

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

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

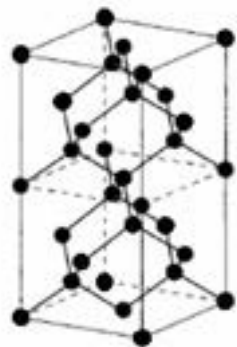
Sviluppo di celle a film sottile in
 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Alberto Mittiga
ENEA C.R. Casaccia

Convegno Ricerca di Sistema Elettrico
Casaccia, 27 Maggio 2015

Materiali per il fotovoltaico

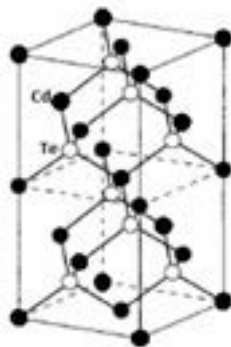
Fcc:
Si
(IV)



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

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

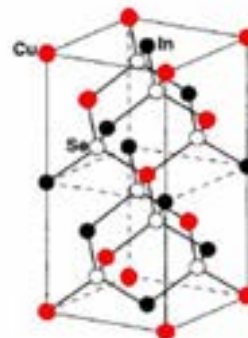
Sfalerite:
CdTe
(II-VI)



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

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

Calcopirite:
 CuInSe_2
(I-III-VI)
"CIS"



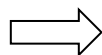
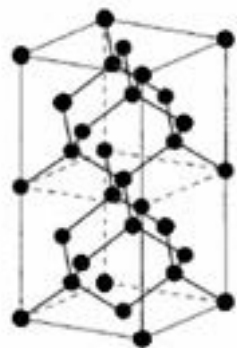
$E_g(\text{CISe}) = 1.12 \text{ eV}$
 $\text{Eff}^{\text{TEO}} = 31.3 \%$
 $\text{Eff}^{\text{EXP}} = 21.7 \%$

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

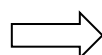
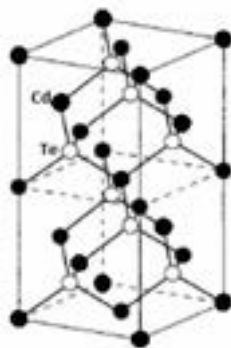
Efficienze dei moduli commerciali

Utilizzo di materiali abbondanti e non-tossici

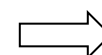
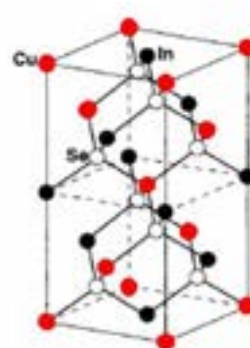
Fcc:
Si
(IV)



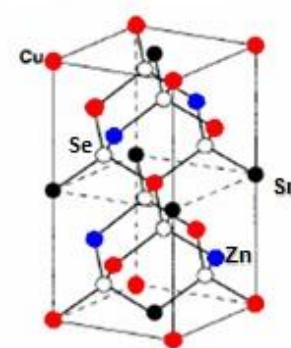
Sfalerite:
CdTe
(II-VI)



Calcopirite:
 CuInSe_2
(I-III-VI)
"CIS"



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



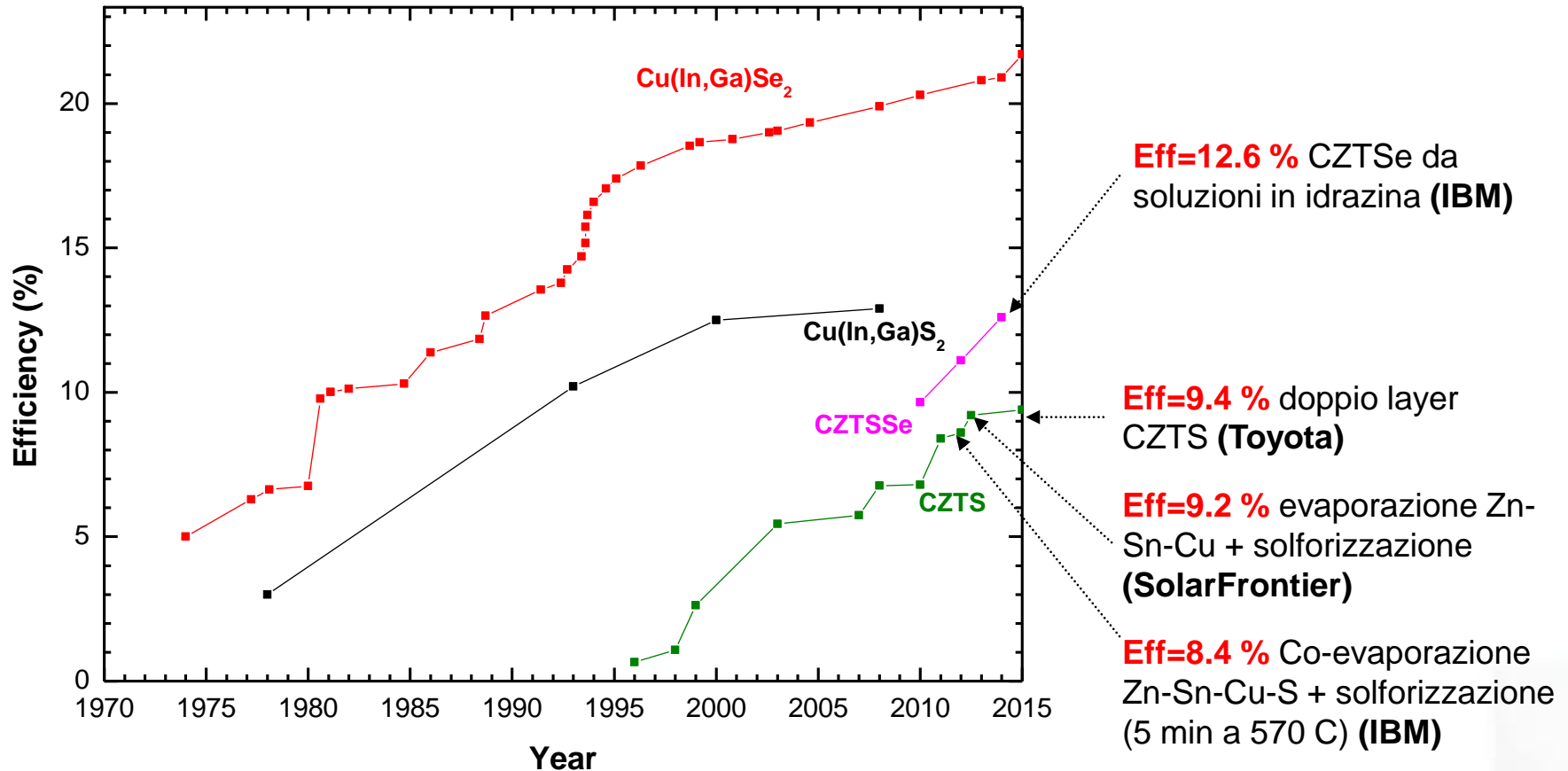
$E_g(\text{Si}) = 1.12 \text{ eV}$
 $\text{Eff}^{\text{TEO}} = 31.3 \%$
 $\text{Eff}^{\text{EXP}} = 25 \%$

