



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Ottimizzazione dei processi di realizzazione di dispositivi fotovoltaici in film sottili di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

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

OTTIMIZZAZIONE DEI PROCESSI DI REALIZZAZIONE DI DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI IN FILM SOTTILI DI $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

F. Biccari¹, C. Malerba^{4,1}, M. Valentini^{5,1}, C. Azanza⁴, M. Müller^{4,7}, E. Esposito³,
R. Chierchia¹, P. Mangiapane¹, E. Salza¹, G. Arabito¹, A. Santoni², L. Mannarino⁶,
M. Capizzi⁵, P. Scardi⁴, A. Mittiga¹

1. ENEA, C.R. Casaccia
2. ENEA, C.R. Frascati
3. ENEA, C.R. Portici
4. Università di Trento, DICAM
5. Sapienza - Università di Roma, Dip. di Fisica
6. FN S.p.A
7. Max Planck Institute for Solid State Research

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Area: PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E PROTEZIONE DELL'AMBIENTE

Progetto: 2.1.4 "Ricerca su celle fotovoltaiche innovative"

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Si ringraziano la dott. Amelia Montone e il dott. Luciano Pilloni per la preziosa collaborazione nelle misure SEM ed EDX usate per la caratterizzazione morfologica e composizionale dei campioni di CZTS.

Indice

Sommario	4
1 Introduzione	5
2 Crescita del CZTS per applicazioni fotovoltaiche: stato dell'arte	6
2.1 <i>Processi in vuoto a due step.....</i>	7
2.2 <i>Tecniche di crescita del CZTS da fase liquida</i>	8
2.2.1 Deposizione liquida assistita dall'idrazina.....	8
2.2.2 Deposizione da inchiostri	9
2.2.3 Deposizione da sol-gel	9
3 Il lavoro svolto nel terzo anno di attività.....	10
3.1 <i>Effetti della stechiometria sul CZTS.....</i>	11
3.1.1 Caratterizzazione strutturale e chimica	13
3.1.2 Effetti della stechiometria sulle proprietà ottiche: misure spettrofotometriche	16
3.1.3 Effetti della composizione sulla densità di difetti intrinseci.....	18
3.1.4 Effetti della stechiometria sul disordine cationico mediante l'analisi quantitativa degli spettri XRD 20	
3.1.5 Effetti della composizione sui parametri fotovoltaici dei dispositivi	21
3.1.6 Studio dell'allineamento di banda CdS/CZTS tramite XPS	22
3.2 <i>Analisi e ottimizzazione del processo di solforizzazione</i>	23
3.2.1 Installazione e prime prove di solforizzazione in un forno RTP	24
3.2.2 Studio dei processi di decomposizione ed evaporazione del materiale tramite DSC/TGA.....	26
3.3 <i>Deposizione da fase liquida.....</i>	27
4 Adeguamento e sviluppo delle strumentazioni	30
Conclusioni.....	32
Bibliografia.....	34

Sommario

Il rapporto descrive le attività svolte allo scopo di ottimizzare il processo di realizzazione di celle fotovoltaiche a film sottile basate sul semiconduttore $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Le attività svolte sono state di due tipi.

Il primo ha riguardato lo sviluppo sperimentale di nuovi processi e attrezzature per la crescita dei film di CZTS, e in particolare:

- l'installazione di un forno per Rapid Thermal Processing (RTP) e il suo utilizzo per delle prove di solforizzazione
- lo sviluppo di un processo di deposizione del CZTS da soluzione e quindi senza uso di processi sotto vuoto.
- Le procedure tecnico-economiche per passare ad un processo di crescita del CZTS basato sulla realizzazione di un precursore in cui i metalli sono già distribuiti in maniera uniforme e parzialmente solforizzati fin dall'inizio. Tali precursori possono essere ottenuti depositando contemporaneamente per sputtering i tre solfuri metallici ZnS , CuS e SnS_2 . A tal fine è stato effettuato un up-grade del sistema di sputtering già esistente ed è stato anche acquisito un nuovo sistema di sputtering per la deposizione dei contatti di Mo e ZnO .

Il secondo filone ha riguardato lo studio di alcuni problemi di fisica di base del CZTS nella speranza che una loro migliore comprensione possa essere la chiave per individuare le strade da percorrere in maniera meno empirica. In questo campo sono stati effettuati:

- Studio delle proprietà del CZTS (gap, XRD, conducibilità, assorbimento ottico sotto gap, luminescenza) al variare della composizione dei precursori e delle condizioni di solforizzazione
- Studio dei profili di composizione del materiale lungo lo spessore tramite GDOES e XPS
- Studio dell'allineamento di banda CdS/CZTS tramite XPS
- Studio dei processi di decomposizione ed evaporazione del materiale tramite DSC/TGA

Nonostante si siano ottenuti parecchi risultati interessanti, l'efficienza finale dei dispositivi non ha subito un incremento particolarmente rilevante, visto che l'efficienza massima ottenuta è stata del 2.5%. Gran parte delle difficoltà sono connesse alla mancanza di riproducibilità dei risultati, problema diffuso anche presso altri gruppi di ricerca e dovuto a caratteristiche intrinseche del CZTS. Tuttavia molti fattori importanti sono stati analizzati e compresi e questo, insieme alla futura disponibilità di attrezzature più adeguate, consentirà sicuramente di sviluppare i processi necessari a produrre dispositivi con efficienze in linea con i migliori gruppi di ricerca in ambito internazionale.

1 Introduzione

I dispositivi fotovoltaici a film sottile necessitano di molto meno materiale attivo rispetto alle celle solari “classiche” di silicio e si prestano bene allo sviluppo di moduli monolitici di grandi dimensioni. Grazie a queste caratteristiche, la tecnologia a film sottile è una via sicura per la riduzione del costo in €/Wp dei moduli fotovoltaici purché si riescano a raggiungere alte efficienze e si dimostri che la loro affidabilità è almeno uguale a quella del silicio cristallino.

La tecnologia a film sottile che ha raggiunto la migliore efficienza di conversione è quella basata su leghe CIGS (Copper Indium-Gallium Selenide). Le celle di piccola area basate sul CIGS ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ con $x = 0.3$) hanno raggiunto una efficienza record del 20.3%. Nel 2011 sono stati prodotti moduli in CIGS per circa 900 MW con efficienze tipiche tra il 13% e il 14%. I dati sui costi di produzione sono ovviamente tenuti abbastanza riservati ma sono previsti in calo verso valori inferiori a 0.5 €/Wp. Di conseguenza il settore è in forte espansione, grazie ad investimenti superiori al miliardo di euro, e le capacità produttive saliranno a valori di alcuni GWp/anno nei prossimi due/tre anni. In particolare è da notare la veloce espansione della società giapponese Solar Frontier capace di produrre da sola quasi un GWp di moduli all’anno.

Sfortunatamente la tecnologia del CIGS non si può proporre come una soluzione primaria delle necessità energetiche perché l’intera produzione mondiale di indio permetterebbe, con le tecnologie attuali, di produrre moduli per un massimo di 10 GWp/anno. Oltretutto l’indio è molto richiesto per la fabbricazione di flat-panel display e questo ha fatto già lievitare il suo costo di un fattore 10 in pochi anni: un ulteriore aumento della domanda potrebbe causare, in futuro, anche problemi di costi.

L’altra tecnologia a film sottile policristallino è quella basata sul CdTe. Sebbene le efficienze massime raggiunte in laboratorio siano decisamente inferiori a quelle del CIGS (17.3%), la produzione nel 2011 è stata di ben 2 GWp, prodotti interamente da una singola azienda, la First Solar. È bene notare che come per il CIGS, esistono delle limitazioni anche per il CdTe, dovute principalmente all’impiego di cadmio che è un materiale nocivo per la salute e per l’ambiente ma anche alle limitate disponibilità di tellurio.

Visti questi problemi, da circa 15 anni è cominciata un’assidua ricerca volta allo sviluppo di materiali simili al CIGS. La loro composizione chimica è $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$, dove “II” è un metallo divalente (Zn, Cd, Fe), “IV” è un elemento tetravalente (Sn, Ge, Si) e “VI” è un calcogeno (S, Se). Questi semiconduttori possono essere considerati una derivazione delle calcopiriti ottenuta tramite il processo noto come *cross substitution* consistente, appunto, nella sostituzione di un elemento con coppie appartenenti ad altri gruppi della tabella periodica, mantenendo però costante il rapporto tra numero di atomi ed elettroni di valenza complessivi. In questo caso si tratta della sostituzione degli atomi con valenza III con coppie di atomi con valenza II e IV. La loro struttura cristallografica può essere quella della kesterite o della stannite, che si differenziano solo per una diversa disposizione degli atomi dei gruppi I e II. Tra questi materiali, quelli più studiati e che hanno dato i risultati più incoraggianti sono il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (con una gap di circa 1.45 eV e chiamato per brevità CZTS) e il $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (con una gap di circa 1 eV e chiamato per brevità CZTSe). La cella con l’efficienza record per questa classe di materiali quaternari ($\text{Eff} = 11.1\%$) è stata ottenuta dall’IBM [1] utilizzando un composto intermedio tra i due, contenente sia zolfo che selenio ($E_g = 1.13$ eV).

L’obiettivo generale della linea di ricerca è lo sviluppo di materiali e celle a film sottili policristallini a base di rame ed elementi II, IV e VI ma, per il momento, l’attività è stata incentrata solo sul materiale più promettente e cioè il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS).

2 Crescita del CZTS per applicazioni fotovoltaiche: stato dell'arte

A parte il caso particolare delle celle *monograin*, tutte le celle fotovoltaiche in CZTS hanno la stessa struttura di quelle in CIGS e cioè un back contact in molibdeno, un buffer layer di CdS (o più raramente di Zn(S,O)), uno strato sottile e altamente resistivo di ZnO, e un contatto frontale di ZnO:Al altamente conduttivo. Per il momento perciò i vari gruppi si differenziano quasi esclusivamente per la tecnica utilizzata per crescere il film di CZTS. In Tabella 1 e in Figura 1 sono riportati i migliori risultati di efficienza ottenuti con diverse tecniche di crescita. L'attuale record di efficienza, 11.1%, è stato raggiunto usando CZTSSe con una tecnica di deposizione da soluzioni contenenti idrazina. Nel caso del solo CZTS il record è dell'8.6% ottenuto dalla Solar Frontier per solforizzazione di un precursore multistrato.

Tabella 1. Elenco dei migliori risultati riportati per celle fotovoltaiche in CZTS cresciute con tecniche differenti. Sono riportati anche il miglior risultato della IBM sul materiale misto con S ed Se e due risultati industriali della IBM e della Solar Frontier per cui non sono disponibili dettagli ma solo il valore finale di efficienza.

Gruppo	Anno	Tecnica di crescita	Material	Area cm ²	Eff %
IBM [1]	2012	Spin coating sol. con idrazina + hot plate a $T > 500$ °C in N_2/S_2	CZTSSe	1,50	11,1
Solar Frontier [2]	2011	Evaporazione a strati + solforizzazione (minimodulo)	CZTS	14.9	8.6
IBM [3]	2011	Co-evaporazione di Cu, Zn, Sn, S + hot plate 570°C per 5 min in S_2/N_2	CZTS	n. d.	8.4
Guo et al. [4]	2010	Nanoparticelle di CZTS (knife coating) + selenizzazione a 550°C	CZTSSe	0,47	7,2
Katagiri group [5]	2008	Co-sputt. di Cu, ZnS, SnS + solforizzazione in H_2S/N_2	CZTS	0,15	6,8
Katagiri group [6]	2003	Evaporazione a strati di (Na_2S) ZnS, Sn, Cu + solforizzazione in H_2S/N_2	CZTS	0,11	5,5
Woo et al. [7]	2012	Nanoparticelle di Cu_2S , Sn, Zn, S in etanolo + solforizzazione a 530°C in H_2S/N_2	CZTS	0,08	5,1
Momose group [8]	2011	Deposizione di 9 strati di Zn, Cu, Sn + solforizzazione in S_2/N_2	CZTS	0,025	4,3
Momose group [9]	2012	Co-sputt. di Cu, Zn, Sn + solforizzazione in Se/S	CZTSSe	0,025	4,2
Momose group [10]	2011	Co-sputt. di Cu, Zn, Sn + solforizzazione in S	CZTS	n. d.	3,7
Ennaoui et al. [11]	2009	Co-elettrodep. di Cu, Zn, Sn + solforizzazione in H_2S/Ar	CZTS	0,5	3,6
Scragg et al. [12]	2010	Elettrodep. a strati di Cu/Sn/Cu/Zn + solforizzazione in $S_2/H_2/N_2$	CZTS	0,24	3,2
Maeda et al. [13]	2011	Sol-Gel per spin coating + Solforizzazione in H_2S/N_2	CZTS	0,12	2,2
Moholkar [14]	2011	PLD di CZTS + annealing in H_2S/N_2	CZTS	n. d.	2,0
Zhou [15]	2010	Screen printing di una contenente Cu, Sn, Zn, S + annealing in N_2	CZTS	0,025	0,5
Steinhagen [16]	2009	Nanoparticelle di CZTS (spray coating)	CZTS	0,08	0,2

Le diverse tecniche di crescita sviluppate nel corso degli anni possono essere suddivise in due categorie: i processi che utilizzano tecniche di deposizione sotto vuoto e quelli da fase liquida.

Nel primo caso si inizia depositando un precursore contenente i tre metalli (Zn, Cu, Sn) in proporzioni opportune ottenuto depositando direttamente i metalli stessi o i loro solfuri. Successivamente questi precursori vengono sottoposti ad un trattamento termico in presenza di zolfo al fine di portare alla formazione di CZTS. Il record di efficienza raggiunto con questo tipo di tecnica è dell'8.6%, ottenuto dalla Solar Frontier [2].

Nei processi da fase liquida, invece, una soluzione contenente gli elementi necessari per la formazione del CZTS viene depositata sulla superficie di un substrato e successivamente sottoposta a opportuni trattamenti termici necessari per l'evaporazione dei solventi e la cristallizzazione del film. Il record di efficienza raggiunto con questo tipo di tecnica è dell'11.1% ottenuto tuttavia utilizzando CZTS_{Se} come strato assorbitore [1]. Le tecniche da fase liquida sul solo CZTS hanno invece raggiunto efficienze del 5.14% [7].

Una discussione approfondita delle varie tecniche di crescita del CZTS e delle proprietà fisiche che rendono questo materiale adatto al fotovoltaico può essere trovata nel rapporto del secondo anno. Qui di seguito descriveremo brevemente queste tecniche e gli ultimi risultati di letteratura.

