dello stesso per ridurre la formazione della fase spinello (Sn-Ricca) a vantaggio della formazione di più fase CMTS. Il Mn sembra che rimanga



sequestrato in superficie sotto forma di MnS₂ (con struttura cristallina dell'alabandite) con una concentrazione simile ($\approx 5\text{-}6\%$) in tutti i campioni, quindi indipendente dalla concentrazione di Sn presente nel sistema. Le analisi condotte sul campione #14 pre/post trattamento in HCl a caldo hanno evidenziato, sia a livello morfologico/composizionale che cristallografico (vedi confronto fit Rietveld in Figura 2-6, la scomparsa della fase MnS₂ dalla superficie del campione. Purtroppo, dalle analisi morfologiche della superficie si osserva come il trattamento in ambiente acido tenda a compromettere la continuità del FS di CMTS (vedi immagini centrali in Tabella 2-7). Per confronto, in Tabella 2-7 sono state riportate le immagini sia della superficie del CMTS prima del trattamento termico che quelle del CZTS esposto allo stesso processo in acido a caldo. L'attacco acido utilizzato per la rimozione delle fasi secondarie, oltre a compromettere la continuità nella parte frontale del film generando dei solchi in corrispondenza delle zone in cui MnS₂ è stato rimosso, sembra anche alterare la dimensione delle cavità (*voids*) presenti nel retro dei campioni che potrebbero in qualche modo compromettere l'isolamento elettrico tra fronte e retro del dispositivo FV e quindi i parametri di cella. Questo aspetto andrebbe approfondito con ulteriori studi per migliorare la statistica.

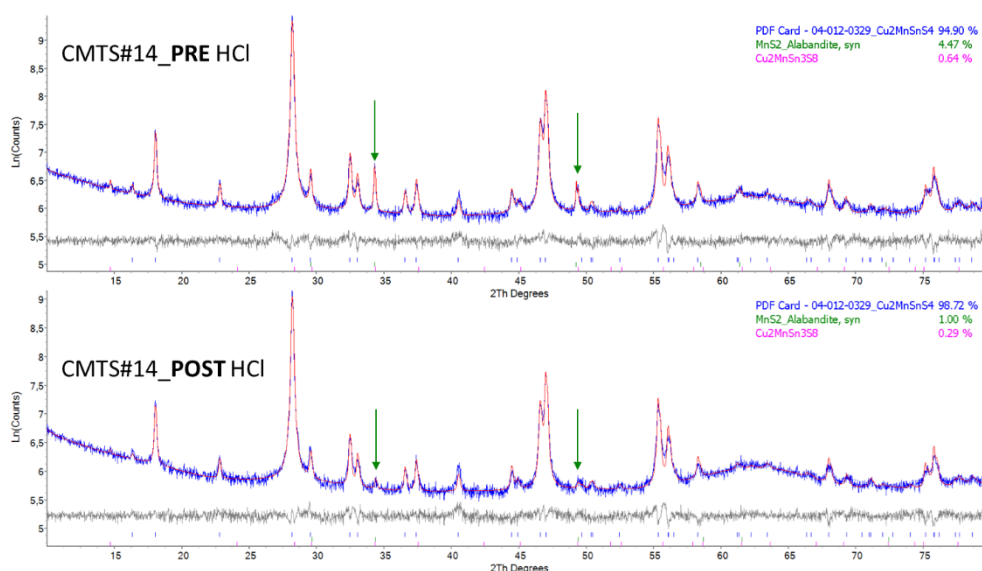


Figura 2-6 Confronto tra l'affinamento Rietveld dei patter di diffrazione del campione CMTS 14# pre e post trattamento di 10 min in HCl diluito a 75°C utilizzato come PDT per il miglioramento dell'efficienza delle prestazioni FV delle celle solari a base di CMTS, in linea con quanto verificato nell'attività del precedente triennio RdS. In verde sono indicati i picchi principali associati alla fase cristallina MnS₂ che scompaiono a seguito del trattamento chimico.

In merito alla fase spinello, per poter comprendere meglio quali siano le condizioni che ne favoriscono la formazione, il campione #15, che manifestava al suo interno la quantità più elevata di questa fase secondaria (circa 10%), è stato replicato variando la durata massima del tempo di solforazione. Obiettivo della sperimentazione è stato quello di comprendere se la presenza del Cu₂MnSn₃S₈ fosse direttamente connessa a fenomeni cinetici, quali ad esempio una diversa velocità di diffusione tra fronte e retro del Mn e Sn rispetto alle coppie Zn-Sn e Fe-Sn, rispettivamente in CZTS e CFTS. In questo caso, è possibile che il tempo di 40min⁸ non sia sufficiente per una totale inter-diffusione tra Mn e Sn prima della completa conversione dei metalli a solfuri, quindi agevolando la formazione locale di fasi secondarie. In Tabella 2-8 sono

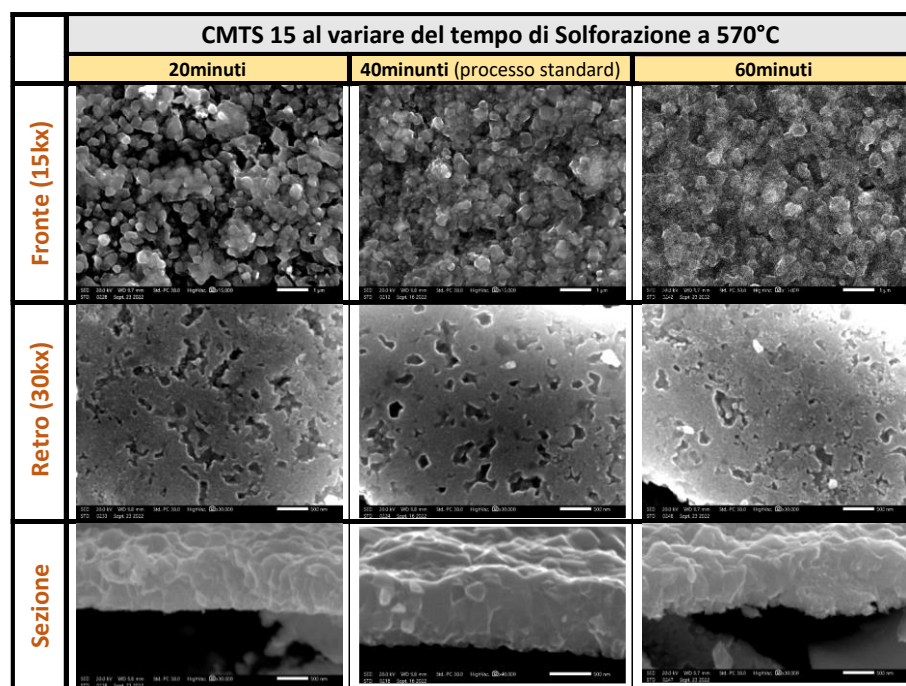
⁸ tempo standard di solforazione usato per tutti i campioni di CZTS, CFTS e CMTS sia del precedente triennio che per quelli prodotti nel corso di questa LA



confrontate le morfologie, sia della superficie che dell'interfaccia retro con lo strato di Mo, dei FS di CMTS #15 solforati con tempi differenti. Invece, il confronto tra le composizioni ricavate dalle misure EDX sulla superficie fronte e retro di questa serie di campioni sono state confrontate nella sezione b di Figura 2-5. Le percentuali in peso delle fasi cristalline identificate mediante affinamento Rietveld dei pattern XRD sono riassunte nella sezione in azzurro di Tabella 2-6.

A livello di confronto morfologico, in Tabella 2-8 il progressivo aumento della durata del processo di solforazione sembra rendere più uniforme la distribuzione granulometrica dei grani che compongono la parte superficiale dei FS, senza un'evidente accrescimento degli stessi, soprattutto tra 40 e 60min. Anche la morfologia del retro dei FS di CMTS sembra risentire positivamente del trattamento prolungato ad alta temperatura, con una riduzione delle dimensioni e numero dei *voids* presenti all'interfaccia con l'Mo, mentre non si ha evidenza di variazioni lungo la sezione degli stessi campioni. L'affinamento Rietveld non ha evidenziato un andamento univoco in merito all'incremento della stannite (CMTS) nel FS con il prolungamento del trattamento termico. Le fluttuazioni nei valori percentuali delle fasi sono ancora entro i limiti sia delle variazioni locali di composizione dei FS di CMTS che dell'incertezza del fit matematico usato per l'analisi Rietveld (circa 1%).

Tabella 2-8 confronto tra le morfologie fronte e retro del campione CMTS #15 al variare della durata del processo di solforazione. Per valutare lo sviluppo dei grani dalla superficie fronte a quella retro, è stata riportata anche la sezione di scaglie del FS abrase dalla superficie.



Lunghezza del marker nelle immagini da 15kx= 1µm

Lunghezza del marker nelle immagini da 30kx= 0.5µm

Le sezioni hanno ingrandimento da 30 a 40kx. Il marker riportato è sempre pari a di 0.5µm

Nonostante l'attività sperimentale di questa LA non sia stata specificatamente indirizzata verso un'ulteriore ottimizzazione dei parametri FV, tutti i FS di CMTS commentati in precedenza sono stati finalizzati per realizzare celle solari opportunamente testate misurandone le curve caratteristiche sotto illuminazione con un simulatore solare (Potenza= 100 mW/cm², spettro A.M. 1.5 – ABET (Usa)). Le celle sono state finalizzate in maniera analoga a quanto già ottimizzato per le celle in CZTS e descritto nei precedenti rapporti RdS[1]. A seguito dell'evidenza avuta in questa



LA di come il trattamento in HCl introduca delle discontinuità (buchi) nei FS, questo processo PDT non è stato incluso nel processo di finalizzazione. Si sono quindi confrontate le prestazioni di cella su dispositivi con e senza il solo secondo PDT applicato nel precedente triennio, consistente in un trattamento termico in aria a 260°C per 10min di tutto il dispositivo completo. Questo trattamento ha confermato un effetto benefico sulle prestazioni di tutti i FS di CMTS testati. Purtroppo, le prestazioni dei dispositivi testati in questa LA si sono conservate in linea con quelle già verificate in [2], con valori massimi intorno allo 0.5% che mostrano un lento e progressivo miglioramento nel tempo. In questo caso le celle sono state testate solo dopo una settimana con un aumento dell'efficienza media fino a 0.6%, in linea con i progressivi miglioramenti verificati per i campioni depositati nel precedente triennio e che ora vedono il record per dispositivi a base di CMTS avendo raggiunto $\approx 1.1\%$.

Per quanto riguarda il campione CMTS₁₄# trattato prima in HCl e successivamente esposto al TT a 260°C, le prestazioni di cella sono state inferiori ai valori raggiunti per il medesimo campione a cui è stato applicato il solo trattamento termico, a conferma che il processo in HCl è potenzialmente utile solo se la concentrazione di MnS₂ sulla superficie è minima e non altera la continuità stessa del FS.

Le prestazioni dei campioni CMTS#₁₅ solforati per tempi diversi sono rimaste costanti per tempi di trattamento fino a 40min ($\eta \approx 0.6\%$), verificando una leggera perdita di prestazioni solo nel campione trattato per 60 min ($\eta \approx 0.45\%$). L'elevata concentrazione di fase spinello (fino al 12%) nel campione trattato per 40min non sembra influire in maniera significativa sulle prestazioni dei dispositivi in CMTS, identificando forse nella presenza di ossigeno/ossidi di Mn la principale causa che limita le prestazioni FV di questi dispositivi.

2.3 Conclusioni in merito all'attività sul CMTS

I bassi valori dei parametri di cella misurati per i dispositivi a base di CMTS, depositati in questa LA e nel precedente triennio, possono essere strettamente connessi alle problematiche evidenziate dalle caratterizzazioni commentate nei primi paragrafi di questo capitolo, svolte sia a livello di materiale attivo che dell'intero dispositivo FV. La presenza di ossigeno (sotto forma di ossidi di Mn), come rilevato dalle misure XPS, e gli stati elettronici presenti nel gap, identificati mediante le misure di AS, sono aspetti critici da approfondire e/o ridurre. Per poter comprendere quale dei parametri di processo è in grado di minimizzare una o entrambe le problematiche è indispensabile estendere, in primis, le caratterizzazioni XPS e AS a tutti i campioni di CMTS fin qui depositati, per poi generare delle serie mirate di campioni al variare di specifici parametri di processo. Particolarmente interessante sarebbe uno studio orientato a comprendere se l'ordine dei precursori⁹ è in grado di mitigare la presenza di ossigeno e/o guidare la formazione delle fasi secondarie, permettendo di avanzare ipotesi più robuste sui meccanismi alla base delle evidenze sperimentali osservate in questa LA. Interessante sarebbe poter seguire il processo di formazione del CMTS monitorandolo "in tempo reale" attraverso l'acquisizione continua dei pattern XRD durante il processo di solforazione. In questo modo sarebbe possibile identificare la formazione degli intermedi di reazione e comprendere se alcuni parametri del processo (per es. l'ordine dei precursori) sono in grado di guidare in maniera alternativa il meccanismo di reazione. Il set-up per effettuare acquisizioni di XRD in situ è disponibile presso le principali sorgenti in luce di sincrotrone d'Europa.

In merito alle misure AS, a fronte della conferma avuta nel corso di questa LA circa le potenzialità di questa tecnica, è indispensabile che sia introdotta come processo di caratterizzazione sistematico per tutte le celle prodotte, anche per accelerare l'ottimizzazione di altri processi PDT. Le misure sperimentali devono inoltre essere supportate con specifici studi di simulazione in grado di generare *loss map* in maniera indipendente. Questo è indispensabile per poter studiare l'effetto

⁹ invertendo l'ordine dei precursori nel multistrato o depositando tutti i metalli contemporaneamente (co-sputtering)



di diverse tipologie di “non idealità” che, potenzialmente, possono manifestarsi all’interno dei dispositivi a FS, ed al contempo facilitare l’interpretazione dei risultati delle mappe sperimentali, senza i limiti indotti dal limitato numero di simulazioni disponibili in letteratura. Mitigare la presenza di ossidi di Mn nei FS di CMTS e studiare ancora meglio l’effetto delle fasi secondarie, soprattutto quelle alle interfacce, è indispensabile per comprendere ancora meglio le reali potenzialità del CMTS come calcogenuro a base di elementi ad elevata abbondanza naturale da affiancare al CZTS per uno sviluppo più sostenibile di dispositivi FV a FS.



3 - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$: UN NUOVO APPROCCIO PER LA SINTESI

Nel precedente triennio RdS, nell'ambito dell'attività svolta presso i laboratori RSE per la validazione di nuove formulazioni di calcogenuri ad elevata abbondanza naturale da utilizzare in celle solari a film sottile, oltre al CMTS è stato studiato anche il $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFTS). Utilizzando la metodologia di deposizione "a due fasi" già messa a punto presso RSE per la deposizione di film sottili di CZTS, l'esperienza maturata in fase di ottimizzazione dei parametri di crescita per la deposizione di FS di questo calcogenuro (vedi rapporto RdS [1]) è stata sfruttata per depositare FS anche di CFTS. Obiettivo intrinseco al lavoro sperimentale condotto è stato quello di valutare la versatilità del metodo di sintesi scelto da RSE per la deposizione di diverse formulazioni di calcogenuri appartenenti alla più estesa famiglia $\text{Cu}_2\text{M}^{(\text{II})}\text{M}^{(\text{IV})}\text{S}_4$ con $\text{M}^{(\text{II})} = \text{Mn, Fe, Co, Cd, Ni}$ e $\text{M}^{(\text{IV})} = \text{Si, Ge, Sn}$.

Le conclusioni ricavate al termine dell'attività sperimentale, circa la deposizione di FS di CFTS e riassunte nel rapporto RdS [3], sono state:

- il processo in due fasi per la deposizione di FS di calcogenuri, già utilizzato con successo per la crescita di campioni CZTS, risulta funzionale anche per la deposizione di CFTS. Film densi, continui, con buona omogeneità composizionale sono stati depositati anche per il calcogenuro a base di Fe. Nonostante la presenza di *voids* all'interfaccia con il Mo, caratteristici anche del CZTS, i FS hanno una buona adesione al substrato e non hanno mai manifestato fenomeni di distacco, nemmeno a seguito di ulteriori trattamenti termici utilizzati in fase di finalizzazione delle celle solari. La possibilità di far lavorare l'impianto di sputtering di RSE con un "controllo di corrente" invece che "di potenza", applicato alle sorgenti di sputtering durante la deposizione dei precursori metallici, ha permesso di migliorare notevolmente il controllo della composizione finale dei FS di CFTS e quindi la riproducibilità complessiva dei campioni;
- l'analisi cristallografica conferma la complessità, anche per i campioni realizzati in questa LA, di un'univoca attribuzione della fase cristallina assunta dal CFTS. Questa sembra essere di tipo tetragonale per processi di solforazione tradizionali usati anche per il CZTS, mentre il sistema sembra transire verso una stannite con struttura cubica per processi in cui è prevista una maggior permanenza a temperature sotto i 570°C (es: raffreddamenti lenti (18°C/h));
- all'interno dell'intervallo composizionale vagliato con i campioni di CFTS depositati in questa LA, è stato possibile attribuire in maniera univoca tutti i restanti picchi delle analisi XRD non associabili alla stannite. Tutti i FS di CFTS sono stati volontariamente depositati in modo da evitare la formazione di solfuri di rame (Cu_{1-x}S) che hanno carattere metallico e sono deleteri per le applicazioni FV. Nei vari campioni di CFTS sono state identificate solo tre fasi secondarie con percentuali che variano in funzione della composizione complessiva del FS. In sistemi Sn-ricchi è presente la **rhodostannite** ($\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$), mentre in sistemi abbondanti in ferro (Fe-ricchi) è presente la **calcopirite** (CuFeS_2). In regime intermedio, alle due fasi secondarie precedenti (mai presenti contemporaneamente) si affianca la presenza di **solfuro di ferro sotto-stechiometrico** ($\text{Fe}_{0.87}\text{S}$). La presenza sia del solfuro di Fe (conducibilità simil metallo) che della calcopirite (semiconduttore di tipo n) può essere estremamente critica per l'utilizzo dei CFTS in applicazioni FV.
- un FS di CFTS con la struttura cristallina della **stannite tetragonale** e con una purezza superiore al 99% è stato il miglior risultato conseguito nel corso di questa sperimentazione.

- l'energy gap stimato da misure di spettroscopia per i campioni di CFTS in RSE è risultato pari a ≈ 1.4 eV, che è anche il valore ottenuto in letteratura per campioni cresciuti a partire da precursori metallici depositati via sputtering. L'incremento della fase secondaria calcopirite come contaminante ha comportato una notevole riduzione dell'energy gap del FS, mentre ciò non accade se la contaminazione è dovuta a rhodostannite anche in elevati quantitativi;
- **misure XPS** preliminari hanno evidenziato la presenza all'interno dei FS di CFTS di **Fe**, sia nella forma **Fe⁺²** che **Fe⁺³** (vedi Figura 3-1 [3]). Questo aspetto si aggiunge come ulteriore differenza tra CFTS e CZTS e non permette di trasporre i medesimi modelli interpretativi, già sviluppati con il CZTS, per interpretare nel CFTS la correlazione tra parametri di processo, proprietà chimico-fisiche ed eventuali prestazioni FV.

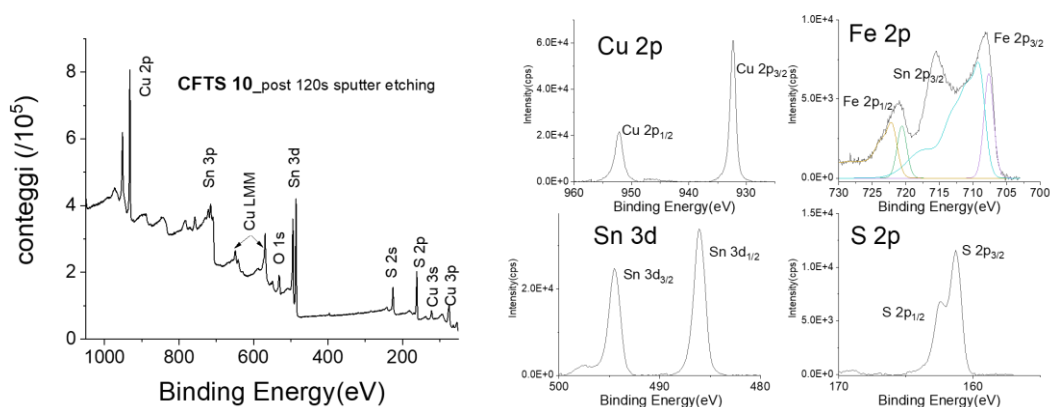


Figura 3-1: A sinistra l'andamento complessivo dei segnali XPS di un campione di CFTS 10# depositato e caratterizzato in [3] dopo un trattamento di ablazione superficiale mediante plasma di 120 s. A destra sono evidenziate le regioni di interesse per le energie di legame corrispondi al Cu 2p, Fe 2p, S 2p e Sn 3d in cui è evidente lo sovrappioppo per ogni picco del Fe, ad indicare un doppio stato di ossidazione.

