



Ricerca di Sistema elettrico

## Crescita e ottimizzazione di film sottili di CZTS da sospensioni di nanoparticelle per applicazioni fotovoltaiche

E. Cappelletto, N. Ataollahi, C. Malerba,  
R. Di Maggio, A. Mittiga, P. Scardi

CRESCITA E OTTIMIZZAZIONE DI FILM SOTTILI DI CZTS DA SOSPENSIONI DI NANOPARTICELLE PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE.

E. Cappelletto<sup>1</sup>, N. Ataollahi<sup>1</sup>, C. Malerba<sup>1,2</sup>, R. Di Maggio<sup>1</sup>, A. Mittiga<sup>2</sup>, P. Scardi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Università di Trento, DICAM; <sup>2</sup> ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto B.1.2: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

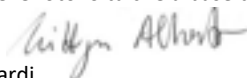
Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – Subtask a.2 “Celle a singola giunzione a base di  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS)”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Crescita e caratterizzazione chimica, morfologica e strutturale di film sottili per celle fotovoltaiche a base di semiconduttori Cu<sub>2</sub>-II-IV-VI<sub>4</sub>”

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Mittiga



Responsabile scientifico Università di Roma: Paolo Scardi

## Indice

|  |    |
|--|----|
| SOMMARIO.....  | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....  | 5  |
| 2 STUDIO DEI PARAMETRI DI SINTESI SULLE PROPRIETÀ DEI NANOCRISTALLI DI CZTS.....                   | 7  |
| 2.1 INFLUENZA DEI PARAMETRI DI SINTESI SULLA STECHIOMETRIA DELLE NANOPARTICELLE.....               | 7  |
| 2.1.1 <i>Caratterizzazione di film nanocristallini di CZTS con la stechiometria corretta</i> ..... | 9  |
| 2.2 ANALISI MICROSTRUTTURALE DEI NANO CRISTALLI PRODOTTI.....                                      | 11 |
| 3 CRISTALLIZZAZIONE DEI FILM DI CZTS.....  | 13 |
| 3.1 CONTAMINAZIONI DA CARBONIO E CRESCITA DEI GRANI.....   | 15 |
| 3 CONCLUSIONI.....   | 20 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....   | 20 |
| 5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....   | 21 |

## Sommario

Il rapporto descrive in primo luogo una ulteriore rifinitura del processo di sintesi per “hot injection” di nanocristalli di kesterite (CZTS). Nel processo sviluppato all’Università di Trento si disciolgono dei sali a basso costo (cloruro di rame, zinco e stagno) in oleilammina e poi si scalda la soluzione in atmosfera controllata per ottenere i corrispondenti complessi metallici. La formazione delle nanoparticelle avviene in seguito all’aggiunta di zolfo nella soluzione quando essa raggiunge una temperatura sufficientemente alta (250- 290 °C).

L’impiego dei cloruri metallici al posto di quelli, più costosi, comunemente usati (acetilacetonati) rende però più critico il controllo della composizione finale delle nanoparticelle. La composizione può essere controllata agendo su quattro diversi parametri: temperatura di iniezione, quantità di cloruro di zinco, di zolfo e di oleilammina. In generale si osserva sempre una ridotta incorporazione dello zinco nelle nanoparticelle ed è necessario quindi l’impiego di un grande eccesso di zinco di partenza per compensare questo effetto. Lo studio compiuto in questa annualità ha tuttavia dimostrato che riducendo opportunamente la quantità di oleilammina si riesce a ridurre la perdita di zinco e quindi a controllare meglio la stechiometria finale delle nanoparticelle.

Le nanoparticelle vengono poi lavate, ridisperse in toluene e l’inchiostro risultante viene usato per depositare film di CZTS su vetro o su molibdeno per spin-coating. Il film di nanoparticelle deve essere trattato termicamente a temperature maggiori di 500 °C per produrre un film compatto e indurre la crescita dei grani che però si è rivelata molto difficile da controllare. Già nelle passate annualità si era osservato che era possibile ottenere campioni di CZTS con una buona cristallizzazione e un basso contenuto di fasi spurie usando un normale forno a tubo e combinando due step diversi di annealing: il primo in assenza di zolfo per accrescere i grani, il secondo, in presenza di zolfo, per eliminare le fasi spurie che si formano durante il trattamento precedente. I campioni ottenuti con questo processo hanno una buona morfologia ed una stechiometria corretta ma non producono celle funzionanti. Una possibile spiegazione è che si formi un’elevata densità di difetti superficiali che non permette la formazione di una giunzione rettificante con il CdS.

Viceversa è possibile ottenere dispositivi funzionanti, sia pure con prestazioni modeste, effettuando il processo di annealing nel forno IONVAC cioè nello stesso forno che produce celle di buona efficienza da precursori ottenuti per sputtering e in cui il campione è immerso in un flusso N<sub>2</sub>/zolfo. Probabilmente ciò è dovuto alla formazione di una superficie meno difettata ma la quasi totale assenza di crescita dei grani limita fortemente l’efficienza delle celle solari.

In questa annualità, esaminando la composizione chimica dei film tramite misure di GDOES, si è evidenziata una chiara correlazione tra contenuto di carbonio nel film e dimensione dei grani. Al di sopra di una certa concentrazione di carbonio non si osserva alcuna cristallizzazione dei film. Al ridursi del livello della contaminazione si osserva invece un aumento delle dimensioni dei grani.

Al momento non è ancora stato possibile determinare con sicurezza le ragioni che portano alla variabilità della contaminazione di carbonio nei film che deve quindi essere attribuita a contaminazioni non controllate durante il processo.

Un lavaggio più efficace dei nanocristalli ha mostrato la possibilità di ridurre le contaminazioni organiche, a discapito, tuttavia, di una adeguata adesione del film sul substrato. Questi risultati mostrano quindi che una strada più promettente per ottimizzare i materiali prodotti da inchiostri è quella di trovare degli additivi diversi dalla oleilammina, in grado di avere una funzione legante e contemporaneamente di essere facilmente rimossi durante gli annealing ad alta temperatura.

## 1 Introduzione

Le tecniche di deposizione di film sottili da fase liquida basate su soluzioni chimiche o inchiostri suscitano un grande interesse nella comunità scientifica poiché, rispetto ai metodi di deposizione in vuoto, consentono un notevole abbattimento dei costi e risultano facilmente scalabili a livello industriale.

Per tale motivo, parallelamente alle attività avviate in ENEA per lo sviluppo di film di CZTS depositati per sputtering in vuoto, il gruppo del Dipartimento DICAM dell'Università di Trento porta avanti un diverso approccio basato sulla crescita del materiale a partire da inchiostri di nanoparticelle disperse in opportuni solventi. In particolare, durante le scorse annualità è stata messa a punto una tecnica per la sintesi di nanoparticelle di kesterite utilizzando reagenti chimici a basso costo, ovvero semplici sali cloruri ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) disciolti in oleilamina. Portando la soluzione a  $180^\circ\text{C}$  si ha la formazione dei corrispondenti complessi metallici, mentre la formazione della kesterite avviene a seguito di un processo, detto hot-injection, che prevede l'aggiunta di zolfo a temperatura ambiente nella soluzione ad alta temperatura ( $270^\circ\text{C}$ ).

Questo metodo di hot-injection, che prevede la decomposizione termica dei sali in solventi alto bollenti, viene largamente utilizzato per produrre nanoparticelle monodisperse di calcogenuri binari, terziari o quaternari. Tuttavia, diversi lavori in letteratura mostrano che per ottenere un controllo accurato della composizione chimica delle nanoparticelle sono spesso necessari dei precursori metallici, additivi e/o solventi molto costosi (tipicamente composti organometallici come acetilacetoni [1] e solventi / surfattanti come acido oleico, dodecantiolo ed etilendiammina [2, 3, 4]).

L'uso dei sali cloruri è stato inizialmente proposto in letteratura come valida alternativa per ridurre i costi di produzione di nanoparticelle di CZTSSe [5], anche se nella sintesi continuano spesso ad essere utilizzati solventi/surfattanti tossici come il trioctylphosphine (TOPSe) e hexadecylamine (HDA), usati per dissolvere sia il selenio che i sali.

Un approccio più semplice ed economico basato sull'uso dei sali cloruri, zolfo in polvere e oleilamina è stato proposto dal nostro gruppo dell'Università di Trento [6] per produrre nanoparticelle di CZTS sulla scala dei grammi.

Nonostante il vantaggio della riduzione dei costi, è stato osservato che l'uso dei cloruri nella sintesi del CZTS/Se rende molto più complicato il controllo della stechiometria a causa di una elevata perdita di zinco durante la sintesi. Il controllo della stechiometria è un punto cruciale per lo sviluppo di questo materiale come strato assorbitore in celle fotovoltaiche, poiché è stato ampiamente dimostrato che per celle di alta efficienza è necessaria una composizione leggermente povera in rame e ricca in zinco [7, 1, 8].

Il problema del controllo della composizione dei nanocristalli di CZTS, e in particolare la correlazione tra la stechiometria e le diverse condizioni di sintesi, non è stato ancora chiarito completamente e merita una particolare attenzione in vista di una ulteriore ottimizzazione del materiale.

Questo studio, avviato già nella scorsa annualità, è stato completato durante questo ultimo anno di lavoro, esplorando l'influenza di tutti i parametri di sintesi sulla composizione finale delle nanoparticelle prodotte.

Il lavoro è stato poi dedicato alla caratterizzazione dei film ottenuti dopo i trattamenti termici, necessari per la cristallizzazione del film. Già nelle passate annualità, infatti, era emerso che la crescita dei grani è un punto critico del processo che richiede ulteriori indagini. Infatti, per ottenere una morfologia adatta per l'impiego dei film come strati assorbitori in celle fotovoltaiche era necessario effettuare un doppio processo termico, prima in atmosfera inerte e poi in presenza di zolfo, in un forno tubolare. In questo modo è stata ottenuta una buona crescita dei grani, con dimensioni tra 500 nm e 1  $\mu\text{m}$ . Tuttavia, i materiali cresciuti in questo modo non hanno permesso di ottenere celle solari funzionanti, probabilmente a causa di una superficie molto difettata che impedisce la formazione di una buona giunzione con il CdS. Effettuando invece dei trattamenti termici utilizzando il forno IONVAC in ENEA si erano riusciti ad ottenere dei

dispositivi che mostrano un chiaro effetto fotovoltaico, anche se fortemente limitati dalla bassa corrente dovuta a una scarsa cristallizzazione del CZTS.