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

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

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

Evoluzione dell'efficienza: seleniuri vs solfuri



Seleniuri:

$E_g(\text{CIGSe})=1.12 \text{ eV}$

$E_g(\text{CZTSe})=1.13 \text{ eV}$

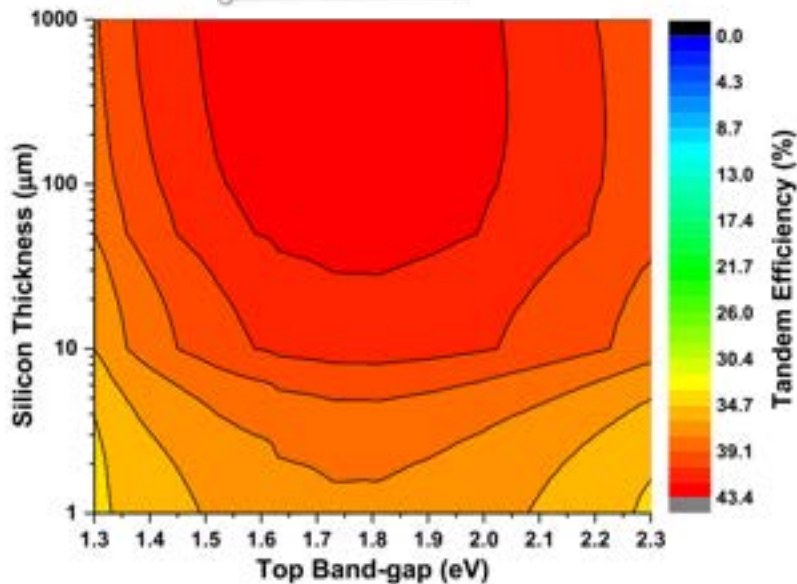
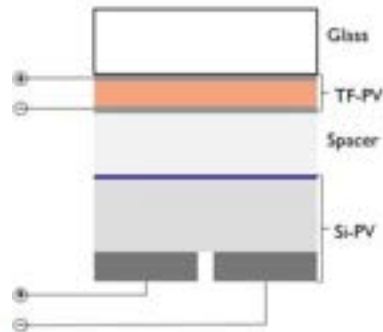
Solfuri:

$E_g(\text{CIGS})=1.57 \text{ eV}$

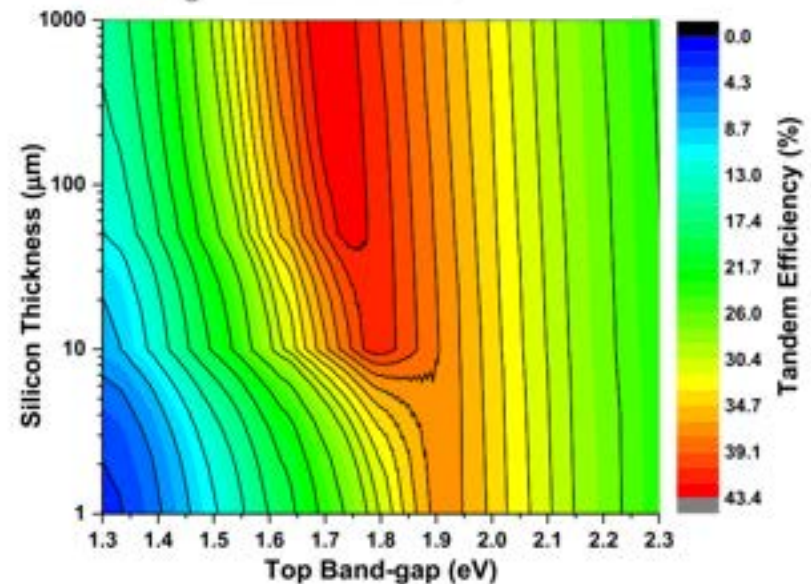
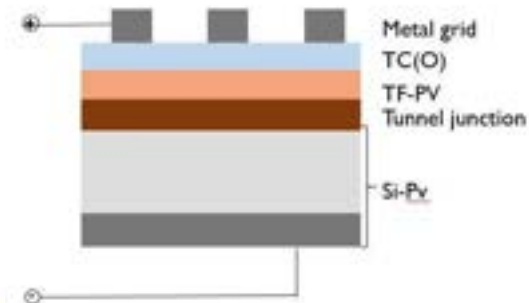
$E_g(\text{CZTS})=1.5 \div 1.6 \text{ eV}$

Obiettivo finale: cella tandem CZTS / silicio

4-TERMINAL STACKED PV



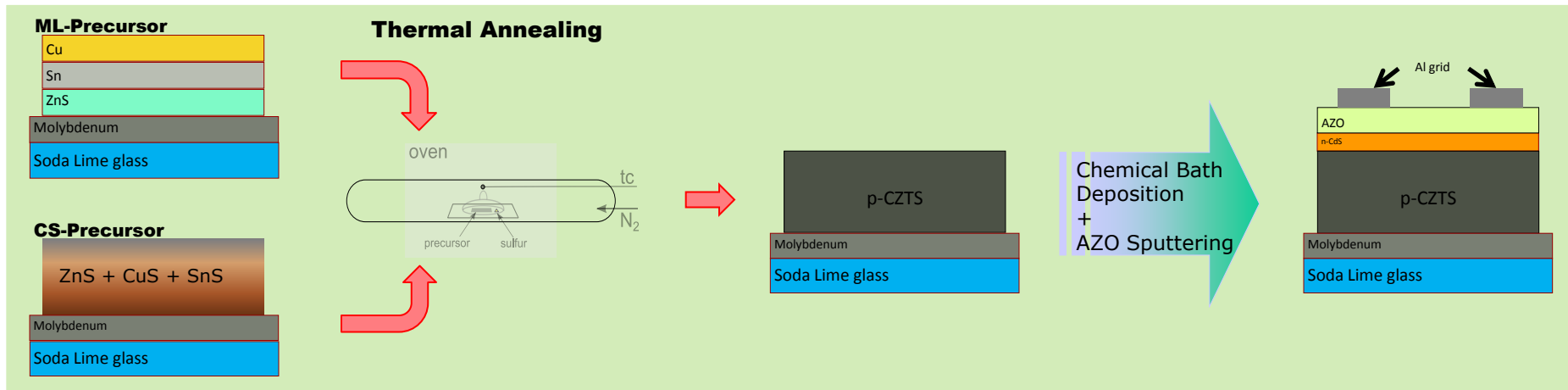
2-TERMINAL TANDEM PV



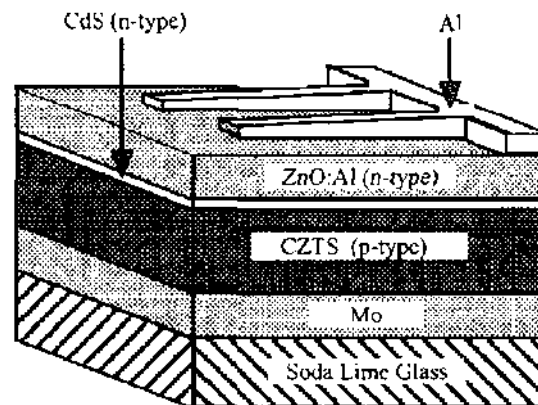
Efficienza limite per celle tandem film sottile/silicio in funzione della Band-gap del film sottile. Calcoli effettuati per illuminazione standard AM1.5G, includendo la ricombinazione Auger ed un light-trapping lambertiano nel silicio.