Contestualmente all'attività sperimentale, era stata approfondita e aggiornata l'analisi dello stato dell'arte sul CFTS per applicazioni FV da cui è stato possibile rilevare le seguenti peculiarità/criticità:

- Il CFTS può assumere diverse strutture cristallografiche, tutte riconducibili alla stannite (ovvero, solfuro di rame ferro e stagno), che sono influenzate sia dalla stechiometria finale del film che dal processo di sintesi. La transizione da una configurazione cristallografica all'altra è particolarmente lenta e quindi il sistema può manifestare una struttura ambivalente tra tetragonale e cubica che rende complessa l'interpretazione delle analisi con diffrazione a raggi X (XRD). La letteratura identifica a circa 570°C la temperatura critica entro cui il CFTS transisce da una struttura cubica stabile a bassa temperatura, a quella tetragonale, stabile fino a circa 800°C. La discussione in letteratura in merito a questo sistema è tuttora aperta, contrariamente a quanto verificato per CZTS e CMTS che cristallizzano in un'unica struttura, rispettivamente come kesterite e stannite;
- ai problemi associati ad una non univocità della struttura cristallina si aggiungono quelli dei possibili stati di ossidazione che il Fe può assumere nel CFTS, Fe⁺² e Fe⁺³, contrariamente allo Zn del CZTS che può assumere solo stato di ossidazione +2. A tal fine, estremamente utili per determinare lo stato di ossidazione dei vari elementi sono le



analisi con spettroscopia fotoelettronica da raggi X (XPS); tecnica non di larga diffusione né di facile interpretazione.

- i lavori di letteratura che si sono interessati alla preparazione di FS di CFTS sono estremamente limitati e solo 2 di questi hanno studiato le prestazioni FV dei dispositivi ottenuti. Il record di efficienza stabilito nel 2017 per celle solari a base di CFTS è di circa il 3% [20] e va sottolineato come il processo SILAR con cui è stato depositato in tale occasione il FS di CFTS è di complessa implementazione industriale, oltre al fatto che il gruppo di ricerca che ha avviato studi in questa direzione non ha più pubblicato niente in merito a questo calcogenuro dopo quel primo lavoro.

Nonostante la purezza elevata di alcuni FS e la presenza di un Energy gap ottimale per applicazioni FV, per nessuna delle celle solari, prodotte dai campioni di CFTS depositati nel corso del precedente triennio è stato possibile misurare le prestazioni FV. Questo risultato è da attribuirsi alla combinazione di una serie di fattori fortemente interagenti tra loro che hanno evidenziato come, a parità di processo di deposizione, notevoli siano le differenze tra il CFTS ed il più noto CZTS.

Per completare il quadro sulle reali potenzialità del CFTS come materiale per realizzare celle solari a FS, nel corso di questa LA, come potenziale approccio per la realizzazione di strati di calcogenuri per applicazioni FV, si è scelto di validare una seconda via nota come **mono-grain layer (MGL)**. Questo approccio, già studiato in letteratura per la realizzazione di dispositivi FV a base sia di silicio che di altri semiconduttori, tra cui numerosi calcogenuri (es: Cu_2InSe [21] e CZTS [22][22], non si basa sulla deposizione di un FS continuo del materiale attivo, ma consiste nel realizzare uno strato dove grani monocristallini con dimensioni micrometriche (**mono-grain (MG)**) sono aggregati tra loro mediante un legante organico (*binder*). Gli strati MGL sono descritti in letteratura anche come "membrane" di monocristalli ed in seguito saranno chiamati esclusivamente MGL. La tecnologia per la realizzazione degli MGL è in grado di combinare le ottime prestazioni dei materiali mono-cristallini, in termini di assorbimento/foto-conversione, con i vantaggi della tecnologia basata su materiali policristallini, ovvero una tecnologia a basso costo sia a livello di materiali che di dispositivi. A questi vantaggi si aggiungono quelli di poter realizzare dispositivi FV flessibili e di poter utilizzare al 100% i precursori di partenza. La tecnologia MGL consente di disaccoppiare il processo di sintesi dei materiali dalle fasi necessarie alla fabbricazione dei moduli. Quindi, moduli di grandi dimensioni a base di MGL possono essere prodotti in continuo a temperatura ambiente mediante processi *roll-to-roll*.

Uno dei principali Centri di ricerca presso cui è stata sviluppata la tecnica MGL a base di calcogenuri è la **Tallinn University of Technology (TalTech)**. Proprio presso questo Centro di ricerca, e nello specifico all'interno del gruppo diretto dalla Prof.ssa *Maarja Grossberg*, il Dr. Luigi Frioni dell'Università di Milano Bicocca di cui RSE ha finanziato il dottorato, ha condotto alcuni test per la sintesi di mono-grani di CFTS al fine di esplorare anche questo approccio come metodo potenziale per creare celle FV a film sottile.

Nei prossimi paragrafi saranno descritti brevemente:

- l'approccio alternativo per la realizzazione di dispositivi FV a film sottile a partire da semiconduttori sotto forma di grani/polvere monocristallina;
- il processo ed i meccanismi per la sintesi di mono-cristalli di calcogenuri per applicazioni in MGL;
- l'attività di sintesi di due serie di campioni di CFTS sotto forma di mono-grani condotte presso il TalTech dal Dr. Frioni;



- l'attività di caratterizzazione delle polveri di CFTS prodotte ed alcune considerazioni in merito alle potenzialità di questa tecnica per la realizzazione di FS a base di questo calcogenuro innovativo.

Data l'elevata quantità di parametri sperimentali per la sintesi dei *monograin*, l'attività di ricerca condotta per la preparazione di cristalli di CFTS in questa LA è da ritenersi non esaustiva, ma solo una guida per ulteriori futuri sviluppi.

3.1 Dispositivi FV a base di semiconduttori in grani/polvere: un approccio alternativo per tecnologia TF

La scelta del **vetro soda lime** (SLG) come substrato per le principali tecnologie a FS a base di calcogenuri ha rivestito sempre un ruolo ambivalente nello sviluppo di queste celle. Se da una parte riveste un ruolo fondamentale a livello di:

- contenimento dei costi finali del dispositivo;
- adesione di tutte le componenti a seguito del coefficiente di espansione termica simile a quello dei principali calcogenuri studiati (es: CdTe, CIGS);
- incremento delle prestazioni FV, grazie al fatto che, durante il processo di deposizione a caldo del FS, il sodio contenuto nel vetro migri per diffusione nel calcogenuro, dove funge da utile metodo per la passivazione dei difetti alle interfacce tra i grani.

Dall'altra parte, il substrato in vetro è sempre stato un fattore limitante per la qualità cristallografica del materiale attivo. Infatti, la finestra di temperatura per la sintesi del materiale attivo è stata sempre fortemente limitata a livello di temperatura massima dalla temperatura di rammollimento del SLG, prossima ai 570-600°C.

Ad ovviare il problema di poter rendere indipendente la fase di sintesi del materiale attivo rispetto al processo di finalizzazione della cella solare a FS, già alcuni decenni fa è stato proposto l'approccio di realizzare dispositivi FV a FS a partire da strati di grani monocristallini, gli MGL.

La possibilità di creare strati densi di grani monocristallini ha come principali vantaggi:

- la creazione dello strato attivo di materiale FV realizzato a partire da un materiale che intrinsecamente possiede un numero di difetti all'interfaccia significativamente inferiore rispetto a quelli classici delle strutture multi-cristalline compatte, ottenute con processi di deposizione fisica da fase vapore (*Physical vapour deposition* (PVD)), tra cui è annoverato anche l'approccio a due fasi sviluppato in RSE;
- la possibilità di sintetizzare i grani mono-cristalli mediante tecnologie tipiche per la produzione di polveri, che normalmente sono processi ad elevata produttività ed omogeneità di prodotto. Questi sono fattori essenziali per lo *scale up* industriale e per la realizzazione di moduli con prestazioni ottimali anche di grandi superfici;
- l'estensione della classe di composti da poter impiegare come substrati per la realizzazione di moduli FV, favorendo anche l'impiego di polimeri e metalli flessibili ancora più economici e leggeri del SLG.

L'idea di produrre celle solari da materiali attivi in forma di polvere/grani è vecchia quasi quanto le moderne celle solari, ed è nata, quasi contestualmente alla tecnologia a base di silicio, pochissimi



anni dopo la realizzazione della prima cella solare realizzata a partire da Si- monocristallino. Infatti, appena tre anni dopo che *Chapin, Fuller e Pearson* dell'*AT&T Bell Lab* pubblicarono il loro lavoro sulla prima cella solare in silicio con prestazioni commercialmente interessanti [23], l'azienda presso cui appaltarono la produzione di celle e moduli, la *Hoffmans Electronics* brevettò un metodo per produrre moduli solari da polveri di silicio ottenute dalla macinazione dei residui di lavorazione dei wafer [24]. Il processo non venne mai realmente approfondito e sviluppato, anche se il medesimo approccio venne sfruttato dalla *Philips* (NL) per realizzare photo-detector a base di monocristalli di calcogenuri, dimostrando la versatilità dell'approccio proposto, a livello sia di materiali a cui può essere applicato che di ambiti applicativi del dispositivo finale.

La realizzazione di dispositivi FV, anche di tipo commerciale, a base di polveri monocristalline vede il principale sviluppo all'inizio degli anni 2000, a seguito della combinazione di due fattori fondamentali: i) la scarsa disponibilità di wafer di silicio mono- (usato in elettronica) e poli- (ancora non sviluppato a livello di indotto produttivo) per realizzare le celle tradizionali; ii) il forte impulso che ebbe la ricerca nel proporre soluzioni alternative in grado di ovviare alle criticità intrinseche della tecnologia a base silicio che, in quel momento storico, aveva la produttività globale di wafer come principale fattore limitante. Per una più approfondita analisi della storia dei dispositivi FV a base di polveri monocristalline di materiali semiconduttori si rimanda alla pubblicazione [25].

3.2 Celle solari a film sottile a base di *monograin layer*

Per meglio comprendere le caratteristiche di questa innovativa tipologia di cella, l'analisi dei dispositivi FV a base di polveri monocristalline di silicio facilita: i) la comprensione dei principi di funzionamento; ii) l'analisi dell'architettura di cella e le fasi di processo; iii) la descrizione delle principali configurazioni testate in letteratura [25]. Successivamente, si analizzerà come le soluzioni tecniche sviluppate per il silicio abbiano funzionato da punto di partenza per la realizzazione di dispositivi simili a base di strati di mono-cristalli di calcogenuri.

In Figura 3-2 è riprodotta la sezione di un modulo (parte a) e b)) a base di mono-cristalli sferici di silicio con struttura analoga a quella riportata nella parte c) della stessa immagine. Ogni singola sfera è trattata per diventare una cella solare su scala micro/millimetrica. Le fasi di lavorazione relative al trattamento delle sfere sono realizzate, contemporaneamente, su tutti i grani dopo che le stesse sfere sono state organizzate in uno strato di singoli monocristalli equi-spaziati e incollati tra loro meccanicamente mediante un legante organico (binder), riportato in grigio nella parte b) di Figura 3-2. Con questo processo di "incollaggio" si va a realizzare lo strato noto come *Mono-grain layer* (MGL). Questo processo viene spesso realizzato su un substrato economico e "a perdere" che è utilizzato per processare la parte delle sfere che sarà esposta alla radiazione (parte alta della sfera nella parte c) di Figura 3-2). Le sfere, affiancate tra loro, ricevono diversi trattamenti superficiali per favorire la diffusione di droganti, per la creazione della giunzione p-n e per migliorare l'assorbimento, mediante la deposizione di uno strato antiriflettente, che massimizza le prestazioni finali del modulo. Il MGL viene poi rimosso dal primo substrato e incapsulato (collante + foglio polimerico) nella parte già finalizzata, al fine di sfruttare questo supporto meccanico per processare la parte inferiore delle sfere inglobate nel MGL. In questa fase finale sono realizzati il contatto elettrico della parte retro e l'ancoraggio con il substrato definitivo. Le fasi di lavorazione appena descritte, salvo alcune varianti specifiche legate alla natura chimica e alla forma dei cristalli dei materiali utilizzati, sono abbastanza comuni tra i vari processi descritti in letteratura.

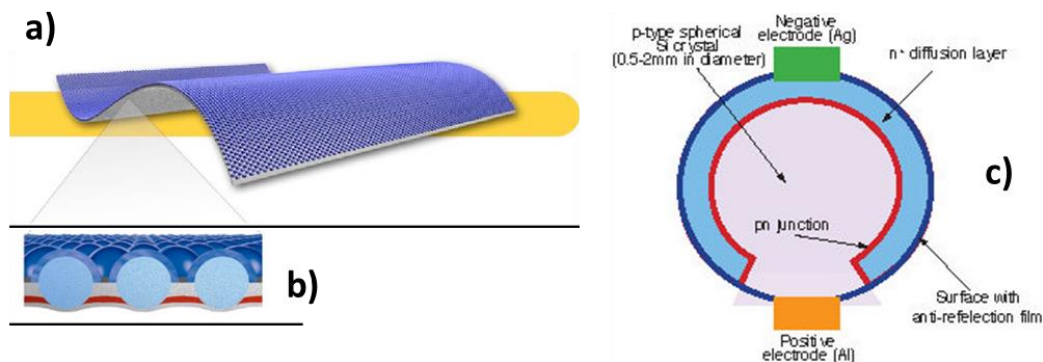


Figura 3-2 a) Struttura di un modulo con MGL con ingrandimento della sezione nella parte b) per evidenziare l'arrangiamento spaziale dei grani nel MGL. In c) sezione della struttura della cella solare ricavata nel singolo monograno e geometria dei contatti fronte e retro [25].

Introno al 2008, una variante sul set-up finale del dispositivo con monocristalli di silicio che non prevede la formazione dello strato continuo degli stessi (MGL) è stata quella proposta dal produttore *Kyocera* (noto marchio per la produzione di manufatti ceramici, ma che possiede oltre 2000 brevetti su dispositivi FV con materiali attivi sotto forma di polvere), il quale ha combinato la tecnologia FV dei Mono-grani con quella dei concentratori solari. In Figura 3-3 è riportata la sezione (parte a)) di un singolo dispositivo a concentrazione in cui la cella solare con le dimensioni di un grano di circa 1mm di diametro è posta all'interno di un micro-riflettore. Nella parte b) della stessa figura è schematizzato l'assemblaggio delle differenti unità e la l'organizzazione delle singole unità, mentre nella parte c) di Figura 3-3 è riprodotta l'immagine di un mini-modulo prototipale. Questi erano successivamente assemblati in moduli di dimensioni superiori fino a 130Wp e commercializzati. In Giappone sono stati installati campi fotovoltaici fino a 15MWp con questa tecnologia.

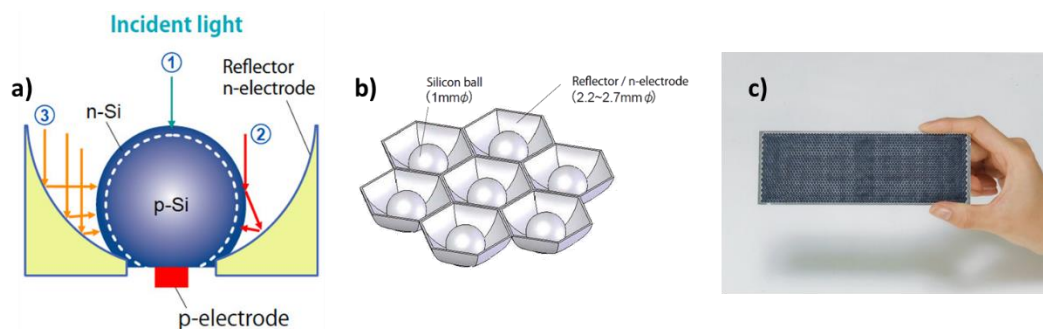


Figura 3-3: Sezione di un singolo dispositivo FV Kyocera basato sull'accoppiamento di una cella di silicio di forma sferica (diametro $\approx 1\text{mm}$) e il micro-riflettore. In b) l'organizzazione spaziale delle singole unità descritte in a). In c) l'immagine di un minimodulo basato su questa tecnologia. [25]

A cavallo tra gli anni 80 e 90 del secolo scorso, il TalTech e l'università di Amburgo (GE), prima separatamente e poi congiuntamente, approfondirono i processi di sintesi di monocristalli di calcogenuri per la realizzazione di MGL da utilizzare come *detector* per diverse tipologie di radiazione (microonde, Raggi X). Particolarmente studiato fu il CdS [26], ma successivamente proprio presso Tallinn il gruppo di ricerca estese il processo di sintesi dei monocristalli di calcogenuri anche a composizioni particolarmente interessanti per le applicazioni FV come il CdTe[27], il CuInSe₂ (CIS)[28], fino ad arrivare ai più recenti CIGS[29], [30] e CZTS[31]–[33]. Recentemente, l'attenzione del gruppo di Tallinn si è rivolta verso la sintesi di monograni di Cu₂CdGe(S_xSe_{1-x})₄, una delle possibili varianti della famiglia di calcogenuri Cu₂M^(II)M^(IV)S₄ con M^(II) = Mn, Fe, Co, Cd, Ni e M^(IV) = Si, Ge, Sn [34]. Questa scelta è completamente in linea con quella alla



base dell'attività di ricerca condotta da RSE in questa LA e nel precedente triennio, cioè quella di validare nuove formulazioni di calcogenuri da affiancare o sostituire al più noto CZTS e da realizzare attraverso un processo di deposizione identificato come ottimale e di facile implementazione industriale. RSE ha focalizzato gli sforzi verso il PVD a due step come processo ottimale di deposizione, mentre Tallinn si è orientata verso la crescita di mono-grani e la creazione di celle mediante MGL. Nel corso del 2020, celle solari a base di MGL di $\text{Cu}_2\text{CdGe}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (vedi parte d) di Figura 3-4) sintetizzati presso il TalTech hanno raggiunto efficienze superiori al 6% (Li et al., 2020)[34][34][34][34][34][34][34], mentre un record di efficienza di $\approx 8\%$ è stato ottenuto per un dispositivo in CZTS a cristallo singolo [22], [31].

L'approccio per la creazione di dispositivi FV a partire da monograni di calcogenuri adottato presso il TalTech è simile a quella già descritto in precedenza per quelli a silicio (vedi sezione a) di Figura 3-4 con specifico riferimento all'utilizzo di monograni di CIGS[35]). A partire da grani monocristallini del materiale di interesse, ottenuti con ridotta dispersione granulometrica (vedi immagine b) di Figura 3-4), si produce un MGL mediante un binder organico (colla epossidica) su cui viene fatto aderire un singolo strato compatto di cristalli (in sezione nella parte b) di Figura 3-4).

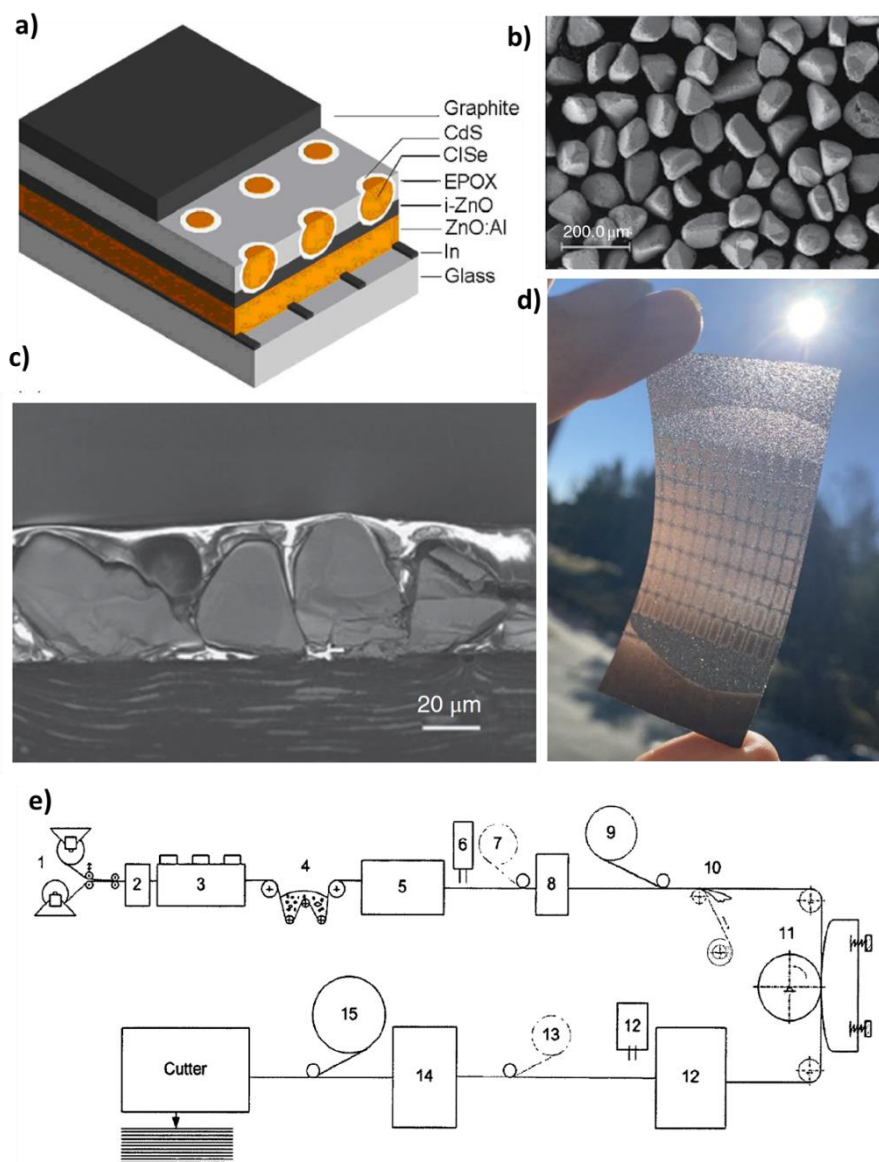


Figura 3-4 a) Sezione di un dispositivo FV con MGL di CIGS con evidenza degli strati presenti [35]. b) Immagini di un monocristallo di calcogenuro con dispersione estremamente contenuta delle dimensioni per applicazioni ottimali in MGL. c) MGL di monograni di calcogenuro per applicazioni FV [31]. d) Immagine di un dispositivo FV a MGL di $\text{Cu}_2\text{CdGe}(\text{SxSe}_{1-x})_4$ realizzato presso il TalTech [34]. e) Schema d un processo roll-to-roll per la creazione di moduli a base di MGL di calcogenuri [25].