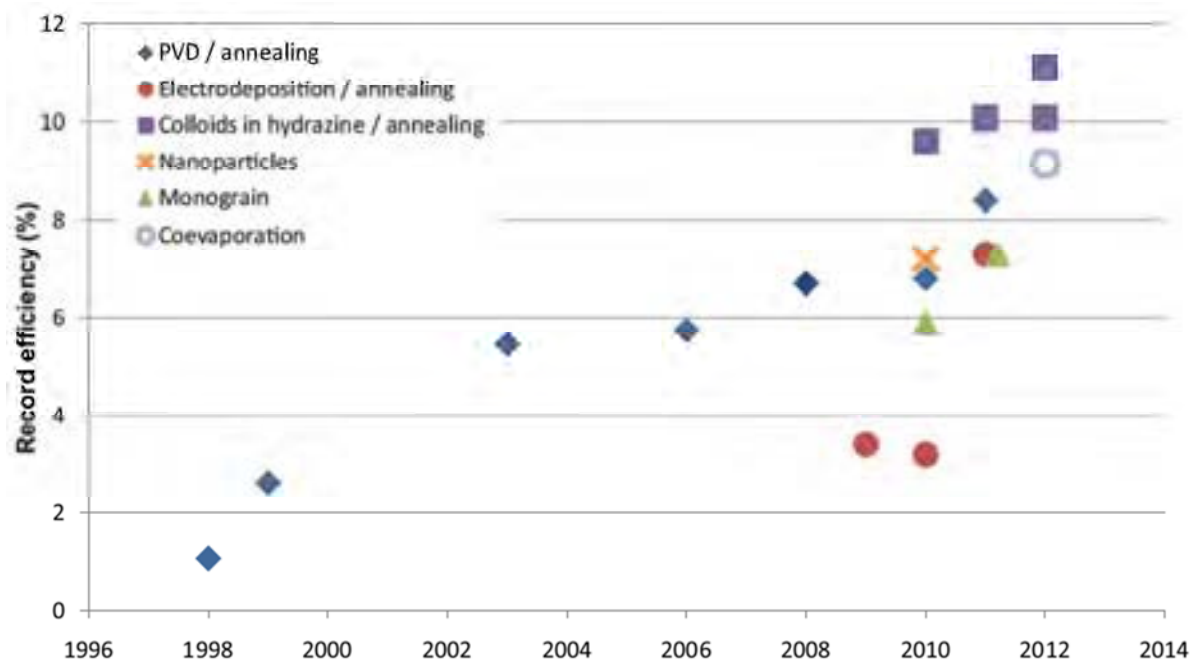


Figura 1. Evoluzione dell'efficienza fotovoltaica per celle a base di CZTS e CZTS_{Se} per diverse tecniche di crescita [17].

2.1 Processi in vuoto a due step

I processi a due step si dividono in base alla tecnica (evaporazione, sputtering, elettrodeposizione, ecc) e alla morfologia (a strati, co-deposizione) con cui è stato realizzato il precursore e in base alla modalità di solforizzazione (vapori di zolfo o flusso di H₂S).

In letteratura, i processi sviluppati usando precursori esclusivamente metallici non sono particolarmente numerosi. Questo processo infatti può presentare alcuni svantaggi dovuti principalmente al fatto che i metalli devono diffondere verso la superficie per reagire con lo zolfo, favorendo la formazione di voids e di una disomogeneità lungo lo spessore dovuta ai diversi coefficienti di diffusione. Sono stati studiati differenti ordini di deposizione degli strati del precursore per limitare questi effetti negativi ed è stato anche provato il cosputtering dei metalli. Le efficienze massime raggiunte finora sul CZTS sono state del 3.7% [10], su campioni cresciuti per cosputtering e successivamente solforizzati in vapori di zolfo a 1.5

atm per 7 min a 590°C, e del 4.3% [8] con precursori a strati solforizzati a 550°C per 15 min in una pressione di zolfo di 0.27 atm. Sul CZTSSe l'efficienza massima è stata invece del 4.2% [9], ottenuta in maniera analoga tenendo però il campione per 15 min a 520°C in presenza sia di zolfo che di selenio.

L'uso di solfuri, o in generale la presenza di zolfo nei precursori, ha dimostrato di poter dare risultati migliori di quelli ottenibili con precursori puramente metallici. La presenza dello zolfo nel precursore, infatti, oltre a limitare l'espansione del volume finale del film, riducendo quindi i problemi di adesione e di morfologia, permette di avere un maggior controllo della composizione: l'introduzione dello zolfo nel precursore, infatti, favorisce la formazione di composti più stabili, riducendo le perdite per evaporazione degli elementi, o dei loro composti, durante la solforizzazione. Un ulteriore vantaggio è quello di ridurre la formazione di Cu_2S in superficie: il rame, infatti, è il più mobile tra i metalli presenti nel precursore e pertanto durante il processo di solforizzazione tende a diffondere verso la superficie del film formando uno strato di Cu_2S . Questi vantaggi sono più evidenti nel caso di precursori co-depositati.

Il record di efficienza fotovoltaica ottenuto a partire da precursori a strati e poi solforizzati in atmosfera di zolfo è 8.6% ed è stato ottenuto dalla Solar Frontier [2]. I precursori sono ottenuti per sputtering e successiva solforizzazione in vapori di zolfo. Da notare che il record è stato ottenuto su un minimodulo di $5 \times 5 \text{ cm}^2$. I dettagli del processo rimangono però segreti. Il record di efficienza ottenuto solforizzando precursori a strati in H_2S è, invece, del 5.5% [6].

Per quanto riguarda i precursori co-depositati, il record di efficienza raggiunto usando zolfo gassoso è di 8.4% [3], ottenuto dall'IBM solforizzando per pochi minuti dei precursori cresciuti per co-evaporazione di Sn, Zn, Cu e S. Precursori co-depositati e solforizzati in H_2S hanno dato al massimo un'efficienza del 6.7% [5].

Rispetto ad altre tecniche di deposizione, quelle basate su processi di co-deposizione in vuoto presentano degli svantaggi. Uno è la maggiore complessità degli apparati e la difficoltà nel controllare accuratamente la velocità di deposizione dei tre processi contemporaneamente. Un altro è il maggiore spreco di materiale rispetto, per esempio, alla deposizione chimica da soluzione.

2.2 Tecniche di crescita del CZTS da fase liquida

Nel settore del fotovoltaico è sempre più diffusa la tendenza a sviluppare delle tecniche di deposizione dei materiali da fase liquida ("wet") dati i loro molteplici vantaggi rispetto alle tecniche in vuoto: costo significativamente inferiore degli impianti di produzione; facilità di lavorare su larga area con buona omogeneità; produzione maggiore (p.e. con la deposizione roll-to-roll); utilizzo intensivo dei materiali, al contrario delle deposizioni in vuoto.

Questa tendenza è presente anche nel settore del CZTS. Negli ultimi anni sono stati proposti molti metodi in cui una soluzione o sospensione contenente gli elementi necessari per la formazione del film viene depositata sulla superficie di un substrato e successivamente sottoposta a opportuni trattamenti termici necessari per l'evaporazione dei solventi e la cristallizzazione del film. La deposizione può essere effettuata con diverse tecniche a basso costo (spin coating, dip coating, slit casting, doctor blading, ink-jet printing, spray coating, ecc...).

2.2.1 Deposizione liquida assistita dall'idrazina

La deposizione da fase liquida assistita dall'idrazina è la tecnica che ha dato il miglior risultato assoluto in termini di efficienza fotovoltaica, 11.1%, ottenuto dall'IBM con celle basate su $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ in cui il rapporto $\text{S}/(\text{S}+\text{Se})$ vale circa 0.4 [1]. Il materiale è stato ottenuto tramite *spin coating* di una soluzione-sospensione che usa come solvente l'idrazina e come soluti $\text{CuSe}_{1-x}\text{S}_x$, $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ e nanoparticelle di ZnSe. Questo approccio *ibrido* soluzione-sospensione è stato sviluppato perché i solfuri e seleniuri di zinco non si sciolgono facilmente in idrazina. Film con spessori di $2.5 \mu\text{m}$ vengono ottenuti ripetendo 5 volte la deposizione per spin-coating. Il precursore ottenuto in questo modo viene poi convertito in un film cristallino di $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ con un trattamento termico a $T > 500^\circ\text{C}$ in presenza di vapori di zolfo. L'idrazina viene rimossa facilmente a causa della sua buona volatilità. Con lo stesso approccio però non si è riusciti finora ad ottenere buone celle basate su CZTS puro.

In questo processo l'idrazina ($\text{NH}_2 = \text{NH}_2$) gioca un ruolo chiave: è fortemente riducente, stabilizza la formazione degli anioni di solfuri (o seleniuri) metallici in soluzione, è una molecola piccola e volatile che non coordina fortemente con i metalli e infine si dissocia facilmente e a temperature relativamente basse in N_2 , NH_3 , H_2 . Pertanto con essa non si includono nel precursore né carbonio né ossigeno (dovuti ai *binders* necessari per stabilizzare le sospensioni), il che implica una deposizione "pulita". Ma ci sono anche vari svantaggi. È da notare, infatti, che l'intero processo deve essere realizzato in condizioni estremamente controllate: tutte le lavorazioni avvengono in glove box sotto azoto, compresi gli spin coating e gli annealing successivi eliminando quindi ogni contaminazione da ossigeno e acqua (idrazina anidra). Se a ciò si aggiungono i problemi legati all'uso di idrazina pura (viscosità troppo bassa per molti processi di stampa, tossicità, esplosività, infiammabilità e incompatibilità con molti materiali per eccesso di reattività) si comprende che questo è un processo di difficile industrializzazione.

2.2.2 Deposizione da inchiostri

Una tecnica più promettente dal punto di vista industriale è la deposizione da inchiostri (ink) in cui nanocristalli di CZTS dispersi in una soluzione vengono depositati utilizzando varie tecniche a basso costo (ink-jet printing, spray coating, drop casting, knife coating, ecc). I successivi trattamenti termici, oltre alla crescita dei grani, hanno l'ulteriore scopo di eliminare eventuali elementi estranei presenti nel solvente (ossigeno, carbonio, alogeni ecc). Le sospensioni richiedono un attento controllo del pH e della temperatura, per prevenire nucleazione e crescita di grandi cristalli durante la formazione del precursore, con conseguente aumento di difetti nel film finale di CZTS. I vantaggi di questa tecnica sono l'estrema facilità di deposizione e la possibilità di depositare anche su sistemi continui (roll-to-roll).

Attualmente il record di efficienza fotovoltaica per celle cresciute tramite deposizione da inchiostri di CZTS è del 5.14% [7] ed è stata ottenuta su film cresciuti depositando una soluzione di nanoparticelle di Cu_2S , Sn, Zn e S in etanolo, con un successivo trattamento termico a 530°C in flusso di $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$. Guo et al. [4] usano invece una tecnica di knife coating per ottenere un precursore di nanoparticelle di CZTS che poi viene selenizzato a 550°C per ottenere un film di CZTSSe. La sostituzione di gran parte dello zolfo col selenio dà risultati migliori, e permette di raggiungere un'efficienza dello 7,2% su area attiva.

2.2.3 Deposizione da sol-gel

Un'ulteriore tecnica di deposizione da fase liquida è la deposizione via *sol-gel*, in cui una soluzione colloidale (sol), contenente gli elementi desiderati, funge da precursore per la formazione del successivo gel, che con opportuni trattamenti termici viene poi fatto cristallizzare per la formazione del materiale finale. Il vantaggio di questo approccio è l'impiego di sostanze non tossiche, abbondanti e a basso costo. Tuttavia, il record di efficienza fotovoltaica raggiunto con questo metodo è ancora piuttosto basso, 2.23% [13]. È stato raggiunto depositando tramite spin-coating una soluzione contenente sali di rame, zinco e stagno, successivamente sottoposta a un trattamento termico a 500°C in $\text{H}_2\text{S}+\text{N}_2$.

3 Il lavoro svolto nel terzo anno di attività

Nel corso della seconda annualità era stato messo a punto un processo per la realizzazione di celle fotovoltaiche in cui il materiale attivo (il CZTS) viene realizzato depositando prima per evaporazione e-beam dei precursori composti da un multilayer di ZnS, Sn e Cu, sottoposti successivamente a un annealing in presenza di zolfo in un forno di solforizzazione a tubo aperto [18].

Lo strato sottile di CdS che costituisce la giunzione viene depositato per *Chemical Bath Deposition* e gli altri strati conduttivi per i contatti (Molibdeno, ZnO intrinseco e ZnO drogato) vengono depositati per sputtering RF utilizzando un sistema con tre sorgenti magnetron in configurazione confocale, acquisito alla fine del primo anno del progetto. Con questo processo si era arrivati ad un'efficienza del 2%.

Durante questo terzo anno di attività abbiamo continuato la produzione di film sottili di CZTS utilizzando il processo a due step sviluppato negli anni precedenti, apportando tuttavia alcune modifiche al set-up di solforizzazione che hanno permesso un notevole miglioramento in termini di riproducibilità. Per quanto riguarda lo studio del materiale, ci siamo concentrati su due problematiche fondamentali. Un primo punto fondamentale è l'ottimizzazione della stechiometria, necessaria per lo sviluppo di dispositivi ad alta efficienza. Questa problematica, parzialmente affrontata già nello scorso anno di attività, è stata approfondita studiando in modo più sistematico gli effetti di variazioni della composizione sulle proprietà ottiche ed elettriche dei materiali finali, variando in maniera controllata i rapporti tra il contenuto dei metalli nei precursori. Un secondo aspetto fondamentale sul quale è stato concentrato il lavoro è stato il processo di solforizzazione dei precursori. Oltre alla composizione del precursore iniziale, infatti, la pressione parziale e la permanenza dello zolfo durante il processo di solforizzazione, il profilo di temperatura e il volume di solforizzazione sono parametri che influenzano fortemente le proprietà del materiale finale. Sono tuttora in corso ulteriori studi per comprendere i possibili meccanismi fisici (decomposizione, evaporazione di composti binari, segregazione di fasi spurie, ecc.) che avvengono durante questo trattamento.

Parallelamente a questa ottimizzazione del processo in forno a tubo, abbiamo anche provato un diverso sistema di solforizzazione, utilizzando un forno RTP (*Rapid Thermal Processing*), che consente sia di ridurre i tempi necessari per l'intero ciclo termico (riscaldamento e raffreddamento), che di ottimizzare il profilo di temperatura consentendone delle rapide variazioni.