Sviluppo di celle in CZTS in ENEA

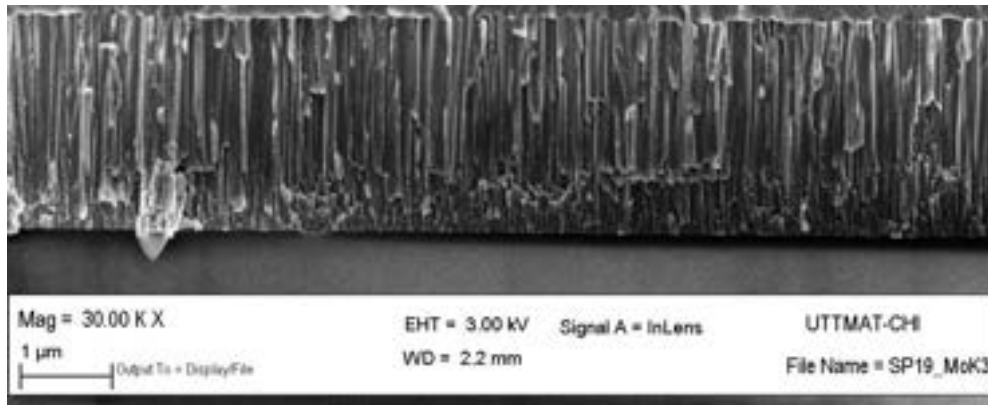
Le attività sul CZTS sono iniziate nel settembre 2009 nell'ambito dell'accordo di Programma ENEA-MSE. Sono stati sviluppati diversi processi che, finora, differiscono solo per le tecniche usate per la deposizione del precursore (evaporazione o co-sputtering)



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



Sputtering del back contact di Molibdeno



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

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



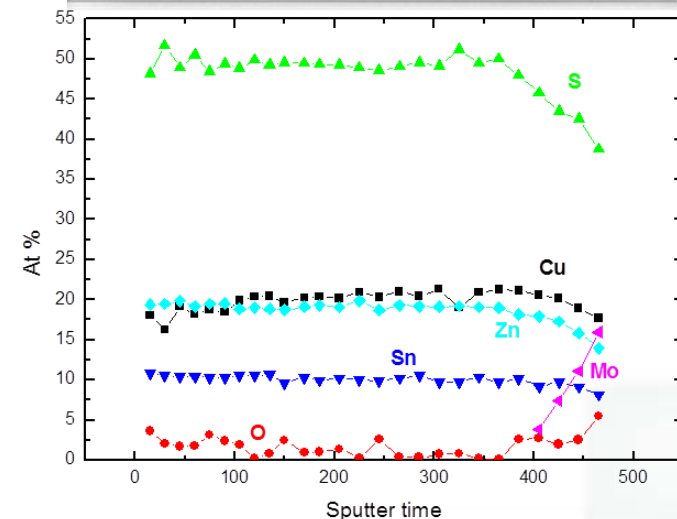
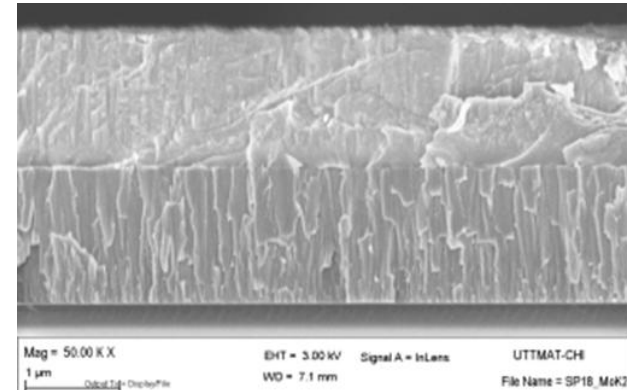
Sputtering per la deposizione di Mo, ZnO e ZnO:Al.
Progettato e realizzato dalla **Kenosistec S.r.L.**
Consegnato il 9 novembre 2012.

Co-Sputtering del precursore

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



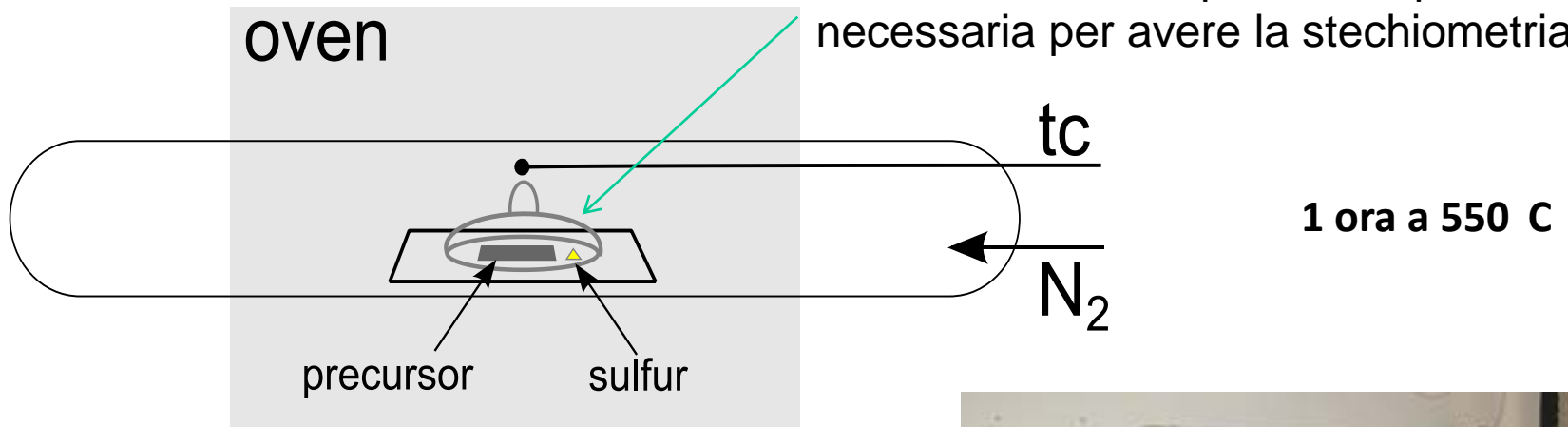
Sputtering **Oerlikon** installato nel dicembre 2010.
Inizialmente usato per lo sputtering in RF di Mo, ZnO e ZnO:Al.
Upgrade per il cosputtering dei precursori terminato a giugno 2012.