La principale differenza rispetto ai dispositivi con silicio risiede nel materiale per la formazione della giunzione p-n, che impiega in questo caso il CdS, e la metodologia di deposizione di quest'ultimo, che viene effettuata sulla superficie dei mono-grani, prima dell'inglobamento nel binder per la formazione del MGL. Nello schema riportato nella parte e) di Figura 3-4 è schematizzato un processo *roll-to-roll* per la produzione in continua su nastri flessibili di dispositivi FV a base di monograni di calcogenuri. Il processo prevede la formazione dell'MGL su un substrato sacrificale che successivamente sarà rimosso (step 10 di figura e) in Figura 3-4) al termine del processo di finalizzazione della parte inferiore del MGL, rispetto allo schema di dispositivo riportato parte a) di Figura 3-4. In questo caso il vetro è sostituito (step 9 di figura e) in Figura 3-4)



con un film polimerico compatibile con la flessibilità complessiva del dispositivo finale. Gli ulteriori passaggi riguardano la planarizzazione della parte retro del MGL, la deposizione del contatto retro (es: grafite) ed il processo di incapsulamento finale del dispositivo.

Come si evince dalla descrizione dei dispositivi FV a base di MGL e, in particolare per quelli a base di calcogenuri, la massimizzazione delle prestazioni del dispositivo finale è fortemente vincolata alla possibilità di poter disporre di monocristalli con:

- ridotta dispersione granulometrica in modo da ridurre le problematiche associate all'incapsulamento ed alla realizzazione di contatti elettrici;
- geometrie simili tra i grani in modo da garantire il miglior impaccamento tra gli stessi e quindi massimizzare la superficie attiva del dispositivo. Sotto questo punto di vista, la forma piramidale/prismatica dei cristalli di calcogenuro riesce a massimizzare l'impaccamento dei grani nel MGL, favorendo una maggiore presenza di grani di materiale nell'area attiva del dispositivo FV finale. Dal punto di vista teorico, per strutture piramidali è previsto un valore massimo di impaccamento pari al 90% rispetto ad un 80-85% per grani di forma sferica (vedi confronto riportato in Figura 3-5);
- tendenza nulla all'aggregazione.

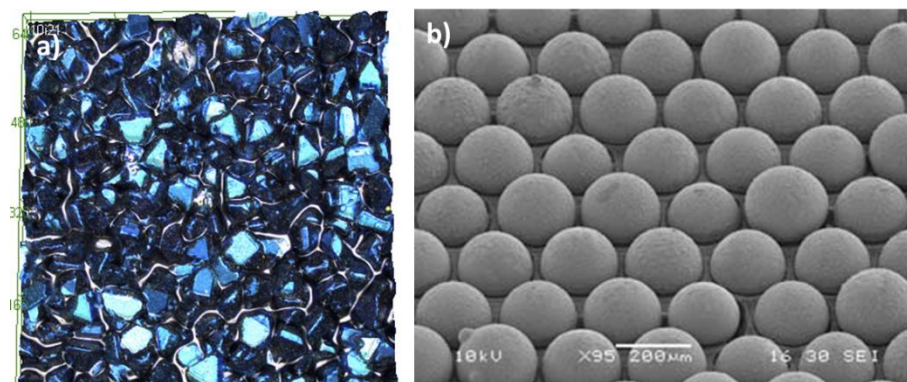


Figura 3-5: Andamento dell'impaccamento di grani monocristallini di CIGS (area 0.5 x 0.5 mm) in a) e di silicio in b) durante l'assemblaggio dei rispettivi MGL per applicazioni FV.

Nel paragrafo successivo saranno commentati gli approcci alla sintesi dei mono-grani di calcogenuri che saranno poi sfruttati all'interno dell'attività sperimentale condotta dal Dr. Luigi Frioni presso i laboratori del TalTech per la preparazione di polveri di CFTS.

3.3 Sintesi di *monograin* per preparazione di MGL per applicazioni FV

Alla base dei processi descritti nei paragrafi precedenti, per creare una membrana MGL, vi è l'esigenza di disporre di un processo di sintesi di grani mono-cristallini che possa garantire elevata purezza e produttività del materiale finale, prerequisiti indispensabili per poter raggiungere elevate prestazioni FV di cella e supportare uno sviluppo su vasta scala degli stessi dispositivi. Oltre alla purezza, il processo di sintesi deve restituire grani monocristallini con ridotta dispersione granulometrica, agevolando le successive fasi di lavorazione e la maggiore produttività del processo di produzione dei moduli.



La principale tecnica per la preparazione di grani mono-cristallini di calcogenuri con le caratteristiche richieste per le applicazioni MGL è nota come **sintesi con sali fusi** (*Molten salt synthesis* (MSS)), o anche **con flussanti fusi** (*Molten Flux Synthesis*).

La MSS è uno dei metodi di preparazione delle polveri di numerose classi di materiali, tra cui principalmente ossidi [36] e calcogenuri [31], dove un sale fuso viene utilizzato come "solvente" dei precursori per avviare e controllare la formazione dei grani del composto di interesse. Si possono ottenere monocristalli singoli (di grosse dimensioni) o polveri monocristalline (*monograin*) a una temperatura superiore al punto di fusione del sale prescelto che al contempo è ben inferiore a quella del punto di fusione del composto che si vuole ottenere come prodotto.

La MSS è una variante del metodo metallurgico classico della sintesi a stato solido delle polveri. Un sale con un basso punto di fusione viene aggiunto ai reagenti e riscaldato al di sopra del suo punto di fusione, agendo quindi come un tradizionale solvente liquido.

Normalmente, nelle reazioni a stato solido, i sali fusi sono utilizzati come additivi per aumentare la velocità delle reazioni che prevedono cinetiche molto lente. La quantità di sale utilizzata in questo caso è contenuta ed in genere è di pochi % rispetto al peso dei precursori utilizzati all'avvio del processo. Nelle MSS, invece, viene impiegata una grossa quantità di sale fuso che fungendo da solvente è quindi in grado di controllare le caratteristiche della polvere prodotta (dimensione, forma, ecc.).

Tipiche classi di sali usati nelle MSS sono quelle dei cloruri, ioduri e solfuri (es: KI, CdCl, Na₂S_x). In molti casi, vengono utilizzate miscele eutettiche di sali per abbassare ulteriormente la temperatura di formazione del liquido, e quindi poter operare in condizioni di temperatura meno critiche. I punti di fusione di NaCl e KCl sono rispettivamente 801°C e 770°C, mentre quello di una miscela al 50% di NaCl e 50% di KCl (composizione eutettica) è di 650°C.

L'impiego di sali fusi è un metodo comune per far crescere singoli monocristalli di grosse dimensioni del composto di interesse [37], per evitare l'impiego di tecniche più complesse come i processi di crescita *Czochralski* o a zona flottante (*Float zone*). La crescita di monocristalli mediante l'utilizzo di sali fusi si basa su una totale dissoluzione dei reagenti nel solvente (fuso) per ottenere un liquido omogeneo (vedi parte a) di

Figura 3-6). Con il raffreddamento, particelle solide del prodotto di reazione hanno la possibilità di formarsi spontaneamente in qualsiasi parte della fase liquida (nucleazione "omogenea").

In queste condizioni, limitando il numero di nuclei formati durante il raffreddamento, è possibile ottenere un singolo cristallo di grandi dimensioni. Quindi, per questa tecnica è fondamentale che la solubilità dei reagenti nel sale utilizzato come solvente sia molto elevata.

Al contrario, volendo ottenere *monograin* di ridotte dimensioni è necessario che nell'ambiente di reazione della MSS si sviluppino un gran numero di nuclei per ottenere particelle di polvere della grandezza ricercata, tipicamente da pochi decimi a qualche decina di micrometri.

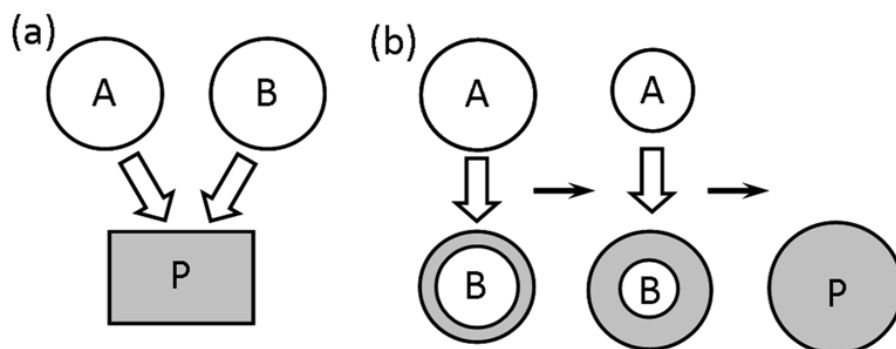




Figura 3-6 a) Sintesi di un singolo monocristallo del prodotto (P) attraverso la totale solubilizzazione dei precursori nel sale fuso e successivo raffreddamento. b) Formazione di monograni mediante il MSS dove uno dei due reagenti ha buona solubilità nel sale fuso. La formazione del prodotto (P) avviene con una continua reazione tra la superficie della fase non solubilizzata con quella solubilizzata nel solvente (sale fuso) [36].

Le superfici delle particelle dei reagenti vengono utilizzate come siti di nucleazione. In questo caso, le particelle del prodotto nucleano in modo "eterogeneo" in quanto le stesse tendono a formarsi specificatamente sulle superfici del reagente non solubilizzato dal sale. Questo meccanismo spiega il perché per la MSS non occorra un'elevata solubilità di tutti i reagenti nel sale utilizzato. Il sale aiuta la diffusione di uno dei reagenti (quello più solubile) sulla superficie dei grani del reagente meno solubile. Il progredire della reazione fa sì che all'interno dell'ambiente di reazione l'unica fase solida presente sia il prodotto di reazione sotto forma di *monograin* (vedi parte b) di

Figura 3-6)

La velocità di raffreddamento determina il numero di nuclei e la dimensione di crescita dei grani monocristallini, per cui il suo controllo è molto importante per ottenere mono-cristalli di dimensioni significative, o anche un solo cristallo di grandezza considerevole. Al contrario, nel caso della MSS la velocità di raffreddamento ha un effetto minore sulle dimensioni delle particelle perché l'elevato numero di grani monocristallini (*monograin*) che si andranno a formare è originato dalla reazione superficiale tra le particelle dei reagenti già presenti prima del raffreddamento e i precursori disciolti nel sale fuso.

Per la selezione della tipologia di sali fusi da impiegare, va tenuto conto che i loro principali ruoli sono: i) aumentare la velocità di reazione e abbassare la temperatura a cui avviene il processo di formazione del composto cercato; ii) aumentare l'omogeneità a livello di dispersione dei reagenti nella soluzione solida; iii) agire sulla dimensione delle particelle; iv) controllare la forma delle particelle; v) minimizzare la formazione di agglomerazione tra le stesse; vi) ridurre la contaminazione (come dopante) del prodotto finale¹⁰.

Ulteriori caratteristiche da ricercare per i sali da utilizzare nei processi MSS sono: l'elevata solubilità in acqua, la scarsa tossicità e l'elevata abbondanza.

Il volume del sale fuso utilizzato nei processi MSS deve superare il volume degli spazi vuoti tra le particelle di precursore all'avvio del processo. In queste condizioni, il liquido formatasi dalla fusione del sale è sufficiente a mantenere isolate tra loro sia le particelle del precursore solido che le particelle di prodotto andando ad evitare la loro sinterizzazione causata dalle forze capillari che agiscono a livello di interfacce solido-liquido. Prendendo a riferimento nello specifico l'attività sui calcogenuri condotta al TalTech, per la sintesi MSS di *monograin* di CZTS le quantità di precursori e di sale fuso sono quindi generalmente scelte in modo che il rapporto dei volumi di formazione della fase solida e della fase liquida sia compreso tra 0,6 e 1,0 [38].

Il processo per la creazione di *monograin* mediante MSS prevede una serie di passaggi che sono di seguito elencati e ulteriormente schematizzati in Figura 3-7:

- pesatura dei precursori da miscelare (reagenti + sale)
- miscelazione e/o macinazione della miscela solida
- caricamento della polvere dei reagenti in fiale di quarzo che sono successivamente sigillate in condizioni di atmosfera opportuna (es: gas inerti, vuoto)
- posizionamento delle fiale in forno ed avvio del processo termico di riscaldamento
- raffreddamento e successiva apertura (rottura) della fiala
- lavaggio in acqua deionizzata del prodotto per rimuovere il sale utilizzato nel processo

¹⁰ Il sale deve avere reattività nulla verso i reagenti



- essiccazione in forno dei monograin post lavaggio
- vagliatura in setacci per selezionare la frazione granulometrica opportuna per la preparazione degli MGL.

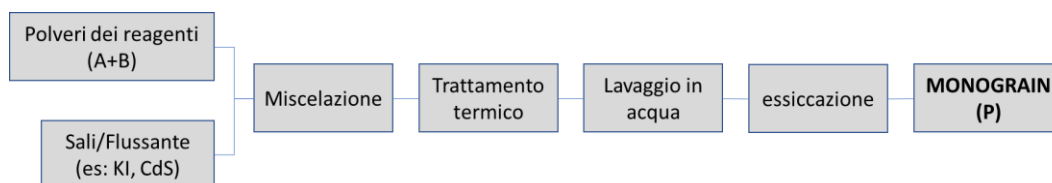


Figura 3-7: Sequenza delle fasi per la preparazione di *monograin* mediante MSS

Dopo aver ben identificato tutte le fasi di processo, si sottolinea come lo scopo finale dell'ottimizzazione di un processo MSS per applicazioni MGL sia di:

- i) preparare polveri di elevata purezza composizionale e cristallografica;
- ii) creare particelle isometriche;
- iii) evitare la formazione di aggregati.

Nei paragrafi successivi saranno descritti ed analizzati i test realizzati in questa LA circa la sintesi MSS di monograin di CFTS presso il TalTech.

3.4 Sintesi di *monograin* di CFTS via MSS presso TalTech

Per esplorare le potenzialità della tecnica MSS come processo per sintetizzare *monograin* di CFTS da utilizzare per la creazione di MGL, presso i laboratori dell'università di Tallinn sono state preparate due serie di campioni di CFTS. Limitatamente alla nostra conoscenza della letteratura specifica, non esistono lavori di altri gruppi di ricerca in merito alla sintesi di CFTS mediante MSS. Il grado di novità introdotto dall'attività realizzata da RSE ha vincolato l'impostazione della stessa ad un livello di studio di base rivolta fundamentalmente a validare le potenzialità della tecnica MSS per la sintesi di questo calcogenuro innovativo.

Nelle Tabella 3-1 e Tabella 3-2 sono riassunte le caratteristiche, sia a livello di quantitativi di precursori utilizzati che di parametri del processo termico, per le due serie di campioni di *monograin* di CFTS sintetizzate presso i laboratori del TalTech. Per tutte e due le serie, lo ioduro di potassio (KI) è stato scelto come sale fuso da utilizzare nel processo MSS per i test per cui ne è stato previsto l'utilizzo (campioni dal #7 al #14). Questa scelta è stata originata da attività pregresse presso il TalTech che hanno rilevato come questo sale sia quello che produce meno contaminazione¹¹ all'interno dei grani del calcogenuro. Data la natura esplorativa della sperimentazione si è scelto di lavorare con una quantità di circa 1g di miscela di precursori per ogni singolo processo di sintesi MSS.

Tutti i campioni della prima serie sono stati sintetizzati a parità di rapporti stechiometrici tra precursori metallici, e specificatamente per rapporti atomici pari a $\text{Cu/Fe+Sn} \approx 0,92$, $\text{Fe/Sn} \approx 1$ e $\text{Cu/Sn} \approx 1,8$. Questa formulazione (vedi spot giallo nella parte a) di Figura 3-8) è simile a quella del

¹¹ con la possibilità che lo stesso possa fungere da dopante del semiconduttore



FS di CFTS marcato come #10 nel corso della sperimentazione del precedente triennio. Il campione #10 era quello per cui, mediante analisi XRD (vedi sezione c) di Figura 3-8), è stato rilevato il miglior grado di purezza tra tutti i campioni cresciuti variando la composizione con il processo a due fasi di RSE (concentrazione di fase secondaria $\leq 1\%$ - limite di rilevabilità mediante fit Rietveld del pattern di diffrazione) [3].

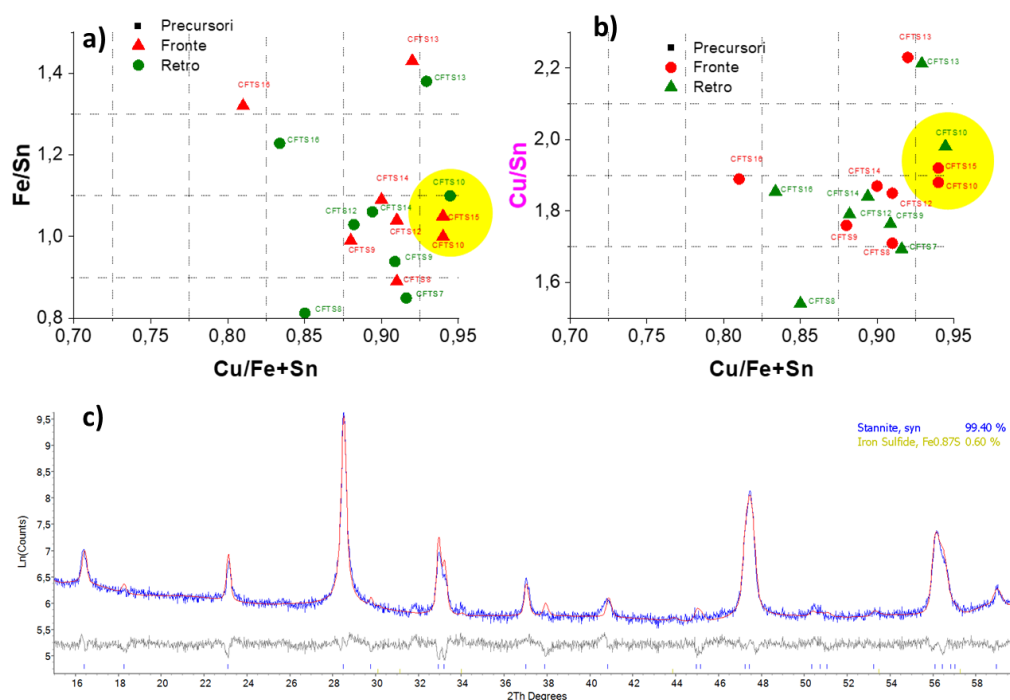


Figura 3-8: a) e b) Andamento dei rapporti atomici della prima serie di campioni FS di CFTS depositati presso RSE nell'attività sperimentale del precedente triennio, dove in giallo è riportata la composizione del campione #10. b) Il pattern di diffrazione della polvere del campione #10 rimossa dal substrato in vetro su cui il film è stato cresciuto [3]

Fissata la composizione della miscela di precursori da utilizzare, per la prima serie di campioni sintetizzati presso il TalTech sono stati scelti (e variati) i parametri di processo di seguito descritti:

1- Temperatura massima di sintesi in assenza di sale fuso: come temperature di riferimento per questo confronto sono stati scelti i valori di:

- **570°C**, temperatura tipica a cui viene condotta la solforazione dei precursori metallici depositati via sputtering nel forno di solforazione presso RSE. Questo valore di temperatura è un limite superiore per la sintesi di tutti i FS di calcogenuri depositati su substrati SLG in quanto a T superiori si osserva il rammollimento del substrato e la perdita di compattezza del FS;
- **740°C**, temperatura identificata come ottimale presso il TalTech per l'utilizzo del KI nei processi MSS.

2. Effetto dell'atmosfera in cui avviene la reazione: è stato studiato l'effetto sulla morfologia e composizione finale dei grani ottenuti, variando tra i seguenti valori la pressione presente nell'ampolla di reazione:

- **Vuoto (≈ 3 Torr)**
- **Pressione ridotta di Argon (≈ 100 Torr (133.3 kPa))**



- **Pressione atmosferica di Argon;**

l'atmosfera viene definita mediante un'opportuna rampa a cui la fiala in quarzo, dove in precedenza sono poste le polveri dei reagenti, viene collegata durante il processo di sigillatura realizzato manualmente mediante cannello ossi-acetilenico (vedi Figura 3-9).

3. Presenza o assenza del sale KI in fase di sintesi: a 740°C sono stati realizzati campioni sia in presenza che in assenza del sale, al fine di determinare in che modo questo influenzi la qualità dei grani finali ottenuti dal processo MSS. Il quantitativo di KI addizionato alla miscela di reagenti per tutti i test condotti è stato pari al 100% del peso dei precursori utilizzati.

In merito ai campioni della seconda serie, sono state processate nuove formulazioni di precursori ricavate da leggere variazioni della formulazione già utilizzata per la 1° serie, per cercare di compensare le differenze che sono state osservate tra i rapporti atomici dei precursori e quelli della polvere di CFTS prodotta. I quantitativi di precursori utilizzati nelle miscele della seconda serie sono riassunti in Tabella 3-2. Per tutti i campioni della 2° serie, i processi MSS sono stati tutti preparati mantenendo le polveri in vuoto a 740°C in presenza di KI.