I film di CZTS prodotti sono stati utilizzati per la realizzazione di celle solari che sono state poi caratterizzate con misure della caratteristica I-V (sia al buio che sotto illuminazione AM1.5G) e di Quantum Efficiency. In questo modo è stato possibile provare i diversi materiali come strati assorbitori nei dispositivi fotovoltaici, studiando la dipendenza dei parametri di cella dalla composizione e dal processo di crescita del materiale.

Dal punto di vista della caratterizzazione dei materiali sono stati fatti importanti passi avanti. Abbiamo innanzi tutto compreso i limiti dell'EDX, tecnica tipicamente utilizzata per l'analisi chimica dei materiali. Per questo motivo abbiamo aperto nuovi canali di collaborazione scientifica per l'analisi dei profili di concentrazione tramite GD-OES (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) (HORIBA Jobin Yvon S.A.S.) e XPS (ENEA-Frascati). Grazie alla collaborazione con l'Università di Trento, sono stati inoltre implementati nuovi metodi per l'analisi dei profili XRD, permettendo, oltre alla tipica analisi strutturale, un'analisi quantitativa delle fasi spurie presenti nel materiale. Per lo studio delle proprietà ottiche sono state utilizzate diverse tecniche: oltre alle misure spettrofotometriche, sono state effettuate misure di fotoluminescenza (PL) e di *Photothermal Deflection Spectroscopy* (PDS), utilizzando rispettivamente la collaborazione con l'Università di Roma la "Sapienza" e con l'ENEA di Portici. L'impiego di queste tecniche ha permesso una caratterizzazione più completa dei materiali, permettendo così di chiarire alcuni aspetti fondamentali relativi alla densità di difetti intrinseci.

Per la caratterizzazione elettrica abbiamo avviato delle misure di TLM (*Transmission Line Measurement*). Grazie a queste misure è stato possibile misurare la resistività dei film, anche nel caso di campioni altamente resistivi per i quali la misura a quattro punte non risulta avere sensibilità sufficiente. Le misure di TLM sono state anche effettuate in funzione della temperatura utilizzando un sistema criogenico raffreddato ad azoto liquido, che ha permesso di misurare l'energia di attivazione dei diversi materiali.

Recentemente, grazie alla collaborazione con FN S.p.A., abbiamo iniziato la caratterizzazione termica dei film tramite TGA/DSC (*Thermogravimetric Analysis e Differential Scanning Calorimetry*). Grazie a queste misure è possibile indagare sui meccanismi fisici (cristallizzazione, dissociazione, evaporazione, ecc.) che avvengono durante un dato trattamento termico. In questo modo potrebbe essere possibile chiarire alcune problematiche sperimentali legate alla solforizzazione dei campioni, come ad esempio la possibile evaporazione di fasi spurie che porterebbe a una variazione non controllata della stechiometria.

Infine, grazie alla collaborazione con l'ENEA di Frascati, abbiamo effettuato delle misure XPS che hanno permesso di indagare sull'allineamento delle bande alla giunzione CZTS/CdS.

Parallelamente alle attività portate avanti in ENEA, grazie alla collaborazione con l'Università di Trento, è stato avviato un processo per la deposizione di film sottili di CZTS da fase liquida, via sol-gel.

3.1 Effetti della stechiometria sul CZTS

Un aspetto di fondamentale importanza per lo sviluppo di film ad alta efficienza è l'ottimizzazione della stechiometria. I record di efficienza sono stati raggiunti con strati assorbitori Cu-poor e Zn-rich [5, 19] (vedi Figura 2). Per esempio, la composizione del materiale usato per realizzare la cella record di Katagiri ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.85$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.25$) è molto diversa da quella stechiometrica ed è al di fuori della regione di stabilità del CZTS. In questi materiali si riduce la formazione delle fasi spurie più dannose per lo strato assorbente, Cu_xS e CTS (Cu_2SnS_3), cioè quelle fasi altamente conduttive che portano sia a problemi di shunt che a un aumento dei processi di ricombinazione nei dispositivi finali. La segregazione di cluster di ZnS è invece comunemente osservata ma sembra essere relativamente innocua per le prestazioni delle celle. Tuttavia in letteratura non è ancora stato chiarito come la stechiometria influenzi le proprietà ottiche dei film e nemmeno come esse siano correlate con le prestazioni finali dei dispositivi. Per esempio, i valori riportati in letteratura per la gap del CZTS mostrano variazioni da 1.4 fino a 1.7 eV [20, 21, 22, 23] e l'origine di tali variazioni non è nota.

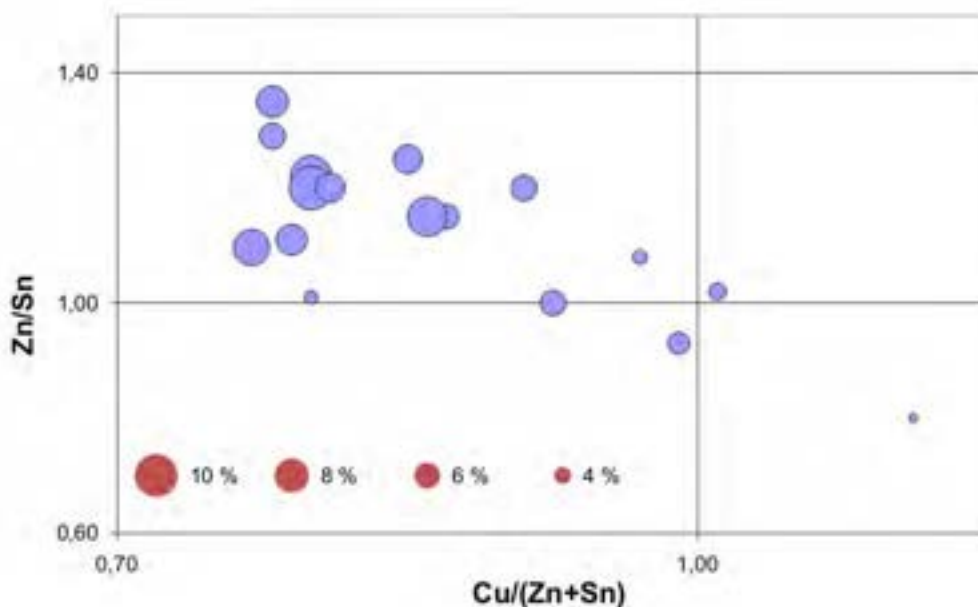


Figura 2. Mappa di composizione delle migliori celle in CZTS. Il diametro dei cerchi è proporzionale all'efficienza fotovoltaica [17]. I valori mostrati nel grafico sono quelli della Tabella 1.

Per tale motivo, abbiamo iniziato uno studio sistematico degli effetti della composizione del materiale sulle sue proprietà ottiche ed elettriche, variando in modo controllato il rapporto tra le concentrazioni dei metalli. Questa variazione di stechiometria può essere facilmente ottenuta variando opportunamente i tempi di deposizione durante l'evaporazione del precursore. Il processo di solforizzazione è stato effettuato a 550 °C per un'ora in un forno a tubo flussato in azoto, usando una camera di solforizzazione in vetro, chiusa ma non sigillata, con una volume di circa 50 cm³ e contenente 180 mg di zolfo in polvere. Le condizioni di solforizzazione sono state mantenute inalterate per tutti i precursori, in modo da poter studiare l'effetto dei soli cambiamenti di composizione sulle proprietà dei materiali finali.

Tabella 2. Proporzioni nominali tra i metalli evaporati nei precursori dei campioni della serie A, con diverse quantità di zinco. Per ogni campione viene anche riportato il valore della E04, ovvero l'energia per $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

campione	Composizione nominale dei precursori [Cu] : [Zn] : [Sn]	E04 eV
K239a	2 : 1.00 : 1.18	1.616
K237a	2 : 1.12 : 1.18	1.605
K237a2	2 : 1.12 : 1.18	1.605
K235a	2 : 1.26 : 1.18	1.610
K235a2	2 : 1.26 : 1.18	1.607
K234a	2 : 1.48 : 1.18	1.608
K234a2	2 : 1.48 : 1.18	1.613

Tabella 3. Proporzioni nominali tra i metalli evaporati nei precursori dei campioni della serie B, con diverse quantità di stagno. Per ogni campione viene anche riportata la composizione del film misurata tramite EDX e il valore della E04, ovvero l'energia per $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

campione	Composizione nominale dei precursori [Cu] : [Zn] : [Sn]	Composizione del film misurata con EDX [Cu] : [Zn] : [Sn]	E04 eV
K241a	2 : 1.48 : 1.06	1.59 : 1.57 : 0.84 : 4	1.48
K252a2	2 : 1.48 : 1.06	1.63 : 1.47 : 0.90 : 4	1.49
K253a	2 : 1.48 : 1.06	1.63 : 1.47 : 0.90 : 4	1.48
K258a2	2 : 1.48 : 1.06	1.61 : 1.51 : 0.88 : 4	1.48
K261a	2 : 1.48 : 1.06	1.73 : 1.33 : 0.94 : 4	1.48
K256a	2 : 1.48 : 1.18	1.74 : 1.26 : 0.99 : 4	1.63
K255a2	2 : 1.48 : 1.18	1.76 : 1.24 : 1.00 : 4	1.60
K250a2	2 : 1.48 : 1.18	1.71 : 1.31 : 0.98 : 4	1.63
K250a	2 : 1.48 : 1.18	1.73 : 1.27 : 1.00 : 4	1.63
K251a	2 : 1.48 : 1.31	1.79 : 1.18 : 1.03 : 4	1.63
K251a2	2 : 1.48 : 1.31	1.75 : 1.21 : 1.03 : 4	1.62

Un primo insieme di campioni (serie A) è stato preparato cambiando il rapporto atomico nominale tra rame e zinco da $[Cu] : [Zn] = 2 : 1$ a $[Cu] : [Zn] = 2 : 1.48$, mantenendo invece fissato il rapporto tra rame e stagno a $[Cu] : [Sn] = 2 : 1.18$ (vedi Tabella 2). I campioni cresciuti a partire da questi precursori sono molto simili, avendo mostrato tutti una gap alta (1.6 eV) e un'alta resistività (circa $10^5 \Omega \text{ cm}$). Questo risultato è probabilmente dovuto al fatto che lo ZnS in eccesso segrega sul retro del film, lasciando praticamente inalterata la composizione del CZTS. Misure spettrofotometriche preliminari hanno suggerito la possibilità di un lieve aumento del disordine cationico all'aumentare del contenuto di Zn [24], ma questo effetto va confermato da misure più accurate (PDS).

Più interessante è risultata essere l'influenza della variazione del rapporto rame/stagno. Un secondo insieme di campioni (serie B) è stato preparato mantenendo fisso il rapporto rame/zinco a $[Cu] : [Zn] = 2 : 1.48$, mentre il rapporto rame/stagno è stato variato da $[Cu] : [Sn] = 2 : 1.06$ a $[Cu] : [Sn] = 2 : 1.31$ (vedi Tabella 3). I risultati hanno mostrato una dipendenza del valore della gap dal rapporto Sn/Cu, mostrando sensibili variazioni (da 1.45 a 1.62 eV) all'aumentare della quantità di stagno evaporata nel precursore.

Nei successivi paragrafi mostreremo i risultati della caratterizzazione chimica e strutturale dei materiali prodotti, discuteremo le proprietà ottiche dei diversi film e la loro relazione con la densità dei difetti intrinseci. Analizzeremo, inoltre, le proprietà dei film come strati assorbitori nei dispositivi fotovoltaici, analizzando l'effetto della composizione sui parametri di cella.

3.1.1 Caratterizzazione strutturale e chimica

In Figura 3 sono riportati tre tipici profili XRD misurati su film di CZTS contenenti diverse quantità di stagno. All'aumentare della concentrazione di stagno, gli spettri evidenziano la formazione di fasi spurie di solfuri di stagno (Sn_xS_y). I picchi relativi a queste fasi hanno un'intensità piuttosto elevata, che va tuttavia attribuita alla natura altamente orientata dei cristalli. Dall'analisi quantitativa dei profili XRD si ricava, infatti, che il contenuto di fasi spurie è inferiore all'1%, a eccezione del campione con il più alto contenuto di stagno, per il quale si ha una concentrazione di solfuri pari a circa il 2.5%.

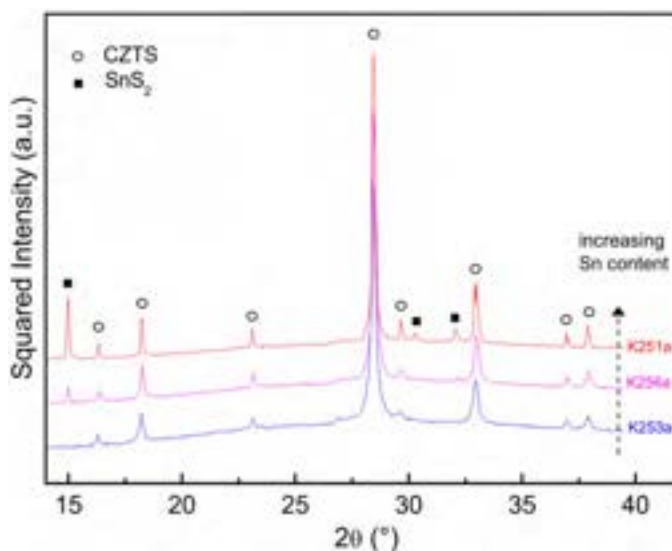


Figura 3. Spettri XRD di film sottili di CZTS con diversi contenuti di stagno.

Per i campioni preparati variando il contenuto di zinco (serie A), i profili XRD mostrano invece la formazione di un film di CZTS abbastanza puro, senza fasi spurie evidenti. Si evidenziano infatti solo deboli tracce di SnS_2 (circa lo 0.5% o meno), probabilmente dovuta alla composizione iniziale del precursore (leggermente ricco in stagno).

È necessario notare, tuttavia, che a causa della composizione ricca in zinco dei precursori, è ragionevole ipotizzare una segregazione di ZnS. La tecnica di XRD non permette la distinzione di questa fase

da quella del CZTS, poiché la struttura cristallina di questi composti dà luogo a picchi di diffrazione sovrapposti in 2θ . Questa ipotesi sembra essere confermata sia dall'analisi al SEM, che dai profili di concentrazione misurati tramite XPS e GD-OES (vedi Figura 4). Questi ultimi rilevano un arricchimento in zinco nella regione di interfaccia tra il film e il substrato, che potrebbe corrispondere a quella indicata nella foto SEM, riportata in Figura 5, dove è possibile distinguere una zona di interfaccia con grani di dimensioni minori rispetto al resto del film.