Profilo XPS della concentrazione degli elementi lungo lo spessore del precursore

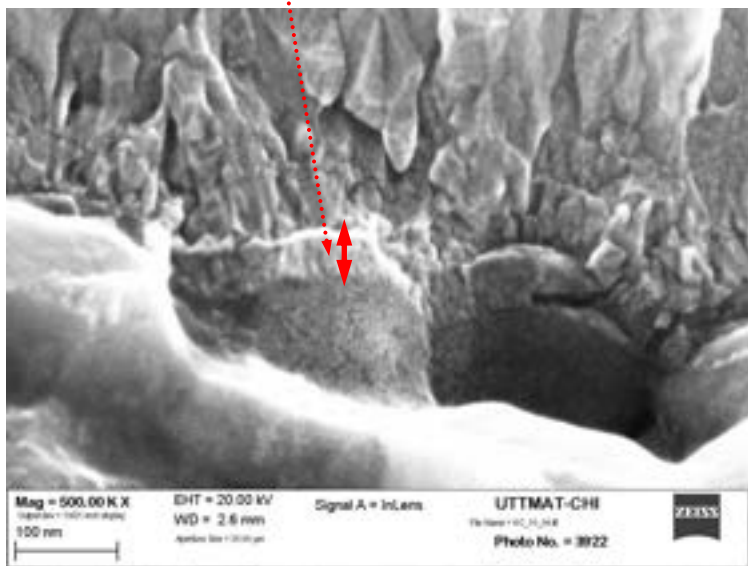
Camera di Solforizzazione:

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

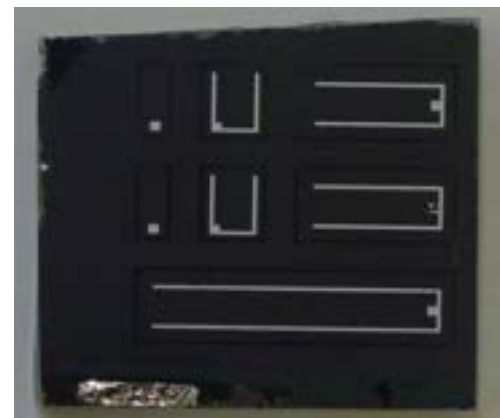
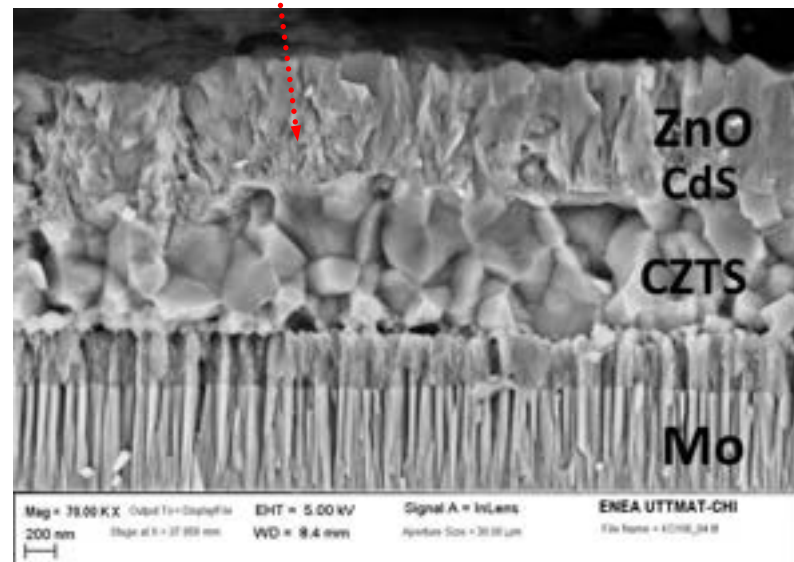


CBD del CdS e sputtering ZnO/ZnO:Al

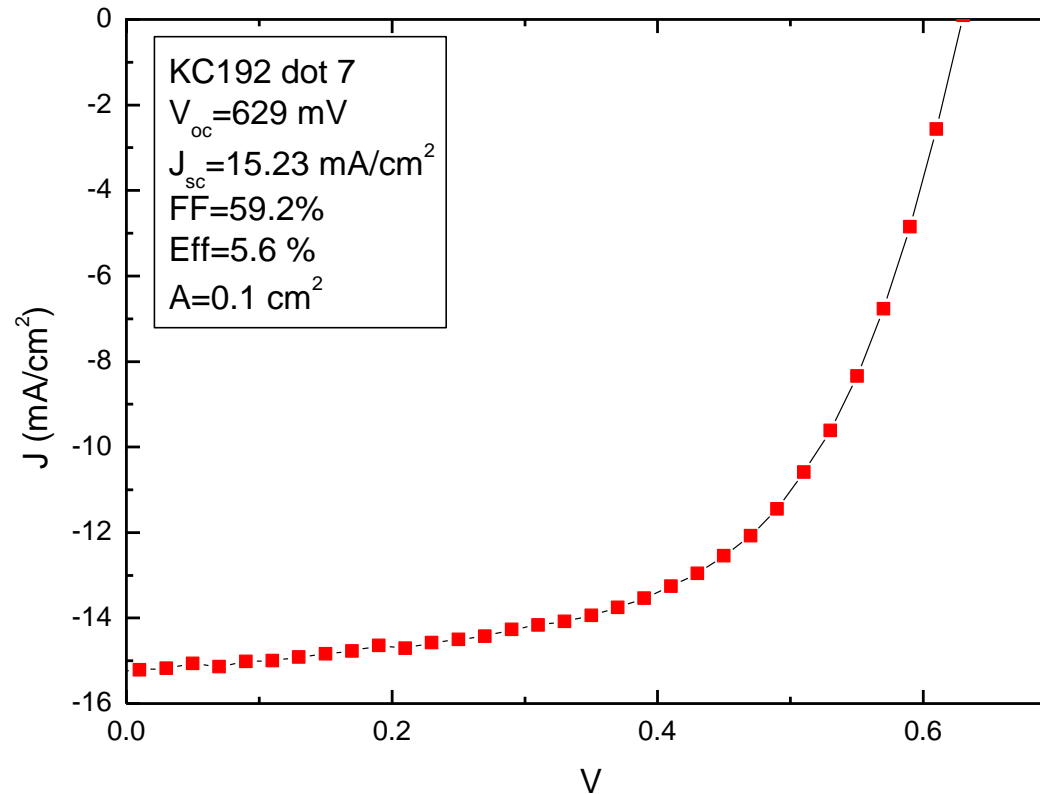
CdS per Chemical Bath Deposition
Tiourea + CdI₂ + NH₃ in acqua
20 min a 60 C → 50 nm di CdS