Figura 3-9: Dettaglio di una fase del processo di crescita via MSS: la sigillatura con cannello ossiacetilenico di un'ampolla di quarzo collegata ad una rampa per la selezione dell'atmosfera interna.

La combinazione dei parametri oggetto di studio della prima serie ha condotto alla preparazione di 9 campioni (vedi Tabella 3-1), mentre 6 sono le formulazioni alternative testate per la sintesi dei campioni della seconda Serie. Per tutti i processi di sintesi condotti senza l'aggiunta di sale KI, quindi come semplici reazioni a stato solido tra precursori, è stato scelto un tempo di reazione pari a circa 300h (circa 12gg e mezzo), mentre per quelli in presenza di KI (reali processi MSS), il tempo è stato ridotto a 136 ore (circa 5gg e mezzo), in quanto la presenza del sale accelera la reattività. La rampa utilizzata per il riscaldamento delle ampolle è stata particolarmente lenta (1°C/min), per non esporre l'ampolla a shock termici combinati con un repentino aumento della pressione interna a seguito della vaporizzazione dello zolfo.

Tabella 3-1: Parametri di processo utilizzati per la preparazione dei campioni di polveri di CFTS della 1° serie preparati mediante MSS condotti presso il TalTech

#CFTS_MG	Note circa le condizioni di sintesi	Quantitativi dei precursori [g]				Sale fuso (KI) [g]	Atmosfera [Torr]	Max Temp. [°C]	Durata del trattamento Termico [h]
		Cu	Fe	Sn	S				
1	Reazione a stato solido dei reagenti a temperatura di processo simile a quella usata per la solforazione dei campioni con tecnica di deposizione a due step in RSE	0,279	0,131	0,289	0,32		In Vuoto		
2		0,281	0,133	0,288	0,316	No	Ar 760torr	570	304
3		0,280	0,131	0,283	0,318		Ar 100torr		
4	Reazione a stato solido dei reagenti a temperatura di processo utile a far avvenire la fusione del sale fuso (test di bianco senza aggiunta del sale fuso)	0,281	0,132	0,284	0,317		In Vuoto		
5		0,28	0,131	0,289	0,316	No	Ar 760torr		304
6		0,278	0,132	0,29	0,319		Ar 100torr	740	
7	Processo di sintesi da sali fusi alla temperatura ottimale di utilizzo	0,28	0,134	0,286	0,3	1,006	In Vuoto		
8		0,278	0,134	0,289	0,317	0,998	Ar 760torr		136
9		0,278	0,132	0,29	0,316	1,013	Ar 100torr		

Tabella 3-2: Parametri di processo utilizzati per la preparazione dei campioni di polveri di CFTS della 2° serie preparati mediante MSS condotti presso il TalTech

#CFTS_MG	Note circa le condizioni di sintesi	Quantitativi dei precursori [g]				Sale fuso (KI) [g]	Max Temp. [°C]	Atmosfera [Torr]
		Cu	Fe	Sn	S			
10	Serie di campioni all'aumentare del quantitativo di zolfo nel sistema a partire da quelli della 1° serie di #CFTS_MG	0,265	0,126	0,318	0,321	1,01		Vacuum
11		0,259	0,124	0,313	0,328	1,01		Vacuum
12		0,255	0,122	0,308	0,335	1,01	740	Vacuum
13	Meno Fe e Cu rispetto alla formulazione dei della 1° serie di #CFTS_MG	0,25	0,12	0,286	0,317	1,01		Vacuum
14	Più Sn e S rispetto alla formulazione dei della 1° serie di #CFTS_MG	0,279	0,132	0,315	0,33	1,01		Vacuum

Dopo il processo di sintesi, le ampole contenenti il prodotto di reazione dei processi MSS sono estratte dal forno e fatte raffreddare rapidamente fino a temperatura ambiente. Il materiale estratto dopo la rottura dell'ampolla viene risciacquato in acqua deionizzata con l'aiuto di ultrasuoni per rimuovere il sale utilizzato nel processo. Le polveri così ottenute sono state avviate alla caratterizzazione i cui risultati sono descritti nel paragrafo seguente.

3.5 Caratterizzazione dei *monograin* di CFTS

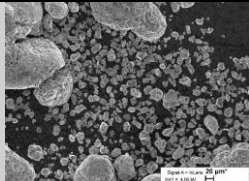
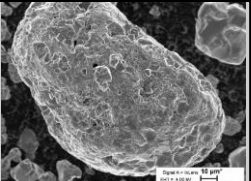
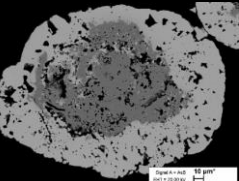
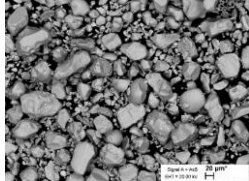
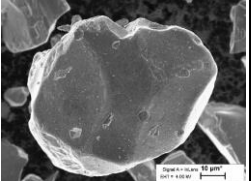
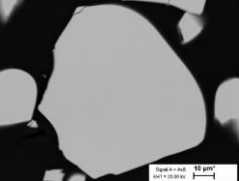
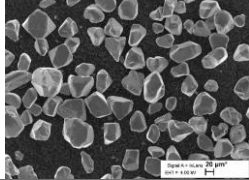
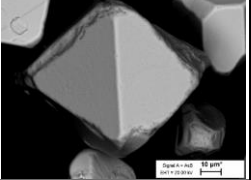
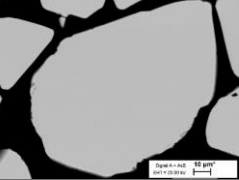
Data la natura esplorativa dello studio condotto, la caratterizzazione dei campioni dei vari batch di *monograin* di CFTS si è limitata ad un'analisi morfologica (SEM), composizionale (EDX e spettroscopia Raman), e cristallografica (XRD). Le caratterizzazioni SEM, EDX e RAMAN sono state condotte direttamente presso il TalTech al fine di selezionare in maniera opportuna i parametri per la sintesi della seconda serie di campioni. Le misure XRD di tutti i campioni sono invece state condotte presso RSE.



3.5.1 Prima serie di *Monograin* di CFTS

Per tutti i campioni della prima serie di polveri di CFTS sono state acquisite immagini con il microscopio elettronico a scansione (SEM), sia della morfologia esterna dei grani, per un'analisi qualitativa della forma degli stessi e della dispersione granulometrica, sia della struttura interna dei singoli grani attraverso la realizzazione di sezioni. Queste ultime sono state ottenute per inglobamento della polvere di CFTS in resina epossidica, successivamente lucidata su panni diamantati. In Tabella 3-3 sono state confrontate le morfologie delle polveri di CFTS sintetizzate in condizioni di vuoto nella prima serie. Queste morfologie sono riportate a titolo esemplificativo per tutte le morfologie delle tre "sotto-serie" (#1-3 vs #4-6 vs #7-9) di Tabella 3-1 generate al variare della temperatura massima (570°C vs 740°C) e, per quest'ultimo valore, in presenza o assenza del sale KI. All'aumentare della pressione di argon in camera (vedi confronto in Tabella 3-4) è stato verificato un leggero peggioramento sia della dispersione granulometrica dei cristalli sintetizzati che a livello morfologico dei *monograin* di CFTS prodotti. In tabella sono riportate immagini a basso ingrandimento, per un confronto tra le granulometrie delle polveri prodotte, e un'immagine ad alta risoluzione di grani singoli, per osservare la natura mono/policristallina, e la struttura interna di un singolo grano dei cristalli inglobati e lucidati.

Tabella 3-3: Confronto delle morfologie a livello di dispersione dimensionale, grano singolo e struttura interna dello stesso (sezione) per i campioni della prima serie di *monograin* di CFTS cresciuti in condizioni di vuoto presso i laboratori del TalTech.

#CFTS_MG	Morfologia delle polveri di CFTS della Serie 1 cresciuti in VUOTO		
	Morfologia esterna dei grani		Sezione (con rilevatore di elettroni back-scattered)
	Disp. granulometrica (0.5kx)	Zoom singolo grano	
#1			
#4			
#7			

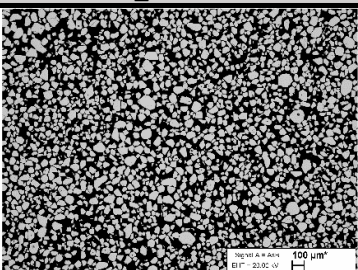
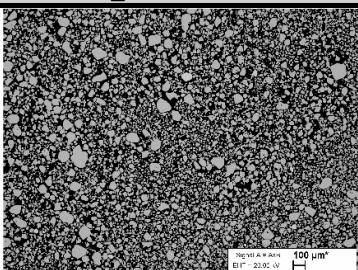
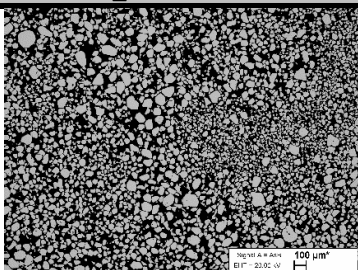
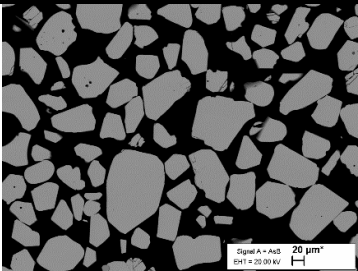
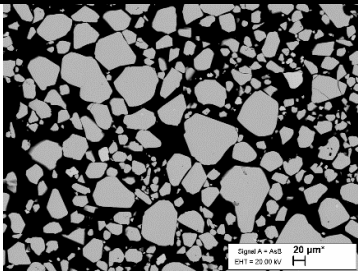
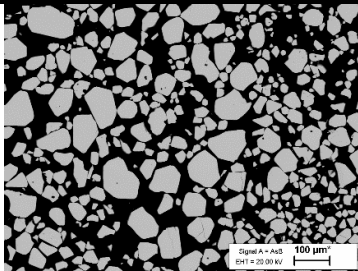
L'analisi morfologica ha evidenziato che:

- per i campioni cresciuti a bassa temperatura (570°C), simulando le condizioni di solforazione dei FS prodotti presso RSE con il processo a due step, la polvere di CFTS prodotta evidenzia sulla superficie una macroscopica natura poli-cristallina, confermata anche dalla presenza di cavità (vedi immagini del grano singolo del campione #1 in Tabella 3-3). All'interno degli stessi grani si osserva un'evidente disomogeneità, sia strutturale (altre cavità) che composizionale, confermata dalla diversa colorazione del



- nucleo nell'immagine in sezione acquisita con detector di elettroni retrodiffusi (*back-scattered*) molto più sensibili agli elementi con elevato numero atomico;
- un'analisi qualitativa della morfologia della polvere sintetizzata a 570°C presa a più basso ingrandimento evidenzia come la dispersione dimensionale sia estremamente estesa con grani che hanno dimensioni che variano da pochi μm ad oltre 100 μm ;
 - con l'aumento della temperatura a 740°C, in assenza del sale KI e quindi ancora in regime di pura sintesi allo stato solido, la distribuzione granulometrica tende a migliorare ma con una regolarità di forme dei grani ancora troppo disomogenee tra loro;
 - l'aumento di temperatura migliora notevolmente la natura monocristallina dei grani con una notevole omogeneità tra parte superficiale ed interna dei singoli cristalli;
 - l'aggiunta del sale KI in fase di sintesi incrementa ulteriormente la distribuzione dimensionale, la regolarità delle forme dei grani e l'omogeneità composizionale.
 - durante il processo MSS, nessun effetto sulla dispersione dimensionale delle polveri prodotte in assenza di KI sembra essere indotto dall'atmosfera presente all'interno della fiala. Un peggioramento/allargamento della dispersione dimensionale e una contrazione della dimensione dei grani, si osserva invece all'aumentare della quantità di Argon in camera (#6→#8→#7) per i campioni sintetizzati in presenza di KI a 740°C.

Tabella 3-4: Confronto della immagini SEM acquisite sulla sezione di una dispersione di grani per i campioni della 1ª serie cresciuti in presenza di KI al variare della pressione di Ar all'interno della fiala. I campioni sono ordinati da sinistra a destra al crescere della pressione (dal vuoto a pressione atmosferica)

Campioni della Serie 1° cresciuti a 740°C in presenza di KI			
	#7_In Vuoto	#9_Ar a 100 Torr	#8_Ar a 760 Torr
Sezione (100x)			
Sezione (500x)			

Congiuntamente alle analisi morfologiche dei grani di CFTS, sono state eseguite anche analisi composizionali mediante una sonda EDX. Per ogni campione della prima serie sono state effettuate 10 analisi EDX al fine di determinare la concentrazione a livello atomico dei singoli elementi da cui derivare i relativi rapporti composizionali **Cu/Fe+Sn**, **Fe/Sn** e **Cu/Sn**. Il confronto tra i valori reali di questi rapporti e quelli teorici utilizzati in fase di preparazione delle miscele iniziali permettono di valutare l'effetto del processo di sintesi e selezionare opportunamente le composizioni delle miscele per la preparazione di una seconda serie di campioni. Per supportare lo studio dell'omogeneità composizionale, per ogni campione sono state analizzate tre distinte aree di interesse quali:



- la superficie dei grani
- il nucleo (o *bulk*) dei grani
- fasi secondarie, sia come inclusioni nei grani di CFTS che come grani isolati. Campionando la composizione per ogni campione di CFTS su circa 10 grani, sono state identificati dei cristalli con rapporti atomici tra gli elementi che si discostano notevolmente da rapporto del CFTS, pari a Cu:Fe:Sn:S 2:1:1:4. Il rapporto atomico della fase secondaria identificata nei campioni è Cu:Fe:Sn:S 2:1:3:8, relazione caratteristica della **rhodostannite** $\text{Cu}_2\text{FeSn}_3\text{S}_8$. Questa fase secondaria è stata identificata in maniera significativa in quasi tutti i campioni prodotti senza l'aggiunta di KI in fase di processo.

Le medie delle concentrazioni atomiche di Cu-Fe-Sn, ricavate dalle 10 misure EDX condotte per ognuna delle tre zone di interesse dei campioni, sono riportate in Tabella 3-5. Per comodità, in tabella, sono riportati anche i rispettivi rapporti composizionali. Lo zolfo non viene riportato in quanto è stato identificato essere sempre presente al 50% at. rispetto ai metalli, mentre in nessun campione sono state rilevate tracce di potassio o iodio derivante dal sale KI. Per un confronto più rapido dei rapporti composizionali, i valori di questi ultimi al variare dalle tre aree di interesse (superficie dei grani, nucleo dei grani, fasi secondarie) sono stati confrontati tra loro in Figura 3-10.

Tabella 3-5: Confronto delle composizioni atomiche e relativi rapporti stechiometrici delle polveri di CFTS della 1°serie.

#CFTS _MG	Composizione alla superficie						Composizione a centro Grano (bulk)						Grani ricchi in Sn- Rhodostannite					
	Concentrazione at.[%]			Rapporti stechiometrici			Concentrazione at.[%]			Rapporti stechiometrici			Concentrazione at.[%]			Rapporti stechiometrici		
	Cu	Fe	Sn	Cu/Fe+Sn	Fe/Sn	Cu/Sn	Cu	Fe	Sn	Cu/Fe+Sn	Fe/Sn	Cu/Sn	Cu	Fe	Sn	Cu/Fe+Sn	Fe/Sn	Cu/Sn
1	56	19	25	1,25	0,76	2,21	55	20	25	1,23	0,79	2,21						
2	53	22	25	1,11	0,90	2,10	52	23	25	1,09	0,94	2,11	32	18	50	0,47	0,35	0,64
3	57	18	25	1,34	0,73	2,32	57	18	25	1,33	0,70	2,26	33	18	49	0,49	0,37	0,67
4	51	26	23	1,02	1,15	2,19	50	27	23	1,00	1,19	2,19	29	23	48	0,42	0,48	0,62
5	50	26	23	1,00	1,13	2,13	50	27	23	1,01	1,20	2,22	31	23	46	0,44	0,50	0,66
6	51	26	23	1,03	1,10	2,17	50	27	23	1,02	1,15	2,19	30	22	47	0,44	0,47	0,64
7	49	26	25	0,95	1,07	1,96	49	27	24	0,96	1,09	2,00						
8	51	25	24	1,04	1,04	2,11	50	25	24	1,02	1,04	2,08						
9	49	27	24	0,97	1,13	2,07	49	27	24	0,96	1,15	2,07						

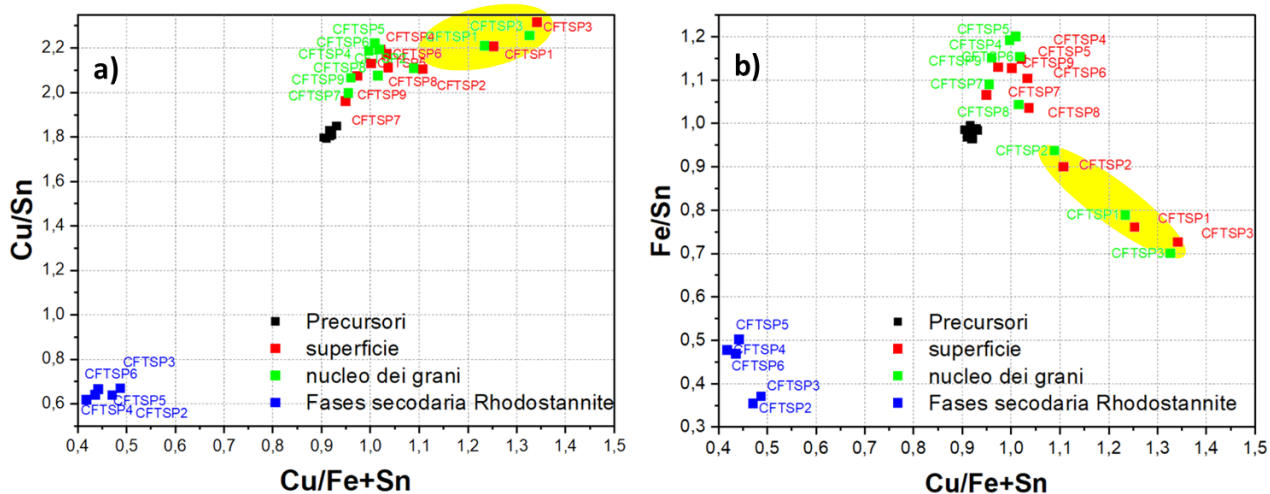


Figura 3-10: Andamento dei rapporti composizionali Cu/Sn vs Cu/Fe+Sn in a) e Fe/Sn vs Cu/Fe+Sn in b) per i campioni di CFTS della 1ª serie. Per i campioni sono riportati i valori ottenuti misurando le composizioni sulla superficie (in rosso), all'interno dei grani (in verde) e su i grani di fasi secondarie riconducibili alla Rhodostannite (in blu). In nero sono riportati come riferimento anche i valori delle polveri di partenza (la leggera oscillazione è legata esclusivamente alla preparativa dei singoli batch di miscele dei precursori).

L'analisi dei dati EDX evidenzia:

- un netto aumento del rapporto Cu/Fe+Sn per tutti i campioni, rispetto alla formulazione dei precursori di partenza. Il fatto che anche i valori di Cu/Sn e Fe/Sn siano superiori ai valori di partenza è indice di come il CFTS perda progressivamente Sn, sotto forma di:
 - o solfuro SnS che possiede la più alta tensione di vapore tra tutti i solfuri che posso formarsi nel sistema. Ricristallizzato sulla superficie dell'ampolla o sulla superficie del KI, i precipitati dello stesso potrebbero essere persi nelle fasi finali di estrazione dei prodotti dall'ambiente di reazione e del loro lavaggio e asciugatura, da qui la difficoltà di averne evidenza nelle analisi condotte.
 - o fasi secondarie Sn-ricche, e nello specifico, la Rhodostannite.
- i campioni di CFTS sintetizzati a più bassa temperatura (#1-3) manifestano valori dei rapporti con un andamento diverso rispetto a quelli cresciuti a più alta temperatura con e senza KI, che invece si comportano in maniera abbastanza simile fra loro. Questa tendenza è riconducibile alla forte segregazione di Fe come solfuro rilevata già dalle immagini morfologiche dei nuclei dei grani cresciuti a 570°C. A conferma di ciò, sono state acquisite sia mappe EDX (vedi Figura 3-11) che analisi puntuali della composizione dei grani (vedi Figura 3-12) dei campioni #1-2-3. Le analisi puntuali evidenziano la presenza all'interno dei grani dei campioni a più bassa temperatura di una fase con formulazione Fe:S 1:2, composizione della **pirite (FeS₂)**. La presenza di solfuri **ricchi in Ferro** (es: **Fe_{0.87}S**, **CuFeS₂**) è stata rilevata anche nell'analisi dei campioni di FS cresciuti presso RSE, ad indicare che la temperatura di 570°C per la sintesi del CFTS è da ritenersi non ottimale per ottenere composti puri, aspetto quest'ultimo fondamentale per applicazioni FV.
- i campioni di CFTS cresciuti a 740°C con e senza la presenza del sale KI non manifestano significative differenze di composizione tra parte esterna e interna dei grani. Non si osserva un effetto significativo sulla composizione finale dei grani a seguito della presenza del sale KI, mentre quest'ultima determina un miglioramento della regolarità indotta sulla forma dei cristalli osservata a livello morfologico (vedi Tabella 3-3)



- per i campioni cresciuti ad alta e bassa temperatura in assenza di KI, l'analisi EDX ha rilevato, oltre al CFTS, la presenza anche di precipitati con composizione caratteristica della rhodostannite (vedi Figura 3-14). Il rapporto atomico rilevato nei grani ricchi in Sn è quello di una rhodostannite ricca in Fe e S. Va sottolineato che la rilevazione o meno di questa fase potrebbe essere associata alla metodologia utilizzata per il campionamento dei 10 punti scelti random tra i grani inglobati e lucidati dei campioni utilizzati per questa analisi.