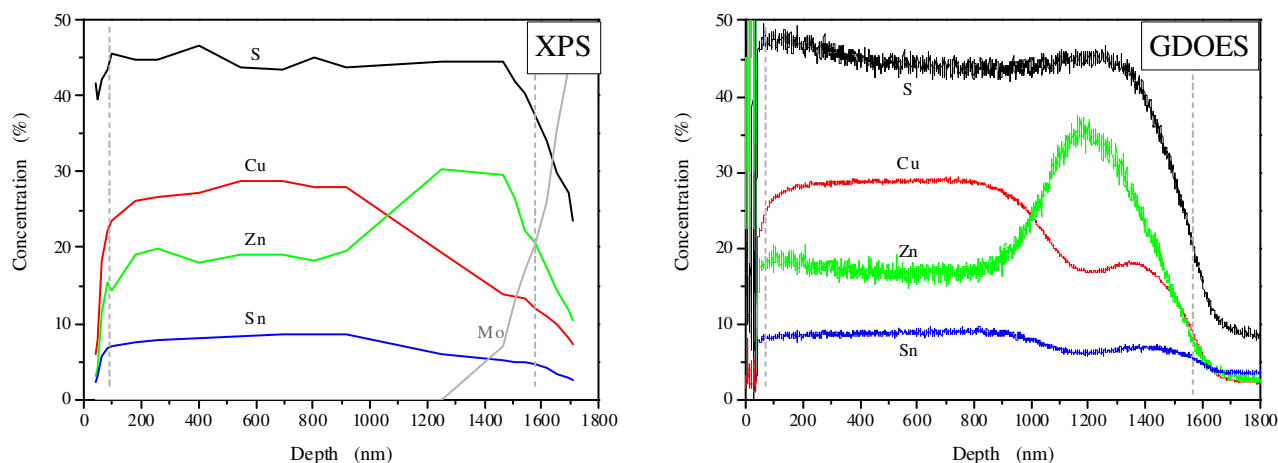


Figura 4. Profili di concentrazione di due campioni nominalmente simili di CZTS. A sinistra la misura è stata effettuata con la tecnica XPS mentre a destra con la GD-OES. In quest'ultimo caso, ogni curva è stata separatamente riscalata affinché riproducesse al meglio i valori ottenuti con l'XPS.

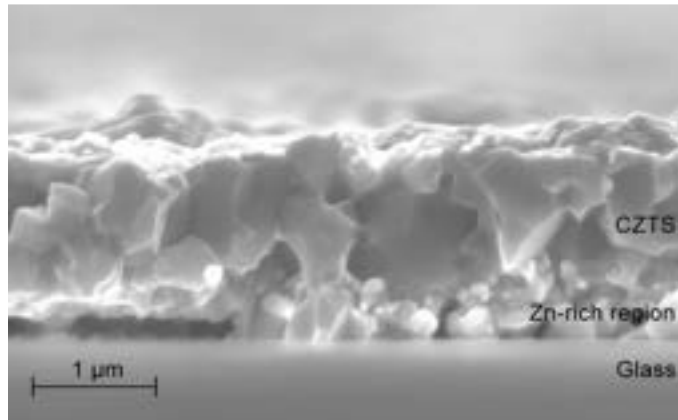


Figura 5. Immagine SEM di un film di CZTS. All'interfaccia con il substrato è possibile osservare una zona con grani mediamente più piccoli rispetto al resto del film, probabilmente legata a effetti di segregazione di fasi.

Per i campioni della serie ottenuta cambiando il contenuto di stagno (B) e che hanno mostrato una grande variabilità della gap è stata effettuata una caratterizzazione più approfondita, tramite misure di EDX. Il contenuto di stagno misurato scala in buon accordo con quello nominale evaporato nei precursori. Questa correlazione è mostrata in Figura 6, dove la deviazione dal coefficiente stechiometrico dello stagno $x_{Sn} = 4[Sn]/[M]$ è riportato in funzione della stessa quantità aspettata nel precursore. Lo scattering dei dati è dovuto sia alla riproducibilità del processo di evaporazione che all'errore di misura della microanalisi. La stessa corrispondenza si trova tra lo spessore dei film di CZTS di entrambe le serie, che varia da circa 1400 a 1900 nm, scalando in buon accordo con le quantità di zinco e di stagno evaporate nei precursori corrispondenti. Questi risultati mostrano un controllo abbastanza buono del processo di crescita dei nostri film.

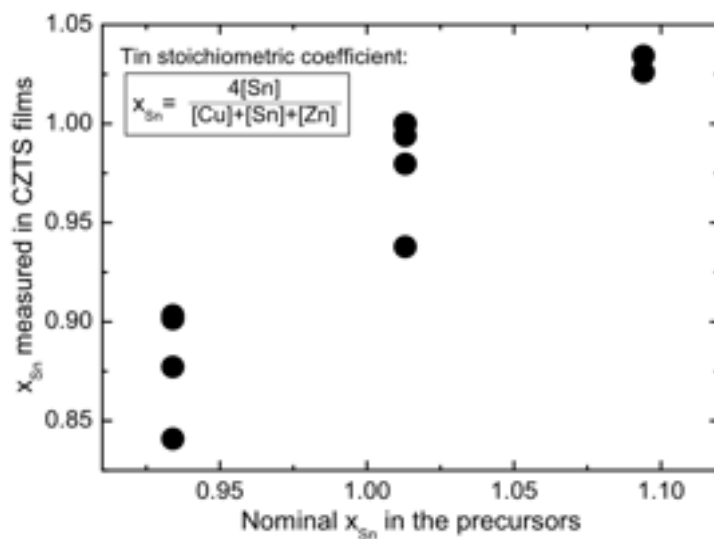


Figura 6. Correlazione tra il coefficiente stechiometrico nominale dello stagno (x_{Sn}) nei precursori e la stessa quantità misurata tramite EDX nei campioni di CZTS.

È necessario notare, tuttavia, che le disomogeneità di composizione discusse in precedenza possono generare degli artefatti nelle misure di microanalisi, i cui risultati devono perciò essere considerati solo come indicatori qualitativi della composizione del film. Questo problema è evidenziato dai risultati riportati in Figura 7: nonostante il contenuto di zinco e di rame sia mantenuto costante in tutti i precursori della serie B, le loro concentrazioni misurate dall'EDX sembrano variare in maniera opposta all'aumentare del contenuto di stagno. Questo risultato non va imputato a reali cambiamenti di composizione, ma può essere invece una conseguenza della segregazione di ZnS sul retro del film. Infatti, man mano che gli elettroni del fascio primario perdono energia nel campione, la concentrazione relativa di zinco sembra apparentemente maggiore nei campioni più sottili rispetto a quelli più spessi. Questa anomalia si riflette, ovviamente, in un aumento fittizio della concentrazione relativa degli altri elementi.

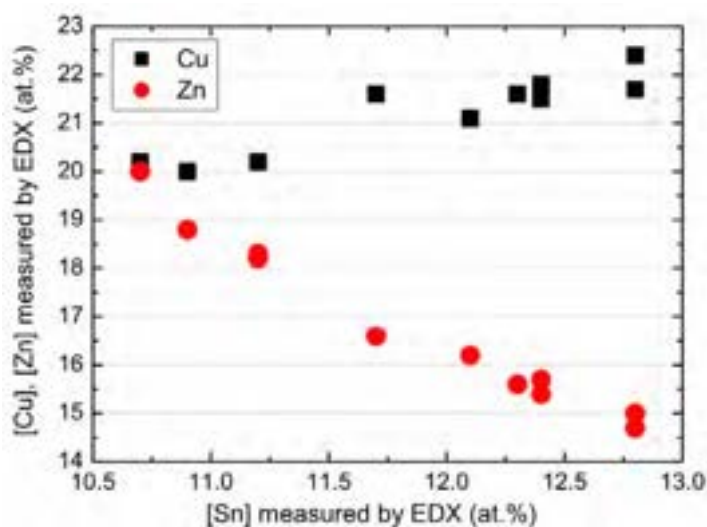


Figura 7. Composizione chimica, misurata con la tecnica EDX, di film di CZTS al variare del loro contenuto di stagno.

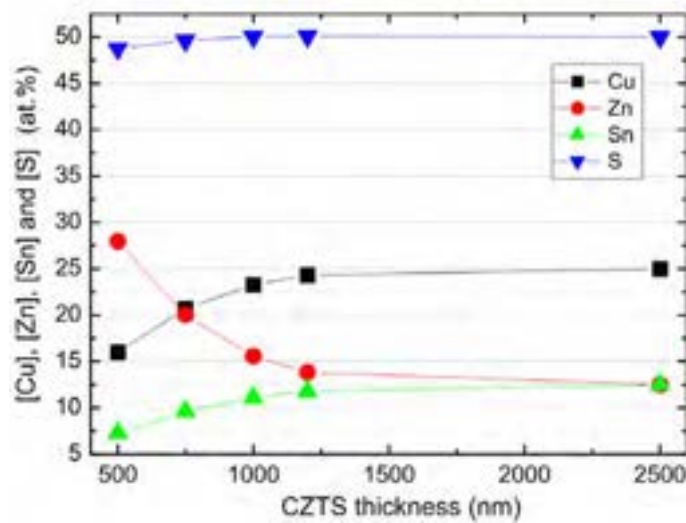


Figura 8. Simulazione di una misura EDX su una struttura CZTS(stechiometrico)/ ZnS(500nm)/vetro a differenti spessori del CZTS.

Questa spiegazione è stata confermata da alcune simulazioni di EDX, effettuate utilizzando il software Casinò [25]. Le simulazioni sono state effettuate considerando una struttura CZTS/ZnS/vetro, dove lo spessore dello ZnS è stato fissato a 500 nm, mentre quello del CZTS (ipotizzato stechiometrico) è stato variato da 500 a 1200 nm. Questi parametri sono stati scelti per amplificare gli effetti dovuti alle disomogeneità dei nostri materiali. I risultati sono riportati in Figura 8, dove si vede che le simulazioni effettuate su questo sistema disomogeneo a due layer riproducono qualitativamente i trend osservati.

3.1.2 Effetti della stechiometria sulle proprietà ottiche: misure spettrofotometriche

Le proprietà ottiche dei film di CZTS sono state investigate attraverso misure spettrofotometriche. Gli spettri di trasmittanza dei campioni della serie A non mostrano differenze evidenti all'aumentare del contenuto di zinco. Al contrario, le trasmittanze dei campioni ottenuti variando la quantità di stagno (serie B) mostrano uno *shift* evidente verso lunghezze d'onda maggiori all'aumentare della concentrazione di stagno (vedi Figura 9). Considerando le riflessioni multiple all'interno del film e trascurando, in prima approssimazione, quelle all'interno del substrato di vetro, è possibile calcolare il coefficiente di assorbimento a partire dai dati di trasmittanza, usando l'equazione:

$$T_f = \frac{(1 - R_{fa})(1 - R_{fs})}{1 - R_{fs}R_{fa}x^2}$$

dove $x = e^{-\alpha d}$, d è lo spessore del film e R_{fa} e R_{fs} sono rispettivamente le riflettività delle interfacce film-aria e film-substrato, calcolate assumendo degli indici di rifrazioni n costanti: $n(\text{aria}) = 1$; $n(\text{vetro}) = 1.5$; $n(\text{CZTS}) = 2.4$ [24]. I risultati sono rappresentati in Figura 10a e Figura 10b, rispettivamente per i campioni della serie A e B, come $(\alpha E)^2$ in funzione di E . Questo è, infatti, il tipico modo di rappresentare il coefficiente d'assorbimento α per semiconduttori a gap diretta, poiché il valore della gap può facilmente essere estrapolato con un fit lineare di questa curva.

Tuttavia, il valore di E_g estrapolato in questo modo dipende sensibilmente dall'intervallo usato per il fit. Per tale motivo riteniamo che un parametro più significativo per rappresentare le proprietà ottiche dei film sia la $EO4$, definita come l'energia del fotone per la quale si ha $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

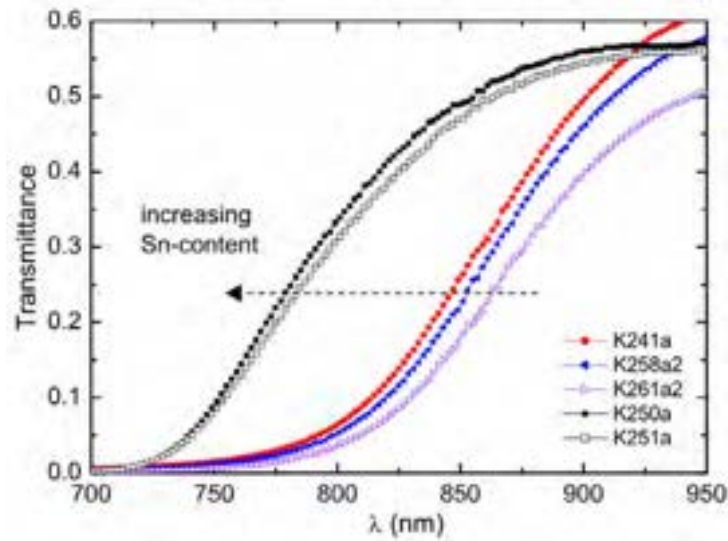


Figura 9. Spettri di trasmittanza di campioni di CZTS con diverso contenuto di Sn.

I valori della E_{04} ottenuti per le due serie di campioni sono rappresentati rispettivamente nelle Tabella 2 e Tabella 3. Nei campioni ottenuti cambiando il contenuto di stagno, si osserva una variazione della gap di circa 150 meV, da 1.48 a 1.63 eV, che copre sostanzialmente l'intero intervallo riportato in letteratura. Al contrario, per i campioni della serie A, ottenuti variando il contenuto di zinco, si trova un valore della gap praticamente costante e pari a circa 1.61 eV.

Alla luce di questi risultati, è ragionevole correlare le variazioni della gap alle variazioni del rapporto $[Sn]/[Cu]$. Come mostrato in Figura 11, per i campioni della serie B, è possibile osservare un chiaro aumento della E_{04} all'aumentare del rapporto $[Sn]/[Cu]$, con un profilo quasi a gradino che evidenzia una rapida variazione della gap in una regione di concentrazione di stagno piuttosto stretta. Il fatto che la E_{04} non mostri variazioni per i campioni della serie A può essere spiegato considerando che, per questa serie di campioni, il rapporto $[Sn]/[Cu]$ usato nei precursori è costante e pari a circa 1.18, che corrisponde alla regione di alte E_{04} nel grafico di Figura 11.