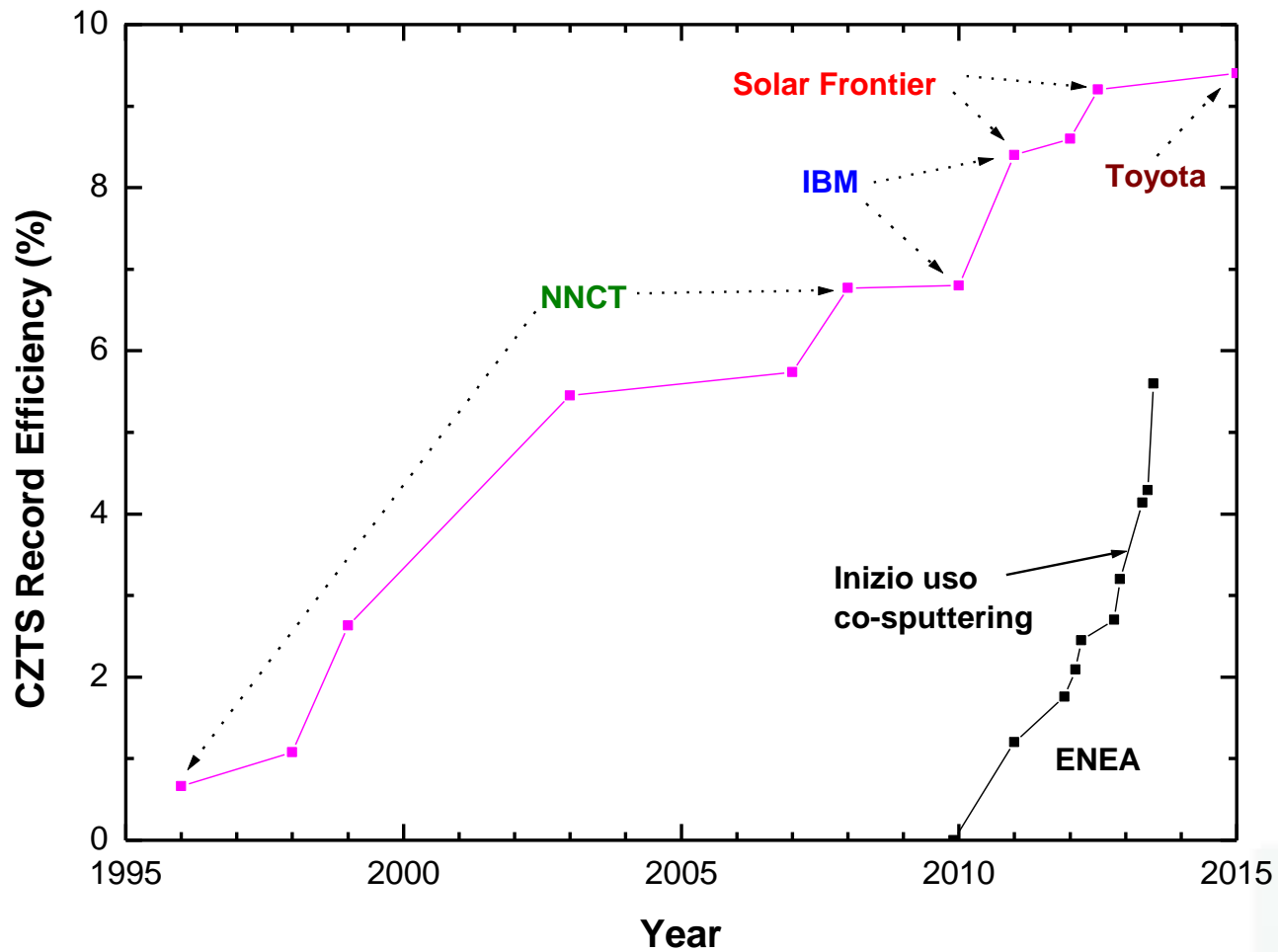
RF sputtering
i-ZnO (80 nm)
ZnO:Al (0.5 μm) $\rho \approx 10^{-3} \Omega \text{ cm}$



Migliore cella ENEA da precursori co-sputtered

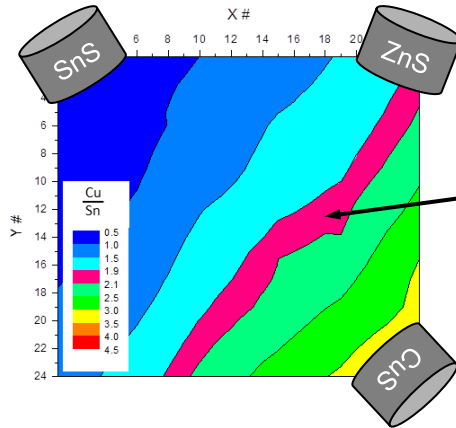
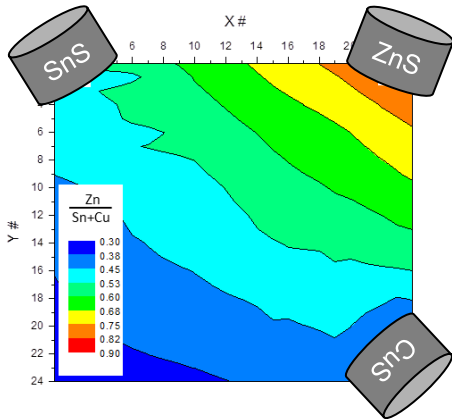