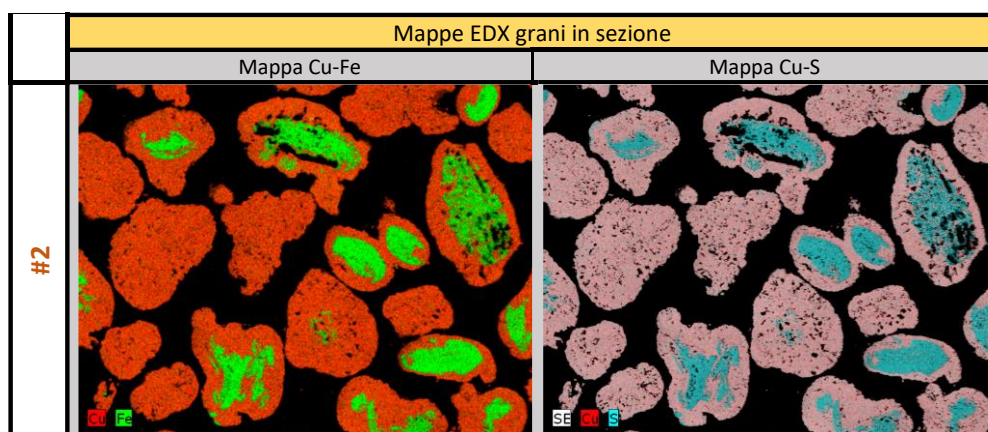


Figura 3-11: Mappe composizione EDX per gli elementi Cu-Fe a sinistra) e Cu-S a destra) lungo la sezione dei grani del campione CFTS_MG #2

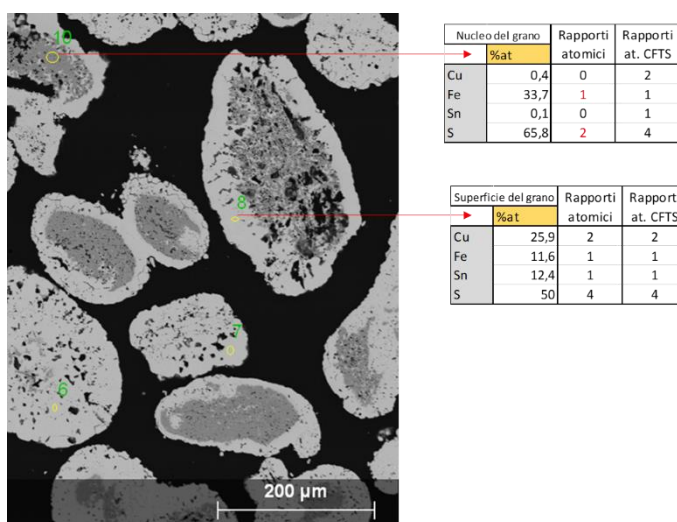


Figura 3-12: Confronto tra le composizioni EDX rilevate puntualmente sulla superficie dei grani e al loro interno per alcuni cristalli del campione CFTS_MG #2

La presenza di pirite nel nucleo dei grani di CFTS sintetizzati a bassa temperatura è stata identificata anche a seguito delle analisi puntuali condotte con la spettroscopia Raman sui campioni della prima serie. Questa tecnica è stata usata per la corretta identificazione della fase a base di Cu-Fe-Sn-S presente sulla superficie dei grani. In Figura 3-13 sono riportati da a) a c) gli spettri Raman delle fasi identificate nei grani di polvere dei campioni della prima serie di CFTS, cioè rispettivamente stannite [39], rhodostannite [40], [41] e pirite [41]. Questi spettri di letteratura sono stati derivati dal database on line RRUFF e sono quelli acquisiti su campioni puri



di questi materiali utilizzando un laser a 532nm come sorgente di eccitazione che è la stessa lunghezza d'onda usata per l'acquisizione degli spettri Raman condotta sui campioni di *monograin* di CFTS. Nel grafico d) di Figura 3-13 sono invece confrontati le medie (di 3 campionamenti) degli spettri Raman acquisiti posizionando lo spot sulla superficie delle particelle (in nero) e al centro del grano (in rosso). Si evidenzia chiaramente la presenza dei picchi caratteristici degli stati vibrazionali della pirite per le analisi condotte nel centro del grano. In e) di Figura 3-13 sono confrontati le medie degli spettri Raman acquisiti sulle superfici dei campioni.

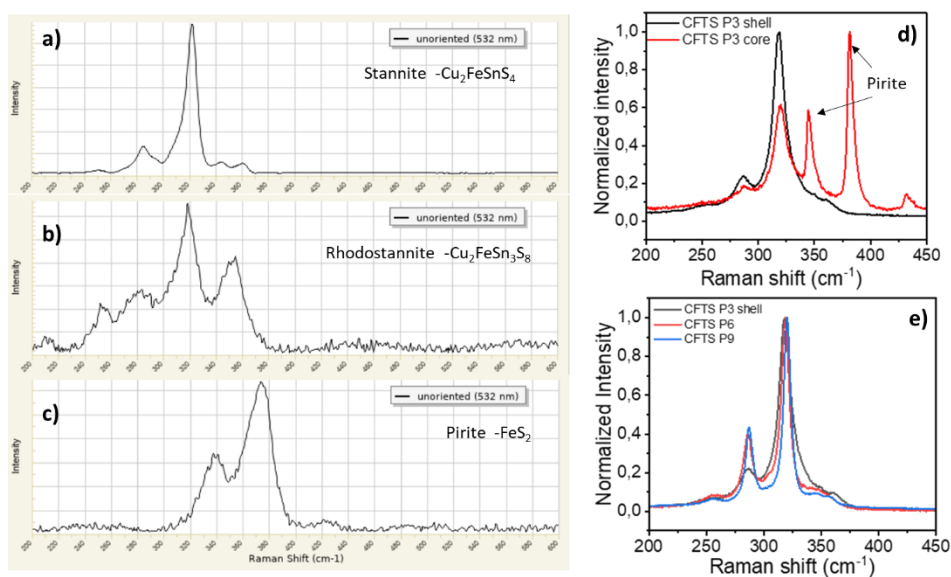


Figura 3-13: Gli spettri di letteratura utilizzati come riferimento per l'analisi degli spettri Raman ricavati dal database RRUFF: a) stannite [39] b) rhodostannite [40] e c) pirite [41]. In c) il confronto tra gli spettri Raman del campione #3 acquisiti rispettivamente sulla superficie (nero) e nel centro (rosso) del grano. Le frecce indicano i picchi caratteristici della pirite. In e) il confronto tra gli spettri Raman acquisiti sulla superficie dei grani dei campioni #3-#6 e #9 che evidenzia l'esclusiva presenza della stannite (CFTS)

Le analisi di caratterizzazione della prima serie hanno permesso di trarre le seguenti conclusioni:

- il trattamento ad alta temperatura 740°C, ancor meglio in presenza del sale KI, favorisce la creazione di *monograin* di CFTS con buona regolarità di forma dei grani e ridotta dispersione granulometrica;
- le composizioni finali dei campioni di CFTS risultano tutte deficitarie di Sn rispetto alla formulazione dei precursori di partenza, discostandosi notevolmente da quelle prese come riferimento per la preparazione della prima serie, **Cu/Fe+Sn ≈ 0,92**, **Fe/Sn ≈ 1** e **Cu/Sn ≈ 1,8¹²**;
- è stata rilevata la presenza di precipitati di rhodostannite nei campioni cresciuti a alta temperatura senza KI, ma l'assenza di fasi secondarie per i campioni cresciuti in reali condizioni di MSS deve essere ulteriormente approfondita (bassa statistica di campionamento).

¹² Derivati dal campione a massima purezza prodotto nel precedente triennio con il processo a due fasi sviluppato in RSE

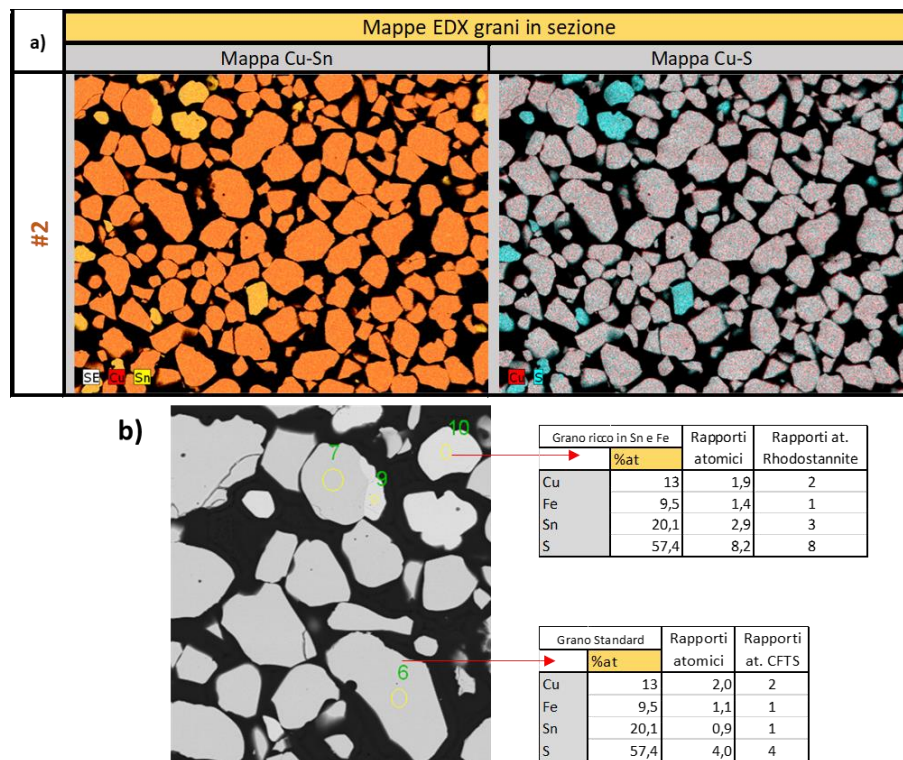


Figura 3-14: In a) mappe EDX composizionali di Cu-Sn e Cu-S delle sezioni di grani del campione CFTS_MG #6. In b) uno zoom di una porzione in cui sono identificati grani con rapporto atomico pari a quello del CFTS e grani con composizione più ricca in Sn riconducibile ad una rhodostannite con eccesso di Fe e S.

3.5.2 Seconda serie di *Monograin* di CFTS

Alla luce dalle conclusioni tratte dall'analisi dei campioni della prima serie, è evidente che una delle principali criticità riscontrate è quella della significativa differenza tra i rapporti atomici dei precursori e quelli della polvere di CFTS ottenuta al termine del processo MSS. Per comprendere meglio questo comportamento, sono state preparate 6 formulazioni con rapporti relativi dei precursori che si ampliano linearmente (vedi serie in nero in Figura 3-15) in un intorno della composizione utilizzata nella prima serie. Nello specifico, l'intervallo composizionale fa sì che i rapporti composizionali **Cu/Fe+Sn** e **Cu/Sn** varino rispettivamente negli intervalli **≈0,83-0,9** e **≈1,5-1,7**. Questi valori, inferiori a quelli utilizzati per i test della prima serie, prevedono principalmente un progressivo aumento di Sn, con l'obiettivo di compensarne la perdita sotto forma di solfuro volatile.

Le condizioni scelte per i test di sintesi della seconda serie di campioni sono le stesse di quelle con cui sono stati ottenuti i migliori *monograin* di CFTS nella prima serie, quindi ad alta temperatura (740°C) e in presenza di KI, mantenendo il rapporto in peso tra quest'ultimo ed i precursori pari a 1:1. I test di sintesi sono stati condotti in vuoto per comodità di sigillatura delle ampole di quarzo, in quanto tendono ad auto-chiudersi in fase di trattamento con torcia ossi-acetilenica.

L'analisi morfologica dei grani mediate SEM ha rilevato:

- una regolarità nella forma dei grani comparabile a quella del campione cresciuto in condizioni simili nella prima serie (#7 in Tabella 3-3)



- un peggioramento della dispersione granulometrica delle polveri prodotte nella seconda serie, rispetto a quanto osservato per i grani del campione #7 in Tabella 3-3. Per un confronto tra le dispersioni granulometriche dei campioni della seconda serie si rimanda alle immagini SEM della prima riga di Tabella 3-7).

Tabella 3-6: Confronto delle composizioni atomiche e relativi rapporti stechiometrici delle polveri di CFTS della seconda serie.

#CFTS_MG	Composizione alla superficie						Composizione a centro Grano (bulk)						Grani ricchi in Sn- Rhodostannite					
	Concentrazione at. [%]			Rapporti stechiometrici			Concentrazione at. [%]			Rapporti stechiometrici			Concentrazione at. [%]			Rapporti stechiometrici		
	Cu	Fe	Sn	Cu/Fe+Sn	Fe/Sn	Cu/Sn	Cu	Fe	Sn	Cu/Fe+Sn	Fe/Sn	Cu/Sn	Cu	Fe	Sn	Cu/Fe+Sn	Fe/Sn	Cu/Sn
10	51	26	23	1,03	1,10	2,17	50	27	23	1,01	1,15	2,18	31	22	47	0,45	0,46	0,65
11	51	25	24	1,04	1,07	2,17	51	26	23	1,04	1,10	2,18	31	22	47	0,46	0,46	0,67
12	51	25	24	1,03	1,07	2,14	51	26	23	1,04	1,16	2,25	33	22	46	0,48	0,47	0,71
13	50	27	23	1,01	1,16	2,18	51	26	23	1,04	1,17	2,25	32	23	45	0,47	0,50	0,70
14	50	26	24	1,02	1,08	2,12	51	26	23	1,05	1,14	2,25	31	21	47	0,46	0,45	0,66

Con gli stessi accorgimenti già usati per l'analisi composizionale dei campioni della prima serie, in Tabella 3-6, e per un più facile confronto in Figura 3-15, sono riportate le concentrazioni atomiche di Cu-Sn-Fe ed i relativi rapporti composizionali per le tre zone di interesse: superficie, nucleo dei grani e fasi secondarie che anche per questi campioni presentano composizioni riconducibili esclusivamente alla rhodostannite. Per comodità, in tabella sono riportati anche i rispettivi rapporti composizionali. Lo zolfo non viene riportato in quanto è stato identificato essere sempre presente al 50% at. rispetto ai metalli, mentre, anche per tutti i campioni di questa serie, non sono state rilevate tracce di potassio o iodio derivante dal sale KI.

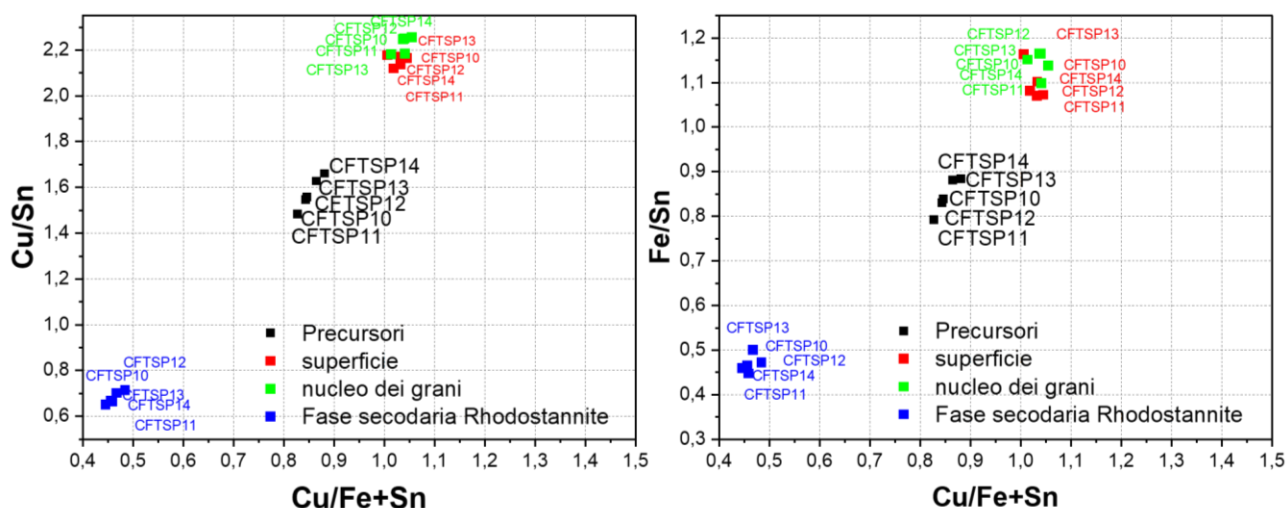


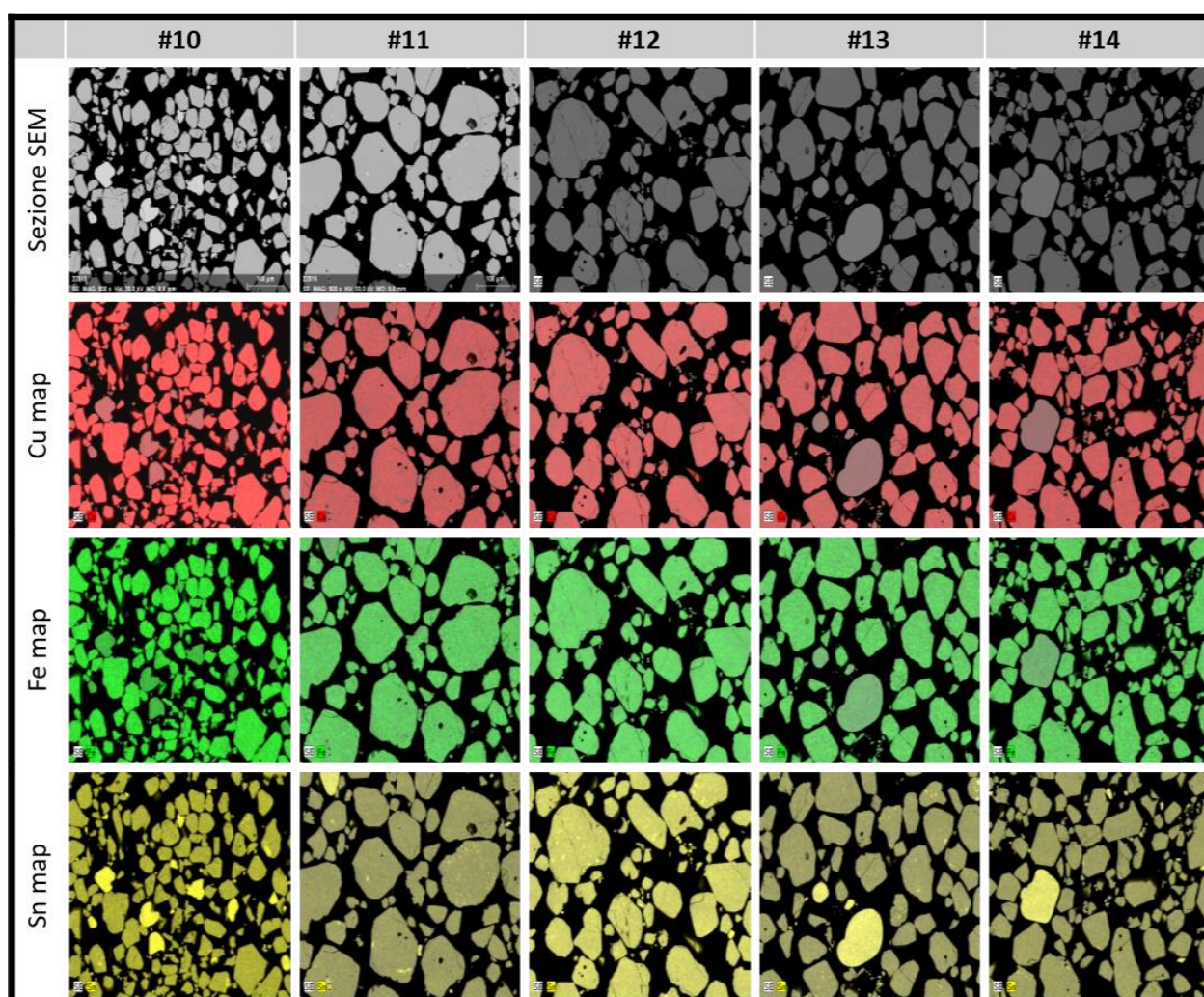
Figura 3-15: Andamento dei rapporti composizionali di Cu/Sn vs Cu/Fe+Sn in a) e Fe/Sn vs Cu/Fe+Sn in b) per i campioni di CFTS della 2ª serie. Per i campioni sono riportati i valori ottenuti misurando le composizioni sulla superficie (in rosso), all'interno dei grani (in verde) e sui grani di fasi secondarie riconducibili alla rhodostannite (in blu). In nero sono riportati a riferimento anche i valori delle polveri di partenza da cui si evince l'incremento lineare in Sn scelto per i campioni di questa seconda serie.

Dall'analisi dei dati composizionali si osserva, anche per questa serie, che tutte le polveri manifestano il medesimo comportamento già osservato nella prima serie: un significativo aumento dei rapporti composizionali a confermare anche in questo caso una formulazione



complessiva dei *monograin* di CFTS deficitaria di Sn. Nonostante l'estensione dell'intervallo di composizione preso in esame con le formulazioni di questa seconda serie, le composizioni di tutti i campioni risultano raggruppate in un ristretto intervallo dei rapporti atomici $\text{Cu/Fe+Sn} \approx 1,1$, $\text{Fe/Sn} \approx 0,9-1,15$ e $\text{Cu/Sn} \approx 2,1-2,3$.