Un obiettivo primario di questa annualità è stato quindi quello di chiarire le cause che limitano la crescita dei grani al fine di poter sviluppare un processo in grado di garantire simultaneamente una buona qualità dell'interfaccia e una buona cristallizzazione del film, fattori entrambi necessari per poter produrre dei dispositivi con una buona efficienza.

Questo studio ha fornito interessanti risultati, evidenziando per la prima volta il ruolo delle contaminazioni organiche nella cristallizzazione del CZTS, evidenziando così il punto critico dei processi di deposizione da fase liquida. In particolare è stato dimostrato che è possibile ottenere film con una buona morfologia controllando il contenuto di carbonio, individuando quindi un punto chiave per l'ulteriore ottimizzazione del materiale.

## 2 Studio dei parametri di sintesi sulle proprietà dei nanocristalli di CZTS

### 2.1 Influenza dei parametri di sintesi sulla stechiometria delle nanoparticelle

I report degli ultimi anni hanno mostrato che per produrre nano particelle di CZTS è fondamentale ottimizzare alcuni parametri della sintesi effettuata tramite hot-injection. Lo scopo del lavoro di ottimizzazione era quello di ottenere nanoparticelle con una stechiometria simile a quella ottimale per le applicazioni fotovoltaiche (Cu:Zn:Sn:S= 2:1.34:1.08:4) ovviando alla perdita di zinco dovuta all'instabilità dei suoi complessi. Lo studio svolto ha mostrato che la composizione finale delle nanoparticelle può essere controllata agendo su quattro diversi parametri: temperatura di iniezione (T/route), quantità di cloruro di zinco (Zn/route), di zolfo (S/route) e di oleilamina (OLA/route). Le prime tre vie portano sempre a una perdita di zinco piuttosto elevata e richiedono quindi l'impiego di un grande eccesso di zinco di partenza per compensare la successiva perdita di questo elemento durante la sintesi.

Lo studio compiuto nell'ultima annualità ha tuttavia dimostrato che il parametro che ci permette di controllare meglio la perdita di zinco è la quantità di oleilamina introdotta nella sintesi. L'oleilamina non funge solo da solvente ma è anche un agente chelante utilizzato per evitare l'auto agglomerazione degli ioni metallici a bassa temperatura e promuovere l'interazione con gli altri per formare CZTS a temperature più elevate. Ciononostante un elevato contenuto di oleilamina può impedire, proprio per la sua funzione chelante, agli ioni Zinco di reagire con gli altri elementi favorendone la sua perdita.

Un elenco di alcuni campioni prodotti per questi studi è riportato nella Tabella 1, insieme alla quantità di sali metallici, quantità di zolfo, oleilamina utilizzata per la sintesi e temperatura di hot-injection. Per ciascuna sintesi, vengono anche riportate la composizione dei nanocristalli prodotti e la percentuale di zinco perduto durante la sintesi, come rilevato dalle misure di X-Ray Fluorescence (XRF) su film depositati mediante spin-coating.

**Tabella 1: Lista dei campioni prodotti con diverse condizioni di sintesi: quantità relativa dei Sali metallici, zolfo, oleilamina e temperatura di hot-injection. Viene anche riportata la concentrazione relativa dei metalli (normalizzata rispetto a Cu=2) nei nanocristalli di CZTS.**

| route | sample               | Synthesis conditions |      |      |      |      |      |                 | CZTS NCs composition |      |      |                 |                 | Zn Loss                        |
|-------|----------------------|----------------------|------|------|------|------|------|-----------------|----------------------|------|------|-----------------|-----------------|--------------------------------|
|       |                      | Cu                   | Zn   | Sn   | S    | S/M  | OLA  | T <sup>hi</sup> | Cu                   | Zn   | Sn   | $\frac{Cu}{Sn}$ | $\frac{Zn}{Sn}$ | $1 - \frac{Zn^{NCs}}{Zn^{SY}}$ |
|       | ID                   | mmol                 | mmol | mmol | mmol | —    | mmol | °C              | —                    | —    | —    | —               | —               | %                              |
| Zn    | K1                   | 2                    | 2.68 | 1.08 | 4    | 0.69 | 60   | 270             | 2                    | 0.94 | 1.14 | 1.75            | 0.82            | 65                             |
|       | K2                   | 2                    | 3.11 | 1.08 | 4    | 0.65 | 60   | 270             | 2                    | 0.89 | 1.16 | 1.72            | 0.77            | 71                             |
|       | K3                   | 2                    | 4.02 | 1.08 | 4    | 0.56 | 60   | 270             | 2                    | 0.97 | 1.11 | 1.8             | 0.87            | 76                             |
| S     | K3 S+                | 2                    | 4.02 | 1.08 | 6    | 0.85 | 60   | 270             | 2                    | 3.28 | 1.18 | 1.7             | 2.78            | 19                             |
|       | K2 S++               | 2                    | 3.11 | 1.08 | 5.6  | 0.90 | 60   | 270             | 2                    | 1.78 | 1.11 | 1.8             | 1.6             | 43                             |
| T     | K2S++_T              | 2                    | 3.11 | 1.08 | 5.6  | 0.90 | 60   | 250             | 2                    | 2.06 | 1.15 | 1.74            | 1.79            | 34                             |
|       | K2S++_T <sup>+</sup> | 2                    | 3.11 | 1.08 | 5.6  | 0.90 | 60   | 290             | 2                    | 1.33 | 1.20 | 1.67            | 1.10            | 57                             |
| OLA   | K1_OLA-              | 2                    | 2.68 | 1.08 | 4    | 0.69 | 20   | 270             | 2                    | 2.43 | 1.10 | 1.81            | 2.2             | 9                              |
|       | K0_OLA-              | 2                    | 1.57 | 1.08 | 4    | 0.86 | 20   | 270             | 2                    | 1.31 | 1.10 | 1.81            | 1.19            | 17                             |

I primi tre campioni (K1, K2, K3, Zn/route) sono stati prodotti aumentando la quantità di sali di zinco nella soluzione di partenza rispetto alla composizione nominale desiderata. Come rivelato dalle misurazioni XRF (Tabella 1), la Zn/route è inefficace: la quantità di zinco perduto è elevata (Figura 1a) e la composizione finale (espressa utilizzando i rapporti metallici Cu/Sn e Zn/Sn nella Figura 2a) è lontana da quella considerata ottimale per le applicazioni fotovoltaiche.

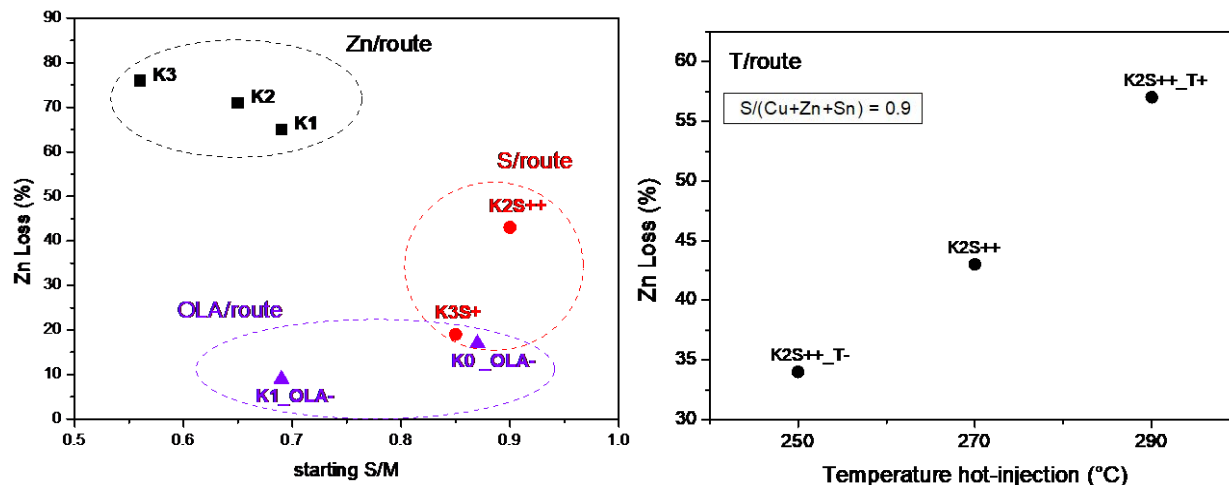
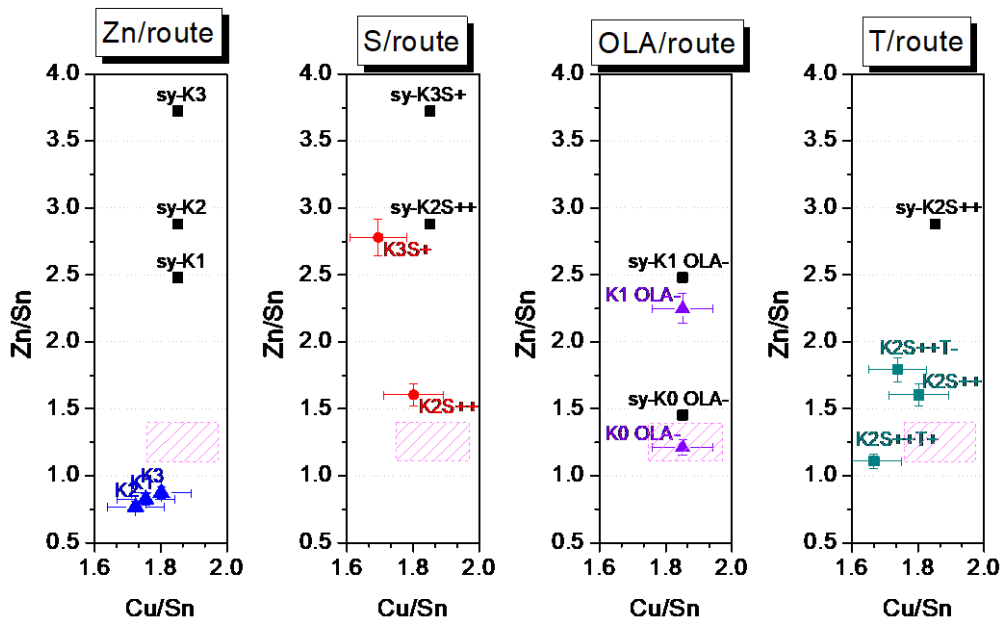


Figura 1: Perdita di zinco ottenuta con le diverse strategie di sintesi (Zn/route, S/route, OLA/route, T/route) riportate in Tabella 1.