Attualmente sono in corso delle verifiche per capire se effetti simili siano ottenibili tenendo costante il rapporto Sn/Zn anziché il rapporto Cu/Zn.

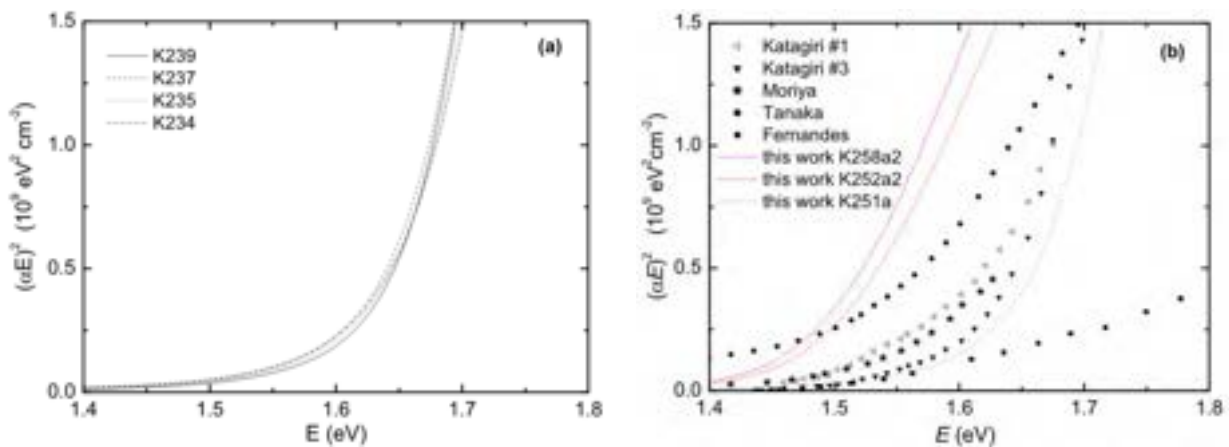


Figura 10. Variazione del coefficiente di assorbimento di campioni di CZTS con diverso contenuto di zinco (serie A – pannello a) e di stagno (serie B – pannello b). Per confronto, nel pannello b sono anche riportati alcuni dati di letteratura.

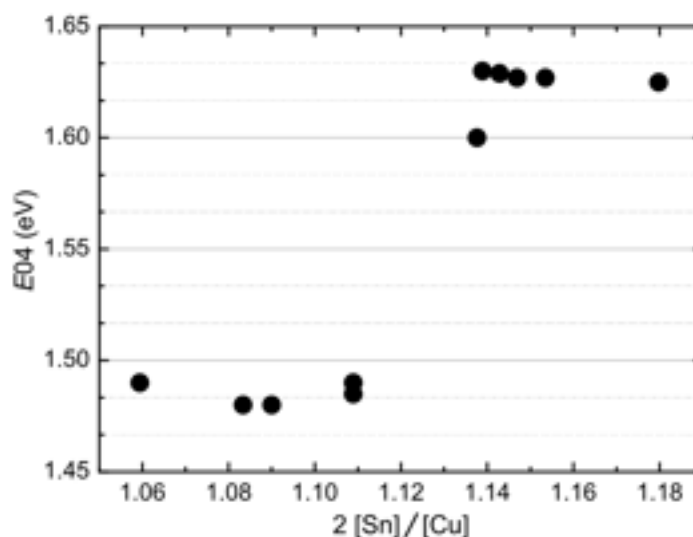


Figura 11. Variazione della E_{04} dei film di CZTS all'aumentare del contenuto di stagno.

3.1.3 Effetti della composizione sulla densità di difetti intrinseci

Una delle possibili spiegazioni per le variazioni delle proprietà ottiche osservate al variare della composizione del materiale è la diversa densità di difetti intrinseci: la variazione del contenuto di stagno, infatti, potrebbe cambiare la densità di difetti accettori, cambiando così la soglia di assorbimento ottico. Secondo tale ipotesi, il valore corretto della gap del CZTS dovrebbe essere 1.62 eV e verrebbe ridotta a causa della formazione di una banda di accettori (ad esempio gli antisiti Zn_{Sn}) al diminuire della concentrazione di stagno.

Per verificare questa ipotesi sono state effettuate, nei laboratori UTTP-MDB del C.R. ENEA di Portici, delle misure di assorbimento sotto gap utilizzando la Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS) e, all'Università la "Sapienza" di Roma, misure di fotoluminescenza (PL). Gli esperimenti sono stati effettuati su diversi campioni di CZTS con valori della gap molto diversi tra loro (1.48 e 1.61 eV). I risultati della PDS, riportati in Figura 12a, hanno mostrato che le variazioni di gap sono correlate con un cambiamento di ben due ordini di grandezza della concentrazione dei difetti nel film.

Un aumento così rilevante della concentrazione di difetti dovrebbe dare anche effetti chiari sulla fotoluminescenza dei film. Lo spettro di fotoluminescenza dei film policristallini di CZTS mostra un solo largo picco a 1.3 – 1.4 eV [26], anche se il meccanismo che genera tale segnale non è ancora stato chiarito [27, 28]. Le misure effettuate all'Università la "Sapienza" su due campioni con gap diversa hanno effettivamente mostrato che il campione con la gap più piccola (1.48 eV) ha una fotoluminescenza circa mille volte meno intensa di quella a gap maggiore (1.61 eV) (vedi Figura 12b). Questa drastica riduzione dell'intensità è compatibile con la presenza di un'elevata densità di difetti nei materiali a bassa gap che introduce una maggiore probabilità di ricombinazione non-radiativa per le coppie elettrone-lacuna fotogenerate.

Analogamente ci si aspettano degli effetti sulle proprietà elettriche del materiale. Per la caratterizzazione elettrica abbiamo avviato delle misure di TLM (Transmission Line Measurement) in funzione della temperatura, che permettono di ricavare la resistività del film eliminando la resistenza dei contatti. La prima cosa da notare è che i campioni a piccola gap, cioè secondo la nostra ipotesi con molti difetti, mostrano una resistività molto bassa ($\rho = 10 \Omega \text{ cm}$ a temperatura ambiente). Quelli ad alta gap invece, cioè con molti meno difetti, conducono molto poco ($\rho = 2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ a temperatura ambiente). In Figura 13 vengono mostrate le misure di conducibilità in funzione della temperatura su due campioni di CZTS, il primo con una piccola gap (1.48 eV), il secondo con una grande gap (1.61 eV).

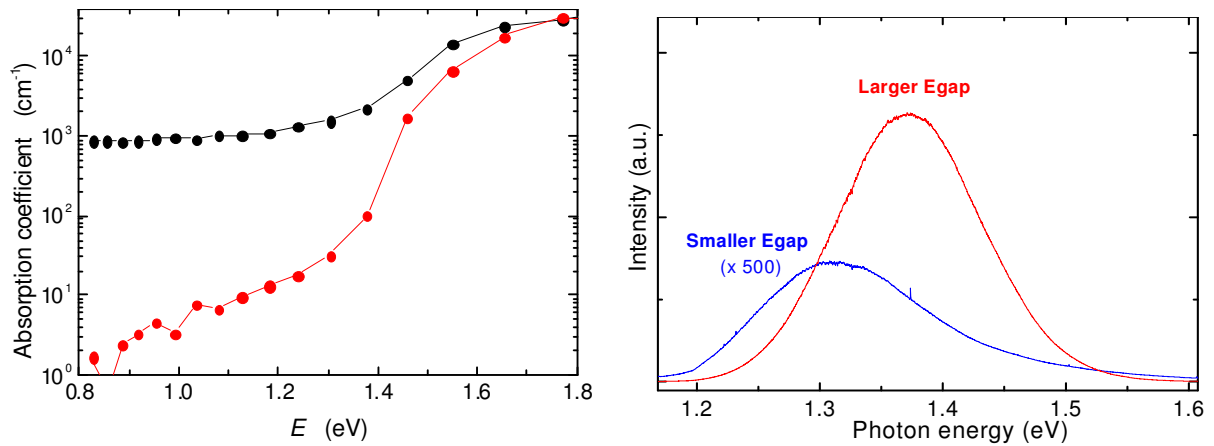


Figura 12. Misura del coefficiente di assorbimento ottico tramite PDS (pannello a) e misura di fotoluminescenza (pannello b) su due campioni di CZTS con valori molto diversi di gap.

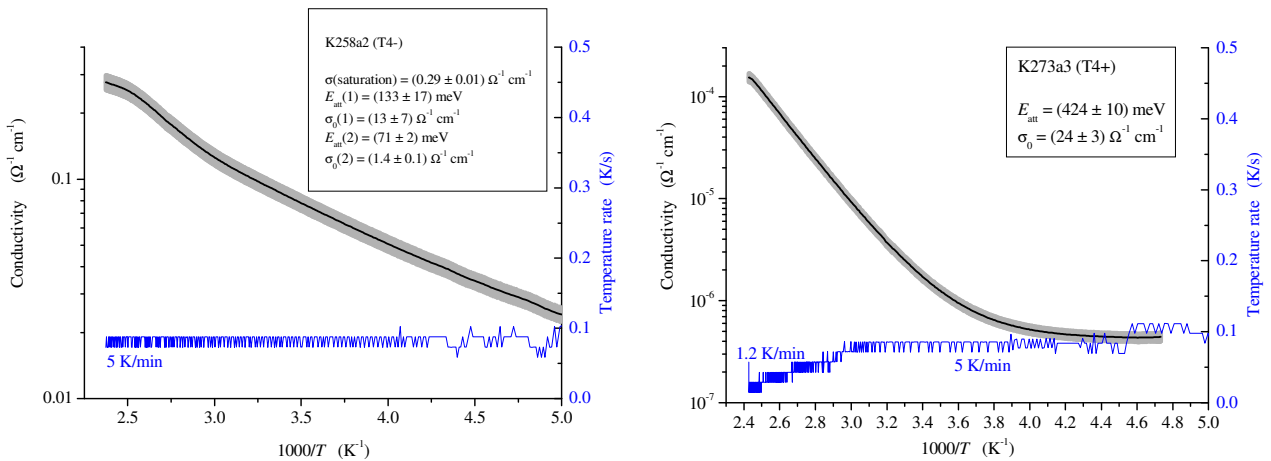


Figura 13. Conducibilità in funzione della temperatura misurata tramite TLM su due diversi campioni di CZTS. A sinistra su un campione a bassa gap (1.48 eV) e a destra su un campione ad alta gap (1.61 eV).

Dato che il campione a piccola gap mostra una conducibilità più alta e dato che sappiamo dalle misure di PDS che la densità di difetti deve essere maggiore, possiamo concludere che nei campioni a piccola gap c'è un numero maggiore di accettori rispetto a quelli a grande gap. Questi accettori dovrebbero essere anche i responsabili della ricombinazione non radiativa che sopprime il segnale di fotoluminescenza. È più difficile, invece, spiegare la differenza di energia di attivazione (circa 150 meV per il campione a piccola gap e circa 400 meV per il campione a grande gap). Una prima difficoltà è dovuta al fatto che la conducibilità è data dal prodotto di due contributi, densità e mobilità dei portatori maggioritari, che dipendono entrambi dalla temperatura. Servirebbero quindi misure di effetto Hall in funzione della temperatura che permettono di separare questi due contributi. Inoltre l'intervallo di temperatura che ci è possibile esplorare con il nostro criostato è insufficiente per vedere chiaramente l'inizio della saturazione del numero dei portatori ad alte T. Questi due fatti rendono inutile un tentativo di fit quantitativo dei dati. Una possibile spiegazione qualitativa potrebbe essere la seguente. Il CZTS con alta gap è un materiale compensato, cioè presenta sia donori che, in quantità maggiore, accettori. L'energia di attivazione in questo caso è uguale alla energia del livello accettore. La minore energia di attivazione del CZTS a piccola gap potrebbe poi essere spiegata con un aumento talmente grande del numero di accettori da rendere il materiale sostanzialmente non più compensato. In tal caso l'energia di attivazione è pari alla metà dell'energia del livello accettore. I

due valori di energia di attivazione misurati non sono in realtà esattamente uno il doppio dell'altro ma, oltre al problema della mobilità accennato prima, bisogna anche tenere conto che in presenza di alte concentrazioni di difetti, i livelli energetici tendono a farsi più "shallow" e ad allargarsi in bande.

3.1.4 Effetti della stechiometria sul disordine cationico mediante l'analisi quantitativa degli spettri XRD

Le procedure di fit dei profili XRD implementate con il software Topas [29] hanno permesso di ottenere informazioni, oltre che sulla dimensione media dei domini cristallini e dei parametri reticolari, anche sull'occupazione media del sito dello stagno, fornendo così importanti informazioni sul disordine reticolare. Infatti, anche se con la radiazione $\text{CuK}\alpha$ (usata per le misure di XRD) i fattori di *scattering* atomico degli atomi di rame e zinco sono molto simili, quello dello stagno è sensibilmente più alto. Per tale motivo, le intensità dei picchi XRD sono molto sensibili a eventuali variazioni dell'occupazione del sito dello stagno: anche se tutte le riflessioni (hkl) dipendono dalla concentrazione di stagno nel film, a causa degli effetti di compensazione nei termini di fase del fattore di struttura, gli effetti di eventuali variazioni di concentrazione sono diversi a seconda del riflesso (hkl) considerato. Perciò, fissando a 1 l'occupazione di rame, zinco e zolfo (che per queste radiazioni non sono parametri sensibili per il fit), è possibile stimare l'occupazione dello stagno con un fit dei dati sperimentali. Tenendo in considerazione le disomogeneità dei campioni discusse nei paragrafi precedenti, per l'analisi di Rietveld è stata inclusa una fase di ZnS come layer di segregazione presente sul retro del film. La correzione dovuta all'assorbimento dei raggi X è stata quindi modificata considerando una struttura a strati, schematizzabile come CZTS/ZnS/vetro. Per la procedura di fit sono stati anche tenuti in considerazione effetti dovuti alla rugosità e alla porosità del materiale, in accordo con il modello di Pitschke et. al. [30]. I fattori di temperature sono stati fissati ai valori riportati in letteratura [31]. I risultati di questa analisi sono riportati in Figura 14 per tutti i campioni della serie B, mostrando una correlazione tra il contenuto di stagno nei film di CZTS e il valore di occupazione di stagno fornito dall'analisi di Rietveld.