Progresso dell'efficienza nel progetto CZTS / ENEA-MSE



Ottimizzazione della stechiometria

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



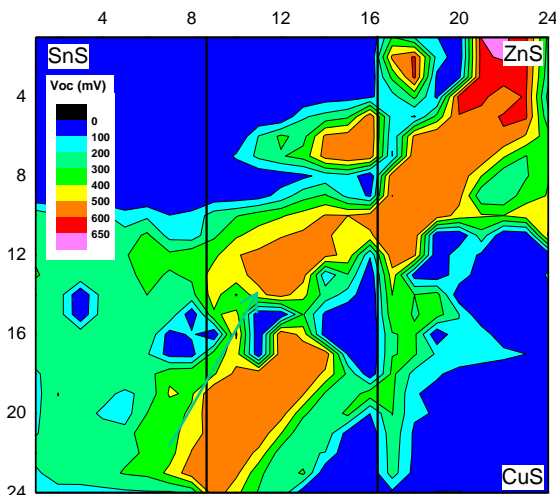
Matrici di celle solari 24 x 24

Disomogeneità nel processo di solforizzazione

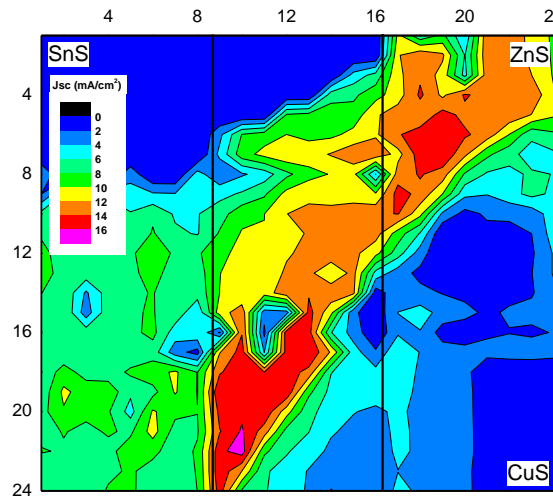


Mappe composizionali EDX

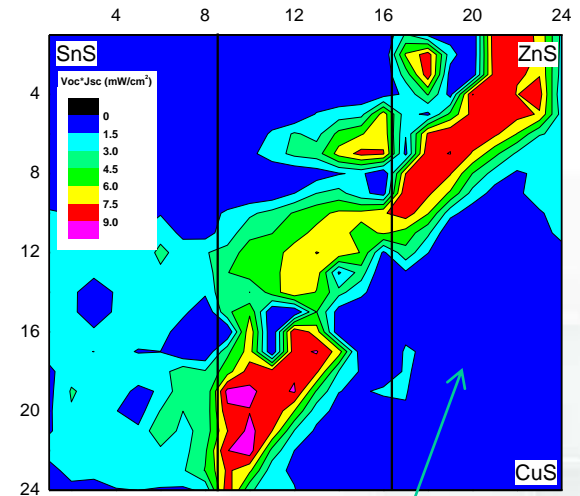
Voc



Jsc



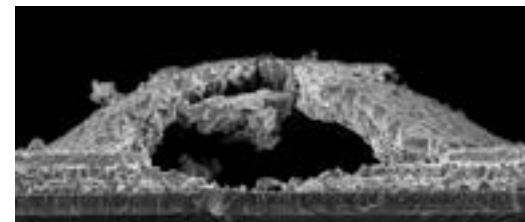
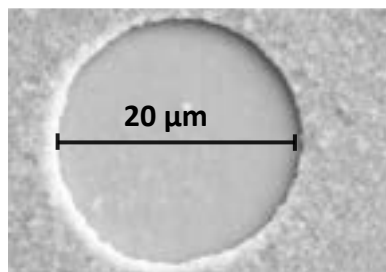
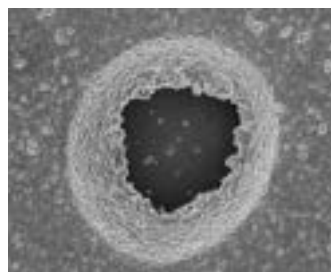
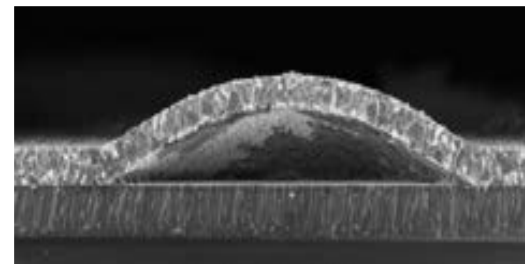
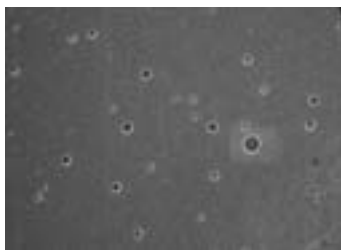
Voc * Jsc



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

Nessun dispositivo funzionante nella regione ricca in Cu

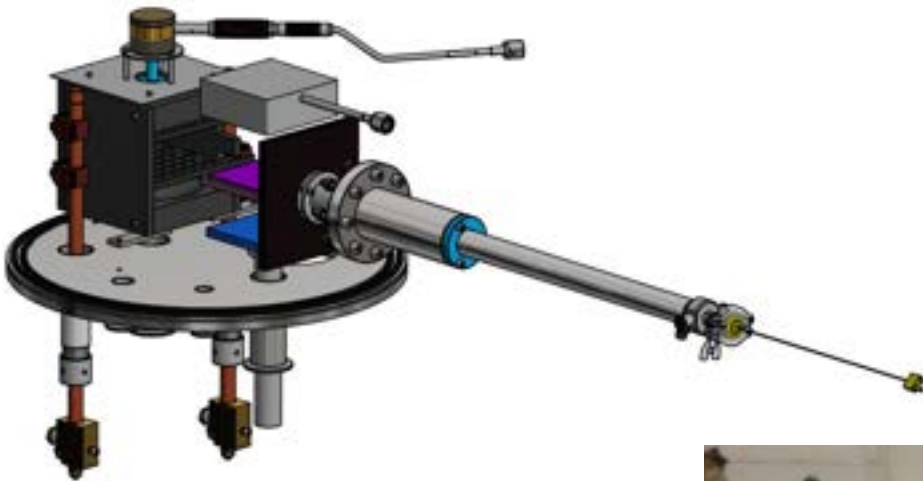
Problemi di adesione e ruolo dello stress



Effetti di *blistering*:

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

Miglioramento del processo di solforizzazione

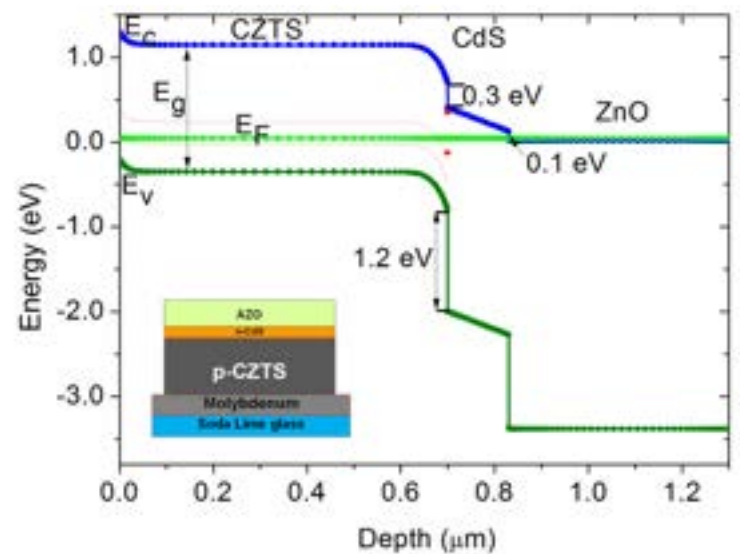
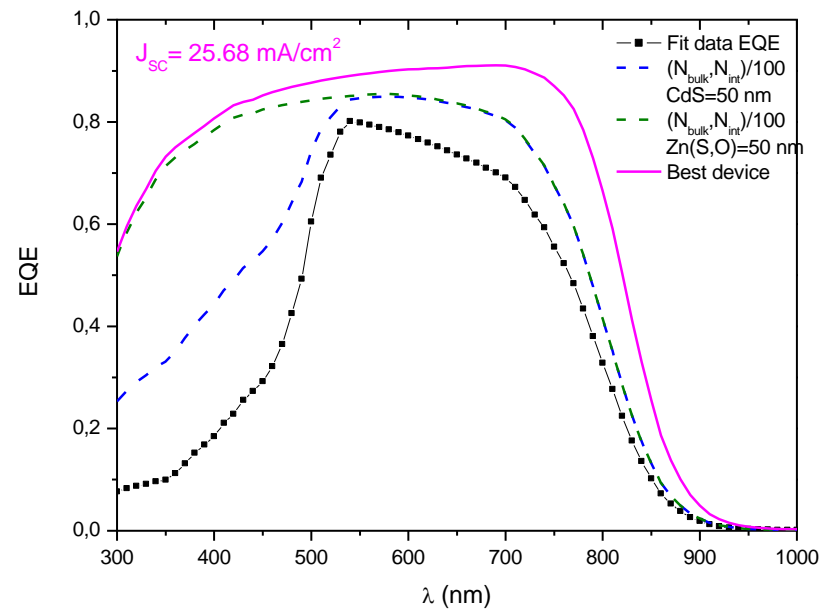
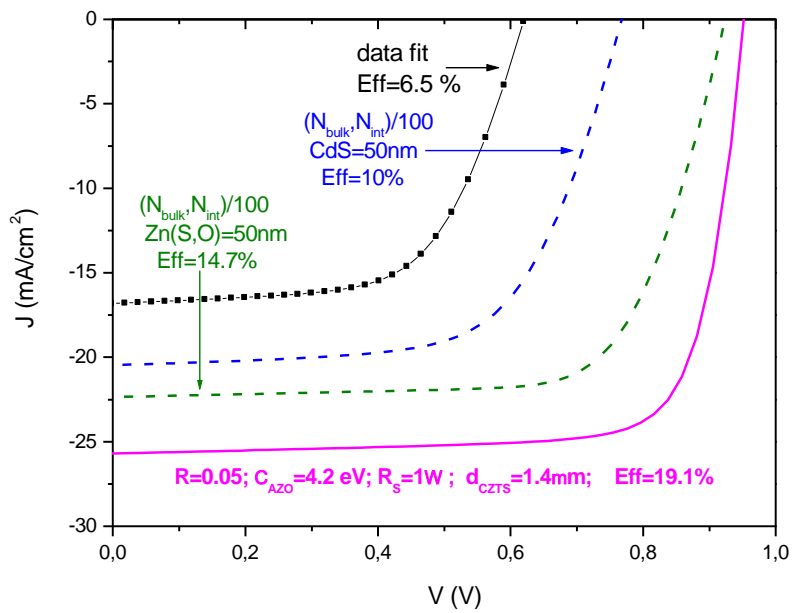


Per migliorare la riproducibilità ed l'adesione abbiamo progettato con **IONVAC S.r.L.** nuovo forno di solforizzazione con **controllo della pressione dei vapori di zolfo.**

In costruzione: consegna prevista entro qualche settimana



Simulazioni numeriche



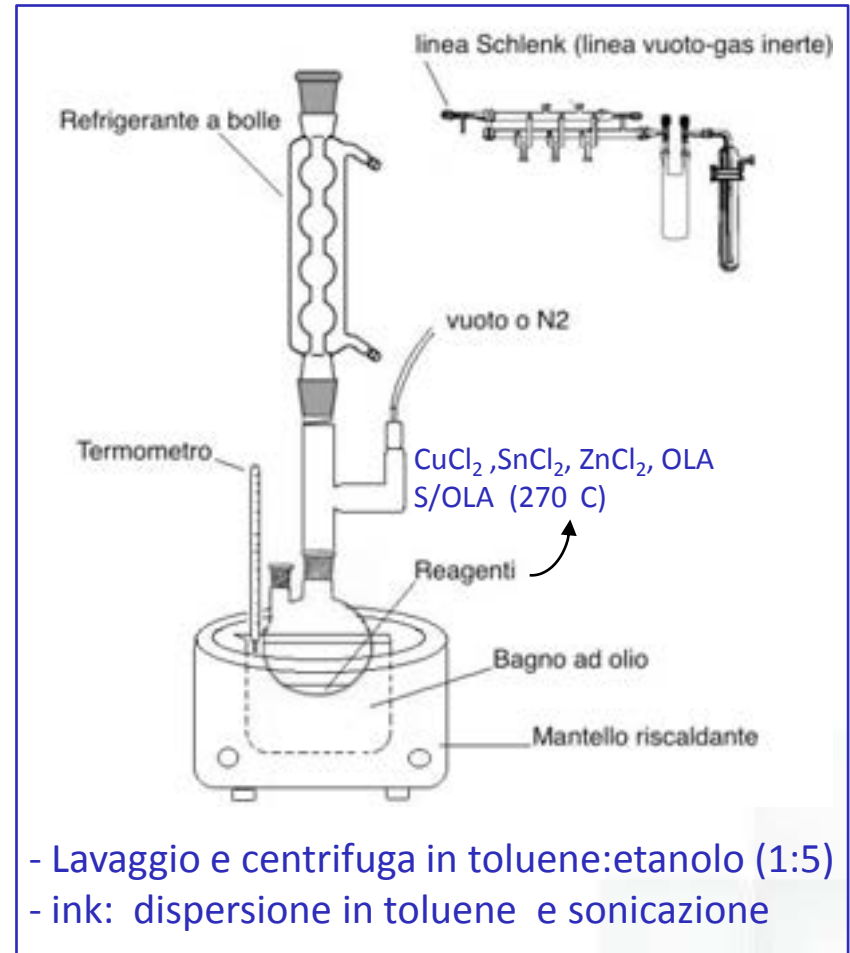
Risultati:

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

Hot-injection

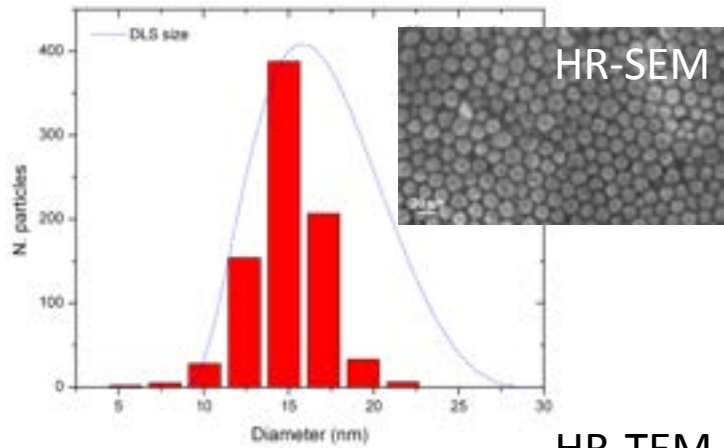
Processo economico, semplice
facilmente scalabile sul piano industriale