La perdita di zinco può essere ridotta aumentando leggermente la quantità relativa di zolfo iniettata nella soluzione di partenza (S/route): i campioni K2S++ e K3S+ sono stati prodotti a partire dalle condizioni di sintesi “Zn-rich” dei campioni K2 e K3, aumentando il rapporto S/M da ~0.6 a ~0.9. In questo modo, la perdita di zinco è stata ridotta da circa il 70% al 20 ÷ 40%. Come meglio illustrato nella Figura 2b, a parte un leggero eccesso di zinco, il campione K2S++ mostra una composizione vicina a quella ottimale. La composizione potrebbe essere ulteriormente aggiustata ottimizzando ulteriormente questa via (S/route), ma una via più promettente sembra essere quella basata sulla variazione del contenuto di OLA (OLA/route). Come discusso in precedenza, infatti, la scarsa stabilità dei complessi Zn è un punto chiave, quindi la riduzione di OLA dovrebbe svolgere un ruolo cruciale nel limitare la perdita di zinco e ottenere la composizione desiderata, proprio per la sua funzione chelante. Gli esperimenti hanno effettivamente dimostrato che riducendo la quantità di OLA da 60 mmol (K1) a 20 mmol (K1\_OLA-) (Figura 1a) si ha una forte riduzione della perdita di zinco (fino a un minimo del 9%). In questo modo è quindi possibile avere un buon controllo della composizione dei nano cristalli, poiché resta simile a quella della soluzione di partenza (Figura 2c). Nanoparticelle di CZTS con composizione ottimale sono state quindi ottenute aggiustando la sintesi iniziale, utilizzando cioè una soluzione di partenza con composizione simile a quella desiderata, come nel caso del campione K0 OLA-.

È stato infine valutato anche l'effetto della temperatura di hot-injection (T/route). I campioni K2S++\_T<sup>-</sup> e K2S++\_T<sup>+</sup> sono stati prodotti con una sintesi analoga al K2S++, partendo quindi da un grande eccesso di zinco, ma lo zolfo è stato iniettato a 250°C e 290°C, invece di 270°C. L'analisi composizionale ha mostrato che la perdita di zinco aumenta all'aumentare della temperatura di iniezione (Figura 1b), probabilmente a causa di una più facile decomposizione dei complessi misti Cu<sub>2</sub>ZnSn-oleate ad alta temperatura [9].



**Figura 2: Composizione dei campioni di nanocristalli di CZTS ( $K_x$ ), paragonata a quella della soluzione iniziale corrispondente ( $sy-K_x$ ). L'area ombreggiata rappresenta il range di composizione ottimale per le applicazioni fotovoltaiche.**

Alla luce di questi risultati, nel corso dell'ultimo anno sono state quindi sintetizzate nanoparticelle introducendo una minore quantità di solvente nella sintesi. Riducendo la quantità di oleilamina è stato possibile evitare l'impiego di un forte eccesso di zinco, migliorando il controllo sulla stechiometria dei nanocristalli prodotti.

### 2.1.1 Caratterizzazione di film nanocristallini di CZTS con la stechiometria corretta

Le nanoparticelle ottenute con le nuove condizioni di sintesi sono state caratterizzate mediante spettrofotometria UV-VIS e spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), al fine di valutare l'energia della gap e gli stati di valenza degli elementi della kesterite. Per questi esperimenti, le nanoparticelle sono state depositate su substrati di vetro mediante spin-coating ed essiccate con un trattamento termico (TT0) a bassa temperatura (200°C) per 10 min.

Lo spettro di trasmittanza è riportato in Figura 3, insieme alla curva  $(\alpha E)^2$  corrispondente. L'energia della gap ottenuta dal plot di Tauc è di circa 1,5 eV, in accordo con il valore riportato in letteratura per la kesterite [10, 11].

Gli spettri XPS misurati su un ampio intervallo di energia di legame (0-1200 eV) hanno rivelato la presenza dei soli elementi che costituiscono la kesterite (Cu, Zn, Sn e S), a parte minime tracce di ossigeno. Misure a più alta risoluzione sono quindi state effettuate nelle regioni dei diversi livelli di core: Cu 2p, Zn 2p, Sn 3d e S 2p. Gli spettri sono riportati in Figura 4. Lo spettro del Cu 2p presenta due picchi con uno *split* di 20 eV, in accordo con la separazione standard (19,9 eV) del Cu (I). Nessun picco di "shake-up" è stato trovato ad energie di legame più alte (BE), indicando quindi che il campione è costituito solo da Cu nello stato di ossidazione +1, escludendo quindi la presenza di CuS come fase spuria. I picchi Zn 2p hanno uno *split* di 23 eV, che può essere assegnato allo ione Zn (II), mentre lo spettro del Sn3d è in buon accordo con il valore dello Sn (IV). L'allargamento del picco 2p dello zolfo, che si trova nell'intervallo di 160 eV, suggerisce che questo elemento si trova sotto forma di solfuro.

I risultati XPS sono in accordo con i valori delle energie di legame riportate in letteratura per il CZTS [12, 13, 14].