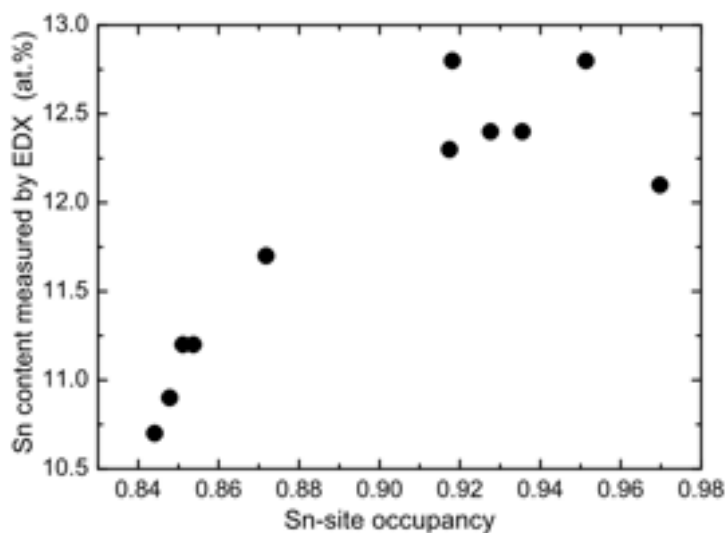


Figura 14. Correlazione tra il contenuto di Sn misurato tramite EDX nei campioni di tipo B e l'occupazione dei siti dello stagno ottenuta dall'analisi quantitative degli spettri XRD.

È importante notare che questi risultati forniscono informazioni sulla frazione di atomi di stagno nel sito reticolare dello stagno, ma che non si può dedurre se la mancanza dello stagno introduca semplicemente delle vacanze o se causi la formazione di altri difetti, come per esempio gli antisiti Zn_{Sn} o Cu_{Sn} , poichè la radiazione del rame usata per questi studi non permette di indagare sulla sostituzione tra cationi. Ad esempio, i profili XRD risultano essere ben descritti anche usando un diverso approccio, in cui entrambe le occupazioni di stagno e zinco vengono lasciate come parametri liberi e rifinite dal fit, introducendo la possibilità di avere uno scambio tra questi cationi, con la formazione di antisiti Zn_{Sn} e Sn_{Zn} .

(invece di introdurre V_{Sn}). Il fit dei dati sperimentali con questo secondo approccio fornisce sempre una occupazione dello zinco circa 1, senza cioè evidenziare la formazione di antisiti Sn_{Zn} . Al diminuire della concentrazione di stagno nel film, invece, si ottiene un aumento della concentrazione di antisiti Zn_{Sn} (maggiore rispetto a quella delle V_{Sn} trovate per lo stesso campione con il primo approccio). Per uno studio approfondito degli effetti legati al disordine reticolare sono in programma misure più dettagliate con radiazione di sincrotrone a diverse energie, sfruttando le soglie di assorbimento dei diversi cationi.

3.1.5 Effetti della composizione sui parametri fotovoltaici dei dispositivi

La stechiometria dei film di CZTS è ovviamente un parametro fondamentale per l'ottimizzazione del materiale come strato assorbitore nei dispositivi. Per tale motivo, diversi film di CZTS con diverse composizioni (descritti e caratterizzati nei paragrafi precedenti) sono stati utilizzati per la fabbricazione di celle solari, in modo da indagare l'influenza della stechiometria sui parametri fotovoltaici. In particolare abbiamo osservato alcune correlazioni con la gap del materiale, che, come discusso in precedenza, può essere controllata variando il rapporto $[Sn]/[Cu]$. Come mostrato in Figura 15, l'utilizzo dei materiali a gap maggiore dà luogo a celle con V_{oc} più alte (fino a 700 mV), ma l'elevata resistività del materiale purtroppo riduce il FF e anche la J_{sc} .

Nonostante questo svantaggio, i materiali a gap maggiore sono quelli che forniscono tipicamente efficienze più alte e il dispositivo migliore, con un'efficienza del 2.5%, è stato ottenuto usando un film di CZTS con una gap di circa 1.61 eV. In Figura 16 sono riportate le curve di efficienza quantica (QE) e la caratteristica I-V sotto luce AM1.5G della cella record.

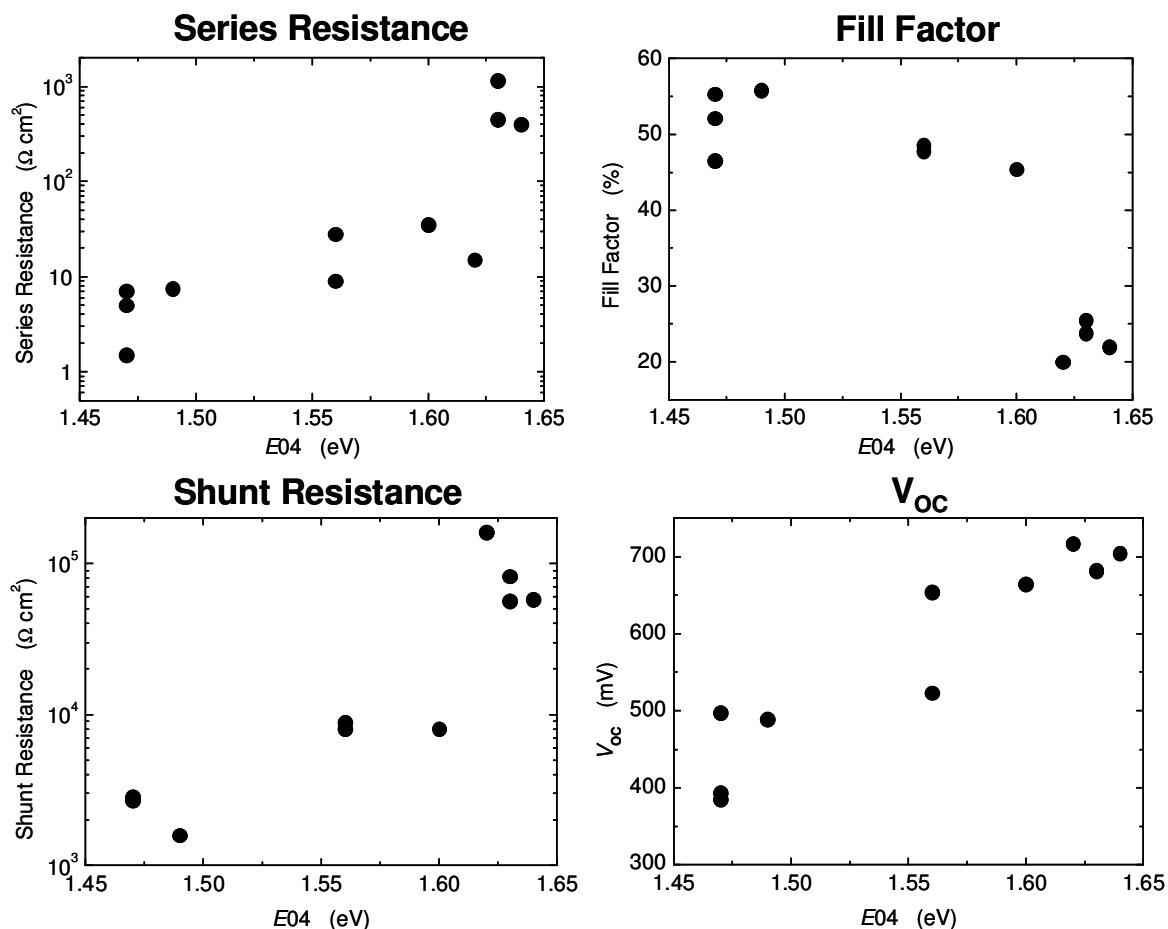


Figura 15. Variazione dei parametri di cella al variare della E04 dello strato assorbitore di CZTS.

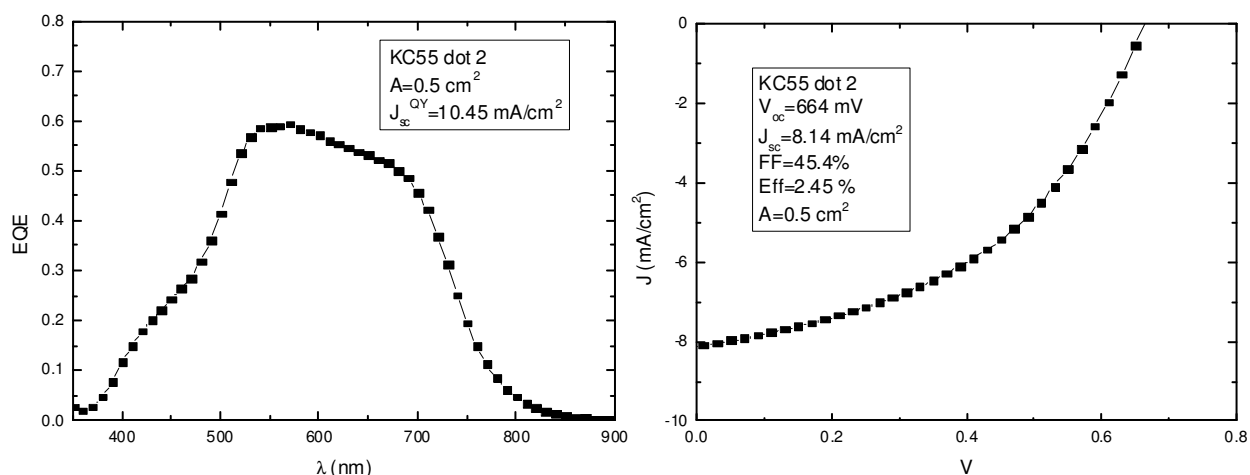


Figura 16. Risposta spettrale e caratteristica I-V della migliore cella a base di CZTS.

Studi recenti, ancora in corso, mostrano che è possibile ottenere un miglioramento della resistenza serie (e di conseguenza del fill-factor) aumentando la concentrazione di rame nel film. Questo effetto, già noto in letteratura, è dovuto all'aumento della conducibilità del bulk. Tuttavia, è anche noto che un eccessivo arricchimento in rame porta alla formazione di fasi spurie altamente conduttive che possono generare effetti di shunt e per tale motivo il contenuto di rame nello strato assorbitore deve essere ottimizzato per poter ottenere un miglioramento netto delle prestazioni del dispositivo finale.

Oltre all'ottimizzazione della stechiometria per il miglioramento del FF, un secondo aspetto di fondamentale importanza è il miglioramento della qualità dell'interfaccia. Infatti i nostri dispositivi risultano tipicamente limitati dal valore della corrente, che resta piuttosto basso anche eliminando gli effetti della R_s , suggerendo possibili fenomeni di ricombinazione all'interfaccia come responsabili di questo effetto.

3.1.6 Studio dell'allineamento di banda CdS/CZTS tramite XPS

È noto dalla letteratura che uno dei principali fattori limitanti le migliori celle in CZTS è il basso valore della V_{oc} . Una delle cause più probabili è la scarsa qualità della giunzione CdS/CZTS, sia per quanto riguarda l'allineamento delle bande che per quanto riguarda la densità di stati d'interfaccia. Infatti, si ritiene preferibile che la banda di conduzione del CdS non sia posizionata più in basso di quella del CZTS (allineamento "cliff-type"). Questo, infatti, equivarrebbe ad una specie di riduzione della gap dell'interfaccia, con conseguente aumento dei processi di ricombinazione. Sarebbe invece preferibile un allineamento "spike-type" con il minimo della banda di conduzione del CdS più in alto di quella del CZTS. La tecnica più adatta per studiare il tipo di allineamento presente nei nostri dispositivi e la sua eventuale dipendenza da variazioni nel processo di fabbricazione della cella è la X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS). Finora in letteratura sono presenti due soli lavori [32, 33] che riportano misure di questo tipo, ma con risultati in disaccordo fra loro.

La misura è stata quindi ripetuta in ENEA grazie ad una collaborazione con l'unità UTAPRAD-MNF. A tal fine sono state fabbricate delle strutture CdS/CZTS/Mo. La discontinuità tra le bande di valenza dei due semiconduttori (VBO) è stata misurata usando due procedure indipendenti: l'*XPS valence band spectroscopy* e l'*XPS core-level spectroscopy*. Il primo metodo si basa sul confronto dello spettro XPS della banda di valenza del CdS puro con lo spettro XPS all'interfaccia, in cui si osservano le bande di valenza di entrambi i semiconduttori. Dopo aver riallineato le energie di legame per tenere conto del *band bending* e con un'opportuna procedura di fit, si ottiene una VBO di $(1.06 \pm 0.04) \text{ eV}$. L'altra procedura sfrutta, oltre agli spettri delle bande di valenza del CdS e del CZTS puri, anche gli spostamenti dei livelli di core. Questo metodo fornisce tipicamente dei risultati con una maggiore incertezza rispetto al primo metodo. Nel nostro caso si trova un VBO di $(1.21 \pm 0.18) \text{ eV}$, in accordo con il primo e con i dati di letteratura. Usando le gap dei due materiali, da questi valori di VBO si ricava che la discontinuità tra le bande di conduzione è "cliff-type" con un valore assoluto compreso tra 0.16 e 0.31 eV. Questo tipo di allineamento di bande potrebbe essere alla base della bassa V_{oc} delle celle, problema tipicamente riportato in letteratura.

Osserviamo che i nostri esperimenti di XPS sono stati effettuati su dei campioni con gap di circa 1.5 eV. Le celle fatte con questi materiali danno infatti una V_{oc} più bassa rispetto alle celle fatte con materiali a gap maggiore, come mostrato precedentemente in Figura 15. Sono pertanto in programma ulteriori misure di XPS sui campioni a gap alta per verificare se i più alti valori di V_{oc} siano dovuti a un diverso allineamento di banda.

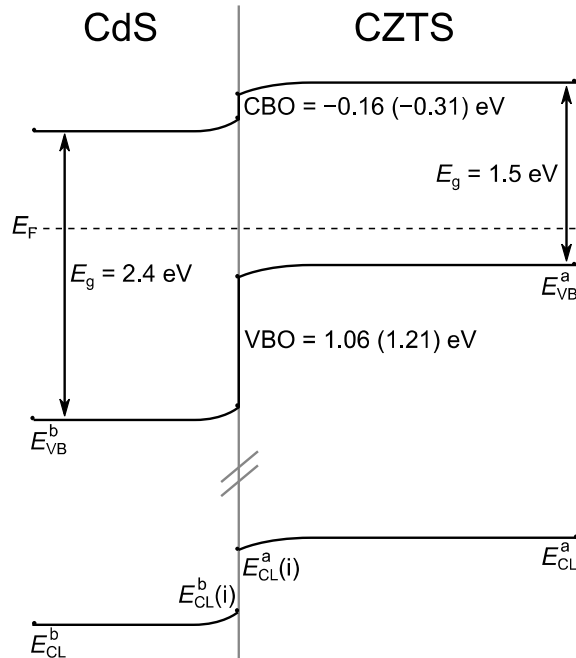


Figura 17. Diagramma a bande della giunzione CdS/CZTS ricavati da misure di XPS valence band spectroscopy (i valori tra parentesi sono stati invece ricavati con misure di XPS core-level spectroscopy).