Tabella 3-7: Confronto delle mappe composizionali acquisite per ogni singolo elemento sui campioni della 2^a serie di *monograin* di CFTS. In tabella è riportata in scala di grigio anche l'immagine SEM della porzione di sezione



Per comprendere meglio questo comportamento, sono state condotte analisi di mappatura EDX delle composizioni su numerosi grani in sezione ed analisi XRD delle polveri per studiare la presenza e la concentrazione della fase secondaria rhodostannite. Le mappe composizionali EDX dei singoli elementi sono riassunte in Tabella 3-7.

Dalle mappe in tabella, ed in maniera più evidente da quella della distribuzione dello Sn, anche in questi campioni è presente una significativa quantità di rhodostannite, fase in cui tutti gli elementi sono presenti, ma dove la concentrazione di Sn è superiore a quella del CFTS. In funzione dei campioni, senza un andamento direttamente riconducibile alla composizione iniziale dei precursori, questa fase secondaria può essere presente nel sistema come:

- grani isolati con dimensioni a ridotta dispersione dimensionale (es: nel campione #10 di Tabella 3-7);
- grani isolati con grossa dispersione a livello dimensionale (es: nei campioni #13-14 di Tabella 3-7);
- inclusioni nei grani di CFTS (es: nei campioni #11-12 di Tabella 3-7).

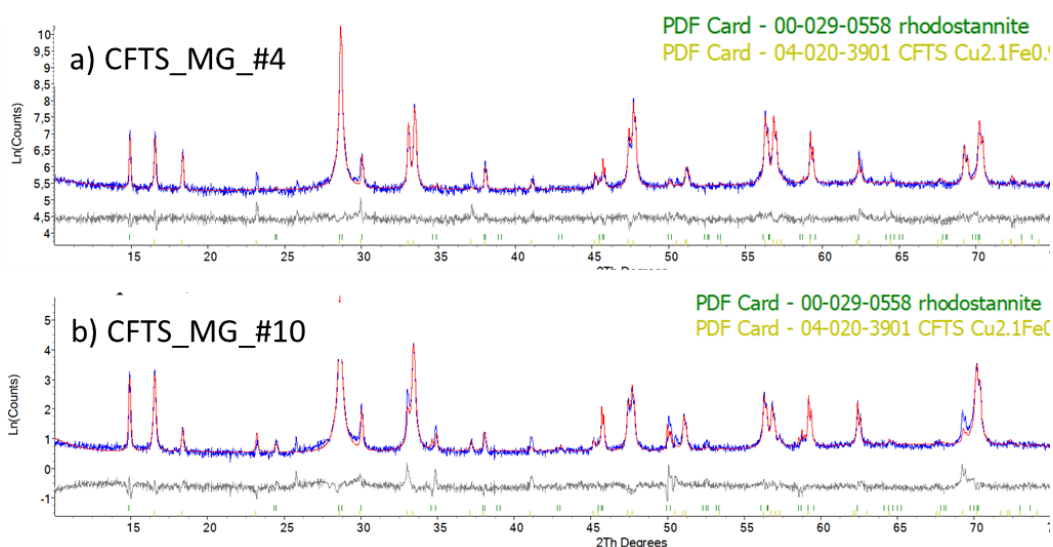


Figura 3-16: Confronto tra i pattern XRD dei campioni #4 (1ª serie) in a) e #10 (2ª serie) in b) con relativa analisi di identificazione dei picchi realizzata mediante database cristallografico PDF₄+ (ICDD, Usa) e affinamento Rietveld per stima delle percentuali in peso delle fasi presenti. In blue sono riportati i dati sperimentali, mentre in rosso il fit dell'analisi Rietveld. In basso, con colori distinti associati alle fasi della legenda, la posizione dei riflessi di diffrazione associati dal database ai piani cristallografici delle due formulazioni stannite (n° card di riferimento PDF₄+: 04-020-3901) e rhodostannite (n° card di riferimento PDF₄+: 00-029-0558)

Per quantificare la concentrazione della fase secondaria nei campioni della seconda serie, sono state acquisite misure XRD sulle polveri di CFTS. Per avere un quadro più completo, sono state eseguite medesime analisi sui campioni #4 e #7 della prima serie che sono stati sintetizzati in condizioni similari a quelle scelte per la seconda serie, in vuoto a 740°C. I pattern XRD sono stati usati per identificare le fasi presenti e quantificarne la percentuale in peso (wt.%) nella miscela finale di polvere CFTS mediante la tecnica del affinamento Rietveld [42]. L'identificazione dei picchi è stata condotta utilizzando come riferimento il database cristallografico PDF₄+ (produttore ICDD, Usa). Questa analisi ha permesso di identificare in tutti i campioni la presenza di due sole fasi, **stannite** (n° card di riferimento PDF₄+: 04-020-3901) e **rhodostannite** (n° card di riferimento PDF₄+: 00-029-0558). Anche per il processo MSS, così come per i FS di CFTS, la struttura cristallina associata alla stannite è quella tetragonale e non cubica¹³. Queste due fasi sono state utilizzate per effettuare l'analisi Rietveld mediante il software TOPAS (Bruker). In Figura 3-16 sono stati confrontati i due pattern di diffrazione per un campione della prima Serie (#4) e per uno della seconda serie (#10), come esempio significativo di quanto visto per gli altri campioni. La quantità di rhodostannite identificata nei campioni della seconda serie è superiore rispetto alla percentuale in peso identificata in quelli della prima serie. Questo sta ad indicare che

¹³ Per un approfondimento in merito alle problematiche associate all'identificazione della struttura cristallografica più stabile del CFTS e di come questa sia vincolata al processo di sintesi e a fenomeni di carattere cinetico si rimanda alla trattazione fatta nel rapporto RdS 13



le variazioni di formulazioni dei precursori utilizzate per la seconda serie di campioni, introdotte per aumentare la % di Sn nella miscela nell'intento di correggere la stechiometria del CFTS deficitaria in questo metallo, si sono invece tradotte quasi esclusivamente in un aumento di concentrazione di fase secondaria ricca in stagno, la rhodostannite.

3.6 Conclusioni in merito al CFTS via *monograin* per FV

Alla luce dei risultati delle caratterizzazioni condotte sulle polveri delle due serie di *monograin* di CFTS preparati presso i TalTech, si è deciso di non finalizzare dei dispositivi FV a base di MGL per una serie di limitazioni tecnico sperimentali condivise con i ricercatori dell'Università di Tallinn, quali nello specifico:

- la purezza complessiva delle polveri di CFTS risulta ancora troppo limitata (% di rhodostannite come fase secondaria non inferiore al 10%).
- la dispersione granulometrica risulta potenzialmente funzionale ad una preparativa di MGL per test in celle FV, ma i quantitativi di polvere sono troppo esigui per la preparazione di una cella prototipale. Infatti, è opportuno sottolineare come per ogni singolo processo di sintesi si sia proceduto a utilizzare solo $\approx 1\text{g}$ di reagenti. Questa quantità, dopo setacciatura per separare le frazioni granulometriche da avviare alla preparativa MGL, non è in grado di restituire sufficiente materiale per avviare un processo di realizzazione di un MGL e relativo dispositivo FV finale, secondo il protocollo in uso presso il TalTech.

In generale, l'attività di carattere esplorativo condotta in questa LA presso il TalTech per la preparazione di *monograin* di CFTS, come tecnica alternativa per realizzare dispositivi a FV a base di questo calcogenuro innovativo, ha permesso di trarre le seguenti considerazioni:

- la tecnica di sintesi MSS è un valido approccio per la preparazione di *monograin* di CFTS, così come già dimostrato in letteratura per altre formulazioni simili come CIS e CZTS;
- particolarmente critico è l'ottenimento di polveri di CFTS con rapporti stechiometrici di interesse attraverso il controllo della formulazione iniziale dei precursori. Forti discrepanze sono state osservate tra i rapporti atomici utilizzati per la preparazione dei precursori e quello misurato nei grani di CFTS prodotti;
- in quasi tutti i campioni è stata identificata la rhodostannite come principale fase secondaria, un composto simile al CFTS ma più ricco in Sn. Principalmente alla presenza di questa fase secondaria è da attribuirsi la discrepanza tra composizione dei precursori e polveri di CFTS prodotte. Un'ulteriore espansione della matrice sperimentale è indispensabile per comprendere quali parametri sono in grado di minimizzare la fase secondaria a vantaggio di una formulazione finale delle polveri quanto più possibile simile a quella scelta per i precursori;
- la sintesi ad alta temperatura restituisce grani di composizione omogenea tra superficie e nucleo, contrariamente al processo condotto a 570°C , cioè alla temperatura massima utilizzabile nel caso di FS cresciuti su vetro con l'approccio a 2 fasi usato in RSE. A bassa temperatura i grani manifestano disomogeneità con abbondante presenza di fase secondaria. La tecnica MSS offre quindi il grande vantaggio di permettere di rendere indipendente la sintesi del materiale attivo, che per il CFTS è opportuno avvenga a temperature più alte di 570°C , dai vincoli di temperatura imposti dalle diverse componenti presenti nei dispositivi FV finale (es: vetro SGL nell'approccio a 2 step RSE)



- il sale KI, impiegato per favorire il processo MSS, migliora la morfologia dei singoli grani e riduce la dispersione granulometrica della polvere prodotta. Un peggioramento della dispersione granulometrica si ha aumentando la pressione di gas inerte in camera da cui la scelta di sigillare le ampolle sottovuoto. Il controllo della dispersione granulometrica è un aspetto da approfondire alla luce della non unicità di comportamento al variare della formulazione di partenza dei precursori utilizzati (vedi andamento della morfologia dei campioni nella seconda serie).



4 - CONCLUSIONI

L'attività sperimentale sui Calcogenuri $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (**CMTS**) e $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (**CFTS**) per applicazioni FV, sviluppata in questa LA, completa quanto già intrapreso presso i laboratori RSE nel precedente triennio RdS in merito alla validazione di ulteriori calcogenuri innovativi per applicazioni FV appartenenti alla famiglia $\text{Cu}_2\text{M}^{(\text{III})}\text{M}^{(\text{IV})}\text{S}_4$ con $\text{M}^{(\text{III})} = \text{Zn, Mn, Fe, Co, Cd, Ni}$ e $\text{M}^{(\text{IV})} = \text{Si, Ge, Sn}$, come alternative al più noto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Il **CMTS** e il **CFTS** sono le due formulazioni prese in esame da RSE e la cui deposizione, sotto forma di film sottili (FS) mediante un processo di deposizione proprietario, ha occupato l'attività sperimentale del precedente triennio, insieme ad una fase di calibrazione/consolidamento dei parametri di processo condotta prendendo il CZTS come riferimento.

Al termine della **precedente attività triennale** per la deposizione di questi tre calcogenuri è stato possibile concludere che:

- il processo di deposizione a due fasi messo a punto da RSE è una valida soluzione per la preparazione di FS di calcogenuri per applicazioni FV in quanto, per il CZTS, sono state ottenute **efficienze fino a 4,5%**;
- i promettenti risultati a livello di parametri di cella per il CZTS non dipendono solo dalla qualità del CZTS, ma anche dalla preparazione del dispositivo FV finale, a sua volta ottimizzato presso i laboratori di RSE; in merito a questo aspetto, sono stati individuati due processi che implementati nel protocollo di finalizzazione delle celle sono in grado di migliorare notevolmente le prestazioni delle celle testate; tali processi consistono in un trattamento chimico in HCl diluito prima della deposizione del buffer layer in CdS (formazione della giunzione p-n) ed un trattamento termico per migliorare l'interfaccia tra calcogenuro e CdS appena formato;
- il medesimo approccio sperimentale applicato per la deposizione di FS di CMTS ha portato a dispositivi con efficienza massima di circa **1,1%**; questo modesto valore, che ad oggi è comunque il **record mondiale per dispositivi a FS a base di CMTS**, trova difficile interpretazione alla luce della qualità morfologica, strutturale e composizionale verificata per i campioni depositati nel corso del precedente triennio;
- nonostante FS di CFTS con buona qualità a livello sia di purezza che di morfologia siano stati depositati mediante il processo a due step di RSE, per nessuno dei dispositivi FV finalizzati a base di questo calcogenuro è stata ottenuta una cella FV con prestazioni significative; questo comportamento è stato attribuito alla presenza di (i) stati elettronici attribuiti ai diversi livelli di ossidazione che il Fe manifesta in questi FS (segnali Fe^{2+} e Fe^{3+} sono stati rilevati mediante misure XPS), (ii) fasi secondarie con carattere metallico, quali ad esempio il **solfuro di ferro sotto-stechiometrico ($\text{Fe}_{0,87}\text{S}$)** che può favorire problemi di *shunt* (cortocircuito) nei dispositivi tra front e retro e (iii) una non univocità della struttura cristallina del CFTS, tuttora argomento di discussione, in quanto sembra essere funzione del gradiente di raffreddamento del campione.

Alla luce di questi riscontri e a completamento dell'attività RSE di validazione del CMTS e CFTS come alternative al CZTS, l'**attività sperimentale condotta sui calcogenuri in questa LA** ha riguardato specificatamente quanto segue. Riguardo ai FS di **CMTS**, si è proceduto su due percorsi di ricerca.

Il **primo percorso** di ricerca è consistito in un supplemento di indagine a livello di caratterizzazioni dei campioni già depositati nel corso del precedente triennio. Nello specifico sono state condotte misure di:



- **spettroscopia di ammettenza (AS)** delle celle solari a base di CMTS per identificare potenziali “non idealità” (difetti elettricamente attivi) che potrebbero spiegare le scarse prestazioni FV a fronte di una buona qualità dei FS di calcogenuro depositati presso RSE; le misure di AS in temperatura eseguite sulle celle CMTS, se confrontate con quelle realizzate come riferimento sul CZTS, hanno evidenziato una diversa origine degli stati elettronici presenti nell’*energy gap*; nel caso del CZTS, questi sono associati a difetti di anti-sito CuZn (Cu nei siti dello Zn) con E_A dello stato di circa 130 meV; mentre per il CMTS, da un confronto con dati teorici proposti in letteratura, il principale difetto è associato ad uno stato a circa 20 meV attribuibile a vacanze di Cu; sono state altresì realizzate per la prima volta mappe di variazione del carattere capacitivo della cella (*loss map*) al variare della frequenza di analisi e del potenziale di polarizzazione della giunzione (bias), al fine di stimare la presenza di altre tipologie di difetti all’interno dell’*energy gap*; uno studio comparativo tra queste tecniche di misura è stato usato anche per validare l’effetto dei processi PDT sulle prestazioni FV dei dispositivi; in particolare, per l’identificazione dei difetti a partire dalle *loss map*, l’approccio utilizzato nel corso di questa LA, si è limitato ad identificare le possibili “non idealità” nei dispositivi a seguito di un confronto qualitativo tra dati sperimentali e *loss map* simulate mediante appositi software e pubblicate in letteratura; è da notare che la possibilità di simulare autonomamente queste mappe mediante appositi software (ad es: SCAPS- 1D), senza dover ricorrere necessariamente a quanto già presente in letteratura, potrebbe fornire un ulteriore dettaglio nell’interpretazione delle tipologie di difetti presenti nei dispositivi FV a base di CMTS; si ritiene che proprio l’individuazione di questi difetti può fungere da utile guida per indirizzare i ricercatori nell’ipotizzare correzioni o ottimizzazioni dei parametri di processo al fine di mitigare la presenza di una determinata classe di difetti;
- **Misure XPS** (Spettroscopia fotoelettronica da raggi X), che hanno rivelato la **presenza di ossigeno all’interno dei FS** di CMTS e come questo elemento sia principalmente legato al Mn di cui si rilevano segnali XPS per stati di ossidazione compatibili con ossidi con stechiometria **MnO_2 e Mn_3O_4** ; si ritiene che le misure di Diffrazione a raggi X (XRD) non permettano di identificare e quantificare queste fasi a seguito della natura amorfa delle stesse; resta pertanto da investigare l’origine dell’ossigeno rilevato nei FS, nonché la sua correlazione con le prestazioni FV dei dispositivi finali e gli stati di difettosità identificati con le misure di AS.

Un **secondo percorso di ricerca** ha analizzato una **nuova serie di FS di CMTS** depositata per:

- i) studiare la miglior riproducibilità del processo di deposizione sputtering dei precursori in regime di “corrente costante”;
- ii) verificare la presenza di un gradiente composizionale nel FS di CMTS associato alla distribuzione dello Sn;
- iii) studiare l’effetto della durata del trattamento di solforazione per mitigare la formazione della fase secondaria, $\text{Cu}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$, che sembra non risentire del processo termico, mentre la gestione delle sorgenti magnetron sputtering in modalità di “corrente costante” conferma come per il CFTS si ottengano migliori riproducibilità dei campioni e controllo delle minime variazioni composizionali.

A corollario di questi studi è stato verificato come il PDT, trattamento post deposizione effettuato in HCl diluito per rimuovere le fasi secondarie (MnS_2) dalla superficie del CMTS, introduca discontinuità nei FS che possono compromettere l’isolamento fronte-retro del dispositivo. Le celle solari ricavate dal FS di CMTS depositati in questa LA manifestano parametri di cella contenuti ($\eta \approx 0,5-0,6$), in linea con quelli misurati per i campioni del precedente triennio. La



presenza di difetti associati a una non completa solforazione del FS (presenza di ossigeno) o di segregazioni di ossidi amorfi di Mn possono essere alla base di questi risultati a livello di performance FV. Ulteriori test sono necessari per consolidare queste conclusioni e mitigare la presenza di ossigeno nel sistema.

Riguardo il **CFTS**, sono state condotte attività di ricerca con la finalità di ovviare alle problematiche che il CFTS manifesta a livello di deposizione di FS con il metodo di deposizione a due fasi sviluppato in RSE; in collaborazione con il TalTech di Tallinn è stata condotta una campagna esplorativa per la **sintesi di grani monocristallini** (monograin) di CFTS sfruttando il processo di sintesi da sali fusi (***Molten salt synthesis*** (MSS)). Questa attività risulta propedeutica alla possibile realizzazione di celle solari a FS a base di strati di mono-grani (***monograin layer*** (MGL)).

Sono state sintetizzate due serie di campioni a partire dai parametri di processo più simili a quelli usati presso RSE, fino a giungere a quelli più opportuni per la sintesi di monograin di elevata qualità e ridotta dispersione granulometrica. Grani regolari, di buona purezza e con ridotta dispersione dimensionale sono stati ottenuti attraverso una sintesi in vuoto a 740°C per 136 ore a partire da precursori di metalli puri (Cu, Sn, Fe) e zolfo elementare in presenza di KI come sale fuso. Purtroppo per le ridotte quantità di materiale prodotto e per la presenza di significative percentuali (≈10%) di rhodostannite come fase secondaria, non si è potuto procedere a finalizzare dei dispositivi FV a base di MGL.

In via esplorativa, nella fase finale di questa attività di ricerca, sono stati condotti sui monograin di CFTS sintetizzati a Tallinn, ulteriori analisi al fine di valutare il loro impiego in un altro ambito della decarbonizzazione del sistema elettrico, che consiste nell'uso di questi campioni di calcogenuro come materiale attivo per l'anodo di dispositivi per l'accumulo elettrochimico a base di ioni sodio. Attraverso una collaborazione interna in RSE tra gli autori del presente rapporto e i ricercatori impegnati nello sviluppo di materiali per dispositivi di accumulo elettrochimico per il progetto RdS 1.02, i monograin di CFTS sono stati testati per valutarne le potenzialità come materiali per batterie di nuova generazione.

Informazioni su questi risultati sono disponibili nel deliverable integrativo 22014404. Anche se a cavallo tra progetto 1.01 e 1.02 questo rapporto è stato incluso tra quelli del progetto 1.01 per affinità con la tipologia di materiali già descritta in precedenza all'interno di questo stesso rapporto.