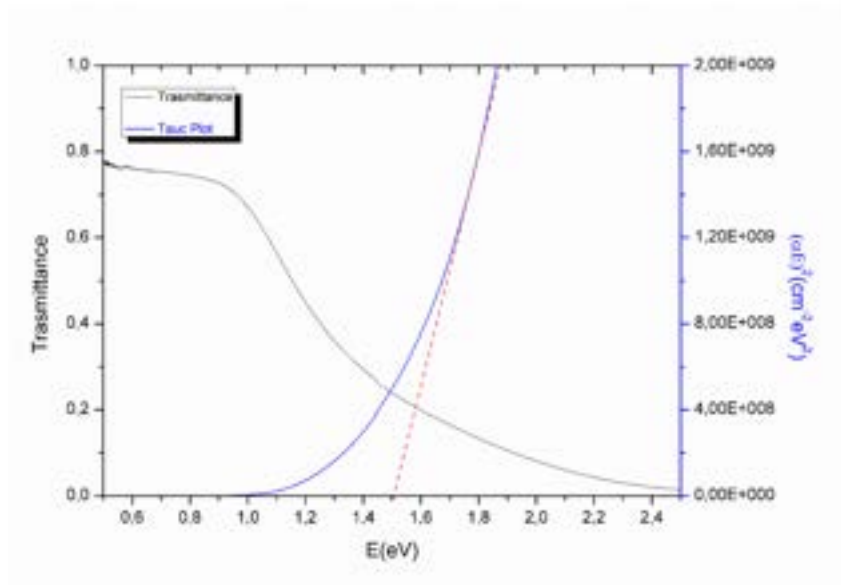


Figura 3: Spettro di Trasmittanza e Plot di Tauc del campione K0\_OLA- sample

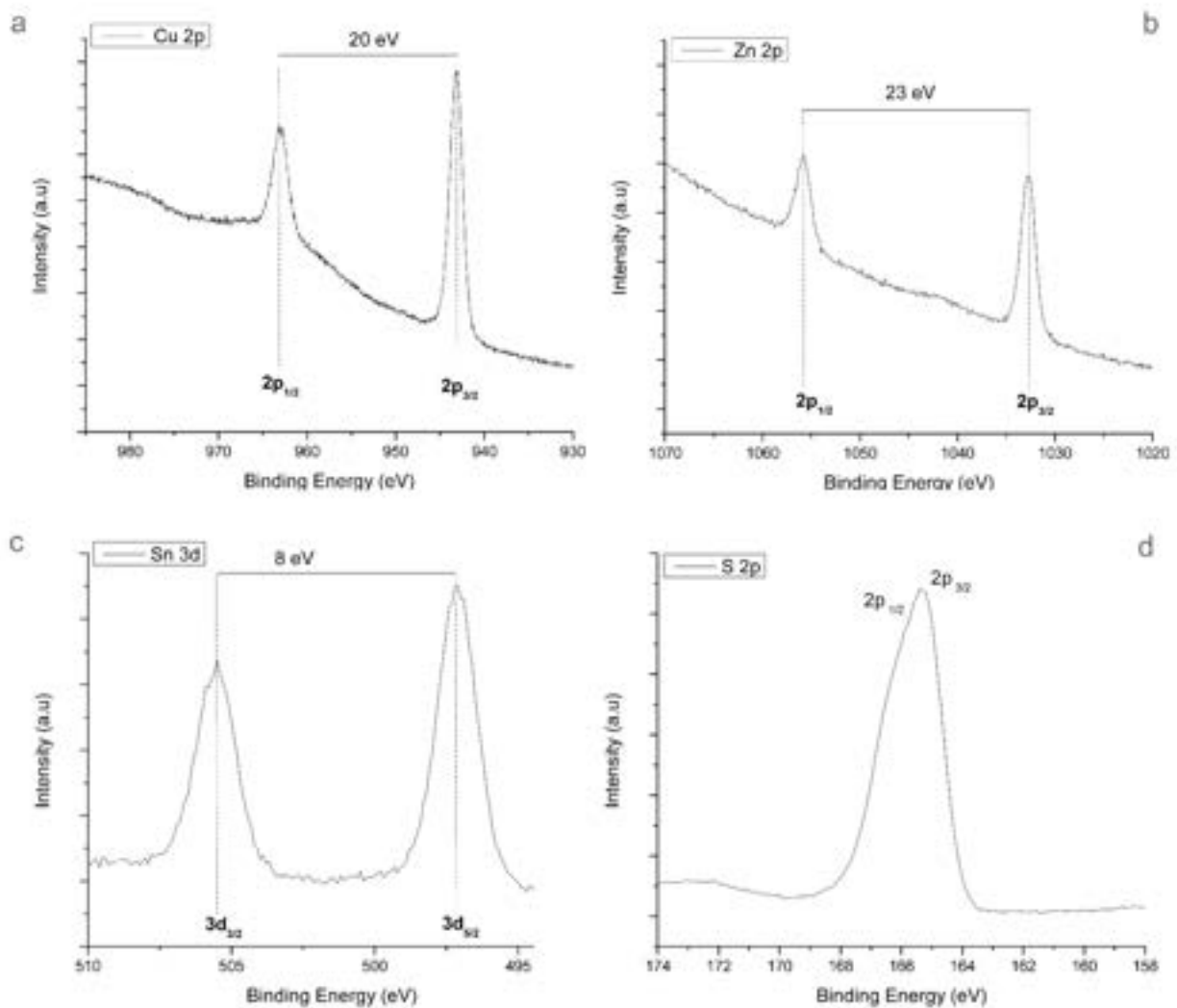
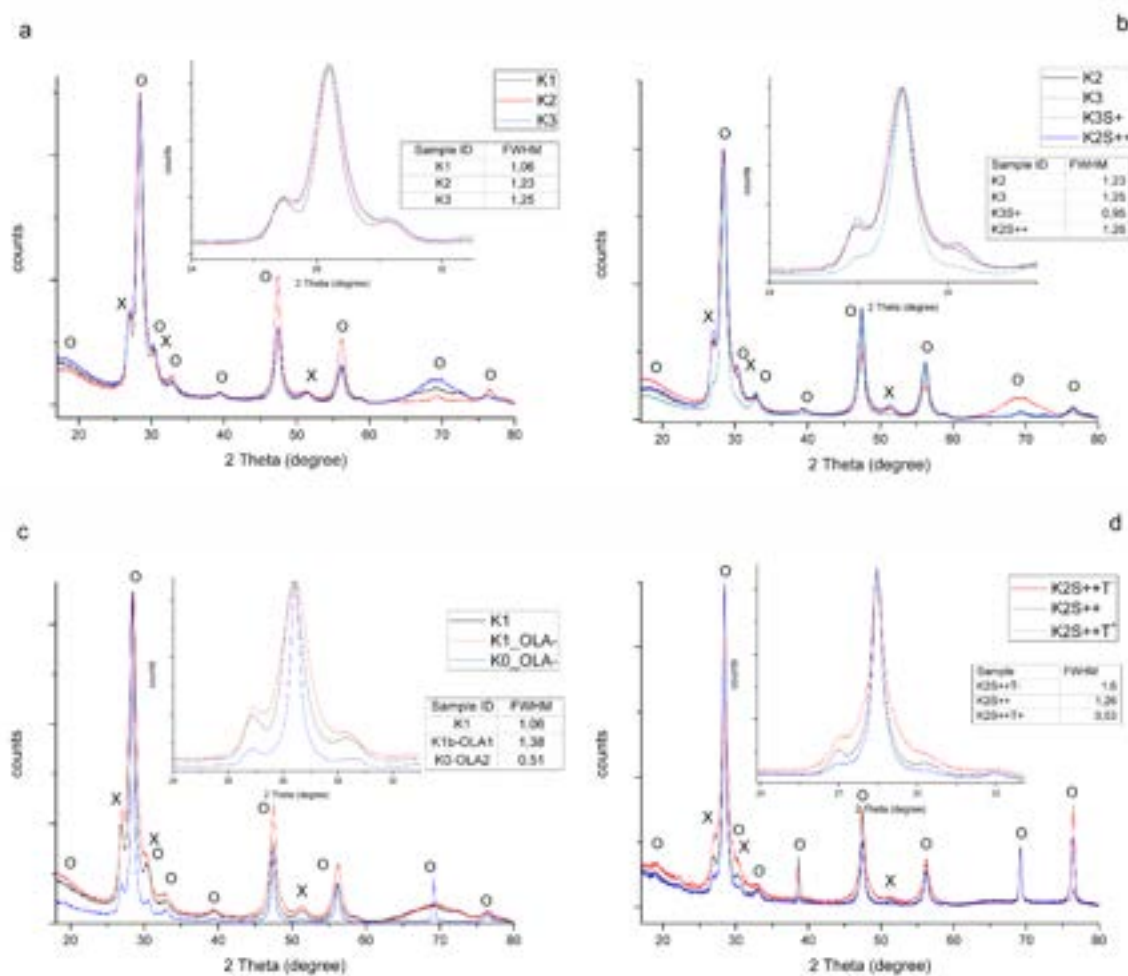


Figura 4: Spettri XPS dei livelli di core Cu2p (a), Zn2p (b), Sn3d (c) e S2p (d) misurati nel campione K0\_OLA-.

## 2.2 Analisi microstrutturale dei nano cristalli prodotti

In Figura 5 sono stati riportati gli spettri XRD dei film sottili ottenuti dalle sintesi riportate in Tabella 1. I profili di diffrazione mostrano il pattern tipico della kesterite, il picco principale a 28,5 ° implica un orientamento preferenziale nel piano (112). I diffrattogrammi sono stati analizzati tramite il metodo di Rietveld, utilizzando il software TOPAS (versione 6 Bruker AXS, 2015) e i dati sono riportati in Tabella 2. Per modellare i profili è stato necessario usare due diverse fasi: kesterite tetragonale (JCPDS 26-0575) e CZTS wurtzite esagonale (JCPDS 36-1450).



**Figura 5: Spettri XRD di film sottili di CZTS ottenuti dalle sintesi riportate in Table 1: zinc route (a), sulphur route (b), ola route (c) e temperature route (d) (O CZTS tetragonale, X CZTS esagonale wurtzite).**

È necessario osservare che oltre alla kesterite potrebbero essere presenti anche altre fasi spurie, come  $\text{Cu}_2\text{SnS}_3\text{-CTS}$  (JCPDS 19-0412),  $\text{CuS}$  (JCPDS 89-2073) e  $\text{ZnS}$ , poiché, avendo posizioni di picchi XRD simili al CZTS, il loro segnale potrebbe essere nascosto dal pattern del CZTS. Tuttavia, i risultati dell'XPS discussi prima suggeriscono che la presenza di  $\text{CuS}$  è improbabile nei campioni con la stechiometria corretta. Osserviamo inoltre che non sono state rilevate altre fasi secondarie come  $\text{Cu}_2\text{S}$  e  $\text{SnS}_2$ .

Per quanto riguarda la fase di CZTS, non è stata osservata alcuna variazione del rapporto tra fase esagonale e tetragonale variando alla quantità di zinco. Il confronto tra i campioni K2 e K2S++ mostra che anche il cambiamento del contenuto di zolfo nella soluzione di partenza (S/route) non influenza il rapporto tra fase esagonale e tetragonale. Tuttavia, quando l'aumento di zolfo è combinato con un grande eccesso di zinco

come nel campione K3S+, si riscontra un grande aumento della fase tetragonale, come suggerito dalla diminuzione della spalla della fase esagonale e, allo stesso tempo, dalla scomparsa del picco associato al piano (103) della fase CZTS-wurtzite. Tuttavia, questo risultato è più probabilmente correlato alla presenza di una fase di ZnS cubica, che si forma ragionevolmente come risultato della composizione del campione altamente ricca in Zn (vedi Tabella 1, K3S+), aumentando così l'intensità del picco (112) del CZTS tetragonale sovrapposto.

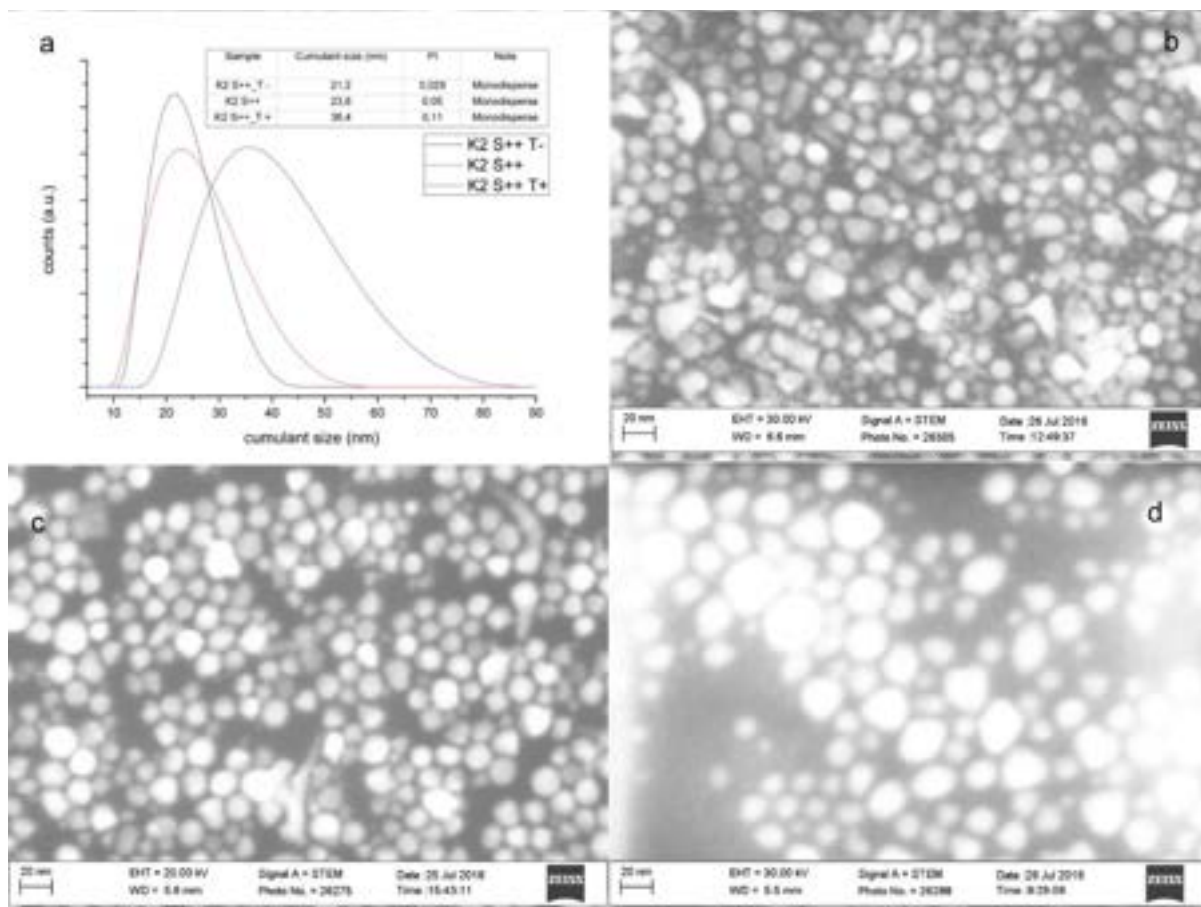
Nel campione K0-OLA-, ottenuto abbassando sia la quantità di OLA che l'eccesso di zinco in soluzione, è stata osservata una diminuzione della fase esagonale (13%).