Utilizzo di reagenti economici e
largamente disponibili

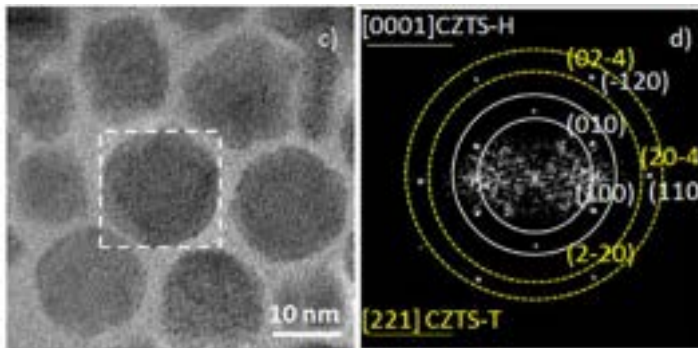


Caratterizzazione delle nanoparticelle

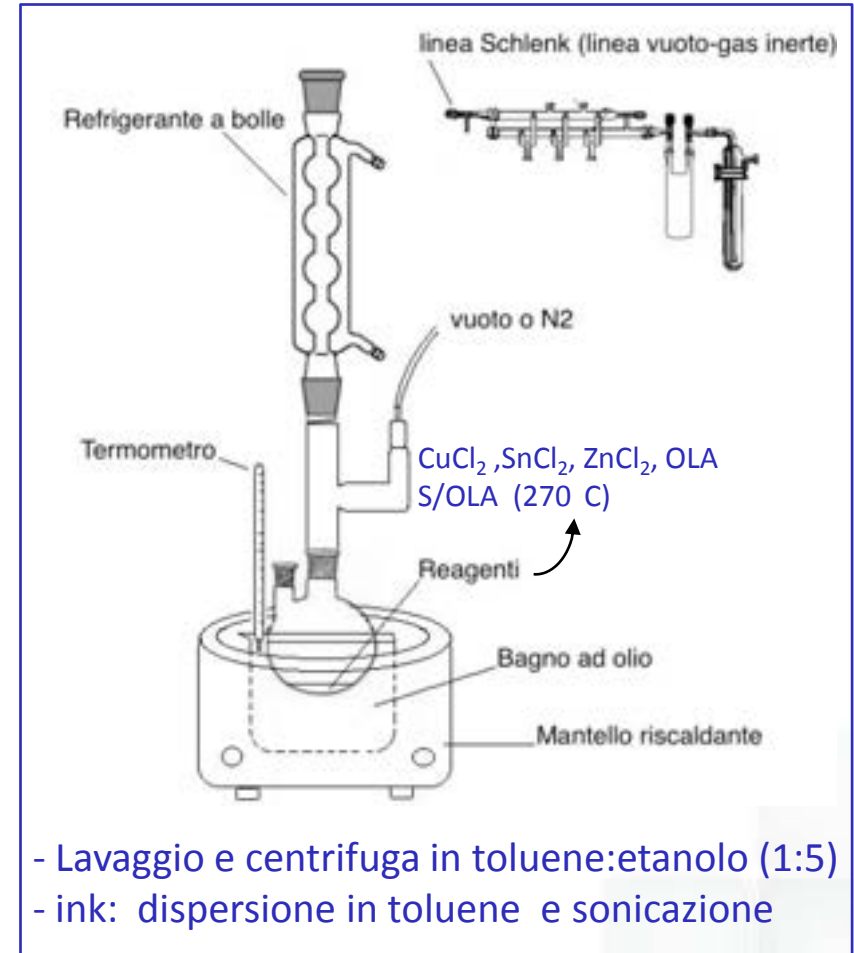
Particelle monodisperse



HR-TEM

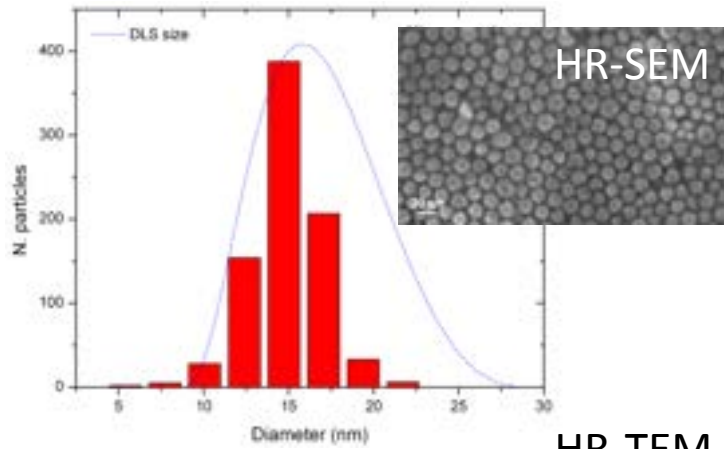


Hot-injection

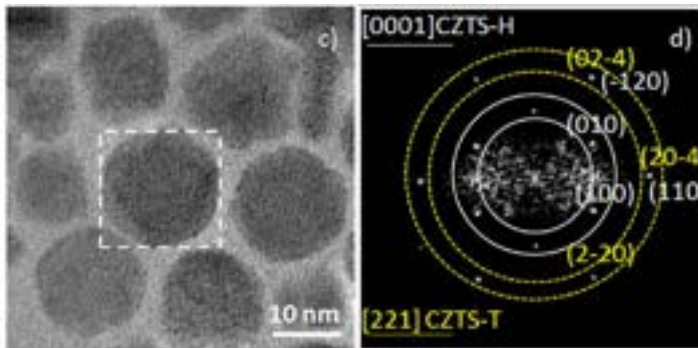


Caratterizzazione delle nanoparticelle

Particelle monodisperse

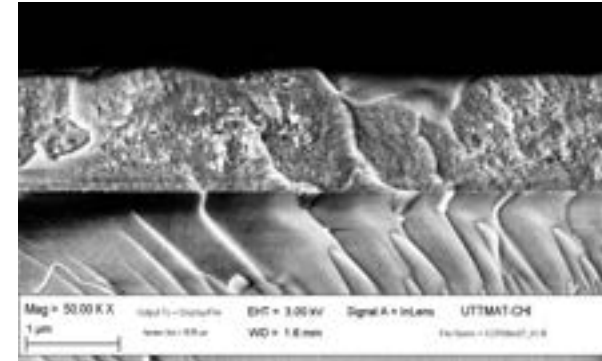


HR-TEM

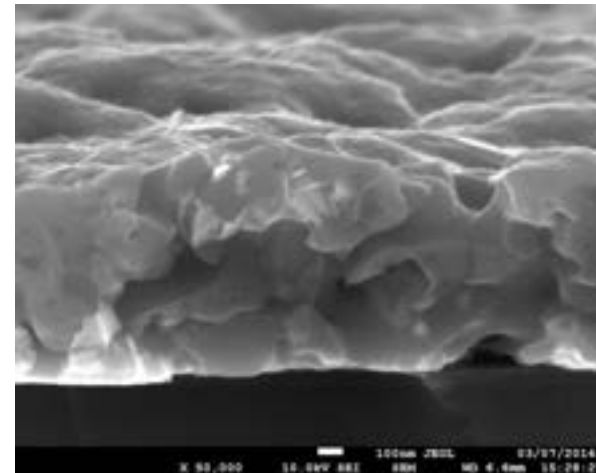


Produzione di film di CZTS

1. inchiostro depositato per spin-coating



2. Film di CZTS dopo la solforizzazione



Conclusioni



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