3.2 Analisi e ottimizzazione del processo di solforizzazione

Come accennato all'inizio di questo capitolo, un altro aspetto fondamentale sul quale è stato concentrato il lavoro è stato il processo di solforizzazione dei precursori. L'annealing del precursore in presenza di zolfo è, infatti, un passaggio molto delicato nella realizzazione del CZTS, poiché il diagramma delle fasi di questo materiale quaternario è molto ricco e la regione di stabilità della kesterite è molto ristretta. La pressione parziale e la permanenza dello zolfo durante il processo di solforizzazione, il profilo di temperatura e il volume di solforizzazione sono parametri che influenzano fortemente le proprietà del materiale finale. Il controllo e l'ottimizzazione di tale processo è quindi un punto chiave per lo sviluppo di materiali ad alta efficienza.

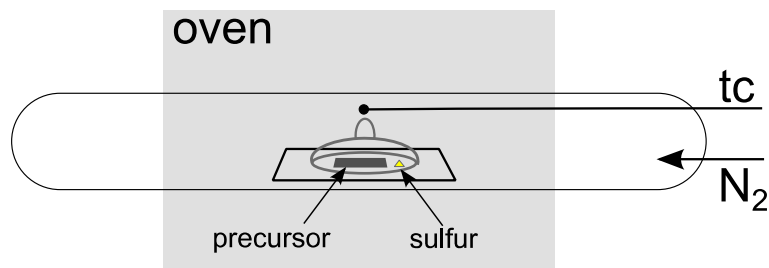


Figura 18. Schema del forno e della camera di solforizzazione

Uno dei problemi principali riscontrati nello scorso anno di attività era stato la scarsa riproducibilità della solforizzazione. Questo processo veniva tipicamente effettuato in un forno a tubo flussato in azoto a 550°C per un'ora, utilizzando una camera di solforizzazione in vetro (non sigillata) contenente il precursore e lo zolfo in forma di polvere, secondo lo schema di Figura 18.

Le misure spettrofotometriche effettuate sui campioni dopo la solforizzazione hanno talvolta evidenziato delle differenze di gap anche tra materiali cresciuti a partire dallo stesso precursore e sottoposti ad analoghi trattamenti di solforizzazione. Alla luce degli studi sull'effetto della stechiometria sulle proprietà ottiche dei materiali, abbiamo associato questa mancanza di riproducibilità dei materiali all'evaporazione di composti volatili durante il processo di solforizzazione, con conseguente alterazione della stechiometria dei film. Tra i composti più ovvi che possono essere persi durante il trattamento termico, dobbiamo considerare i solfuri di stagno (Sn_xS_y): è infatti noto dalla letteratura che ad alte temperature, i film di CZTS tendono a decomporsi nei solfuri dei tre metalli e che l'SnS tende ad evaporare facilmente [34, 35]. I nostri esperimenti, inoltre, mostrano che la concentrazione di stagno è un parametro che influenza fortemente le proprietà ottiche del CZTS. Alla luce di queste osservazioni, abbiamo provato a migliorare la riproducibilità del processo di solforizzazione aumentando la tenuta della capsula, mantenendo lo stesso profilo di temperatura.

Dopo queste modifiche alla camera di solforizzazione abbiamo effettivamente ottenuto un netto miglioramento sia della riproducibilità che dell'omogeneità dei materiali. Tuttavia, è necessario osservare che i film cresciuti con il nuovo sistema mostrano purtroppo delle proprietà peggiori come strati assorbitori nei dispositivi. La cella record descritta nel paragrafo precedente era stata ottenuta con uno dei materiali solforizzati nella vecchia camera di solforizzazione, con una minore tenuta. Sono in corso degli studi per capire se le peggiori prestazioni dei dispositivi siano dovute al nuovo processo di solforizzazione, in particolare stiamo studiando come la maggiore pressione parziale e la permanenza dello zolfo influenzino le proprietà ottiche, elettriche e strutturali dei film di CZTS. Anche se il nostro apparato sperimentale non consente un controllo quantitativo di questo parametro, è possibile controllare qualitativamente le condizioni di solforizzazione variando la quantità di zolfo usata nel processo e il volume di solforizzazione. Stiamo inoltre studiando l'effetto del profilo in temperatura.

Studi preliminari hanno mostrato una variabilità delle proprietà ottiche, in particolare della gap, al variare della quantità di zolfo utilizzata per la solforizzazione e sono attualmente in corso ulteriori studi per comprendere i possibili meccanismi fisici (decomposizione, evaporazione di composti binari, segregazione di fasi spurie, ecc.) alla base di queste variazioni.

3.2.1 Installazione e prime prove di solforizzazione in un forno RTP

Parallelamente al sistema di solforizzazione nel forno a tubo, abbiamo provato un diverso processo utilizzando un sistema RTP ("Rapid Thermal Processing"). Con questo sistema si possono ottenere delle rapide variazioni di temperatura che consentono sia l'ottimizzazione del profilo di temperatura, che la riduzione dei tempi necessari per l'intero ciclo termico (riscaldamento e raffreddamento). Il campione infatti viene inserito all'interno di una camera di quarzo circondata da una serie di lampade IR che permettono di scaldare il campione ad elevate temperature (fino a 1200°C) in pochi secondi per irraggiamento. Anche il raffreddamento avviene in poco tempo poiché la camera di quarzo, essendo trasparente, non viene riscaldata minimizzando così l'inerzia termica del sistema. Una foto dello strumento utilizzato è riportato in Figura 19.

Per avere un confronto con i campioni solforizzati nel forno classico, sono stati mantenuti costanti tutti i parametri di solforizzazione (volume di solforizzazione, quantità di zolfo, ecc) cambiando solo il profilo di temperatura. Utilizzando inizialmente una rampa di salita con velocità di 100 °C/min (cioè 10 volte più veloce di quella usata nel forno a tubo) sono stati ottenuti campioni di cattiva qualità e fortemente disomogenei. Il problema è stato poi risolto introducendo due *plateau* di temperatura di 5 minuti a 250°C e 400°C, per permettere una evaporazione più graduale dello zolfo (vedi Figura 20). Con questo profilo di temperatura i campioni solforizzati con il forno RTP e con il forno a tubo mostrano la stessa morfologia e struttura cristallina; anche le celle ottenute dai corrispondenti materiali sono simili in termini di prestazioni fotovoltaiche.



Figura 19. Immagini del forno RTP e un dettaglio delle lampade all'esterno della camera di quarzo.

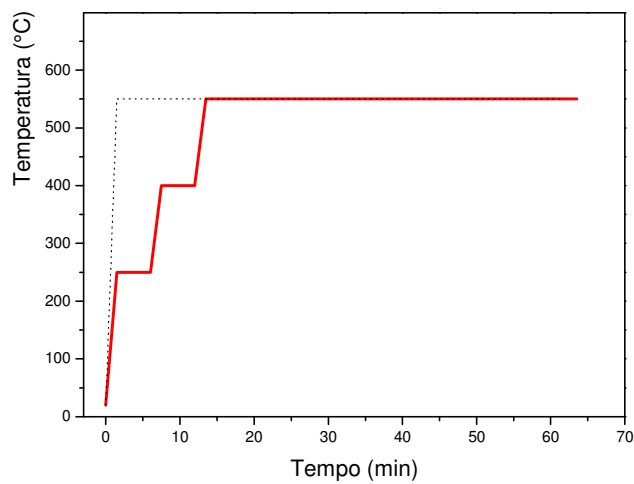


Figura 20. Profilo di temperatura utilizzato nei processi nel forno RTP.

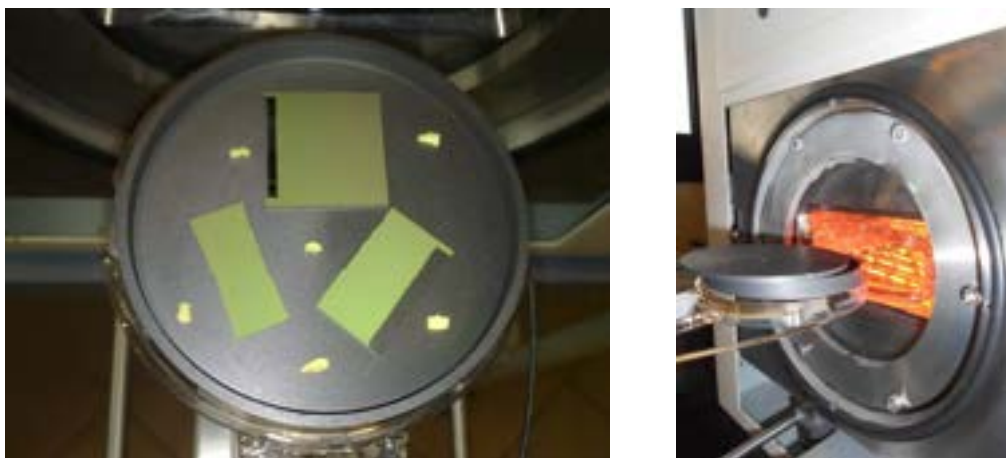


Figura 21. Scatola di grafite utilizzata per la solforizzazione nel forno RTP. A sinistra è visibile la scatola senza coperchio contenente i precursori e dei grani di zolfo.

Per migliorare l'omogeneità e il controllo della temperatura del campione abbiamo provato a sostituire il coperchio di vetro con un'analogica scatola interamente realizzata in grafite (vedi Figura 20). Tuttavia questa scatola ha dato risultati deludenti perché il leggero coperchio in grafite non assicurava una sufficiente tenuta durante la solforizzazione. A questo problema si è anche aggiunto quello della corrosione della termocoppia necessaria per il controllo della temperatura che, dovendo essere in diretto contatto con la scatola di reazione, viene rapidamente corrosa dai vapori di zolfo. Sono attualmente allo studio alcuni modi per superare questi due problemi.

3.2.2 Studio dei processi di decomposizione ed evaporazione del materiale tramite DSC/TGA

La conoscenza delle reazioni chimico-fisiche che avvengono durante il processo di solforizzazione è fondamentale per poter regolare i parametri di crescita al fine di ottenere il materiale con le caratteristiche desiderate e quindi ottimizzare le prestazioni delle celle solari. In letteratura si possono trovare diversi lavori che analizzano questi meccanismi, in particolare tramite misure di diffrazione di raggi X *in situ* durante la crescita per solforizzazione a partire da un precursore depositato per co-sputtering [36]. Uno degli aspetti che sono emersi da questi studi e da altri lavori è che il CZTS si decompone in solfuri binari ad alte temperature. Questa decomposizione porterebbe principalmente alla perdita di stagno tramite l'evaporazione di SnS [34, 35]. L'eventuale decomposizione del CZTS alle temperature di crescita (circa 550°C) è di fondamentale importanza perché sappiamo che, come visto in precedenza, la concentrazione di stagno è uno dei fattori più critici nel determinare le proprietà del CZTS. La collaborazione con FN S.p.A. ha permesso di effettuare misure di TGA/DSC su campioni di CZTS con l'obiettivo di quantificare la perdita di massa e le proprietà termiche del materiale in funzione della temperatura. Uno schema dello strumento utilizzato è riportato in Figura 22.

In letteratura erano già state eseguite misure di TGA/DSC in [37, 38], ma con una semplice rampa di temperatura. Ripetendo queste misure usando una rampa di 10°C/min fino a 900°C, si è visto che la perdita di massa per temperature minori di 550°C non è facilmente misurabile. La misura è stata quindi ripetuta mantenendo la temperatura costante a 550°C per 8 ore. Questi dati, riportati in Figura 23, mostrano che la perdita di massa a 550°C è di circa lo 0.5% l'ora. Tenendo presente che queste misure sono effettuate con il campione esposto a un flusso di gas inerte mentre la nostra solforizzazione avviene in un volume chiuso, possiamo ragionevolmente concludere che le perdite di SnS per evaporazione sono trascurabili. Sono in corso analisi più approfondite di questi dati per comprendere, per esempio, il numero e la natura delle fasi che evaporano durante la perdita di massa e se possibile determinare il loro calore latente di evaporazione e il calore specifico del CZTS.

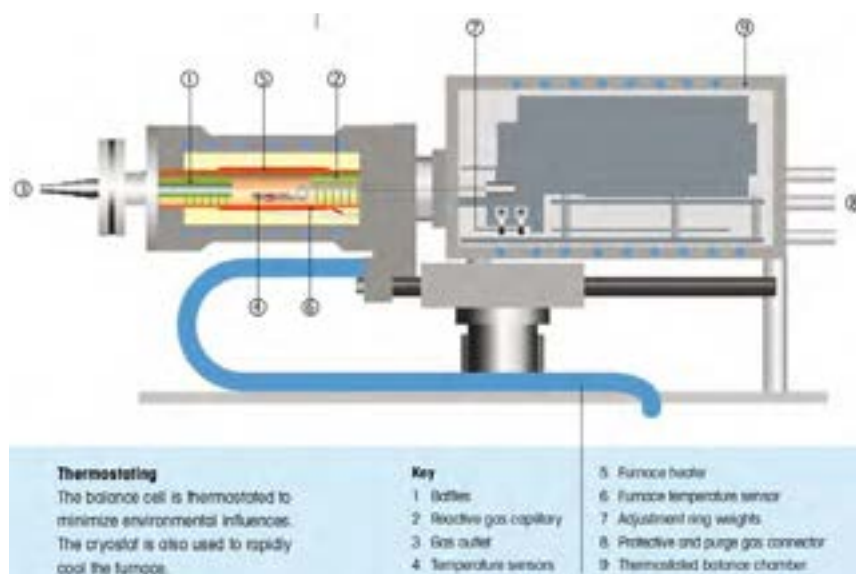


Figura 22. Schema dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure di TGA/DSC.