Infine, la Figura 5d mostra gli spettri ottenuti variando la temperatura di hot-injection. Questo parametro influenza fortemente la fase cristallografica delle NC: la quantità di fase esagonale (wurtzite-CZTS) aumenta al diminuire della temperatura (da ~ 5% a 290 °C a ~ 30% a 250 °C). Questo risultato è in accordo con la letteratura [15] mostrando che per condizioni di sintesi simili a quelle usate nel presente lavoro la formazione di wurtzite è favorita a temperature più basse (250 °C), mentre la fase tetragonale si forma su un intervallo più ampio di temperature.

Per ogni sintesi, la dimensione del dominio cristallino è stata stimata dall'equazione di Scherrer utilizzando l'FWHM del picco principale (112) nel pattern XRD (Tabella 2). In generale, i cambiamenti nel contenuto di zinco e zolfo non influenzano drasticamente le dimensioni dei nanocristalli di CZTS, che vanno da 16 a 20 nm come riportato anche nei nostri precedenti lavori [6]. Viceversa, si osserva una variazione delle dimensioni delle nanoparticelle variando sia la quantità di OLA che la temperatura di hot-injection. Una quantità inferiore di oleilamina, in una sintesi quasi stechiometrica leggermente ricca in zinco (come nel campione K0-OLA-), porta ad un aumento delle dimensioni dei nanocristalli fino a 34 nm. Secondo la letteratura, una quantità crescente di oleilamina riduce la dimensione dei nanocristalli diminuendo l'energia superficiale delle particelle [16], ma questo effetto diventa quasi trascurabile quando si lavora con una quantità di zinco più elevata (come per la sintesi K1 e K1-OLA -). Infine, la larghezza del picco diminuisce all'aumentare della temperatura (Figura 5d): lavorando a 290 °C sono stati ottenuti nanocristalli di CZTS fino a 35 nm mentre dimensioni più piccole, rispettivamente 16 e 13 nm, sono state ottenute riducendo la temperatura di iniezione a 270°C e 250 °C. Questo trend è in accordo con le misure di Dynamic Light Scattering (DLS) e di microscopia elettronica in trasmissione (STEM), effettuate anche nella scorsa annualità su campioni prodotti con sintesi analoghe e riportate qui in Figura 6.

**Tabella 2: Percentuali di fase e dimensioni dei domini cristallini in base all'analisi TOPAS dei profili di diffrazione**

| Sample               | hexagonal (%) | tetragonal (%) | Size (nm) |
|----------------------|---------------|----------------|-----------|
| K1                   | 18            | 83.0           | 18        |
| K2                   | 18.7          | 81.3           | 16        |
| K3                   | 21            | 79.0           | 16        |
| K3 S+                | 7.0           | 93             | 20        |
| K2 S++               | 18.4          | 81.6           | 16        |
| K2S++_T              | 31.5          | 68.5           | 13        |
| K2S++_T <sup>+</sup> | 5.4           | 94.6           | 35        |
| K1_OLA-              | 19.2          | 80.8           | 14        |
| K0_OLA-              | 13.0          | 87.0           | 34        |

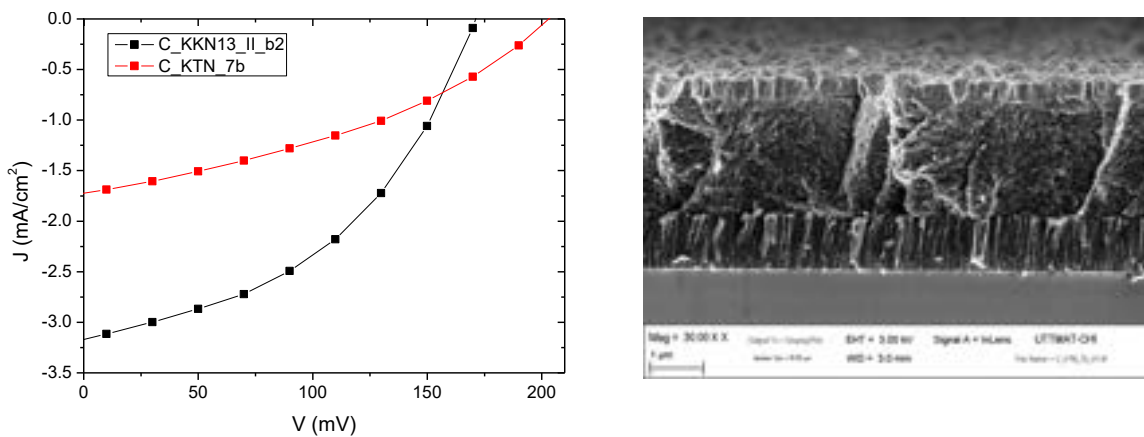


**Figura 6: DLS data (a) and STEM micrographs of CZTS NCs obtained at three different hot-injection temperatures: 250°C (b), 279°C (b), 290°C (d).**

### 3 Cristallizzazione dei film di CZTS

La crescita dei grani è un punto abbastanza critico per le applicazioni fotovoltaiche di un materiale, poiché la grande densità di difetti a bordo grano introduce una forte ricombinazione dei portatori fotogenerati che limitano la fotocorrente del dispositivo. La bassa qualità morfologica dei film di CZTS prodotti nella scorsa annualità è stato probabilmente il principale fattore che ha limitato le prestazioni delle celle prodotte con gli inchiostri sviluppati a Trento. Nel report precedente avevamo già mostrato alcune celle fotovoltaiche, ottenute solforizzando i film di nanoparticelle nel forno IONVAC in ENEA, evidenziando il basso grado di cristallizzazione dello strato assorbitore in CZTS. Questo limita fortemente la corrente di corto circuito, come mostrato dalle caratteristiche IV di due celle riportate come esempio in Figura 7, insieme a una loro foto SEM in sezione.

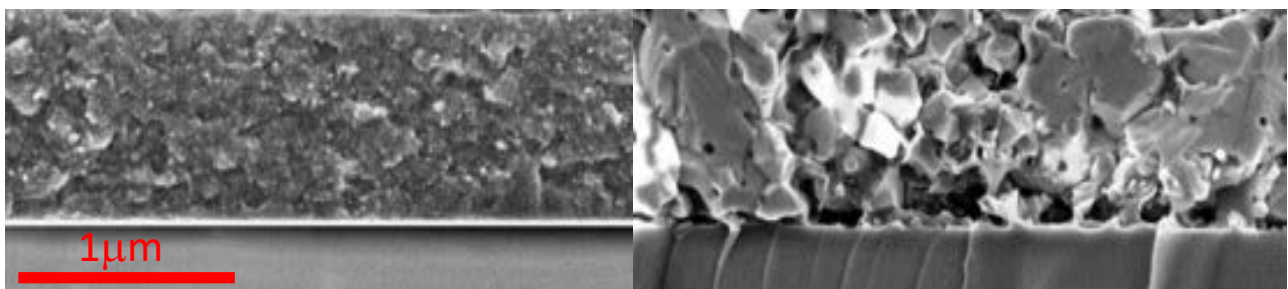
La crescita dei grani è un problema tipico dei film di CZTS cresciuti da nanoparticelle. Anche in letteratura, infatti, molti gruppi riportano che nel caso della kesterite a base di puro zolfo è molto difficile ottenere una buona cristallizzazione del materiale durante il trattamento termico ad alta temperatura (550 – 570 °C). Recentemente sono stati pubblicati dei buoni risultati utilizzando nanoparticelle di CZTS con struttura cristallina della wurtzite, una fase esagonale metastabile che funge probabilmente da *driving force* per la crescita dei grani [15, 17, 18].



**Figura 7: Caratteristica IV di due celle in CZTS prodotte da inchiostri di nanoparticelle e immagine SEM di una cella in sezione.**

Come mostrato nei paragrafi precedenti, le nanoparticelle sintetizzate nei nostri processi mostrano tipicamente la struttura tetragonale della kesterite, con un leggero aumento della fase esagonale (fino a un massimo di circa il 30%) abbassando la T di hot-injection da 270 a 250°C.

Nei nostri esperimenti, la presenza di questa fase wurtzite (almeno nelle percentuali osservate) non ha avuto un effetto apprezzabile sulla crescita dei grani. Molto spesso, infatti, indipendentemente dalla struttura cristallina delle nanoparticelle di partenza, sono stati ottenuti film con grani piuttosto grandi (dell'ordine di 500 nm) utilizzando un semplice trattamento termico in un forno a tubo in atmosfera inerte in assenza di zolfo (TT1). Effettuando invece dei trattamenti di solforizzazione (ovvero introducendo vapori di zolfo durante l'annealing, TT2) si ottengono campioni con grani molto piccoli o completamente privi di cristallizzazione. Un esempio è mostrato in Figura 8, dove sono confrontate le foto SEM di due tipici film di CZTS ottenuti con i due diversi trattamenti termici con e senza zolfo.