5 - BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Marchionna, *Ottimizzazione di un protocollo di deposizione / finalizzazione per celle solari a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* . Ed. RSE -Rapporto Ricerca di Sistema (RdS) [n° 20002007], 2020.
- [2] S. Marchionna and L. Frioni, *Studio comparativo tra i protocolli di deposizione/finalizzazione di celle solari a base di $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ e $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* . Ed. RSE -Rapporto Ricerca di Sistema (RdS) [n° 21010991], 2021.
- [3] S. Marchionna and L. Frioni, *Studio comparativo tra i protocolli di deposizione/finalizzazione di celle solari a base di $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ e $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$* . 2021.
- [4] "Simulation programme SCAPS-1D for thin film solar cells." Accessed: Feb. 06, 2023. [Online]. Available: <https://photovoltaic-software.com/solar-tools/scientific-solar/simulation-programme-scaps-1d-for-thin-film-solar-cells>
- [5] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, and U. Rau, "Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells," *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*, Apr. 2011, doi: 10.1002/9783527636280.
- [6] G. Brammertz et al., "Bias-Dependent Admittance Spectroscopy of Thin-Film Solar Cells: Experiment and Simulation," *IEEE J Photovolt*, vol. 10, no. 4, pp. 1102–1111, Jul. 2020, doi: 10.1109/JPHOTOV.2020.2992350.
- [7] M. Grossberg et al., "The electrical and optical properties of kesterites," *J Phys Energy*, vol. 1, no. 4, Oct. 2019, doi: 10.1088/2515-7655/ab29a0.
- [8] E. Kask, T. Raadik, M. Grossberg, R. Josepson, and J. Krustok, "Deep defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ monograin solar cells," *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 261–265, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2011.10.188.
- [9] M. Kauk-Kuusik et al., "Detailed Insight into the CZTS/CdS Interface Modification by Air Annealing in Monograin Layer Solar Cells," *ACS Appl Energy Mater*, vol. 4, no. 11, pp. 12374–12382, Nov. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c02186.
- [10] R. Chen and C. Persson, "Electronic and optical properties of Cu_2XSnS_4 (X = Be, Mg, Ca, Mn, Fe, and Ni) and the impact of native defect pairs," *J Appl Phys*, vol. 121, no. 20, p. 1REVIEW, May 2017, doi: 10.1063/1.4984115.
- [11] L. Chen et al., "Strategic improvement of $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ films by two distinct post-annealing processes for constructing thin film solar cells," *Acta Mater*, vol. 109, pp. 1–7, May 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.02.057.
- [12] S. Lie et al., "Reducing the interfacial defect density of CZTSSe solar cells by Mn substitution," *J Mater Chem A Mater*, vol. 6, no. 4, pp. 1540–1550, Jan. 2018, doi: 10.1039/C7TA09668B.
- [13] X. Zheng et al., "Three-dimensional radial $\alpha\text{-MnO}_2$ synthesized from different redox potential for bifunctional oxygen electrocatalytic activities," *J Power Sources*, vol. 362, pp. 332–341, Sep. 2017, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2017.07.027.
- [14] M. B. Zakaria et al., "Nanoporous Mn-based electrocatalysts through thermal conversion of cyano-bridged coordination polymers toward ultra-high efficiency hydrogen peroxide production," *J Mater Chem A Mater*, vol. 4, no. 23, pp. 9266–9274, 2016, doi: 10.1039/c6ta01470d.
- [15] E. S. Ilton, J. E. Post, P. J. Heaney, F. T. Ling, and S. N. Kerisit, "XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides," *Appl Surf Sci*, vol. 366, pp. 475–485, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.APSUSC.2015.12.159.
- [16] R. A. Davoglio, G. Cabello, J. F. Marco, and S. R. Biaggio, "Synthesis and characterization of $\alpha\text{-MnO}_2$ nanoneedles for electrochemical supercapacitors," *Electrochim Acta*, vol. 261, pp. 428–435, Jan. 2018, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.12.118.
- [17] G. Xie et al., "The evolution of $\alpha\text{-MnO}_2$ from hollow cubes to hollow spheres and their electrochemical performance for supercapacitors," *J Mater Sci*, vol. 52, no. 18, pp. 10915–10926, Sep. 2017, doi: 10.1007/S10853-017-1116-4.
- [18] G. Chen et al., "Low cost oxide-based deposition of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin films for photovoltaic absorbers," *Mater Chem Phys*, vol. 188, pp. 95–99, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2016.12.024.
- [19] G. Smestad et al., "Photoactive thin film semiconducting iron pyrite prepared by sulfurization of iron oxides," *Solar Energy Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 149–165, Mar. 1990, doi: 10.1016/0165-1633(90)90001-H.
- [20] S. Chatterjee and A. J. Pal, "A solution approach to p-type $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ thin-films and pn-junction solar cells: Role of electron selective materials on their performance," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 160, pp. 233–240, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.solmat.2016.10.037.
- [21] M. Altosaar et al., "Further developments in CIS monograin layer solar cells technology," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 87, no. 1–4, pp. 25–32, May 2005, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2004.09.021.
- [22] M. Kauk et al., "Effects of sulphur and tin disulphide vapour treatments of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}(\text{Se})_4$ absorber materials for monograin solar cells," *Energy Procedia*, vol. 10, pp. 197–202, Jan. 2011, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2011.10.177.



- [23] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power," *J Appl Phys*, vol. 25, no. 5, p. 676, May 2004, doi: 10.1063/1.1721711.
- [24] M. E. Paradise, "Large Area Solar Energy Converter and Method for Making the Same," 2,904,613, 1957
- [25] D. Meissner, "PHOTOVOLTAICS BASED ON SEMICONDUCTOR POWDERS," in *Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments*, Energy Book Series#1., A. Méndez-Vilas, Ed., Formatex Research Center, 2013.
- [26] D. Meissner, R. Memming, and B. Kastening, "Light-induced generation of hydrogen at CdS-monograin membranes," *Chem Phys Lett*, vol. 96, no. 1, pp. 34–37, Mar. 1983, doi: 10.1016/0009-2614(83)80112-2.
- [27] J. Hiie, M. Altosaar, E. Mellikov, P. Kuk, J. Sapogova, and D. Meissner, "Growth of CdTe monograin powders," *Physica Scripta T*, vol. T69, pp. 155–158, 1997, doi: 10.1088/0031-8949/1997/T69/028.
- [28] G. Niu et al., "CuInSe₂ Monograin Growth in CuSe-Se Liquid Phase," *Jpn J Appl Phys*, vol. 39, no. S1, p. 65, Jan. 2000, doi: 10.7567/JJAPS.39S1.65.
- [29] M. Altosaar, "Method for producing a monocrystalline Cu(In,Ga)Se₂ powder, and monograin membrane solar cell containing said powder," EP1548159, Nov. 30, 2004
- [30] K. Timmo et al., "Cu(In,Ga)Se₂ monograin powders with different Ga content for solar cells," *Solar Energy*, vol. 176, pp. 648–655, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.SOLENER.2018.10.078.
- [31] Kentaro Ito, *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*. Wiley, 2015.
- [32] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, K. Timmo, M. Altosaar, and T. Raadik, "Photoluminescence and Raman study of Cu₂ZnSn(SexS_{1-x})₄ monograins for photovoltaic applications," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7403–7406, Aug. 2011, doi: 10.1016/J.TSF.2010.12.099.
- [33] S. Oueslati, M. Pilvet, M. Grossberg, M. Kauk-Kuusik, J. Krustok, and D. Meissner, "Kesterite monograins for solar cells and water splitting applications," *Thin Solid Films*, vol. 739, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.tsf.2021.138981.
- [34] X. Li, M. Pilvet, K. Timmo, M. Grossberg, V. Mikli, and M. Kauk-Kuusik, "The effect of S/Se ratio on the properties of Cu₂CdGe(SxSe_{1-x})₄ microcrystalline powders for photovoltaic applications," *Solar Energy*, vol. 209, pp. 646–652, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.SOLENER.2020.09.045.
- [35] E. Mellikov et al., "Monograin materials for solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 1, pp. 65–68, Jan. 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.04.018.
- [36] T. Kimura and T. Kimura, "Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders," *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, Aug. 2011, doi: 10.5772/20472.
- [37] D. Elwell and H. J. Scheel, "Crystal growth from high-temperature solutions," 2011, doi: 10.3929/ETHZ-A-006779537.
- [38] E. Mellikov, J. Hiie, and M. Altosaar, "Powder materials and technologies for solar cells," *International Journal of Materials and Product Technology*, vol. 28, no. 3–4, pp. 291–311, 2007, doi: 10.1504/IJMP.2007.013082.
- [39] "Stannite - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry." Accessed: Jan. 31, 2023. [Online]. Available: <https://rruff.info/Stannite>
- [40] "RhodoStannite - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry." Accessed: Jan. 31, 2023. [Online]. Available: <https://rruff.info/rhodoStannite>
- [41] "Pyrite Ro70692 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry." Accessed: Jan. 31, 2023. [Online]. Available: <https://rruff.info/pyrite/Ro70692>
- [42] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, "Rietveld refinement guidelines," *J Appl Crystallogr*, vol. 32, no. 1, pp. 36–50, 1999, doi: 10.1107/S0021889898009856.
- [43] R. Herberholz, M. Igalson, and H. W. Schock, "Distinction between bulk and interface states in CuInSe₂/CdS/ZnO by space charge spectroscopy," *J Appl Phys*, vol. 83, no. 1, p. 318, Jun. 1998, doi: 10.1063/1.366686.
- [44] J. T. Heath, J. D. Cohen, and W. N. Shafarman, "Bulk and metastable defects in CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films using drive-level capacitance profiling," *J Appl Phys*, vol. 95, no. 3, p. 1000, Jan. 2004, doi: 10.1063/1.1633982.
- [45] U. Rau et al., "Impact of Na and S incorporation on the electronic transport mechanisms of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells," *Solid State Commun*, vol. 107, no. 2, pp. 59–63, May 1998, doi: 10.1016/S0038-1098(98)00154-9.
- [46] A. Jasenek, U. Rau, V. Nadenau, and H. W. Schock, "Electronic properties of CuGaSe₂-based heterojunction solar cells. Part II. Defect spectroscopy," *J Appl Phys*, vol. 87, no. 1, p. 594, Dec. 1999, doi: 10.1063/1.371904.



6 - APPENDICE A: TEORIA ALLA BASE DELL'ADMITTANCE SPECTROSCOPY

Generalmente, nelle celle solari la capacità C della regione di carica spaziale (*space-charge regione* (SCR)) può essere approssimativamente descritta come quella di un condensatore a facce piane parallele secondo l'equazione 7.1 :

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{w} \quad \text{Equazione 6-1}$$

dove ϵ è la permittività relativa del semiconduttore utilizzato come materiale attivo nella cella solare, ϵ_0 è la permittività dello spazio libero, A è l'area di contatto (superficie attiva della cella FV) e w è la larghezza della giunzione. W è determinato dalla concentrazione e dall'occupazione di livelli elettronici poco profondi (*shallow*) elettricamente attivi. Ad esempio, se una giunzione p-n contiene solo accettori e donatori superficiali, la capacità C rappresenta la larghezza della regione di carica spaziale, a condizione che i portatori maggioritari possano comunque rispondere (risuonare) alla frequenza f della tensione usata come "sonda" per la misura della capacità stessa. In questo caso, la risposta dei portatori maggioritari è limitata dal tempo di rilassamento dielettrico.

I portatori maggioritari cessano di avere questo tipo di risposta quando la frequenza angolare di modulazione $\omega = 2\pi f$ supera l'inverso del tempo di rilassamento dielettrico. Il valore di *frequenza critica* manifesta una variazione in funzione della temperatura di acquisizione (shift del valore termicamente attivato). Dall'altra parte si osserva come i portatori liberi si blocchino portando il sistema verso temperature via via sempre più basse [43].

Così, a frequenze più alte e/o a temperature molto basse, l'intero semiconduttore si comporta come un dielettrico tra due piastre piane parallele e la capacità C si riduce al valore determinato dalla geometria del campione. Questo valore è inversamente proporzionale allo spessore del dispositivo [43].

Poiché i dati di capacità, così come sono acquisiti, non sono adatti all'analisi, è consigliabile misurare l'**impedenza** o l'**ammettenza** e quindi scegliere il circuito equivalente appropriato da cui calcolare la capacità. Sia l'impedenza Z che il suo inverso, l'ammettenza, $Y = 1/Z$ sono funzioni complesse, composte da una parte reale e una immaginaria. Per esempio, $Z = R + iX$, dove R è la resistenza e X è la reattanza. Inoltre, $Y = G + iB$, dove G è la conduttanza e B è la suscettanza. Per Y vale anche la seguente uguaglianza, $Y = G + i\omega C$. La **spettroscopia di impedenza** e quella di **ammettenza** sono metodi dove, rispettivamente, si studia la dipendenza di queste due grandezze della frequenza $f = \omega/2\pi$ al variare della temperatura. In particolare, queste due tecniche sono molto utili per descrivere proprietà elettriche e fisiche di celle solari. Per le celle solari, in cui la giunzione p-n è generata accoppiando due materiali diversi (etero-giunzione)¹⁴, l'ammettenza è una sovrapposizione dei vari contributi che concorrono alla capacità complessiva. Quindi, la capacità totale è costituita dalla capacità dei portatori liberi attraverso la larghezza dell'SCR, a cui si aggiunge il contributo della capacità associata alla carica e scarica degli stati elettronici dei difetti con posizione nel gap pari ai valori dei *quasi*-livelli di Fermi (rispettivamente per elettroni e buche).

Inoltre, in un dispositivo reale, ai difetti nel *bulk* del materiale attivo lungo tutto lo spessore del FS, si aggiungono a dare il loro contributo alla capacità complessiva anche i difetti di interfaccia che sono localizzati a cavallo dell'etero-giunzione. Per le frequenze che fanno risuonare i portatori (occupazione/svuotamento) negli stati elettronici con energia pari a quella dei quasi livelli di Fermi si osserva una discontinuità (*inflection point*) nello spettro che descrive l'andamento della capacità in funzione della frequenza (vedi linea continua in Figura 6-1).

¹⁴ come nel caso delle celle solari a film sottile studiate in RSE, es: CZTS(lato p della giunzione)/CdS(lato n della giunzione)

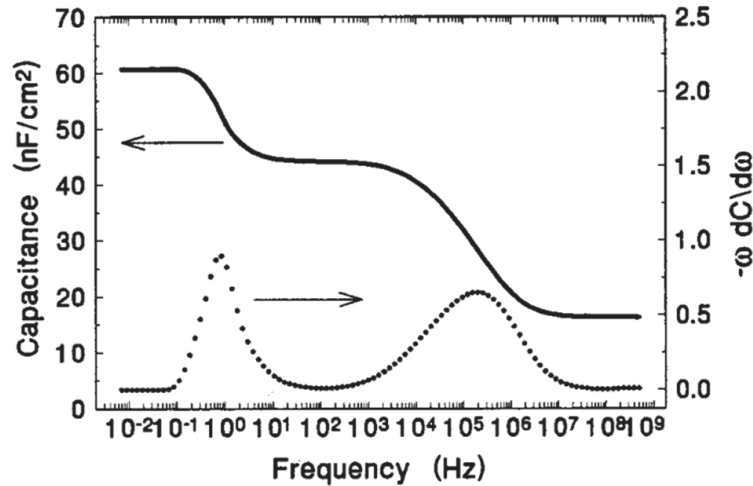


Figura 6-1 : Due discontinuità nello spettro di C vs f (linea continua) che corrispondono a due massimi nella funzione $-\omega dC/d\omega$ vs f (linea tratteggiata) [44]

6.1 Spettroscopia di impedenza

La spettroscopia di impedenza (IS) è una tecnica molto potente e non distruttiva per la caratterizzazione dei semiconduttori. L'IS rileva la risposta alternata (AC) di un sistema ad un piccolo segnale di tensione AC con frequenza variabile. L'impedenza può essere calcolata con la formula $Z=V/I$. L'angolo θ tra R e X (parte reale e immaginaria dell'impedenza, rispettivamente) può essere calcolata da $\theta = \arctan(-X/R)$. Dall'impedenza complessa può essere derivato il valore di capacità del sistema, ma ciò richiede che sia conosciuto il circuito equivalente che meglio simula il dispositivo FV in analisi. Per misure ad "alta" temperatura ($T \gtrsim 150$ K) le misure IS eseguite su celle solari possono essere fittate in maniera soddisfacente con un circuito equivalente, dove un resistore in serie (R_s) è seguito da un resistore (R_p) e un condensatore (C_p) collegati in parallelo, come schematizzato in Figura 6-2.

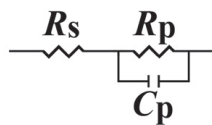


Figura 6-2: Circuito equivalente utilizzato comunemente per fittare gli andamenti dell'impedenza di celle solari per misure condotte ad alta temperatura ($T \gtrsim 150$ K)

Ad ogni temperatura, i valori degli elementi del circuito equivalente possono essere determinati mediante fit disponibili su numerosi programmi di simulazione commerciali (es: ZView (Scribner, USA), EC-Lab (BioLogic), etc). Se si suppone assente o trascurabile l'induttanza in serie nel circuito precedente, l'impedenza complessa di quest'ultimo può essere descritta dall'equazione 7.2:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C)^2} + i \frac{R_p^2 C \omega}{1 + (\omega R_p C)^2} \quad \text{Equazione 6-2}$$

dove ω , C e R_p sono, rispettivamente, frequenza angolare, capacità e resistenza in parallelo. L'equazione 7.2, può essere riscritta esplicitando la capacità:

$$C = \frac{-Z''}{[(Z' - R_s)^2 + (-Z'')^2] \cdot \omega} \quad \text{Equazione 6-3}$$

dove Z' e $-Z''$ sono, rispettivamente, la parte reale e immaginaria dell'impedenza complessa. L'equazione 7.3 vale solo nel caso in cui per il fit dei dati si utilizzi il circuito di Figura 6-2. Quando l'impedenza Z e l'angolo di fase θ sono misurati entrambi in funzione della frequenza f , considerando che la frequenza angolare nell'equazione 7.3 Equazione 6-3 equivale a $\omega=2\pi f$, è possibile calcolare le parti reali e immaginarie dell'impedenza Z (vedi Figura 6-3) mediante le formule:

$$Z' = Z \cdot \cos\left(\theta \frac{\pi}{180^\circ}\right) \quad \text{Equazione 6-4}$$

$$Z'' = Z \cdot \sin\left(\theta \frac{\pi}{180^\circ}\right) \quad \text{Equazione 6-5}$$

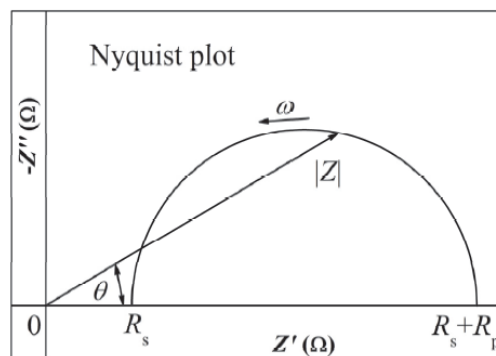


Figura 6-3: Grafico di Nyquist che riporta le componenti che descrivono il semicerchio dell'impedenza

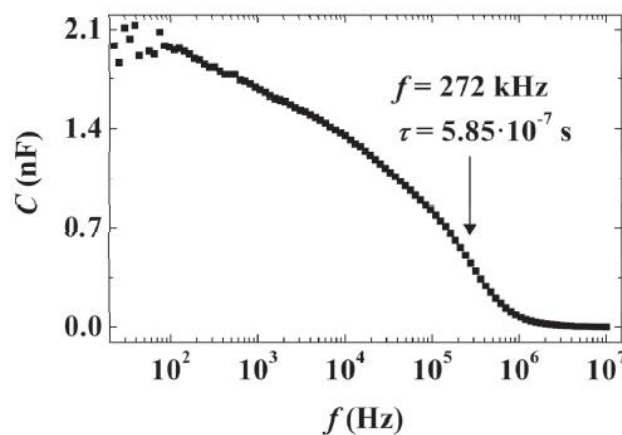


Figura 6-4: Un esempio di andamento della capacità vs frequenza per una cella solare a base di CZTS a 280 K in cui è stata evidenziata la frequenza a cui si manifesta il punto di flesso [8].

Il grafico della capacità rispetto alla frequenza (vedi Figura 6-4 [8]) mostra una rapida diminuzione di capacità a frequenze più alte. Il valore a cui si registra un flesso nell'andamento della capacità in funzione della frequenza stessa corrisponde alla frequenza caratteristica di un difetto ("non idealità") nel dispositivo. Lo stesso gradino è visibile anche nel grafico della capacità in funzione della temperatura, ma questo implica la necessità di descrivere la spettroscopia di ammettenza (*admittance spectroscopy*).

6.2 Spettroscopia di Ammettenza (*Admittance Spectroscopy-AS*)

La spettroscopia di ammettenza comporta la misurazione della capacità alla giunzione del dispositivo FV in funzione sia della frequenza ω che della temperatura T . L'ammettenza di una giunzione p-n formata da due materiali diversi (etero-struttura) è originata dalla sovrapposizione della capacità dei portatori di carica liberi che si muovono attraverso la larghezza del SCR a cui si aggiunge il contributo della carica/scarica di livelli elettronici profondi (più prossimi al centro dell'energy gap- *deep defects*) dei difetti presenti all'interno dell'SCR della giunzione [45]. Nel caso in cui il lato n della giunzione sia fortemente drogato (come nel caso del *buffer layer* in CdS nelle celle solari a calcogenuri quaternari di interesse presso RSE) si viene a creare una giunzione di tipo Schottky. La capacità alla giunzione p-n (C_p *depletion area capacitance*) è descritta in maniera simile a quanto già espresso per la capacità ai capi della zona di svuotamento (SCR):

$$C_d = \frac{dQ}{dV} = \frac{d(qN_a w A)}{d\left(\frac{qN_a w^2}{2\epsilon\epsilon_0}\right)} = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{w} = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{\sqrt{2\epsilon\epsilon_0 V_{bi}/qN_a}} = A \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 qN_a}{2V_{bi}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equazione 6-6}$$

dove Q è la carica spaziale, V è la tensione, q è la carica elementare, N_a è la concentrazione di stati accettori nell'assorbitore di tipo p, w è la larghezza dell'SCR, A è l'area di contatto, ϵ è la permittività relativa del materiale semiconduttore utilizzato nella cella solare, ϵ_0 è la permittività dello spazio libero e V_{bi} (*built-in potential*) è la tensione intrinseca alla giunzione (generata dai livelli di Fermi dei due semiconduttori che la compongono). In una cella solare, V_{bi} è uguale alla differenza di potenziale a cavallo della regione di svuotamento in condizione di equilibrio termico. In queste condizioni di equilibrio, nessuna tensione esterna viene applicata al dispositivo, e l'energia di Fermi è costante in tutta la struttura.

Se sono presenti difetti profondi (che fungono da trappole per i portatori) posti ad una certa energia E_t nel gap, il piegamento delle bande alla giunzione fa sì che il livello di Fermi (E_F) attraversi il livello a cui questi difetti sono posti ad una certa distanza, indicata con x_t dall'interfaccia come riportato in Figura 6-5.