**Figura 8: Sezioni SEM di film di CZTS ottenuti da nanoparticelle sottoposte a trattamento termico con zolfo (TT2, a sinistra) e senza zolfo (TT1, a destra).**

Questi risultati sono stati osservati su diversi campioni con stechiometrie variabili. In particolare è interessante notare che con i TT1 senza zolfo si è osservata una buona crescita dei grani anche nel caso di inchiostri con composizioni lontane da quella ottimale (ad esempio con un grande eccesso di zinco), e che invece con i TT2 in presenza di zolfo non si riesce ad ottenere alcuna cristallizzazione anche nel caso di campioni con composizione ottimale (Figura 9).

Tuttavia è necessario osservare che la crescita dei grani rimane un punto piuttosto critico poiché in alcuni casi, anche usando i trattamenti termici ottimizzati empiricamente senza zolfo, non si osserva alcuna cristallizzazione del film.

Un'ipotesi per spiegare questa irriproducibilità è che gli inchiostri possano contenere delle contaminazioni organiche (provenienti ad esempio da residui di OLA) che impediscono la crescita dei grani. Per indagare su questa possibilità sono state fatte delle misure di GDOES (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) su alcuni campioni per analizzare il contenuto di carbonio presente nel materiale e studiare la possibile correlazione con le proprietà morfologiche dei film.

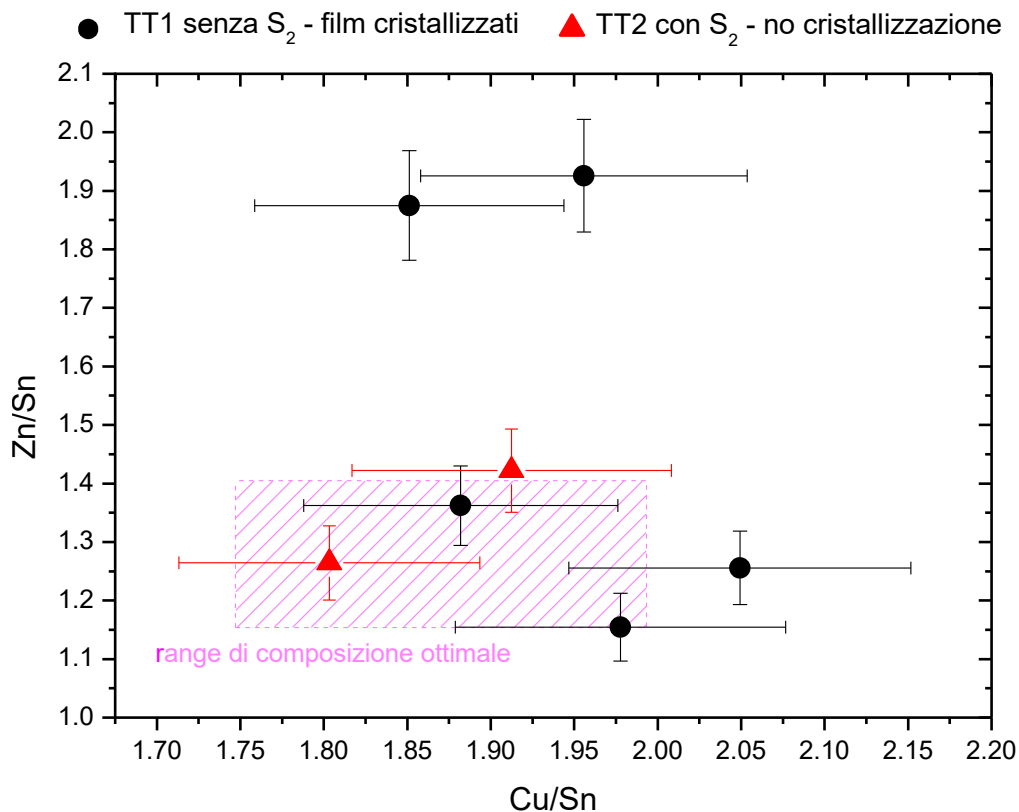
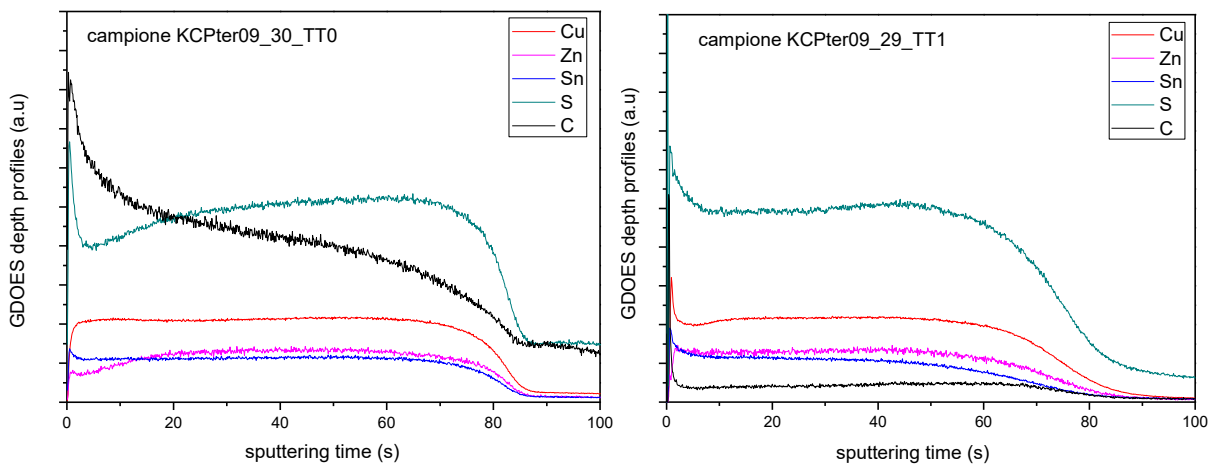


Figura 9: Composizione di film di CZTS con diversa morfologia, ottenuti con trattamenti termici con e senza zolfo.

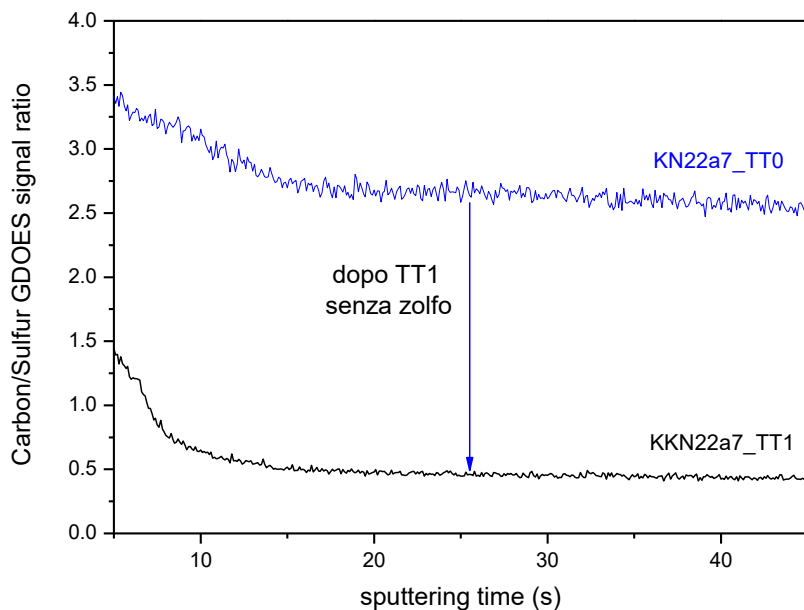
### 3.1 Contaminazioni da carbonio e crescita dei grani

In Figura 10 sono riportati dei tipici profili di distribuzione GDOES dei diversi elementi nei film di CZTS misurati dopo il solo trattamento di essiccazione a bassa temperatura (TT0) e dopo l'annealing a più alta temperatura TT1. Il segnale GDOES di ogni elemento dipende dalla sensibilità del detector e perciò tutti i profili sono riportati in unità arbitrarie. Questa tecnica è molto utile perché, a differenza delle tecniche di caratterizzazione chimica comunemente utilizzate come l'EDX o XRF, permette di identificare chiaramente anche elementi molto leggeri come il carbonio. Nei nostri campioni, questo elemento viene rilevato in modo evidente nei film dopo il TT0, evidenziando così la presenza di residui organici nei materiali di partenza, mentre il segnale diminuisce in modo evidente dopo il TT1 a più alta temperatura.



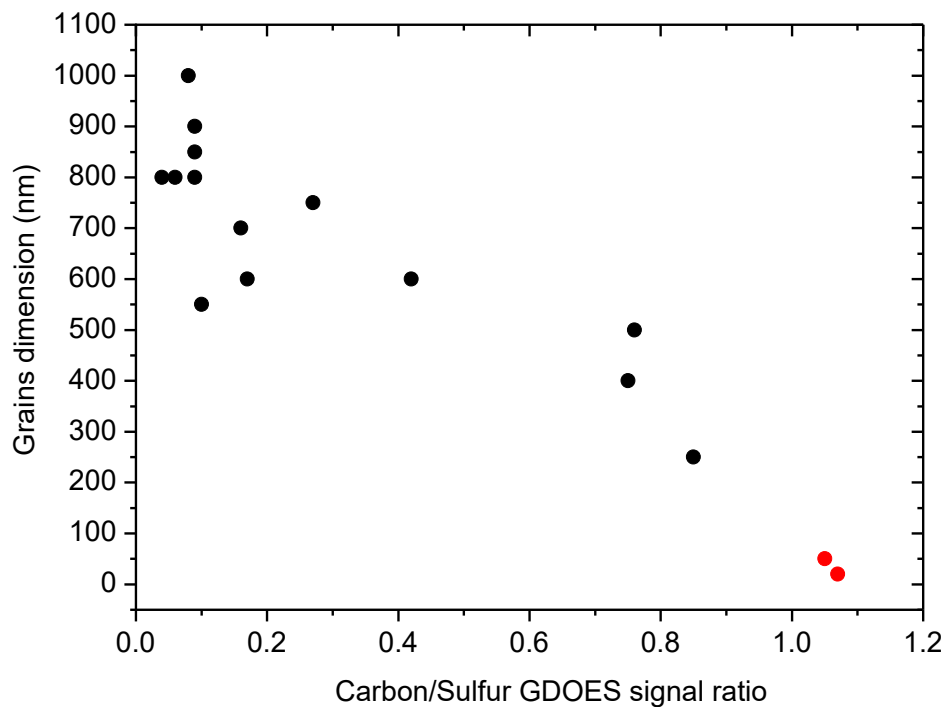
**Figura 10: Profili GDOES dei diversi elementi nei film di CZTS misurati dopo il trattamento di essiccazione TT0 e dopo il successivo trattamento termico ad alta temperatura senza zolfo (TT1).**

Anche se questa tecnica non permette di quantificare la concentrazione assoluta di carbonio nel materiale, è comunque possibile fare un confronto relativo tra i diversi film esprimendo la quantità di carbonio in funzione di un altro elemento del CZTS, ad esempio lo zolfo, che è sempre circa il 50% in tutti i campioni (come verificato da misure EDX). Per analizzare il contenuto di residui organici nei diversi film useremo quindi il rapporto  $C_{GD}/S_{GD}$  tra i segnali GDOES dei due elementi. Un’analisi tipica è riportata come esempio in Figura 11, dove viene rappresentato il rapporto  $C_{GD}/S_{GD}$  misurato nello stesso film di CZTS dopo i trattamenti TT0 e TT1.



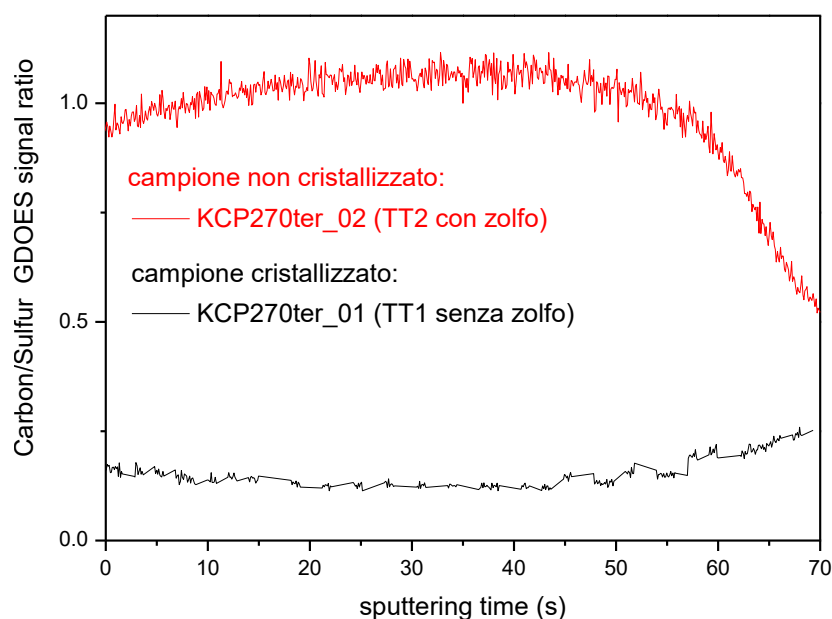
**Figura 11: Quantità di carbonio (espressa come rapporto  $C_{GD}/S_{GD}$ ) in un film di CZTS ottenuto per spin-coating di nanoparticelle e misurato dopo i trattamenti termici TT0 e TT1.**

Questo tipo di analisi è stato effettuato su un elevato numero di campioni, ottenuti utilizzando diversi inchiostri e diversi trattamenti termici (TT1 con zolfo e TT2 senza zolfo). E’ stata così evidenziata una importante correlazione tra il contenuto di carbonio rilevato nel film e le dimensioni dei grani (stimate dalle analisi SEM), come mostrato chiaramente dal grafico in Figura 12.



**Figura 12:** Correlazione tra la dimensione dei grani e il contenuto di carbonio in film di CZTS. I dati in nero/rosso corrispondono a campioni sottoposti a TT1(senza zolfo) /TT2(con zolfo).

I dati in nero corrispondono a campioni ottenuti con TT1 senza zolfo, usando inchiostri ottenuti da sintesi simili. I dati in rosso corrispondono invece ai campioni ottenuti da sintesi analoghe, ma sottoposti a TT2 in atmosfera di zolfo, che mostrano una totale assenza di cristallizzazione. In questi campioni è stata misurata una concentrazione di carbonio maggiore rispetto a quella misurata in tutti gli altri campioni sottoposti a TT1 senza zolfo. Un confronto diretto è riportato in Figura 13, dove sono mostrati i profili  $C_{GD}/S_{GD}$  di due campioni ottenuti dallo stesso inchiostro, sottoposto a TT1 senza zolfo o a TT2 con zolfo.



**Figura 13:** contenuto di carbonio (espresso come rapporto  $C_{GD}/S_{GD}$ ) in due film ottenuti dallo stesso inchiostro e sottoposti a due diversi trattamenti termici (TT1 con zolfo e TT2 senza zolfo).

Una possibile spiegazione di questo risultato è che, durante il TT1 senza zolfo, nella capsula utilizzata per l'annealing dei campioni nel forno a tubo rimangono delle tracce di ossigeno che aiutano a rimuovere le contaminazioni organiche per combustione. Viceversa, durante il TT2 in presenza di zolfo l'ossigeno può reagire formando  $\text{SO}_2$  non risultando più disponibile per la combustione delle fasi organiche.

La verifica di questa ipotesi richiederà ulteriori esperimenti, introducendo ad esempio una quantità controllata di ossigeno durante i trattamenti termici ad alta temperatura.

La variazione del contenuto di carbonio osservata nei campioni riportati in Figura 12 non è di semplice spiegazione, poiché tutti i film sono stati prodotti con procedure simili. Questa variabilità deve quindi essere attribuita a contaminazioni non controllate o non controllabili durante il processo (legate ad esempio a piccole variazioni di purezza tra diversi lotti dei reagenti chimici utilizzati, contaminazioni legate all'invecchiamento dei reagenti, stato di pulizia del forno, variazioni delle contaminazioni di ossigeno del gas inerte, ecc.) che non permettono una appropriata riproducibilità dei materiali.

Ad esempio, nel caso di bassissimo contenuto di carbonio sono stati ottenuti dei film anche di ottima qualità morfologica, come quello su vetro mostrato in Figura 14, che se depositati su molibdeno, potrebbero essere impiegati per la fabbricazione di dispositivi. Tuttavia, a causa di queste variazioni di contaminazioni organiche, questo grado di cristallizzazione non è sempre ripetibile.

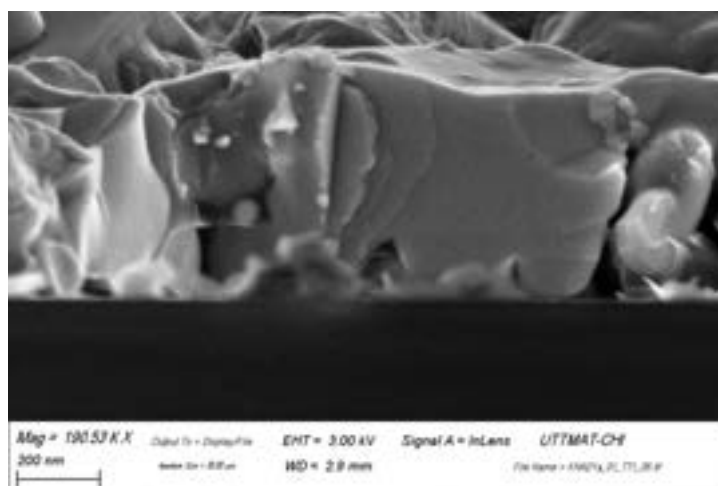


Figura 14: esempio di film di CZTS con un buon grado di cristallizzazione

Alla luce dei risultati discussi, per provare a favorire la cristallizzazione dei film abbiamo provato a ridurre le contaminazioni organiche prima del trattamento termico ad alta temperatura. Un primo tentativo è stato quello di aumentare il numero di lavaggi delle nanoparticelle usando una soluzione di etanolo:toluene=5:1 prima della dispersione in toluene. Tuttavia, non è stata osservata una significativa diminuzione di carbonio all'aumentare dei lavaggi. Una riduzione significativa dei residui carboniosi è stata invece ottenuta cambiando il tipo di lavaggio, aggiungendo degli step di sonicazione in diversi solventi (isopropanolo ed etanolo).

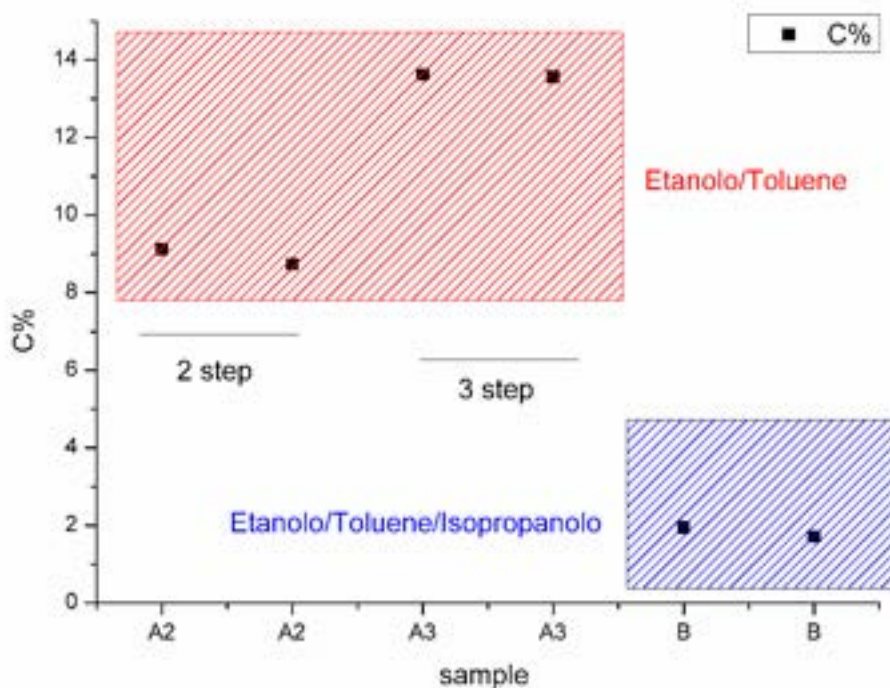
Alcuni risultati sono mostrati in Tabella 3 e in Figura 15, dove è riportata la concentrazione di carbonio contenuta in nanoparticelle di CZTS ottenute da tre diverse preparazioni (con la stessa stechiometria di partenza) e sottoposte a diversi lavaggi: i campioni A2 e A3 hanno subito rispettivamente due e tre step di lavaggio con una soluzione 1:5 di toluene ed etanolo, secondo il procedimento classico seguito negli ultimi anni; il campione B invece è stato lavato prima con toluene ed etanolo, poi con isopropanolo e nell'ultimo step solo con etanolo.