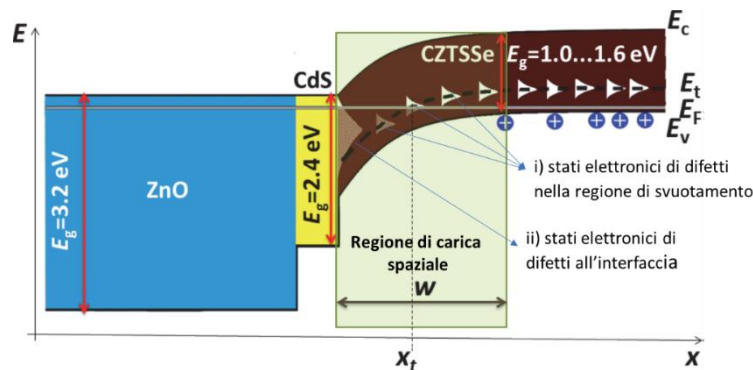


Figura 6-5: Schema della struttura a bande teorica di una cella solare a base di CZTSSe in cui sono riportati: i) gli stati elettronici attribuiti a difetti nel materiale assorbitore considerati costanti sia all'interno della zona di svuotamento che fuori; ii) gli stati dei difetti all'interfaccia.

Se si applica una piccola tensione alternata con la frequenza $\omega = 2\pi f$, questa induce un'oscillazione nella carica elettrica accumulata nelle trappole/difetti in prossimità del punto di incrocio x_t con il livello di Fermi. La carica elettrica bloccata nei difetti segue le oscillazioni della tensione applicata e contribuisce alla capacità totale solo se la loro frequenza non supera la frequenza caratteristica di quel determinato difetto/trappola ω_t . Pertanto, in caso di bassa frequenza (*low frequency*) $\omega_{lf} \ll \omega_t$, la capacità associata alla trappola C_t è pari a C_{lf} , dove C_{lf} è la capacità a bassa frequenza. Le misure condotte ad alta frequenza (*high frequency*) ($\omega_{hf} \gg \omega_t$) restituiscono la capacità della zona di svuotamento ($C_d = C_{hf}$),

dove C_{hf} è la capacità ad alta frequenza. Di conseguenza, nel caso di un singolo livello di trappola per i portatori maggioritari, la capacità totale alla giunzione può essere descritta dall'equazione 7-7 [46]:

$$C(\omega) = C_d + \frac{C_{lf} - C_d}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \text{Equazione 6-7}$$

dove τ è il tempo caratteristico di residenza nei difetti dei portatori che è funzione della densità delle trappole N_t , della concentrazione degli stati accettori N_a e della larghezza della regione di svuotamento. Nel caso di una piccola concentrazione di trappole N_t , la frequenza caratteristica ω_t per la carica/scarica del livello elettronico attribuito alla stessa trappola è descritta come $\omega_t = 1/\tau$ dove ω_t è la frequenza caratteristica attribuita al difetto per cui è possibile rilevare un flesso nella curva di C vs *frequenza*. In caso di presenza di un determinato difetto, la sua frequenza caratteristica ω_t può essere identificata facilmente andando ad analizzare la derivata prima della capacità in funzione della frequenza stessa, $dC/d\omega$.

La dipendenza dalla temperatura (T) della frequenza caratteristica ω_t è descritta dalla seguente equazione:

$$\omega_t(T) = 2e_t(T) = 2N_{c,v}v_{th}\sigma_{n,p}\exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) = 2\xi_0T^2\exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right) \quad \text{Equazione 6-8}$$

dove e_t è il tasso di emissione, $N_{c,v}$ è la densità effettiva di stati nella banda di conduzione e di valenza, v_{th} è la velocità termica dei portatori minoritari all'interfaccia, $\sigma_{n,p}$ è la sezione d'urto di cattura per elettroni e lacune, $E_A = E_t - E_{be}$ è l'energia di attivazione del livello elettronico associato al difetto con energia E_t rispetto al bordo della banda presa come riferimento (E_{be}), k è la costante di Boltzmann e ξ_0 include tutti i parametri indipendenti dalla temperatura. Dopo aver riscritto l'equazione 7.8 Equazione 6-8, è evidente come l'energia di attivazione E_A per il livello energetico di un difetto presente nel sistema può essere ottenuta andando a misurare l'andamento degli spettri (vs frequenza) della capacità in funzione della temperatura, cioè dal diagramma di Arrhenius della quantità $\ln(\omega_t/T^2)$ in funzione di $1000/T$, dove l'andamento lineare corrisponde alla equazione:

$$\ln\left(\frac{\omega_t}{T^2}\right) = -\frac{E_A}{k \cdot 1000} \cdot \frac{1000}{T} + \ln(2\xi_0) \quad \text{Equazione 6-9}$$

dove $-\frac{E_A}{k \cdot 1000}$ è il coefficiente angolare del fit lineare del grafico. Noto il valore del coefficiente angolare, l'energia di attivazione E_A associata al difetto con stati elettronici nel gap con energia E_t nel gap può essere calcolata attraverso la relazione $E_A = -\text{coeff. angolare} \cdot k \cdot 1000$.

Inoltre, l'energia di attivazione degli stati di interfaccia mostra la posizione dell' E_F del livello di Fermi all'interfaccia. Poiché gli stati dell'interfaccia e i difetti di massa mostrano andamenti simili, ma a valori di curvature delle bande diverse, è possibile effettuare misurazioni a diverse tensioni di polarizzazione (bias a tensione costante) per distinguere tra le due tipologie di difetti. Ad esempio, se la dipendenza capacità-frequenza viene misurata a diverse tensioni di polarizzazione, si induce una flessione della banda vicino all'interfaccia, quindi, viene ad alterarsi il punto in cui si incrociano le energie degli stati difettuali all'interfaccia con il livello di Fermi. Di conseguenza, la costante di tempo associata ai processi di carica/scarica degli stati dell'interfaccia varia con la tensione di polarizzazione.

La teoria sopra descritta è utile in quanto consente studi di celle solari attraverso l'identificazione dei livelli di difetto o degli stati dell'interfaccia e la stima delle rispettive energie di attivazione. Questa teoria è alla base delle misure in temperatura condotte su dispositivi a base di CZTS e CMTS per identificare i possibili stati difettuali presenti nel sistema e le loro energie di attivazione (vedi sezione 2.1.2 di questo rapporto).

Invece, a partire dall'analisi della derivata della capacità in funzione della frequenza al variare dei potenziali di polarizzazione della giunzione, è possibile ricavare delle mappe note come "*loss map*" dove, in maniera grafica e intuitiva, è possibile identificare l'effetto di un determinato difetto presente nel sistema. L'identificazione avviene per via qualitativa dal confronto tra le "*loss map*" del campione reale con quelle simulate con appositi software. Le mappe simulate possono essere generate includendo nel sistema diverse tipologie di difetti ("non idealità") che vanno ad



alterare il comportamento capacitivo della giunzione. Per un dispositivo senza difetti la *loss map* simulata è tutta pari a zero. La minimizzazione dei segnali nella *loss map* è indice di un miglioramento della qualità complessiva del dispositivo e delle prestazioni FV. La complessità di utilizzo di alcuni software di simulazione non impedisce di effettuare studi comparativi di tipo preliminare, se si possono reperire in letteratura database di *loss map* che simulano alcune tipologie di non idealità dei dispositivi.

6.3 Simulazioni “*loss map*” per celle solari a FS con diverse tipologie di difetti reperibili in letteratura

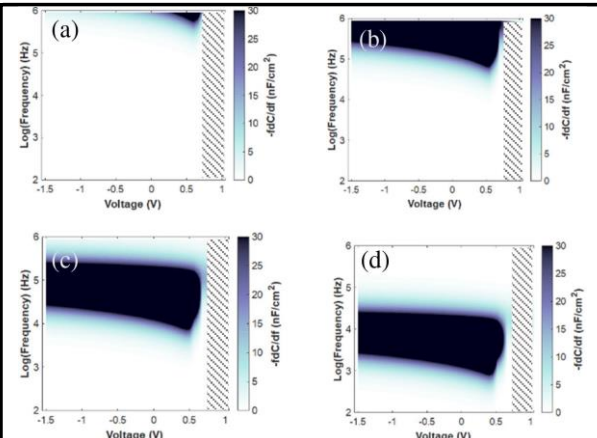
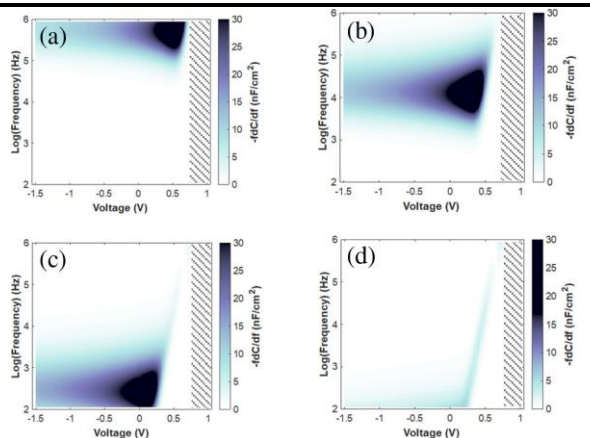
Di seguito si riportano alcune delle simulazioni di *loss map* disponibili in letteratura per dispositivi FV a FS a base di calcogenuri in cui è stato valutato l'effetto di singoli difetti/caratteristiche del dispositivo (in generale definite “non idealità”) e della loro densità/Intensità. Si riportano varie simulazioni per rendere evidente come l'effetto di un determinato difetto agisca sulla variazione di capacità nel dispositivo FV a livello di *loss map* in maniera sufficientemente caratteristica sia in termini di forma che di intensità. La peculiarità di ogni difetto può essere sfruttata per un confronto qualitativo con misure di *loss map* su campioni reali. Più la quantità di difetti realmente presenti nel dispositivo aumenta, più è alta la probabilità di sovrapposizioni tra le risposte dei singoli difetti a livello di *loss map*, più scarsa diventa la possibilità di ricavare un'interpretazione univoca della tipologia di difetti/non idealità presenti nella cella reale. Anche se non esaustivo, questo approccio qualitativo può offrire indicazioni sulle possibili tipologie di difetti presenti ed agevola gli sperimentatori nell'avanzare ipotesi sul come mitigare i difetti stessi. Possono essere quindi attuate strategie per intervenire direttamente su alcuni parametri di processo, sia in fase di deposizione del materiale attivo (in caso di difetti di bulk) che in fase di finalizzazione della cella (in caso di difetti all'interfaccia con il buffer layer in CdS). Gli stessi processi chimico-fisici, applicati ai film di calcogenuri dopo la loro deposizione (*post deposition treatment* (PDT)) per migliorare l'efficienza di cella, possono essere posti a confronto direttamente a livello di *loss map* per comprendere quali fra essi, e con che efficacia siano in grado di minimizzare una certa tipologia di difetti.

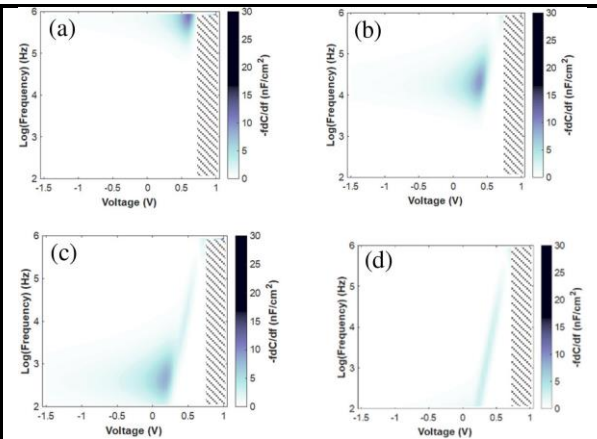
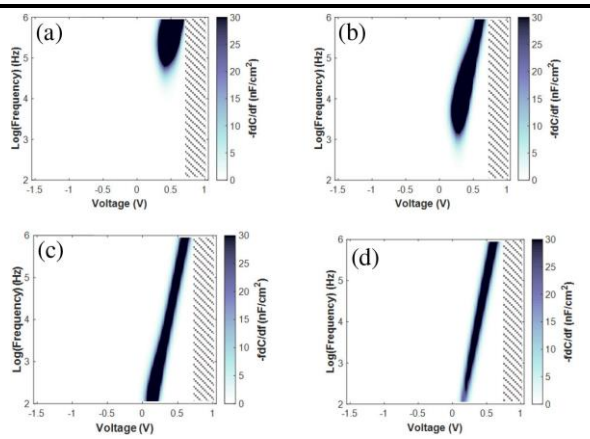
In Tabella 6-1 si riportano le *loss map* riportate in letteratura da *Brammertz et al.* in [6] e generate da simulazioni con il software SCAPS-1D al variare della presenza di diverse “non idealità”, potenzialmente presenti in celle solari a FS a base di CIGS, e che intervengono a ridurne le prestazioni FV.

Nelle mappe simulate, l'area tratteggiata in grigio è stata omessa in quanto, in prossimità di 1V per il potenziale di polarizzazione esterno (*bias*), la capacità di giunzione collassa (elevato passaggio di portatori/corrente) e i risultati della simulazione non sono affidabili.

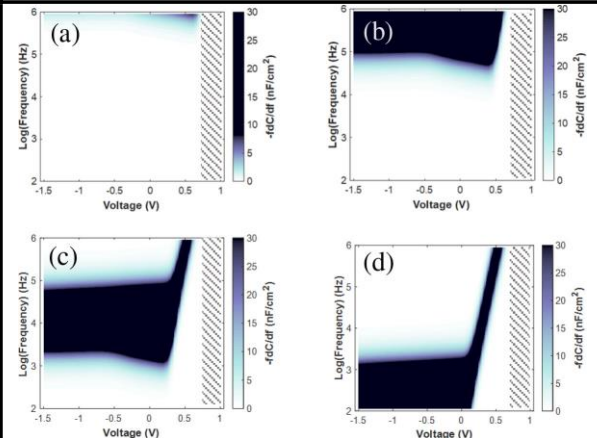
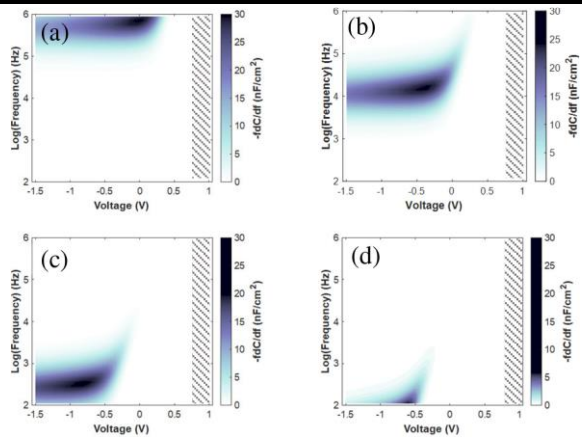


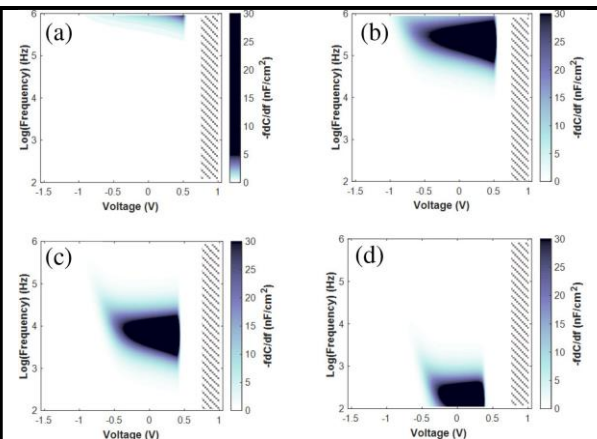
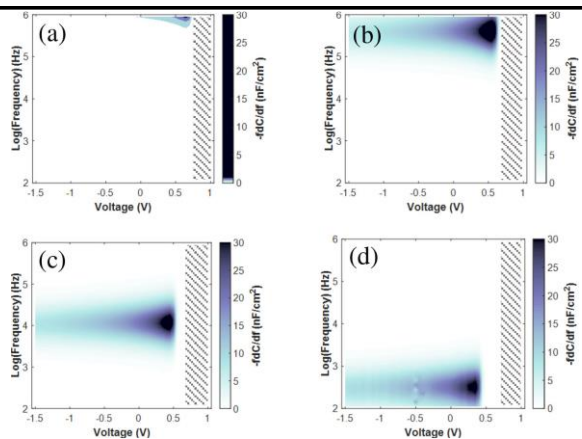
Tabella 6-1 *Loss map* simulate in letteratura [6] per celle a FS di CIGS con diverse tipologie di difetti

			
Tipologia di difetto:	Resistenza serie	Tipologia di difetto:	Difetto nel bulk del FS di tipo accettore (<i>acceptor-like</i>) con densità di 10^{16} cm^{-3} con diverse posizioni in energia come studiato nell' intervallo
INTERVALLO ANALIZZATO:	a) $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, b) $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$, c) $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$, e d) $1000 \Omega \cdot \text{cm}^2$.	INTERVALLO ANALIZZATO:	(a) 0.3 eV, (b) 0.4 eV, (c) 0.5 eV, and (d) 0.6 eV sopra la banda di valenza del CIGS

			
Tipologia di difetto:	Difetto nel bulk del FS di tipo donore (<i>donor-type</i>) con densità di 10^{16} cm^{-3} con diverse posizioni in energia come studiato nell' intervallo	Tipologia di difetto:	Difetto all'interfaccia tra CIGS/CdS di tipo accettore (<i>acceptor-like</i>) con densità di $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ con diverse posizioni in energia come studiato nell' intervallo
INTERVALLO ANALIZZATO:	a) 0.3 eV, b) 0.4 eV, c) 0.5 eV, and d) 0.6 eV sopra la banda di conduzione del CIGS	INTERVALLO ANALIZZATO:	a) 0.3 eV, b) 0.4 eV, c) 0.5 eV, and d) 0.6 eV sopra la banda di valenza del CIGS



			
Tipologia di difetto:		Tipologia di difetto:	
Difetto all'interfaccia tra CIGS/CdS di tipo accettore (<i>acceptor-like</i>) con densità di $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ con diverse posizioni in energia come studiato nell' intervallo		cella con CdS a basso drogaggio (10^{17} cm^{-3}) e difetti all'interfaccia tra CIGS/CdS di tipo donore con densità di $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ con diverse posizioni in energia come studiato nell' intervallo	
INTERVALLO ANALIZZATO:		INTERVALLO ANALIZZATO:	
a) 0.3 eV, b) 0.4 eV, c) 0.5 eV, and d) 0.6 eV sopra la banda di valenza del CIGS		a) 0.3 eV, b) 0.4 eV, c) 0.5 eV, and d) 0.6 eV sopra la banda di valenza del CIGS	

			
Tipologia di difetto:		Tipologia di difetto:	
Barriera in energia al contatto retro della cella con altezza diversa come descritto nell'intervallo		Barriera in energia di tipo <i>Spike</i> per gli elettroni all'interfaccia CIGS/CdS con altezza diversa come descritto nell'intervallo	
INTERVALLO ANALIZZATO:		INTERVALLO ANALIZZATO:	
a) 0.2 eV, b) 0.3 eV, c) 0.4 eV, e d) 0.5 eV		a) 0.4 eV, b) 0.5 eV, c) 0.6 eV, e d) 0.7 eV	



7 - ACRONIMI

Acronimo	Descrizione
AS	<i>Spettroscopia di ammettenza</i>
CFTS	$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$
CIS	CuInS_2
CMTS	$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$
CZTS	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
FF	<i>Fill factor</i>
FS	Film sottili
FV	Fotovoltaico
GCPL	<i>Galvanostatic Cycling with Potential Limitation</i>
IS	<i>Spettroscopia di impedenza</i>
MGL	mono-grain layer – Strato/Membrana di grani monocristallini
MSS	Molten salt synthesis – Sintesi da Sali fusi
PDT	trattamenti post deposizione
PVD	<i>Physical vapour deposition</i> – Deposizione fisica da fase vapore
RdS	Ricerca di Sistema
RSE	Ricerca Sistema Energetico
SCR	Space charge region (regione di carica spaziale alla giunzione)
SEM	microscopio elettronico a scansione
SGL	Soda lime glasses
TalTech	Tallinn University of Technology
UNIMIB	Università degli Studi di Milano Bicocca
XPS	<i>Spettroscopia fotoelettronica da raggi X</i>
XRD	Diffrazione a raggi X



8 - ELENCO ALLEGATI

Allegato	Descrizione	N. protocollo
1	Articolo pubblicato su "Solar Energy Materials and Solar Cells" Volume 254, 1 June 2023, 112247 dal titolo "Manganese-substituted kesterite thin-films for earth-abundant photovoltaic applications". Data pubblicazione 22 Febbraio 2023	23001626
2	Tesi di dottorato del Dr. Luigi Frioni presso il dipartimento di scienza dei Materiali dell'Università di Milano Bicocca (Tutor: Prof. Simona Binetti).	23002825
3	Poster dal titolo "Cu ₂ MnSnS ₄ (CMTS) thin films by sputtering technique for photovoltaic" presentato al Latsis Symposium on Earth-Abundant Materials for Future Photovoltaics (organizzatore: École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL))	22005154
4	Articolo pubblicato su rivista "Coatings" di MDPI 2023, 13, 338 dal titolo "Sb ₂ Se ₃ Polycrystalline Thin Films Grown on Different Window Layers". Pubblicazione avvenuta il 2 Febbraio 2023	23001627
5	Rapporto RdS integrativo dal titolo "Ulteriori applicazioni dei monograin di Cu ₂ FeSnS ₄ in ambito energetico"	22014404