La concentrazione di Carbonio è stata determinata con un analizzatore elementare LECO. L'analisi si basa su una combustione rapida e completa (Flash) del campione a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  e in eccesso di Ossigeno. I prodotti della

combustione sono fatti poi passare attraverso una seconda fornace (Afterburner) ad 850 °C per una ulteriore ossidazione. I gas sono poi raccolti in un contenitore all'interno del quale sono omogeneizzati ed inviati ai rivelatori ad assorbimento infrarosso per la misura del Carbonio sotto forma di CO<sub>2</sub>.

**Tabella 3: Contenuto di carbonio misurato in film di nanoparticelle di CZTS sottoposte a diversi lavaggi**

| Sample | Numero Lavaggi | Solventi                     | Carbonio (wt%) |
|--------|----------------|------------------------------|----------------|
| A2     | 2              | Etanolo/Toluene              | 9              |
| A3     | 3              | Etanolo/Toluene              | 14             |
| B      | 3              | Etanolo/Toluene/Isopropanolo | 2              |



**Figura 15: Contenuto di carbonio misurato in film di nanoparticelle di CZTS sottoposte a diversi lavaggi.**

I dati indicano che il semplice aumento del numero di lavaggi non comporta nessuna riduzione del contenuto di carbonio nelle nanoparticelle. Nell'ipotesi che il contenuto di carbonio derivi da residui di oleilamina ancora presenti nel campione questo tipo di lavaggio sembra essere inadatto alla rimozione totale dell'agente chelante. Il nuovo tipo di lavaggio invece permette di abbassare il contenuto di carbonio che passa da circa l'8% al 2%.

Nonostante il successo ottenuto in termini di contaminazioni carboniose, è necessario osservare che una rimozione eccessiva delle componenti organiche prima dei trattamenti ad alta temperatura non permette la deposizione di film sufficientemente compatti, suggerendo quindi che, almeno nella fase iniziale di deposizione ed essiccazione del film a bassa temperatura, sia conveniente mantenere una certa ricopertura della superficie delle nanoparticelle con molecole organiche capaci di favorire una buona adesione tra le diverse particelle e con il substrato.

Questi risultati mostrano quindi che una strada più promettente per ottimizzare i materiali prodotti da inchiostri è quella di trovare dei solventi diversi, in sostituzione della OLA, in grado da avere una funzione legante e contemporaneamente di essere facilmente rimossi durante gli annealing ad alta temperatura.

### 3 Conclusioni

Gli esperimenti effettuati durante l'annualità 2016-2017 hanno mostrato che, grazie al lavoro sull'ottimizzazione delle condizioni di sintesi, abbiamo ormai raggiunto un ottimo controllo della stechiometria e delle dimensioni delle nanoparticelle. Tuttavia i film realizzati da queste nanoparticelle cresciute per hot-injection in oleilamina contengono delle contaminazioni organiche difficili da controllare. Studi mirati basati su misure di GDOES hanno evidenziato una importante correlazione tra contenuto di carbonio nel film e dimensione dei grani, mostrando che concentrazioni elevate di residui carboniosi non permettono alcuna cristallizzazione dei film. Nel caso invece di basse contaminazioni organiche si è ottenuto un buon grado di cristallizzazione. Tuttavia, il livello di tali contaminazioni è risultato poco controllabile, introducendo così dei problemi di riproducibilità dei materiali prodotti.

Gli esperimenti di ottimizzazione del lavaggio dei nanocristalli ha mostrato la possibilità di ridurre le contaminazioni organiche, a discapito, tuttavia, di una adeguata adesione del film.

I risultati di questi studi hanno quindi suggerito una diversa strategia per l'ulteriore ottimizzazione dei film cresciuti da inchiostri, che prevede la sostituzione della OLA con additivi di diverso tipo. Verranno inoltre modificate le condizioni dei trattamenti termici (per esempio effettuando processi in vuoto o innalzando la temperatura di essiccazione) per favorire la decomposizione e la evaporazione delle residue componenti organiche in maniera da promuovere la cristallizzazione del materiale.

Al fine di ottimizzare la riproducibilità dei campioni prodotti, ci proponiamo inoltre di provare due nuove tecniche più semplici per la formazione delle nanoparticelle. La prima prevede che i nanocristalli vengano fatti precipitare da una unica soluzione contenente già tutti gli elementi necessari (senza il passaggio per la hot-injection della soluzione contenente lo zolfo). La seconda si basa invece sulla creazione delle NP tramite ball-milling degli elementi puri utilizzando giare opportune per minimizzare le contaminazioni (ottone, zirconia etc..).

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1] Q. Guo, G. M. Ford, W.-C. Yang, B. C. Walker, E. A. Stach, H. W. Hillhouse, and R. Agrawal, "Fabrication of 7.2% efficient CZTSSe solar cells using CZTS nanocrystals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 17384–17386, Nov. 2010.
- [2] X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, "Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals: a novel quaternary semiconductor," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 11, pp. 3141–3143, 2011.
- [3] M. Zhou, Y. Gong, J. Xu, G. Fang, Q. Xu, and J. Dong, "Colloidal CZTS nanoparticles and films: Preparation and characterization," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 574, pp. 272–277, 2013.
- [4] M. Cao and Y. Shen, "A mild solvothermal route to kesterite quaternary  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles," *Journal of Crystal Growth*, vol. 318, pp. 1117–1120, 2011.
- [5] A. Shavel, J. Arbiol, and A. Cabot, "Synthesis of quaternary chalcogenide nanocrystals: Stannite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 4514–4515, Mar. 2010.
- [6] C. L. Azanza Ricardo, F. Girardi, E. Cappelletto, R. D'Angelo, R. Ciancio, E. Carlino, P. Ricci, C. Malerba, A. Mittiga, R. di Maggio, and P. Scardi, "Chloride-based route for monodisperse  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles preparation," *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 7, p. 043150, 2015.
- [7] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi, "Development of CZTS-based thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2455–2460, Feb. 2009.
- [8] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, "High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 20, pp. E156–E159, 2010.
- [9] S. Ananthakumar, J. Ram Kumar, and S. Moorthy Babu, "Colloidal synthesis and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoplates," *J. Semicond.*, vol. 38, p. 033007, 2017.

- [10] C. Persson, "Electronic and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 053710, Mar. 2010.
- [11] W. Liu, B. Guo, X. Wu, F. Zhang, and K. Mak, C.L. and Wong, "Facile hydrothermal synthesis of hydrotropic  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystal quantum dots: band-gap engineering and phonon confinement effect," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 3182, 2013.
- [12] W. Wang, H. Shen, F. Jiang, X. He, and Z. Yue, "Low-cost chemical fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  microparticles and film," *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 24, pp. 1813 – 1817, 2013.
- [13] F. Jiang, H. Shen, and W. Wang, "Optical and electrical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  film prepared by sulfurization method," *Journal of Electronic materials*, vol. 41, pp. 2204 – 2209, 2012.
- [14] C. Calderon, G. Gordillo, R. Becerra, and P. Bartolo-Perez, "XPS analysis and characterization of thin films  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  grown using a novel solution based route," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 39, pp. 492 – 498, 2015.
- [15] X. Zhang, G. Guo, C. Ji, K. Huang, C. Zha, Y. Wang, L. Shen, G. A., and N. Bao, "Efficient thermolysis route to monodisperse  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals with controlled shape and structure," *Scientific Reports*, vol. 4, p. 5086, 2014.
- [16] A. Irkhina, S. Levchenko, V. Hinrichs, P. Plate, and T. Unold, "Metal acetate based synthesis of small-sized  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals: effect of injection temperature and synthesis time," *RSC Adv.*, vol. 7, pp. 11752 – 11760, 2017.
- [17] X. Liu, J. Huang, F. Zhou, F. Liu, J. Stride, and X. Hao, "Spatial grain growth and composition evolution during sulfurizing metastable wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystal-based coatings," *Chem. Mater.*, vol. 29, pp. 2110–2121, 2017.
- [18] X. Liu, F. Zhou, N. Song, J. Huang, C. Yan, F. Liu, K. Sun, J. Stride, X. Hao, and M. Green, "Exploring the application of metastable wurtzite nanocrystals in pure-sulfide  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells by forming nearly micron-sized large grains," *J. Mater. Chem. A.*, vol. 3, pp. 23185 – 23193, 2015.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

CZTS Copper zinc tin sulfide

DICAM Dipartimento di Ingegneria Civile Ambientale e Meccanica

EDXS Energy dispersive X-ray spectroscopy

HAADF-STEM High angle annular dark field- scanning transmission electron microscopy

HRTEM High resolution transmission electron microscopy

SEM scanning electron microscopy

TT1 Primo trattamento termico

TT2 Secondo trattamento termico

XRF X-ray fluorescence spectroscopy

**Curriculum scientifico del gruppo dell'Università di Trento.**

Il gruppo del Prof. Scardi lavora da anni sulle tecniche di diffrazione per la caratterizzazione della microstruttura, della tessitura e degli stress residui in materiali sia metallici che ceramici, anche in forma di film sottili. Si è occupato sia dello sviluppo di software per la modellazione degli spettri che dell'uso di sorgenti non convenzionali (radiazione di sincrotrone, neutroni) collaborando alla progettazione e realizzazione della nuova beamline (MCX) per la diffrazione dei raggi X da film sottili, rivestimenti e materiali policristallini, presso il sincrotrone italiano (ELETTRA, Trieste). Recentemente il gruppo si è anche dedicato allo sviluppo di tecniche di deposizione dei film sottili sia con metodi fisici (PVD) che chimici (CBD, sol-gel, spin-coating).