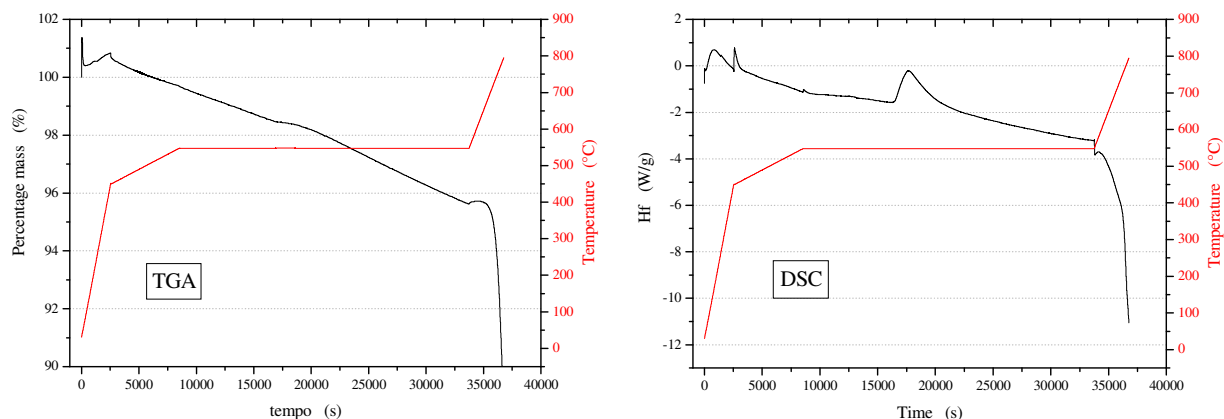


Figura 23. Misura di TGA (sopra) e DSC (sotto) su un campione di CZTS.

3.3 Deposizione da fase liquida

Parallelamente ai processi di deposizione in vuoto, sono state sviluppate diverse tecniche per la deposizione del CZTS da fase liquida: *chemical bath deposition*, elettrodeposizione, spray pirolisi, sol-gel, deposizione da inchiostri, deposizione da soluzioni in idrazina, ecc. Rispetto ai processi in vuoto, questi metodi hanno tipicamente il vantaggio di essere meno costosi e di permettere una produzione su larga scala. Tuttavia, i processi di deposizione da fase liquida che fino ad ora hanno permesso di ottenere i materiali di migliore qualità sono quelli che impiegano soluzioni in idrazina, sostanza chimica molto tossica e ad alta reattività.

Una valida alternativa a questi processi è la deposizione via sol-gel, in cui una soluzione colloidale (sol) contenente gli elementi desiderati funge da precursore per la formazione del successivo gel, che con opportuni trattamenti termici viene poi fatto cristallizzare per la formazione del materiale finale. Il vantaggio di questo approccio è l'impiego di sostanze non tossiche, abbondanti e a basso costo, che rendono questo processo più facilmente industrializzabile rispetto a quelli che impiegano sostanze nocive e pericolose. Tuttavia, il record di efficienza fotovoltaica raggiunto con questo metodo è ancora piuttosto basso (2.23% [13]) e richiede ulteriori sviluppi.

Durante questo anno di lavoro, parallelamente alla produzione di CZTS tramite processi in vuoto a due step, abbiamo iniziato a sviluppare un processo per la deposizione del CZTS via sol-gel. Il sol è stato inizialmente preparato sulla base di quanto riportato in letteratura [39], utilizzando cloruri di rame ($\text{Cu(II)Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), zinco (Zn(II)Cl_2) e stagno (Sn(IV)Cl_4) come sorgenti per i metalli, la tiourea ($\text{SC(NH}_2)_2$) come sorgente di zolfo e utilizzando l'etanolo come solvente. La soluzione è stechiometrica nei tre metalli e contiene una quantità di tiourea doppia rispetto a quella stechiometrica. La soluzione viene depositata sul substrato (tipicamente vetro soda-lime o molibdeno) tramite dip-coating (letteralmente "rivestimento per immersione") e successivamente sottoposta a un trattamento termico (a circa 220°C), necessario per l'evaporazione del solvente e la ricristallizzazione del film. Questo processo viene ripetuto più volte fino ad ottenere un film di CZTS (nanocristallino) dello spessore desiderato, che viene infine ulteriormente sottoposto a un annealing a temperature più elevate (circa 550°C) per migliorarne la cristallinità.

La prima fase del lavoro è stata dedicata alla stabilizzazione della soluzione e all'ottimizzazione del processo di dip-coating, in modo da ottenere dei film di CZTS con buone proprietà di adesione (sia su vetro che su molibdeno), una buona omogeneità e una scarsa densità di voids.

I materiali cresciuti su vetro sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico e strutturale tramite misure di EDX e XRD, mentre le proprietà ottiche sono state analizzate tramite misure spettrofotometriche.

Dopo il trattamento ad alte temperature, lo spettro XRD mostra una buona qualità del CZTS senza fasi spurie evidenti (vedi Figura 24).

Anche lo spettro di trasmittanza (vedi Figura 25) è regolare, mostrando una buona trasparenza dei film a grandi lunghezze d'onda. Dallo spettro di assorbimento ottico, ricavato utilizzando la formula descritta in precedenza (vedi par. 3.1.2) e mostrato in Figura 25, si ricava un valore della gap di circa 1.48 eV.

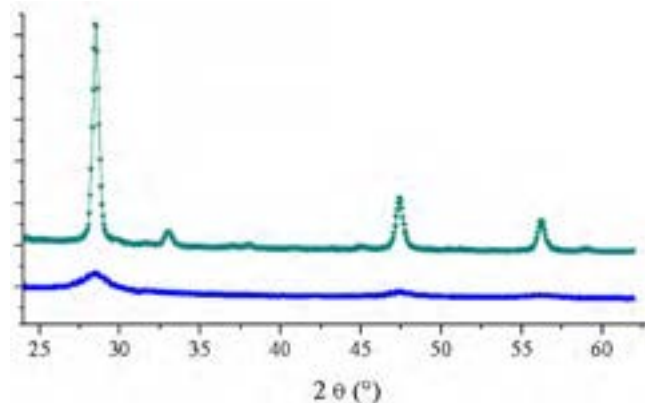


Figura 24: spettri XRD di un film di CZTS depositato via sol-gel, prima (spettro in basso) e dopo (spettro in alto) il trattamento ad alta temperatura.

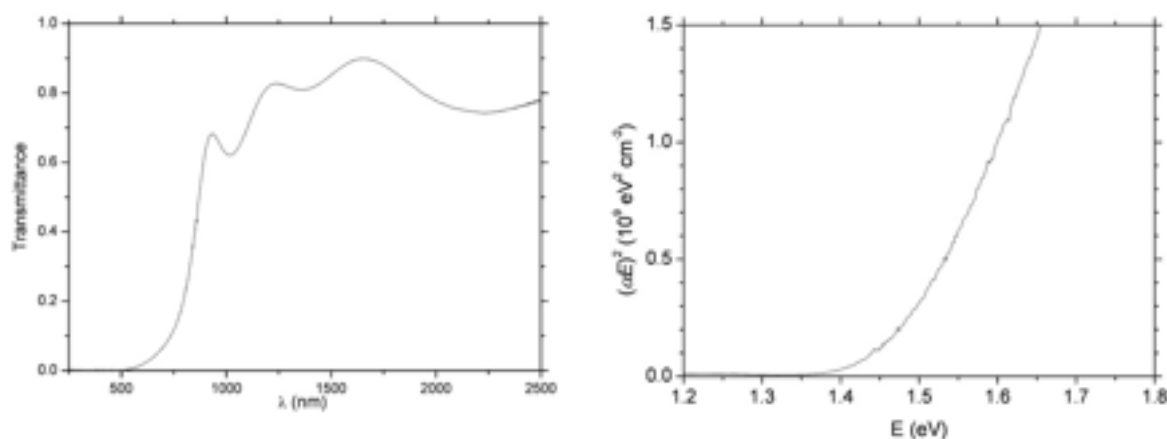


Figura 25: Spettri di trasmittanza (a sinistra) e assorbimento ottico (a destra) di un tipico campione di CZTS depositato via sol-gel su vetro soda-lime.

La composizione misurata con l'EDX mostra che i film preparati da soluzione a base di etanolo (senza additivi) risultano leggermente poveri in rame e ricchi in zinco: $\text{Cu}/(\text{Sn}+\text{Zn})=0.7\text{-}0.8$. Questa composizione è una conseguenza della scarsa stabilità della soluzione, che tende a formare dei precipitati, analizzati tramite XRD e identificati come complessi di rame e tiourea.

Per migliorare la stabilità della soluzione e il controllo della stechiometria, è stato iniziato lo studio dell'effetto di diversi possibili additivi. In particolare sono stati depositati diversi film di CZTS utilizzando tre diverse soluzioni di partenza: quella "standard", in cui si utilizza come solvente etanolo puro e altre due soluzioni in cui viene aggiunto il 5% di glicerina e il 10% di glicol etilene rispettivamente. I risultati mostrano che la presenza di questi additivi riduce drasticamente la formazione dei precipitati, dando luogo a film quasi stechiometrici. L'aggiunta degli additivi produce, inoltre, una variazione della bagnabilità e della viscosità della soluzione, variando lo spessore del film depositato per ogni processo di *dipping*. Attualmente sono in corso degli studi per comprendere l'influenza dei diversi additivi sullo spessore e sulla qualità finale del materiale.

Per verificare le proprietà di questi materiali come strati assorbitori nelle celle solari, sono stati sviluppati e ottimizzati anche nei laboratori del DIMTI di Trento tutti i processi necessari alla fabbricazione dei dispositivi: deposizione di layer di molibdeno per RF *sputtering*, deposizione del buffer layer di CdS per

bagno chimico (CBD), deposizione di ZnO intrinseco e ZnO drogato con alluminio per RF *sputtering*. Alcuni film sottili di CZTS sono dunque stati preparati, sempre per *dip-coating*, su substrati di molibdeno e utilizzati come strati assorbitori per i dispositivi. I test sono ancora in corso, ma già in questa fase preliminare è stata raggiunta un'efficienza dello 0.5%. La caratteristica I-V sotto luce AM1.5G, riportata in Figura 26, mostra una buona corrente del dispositivo, che risulta invece limitato dal basso valore della V_{oc} .

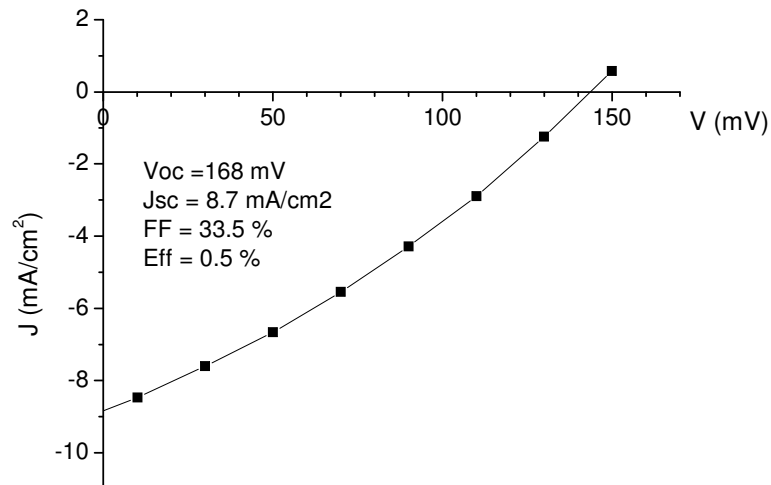


Figura 26. Caratteristica I-V sotto illuminazione AM1.5G del dispositivo record a base di CZTS depositato via sol-gel.

4 Adeguamento e sviluppo delle strumentazioni

Nel corso della seconda annualità era stato messo a punto un processo per la realizzazione di celle fotovoltaiche in cui il materiale attivo (il CZTS) viene realizzato depositando prima per evaporazione e-beam dei precursori composti da un multilayer di ZnS, Sn e Cu e poi sottoponendoli ad un annealing in presenza di zolfo in un forno di solforizzazione a tubo aperto.

Mentre lo strato sottile di CdS che costituisce la giunzione viene depositato per *chemical bath deposition*, gli altri strati conduttivi per i contatti (Molibdeno, ZnO intrinseco e ZnO drogato) vengono depositati per sputtering RF utilizzando un sistema con tre sorgenti magnetron in configurazione confocale acquisito alla fine del primo anno del progetto. Con questo processo si era arrivati ad una efficienza del 2%.

A valle di un'analisi delle varie tecniche di crescita del CZTS, si era però deciso di effettuare un up-grade del sistema di sputtering in maniera da poter depositare dei precursori per co-sputtering. Infatti il processo attuale (che parte da precursori composti da più layer diversi sovrapposti) presenta problemi di segregazione di solfuri binari (ZnS, SnS_x , Cu_xS) e di disomogeneità di composizione del materiale lungo lo spessore del film. Tali problemi potrebbero essere risolti depositando contemporaneamente per sputtering i tre solfuri metallici (p.es. ZnS, CuS e SnS_2) del precursore visto che in questo caso si partirebbe da precursori in cui i metalli sono già distribuiti in maniera uniforme e parzialmente solforizzati fin dall'inizio. Per questo motivo è stato effettuato un up-grade del sistema di sputtering confocale per poter passare al co-sputtering da solfuri consistente nell'installazione di due nuovi generatori e di un nuovo software di controllo. L'up-grade è stato terminato alla fine di giugno 2012 ed i nuovi target di solfuri sono arrivati a settembre 2012.

Ovviamente una volta che il sistema confocale verrà utilizzato per la deposizione dei precursori, non sarà più disponibile per la deposizione dei film di Molibdeno e ZnO che costituiscono i contatti elettrici; la linea sperimentale di produzione dei dispositivi dovrà perciò essere completata attraverso l'acquisizione di un secondo sputtering.

La scelta di questo secondo sputtering ha fatto tesoro dell'esperienza avuta con l'impianto della Oerlikon. Si è infatti capito che la configurazione confocale può dare buoni risultati per quanto riguarda l'omogeneità della deposizione e può essere usata convenientemente per la deposizione di strati metallici (sebbene abbia comunque lo svantaggio di dare velocità di deposizione basse) o per quella dei precursori ma è inadatta per la deposizione di ZnO o di altri TCO (*Transparent Conductive Oxide*) come l'ITO (*Indium Tin Oxide*).

Infatti, durante l'ottimizzazione dei processi di crescita dei TCO con lo sputtering confocale della Oerlikon si sono avuti moltissimi problemi: non solo la conducibilità di questi ossidi non ha mai raggiunto i valori tipici correntemente riportati in letteratura ma la velocità di deposizione è sempre rimasta particolarmente bassa. Entrambi questi problemi sono dovuti alla distanza eccessiva tra catodi magnetron e substrato imposta dalla configurazione confocale.

Un'altra caratteristica necessaria del nuovo apparato è la possibilità di depositare i film in maniera omogenea su aree abbastanza grandi per poter passare in futuro alla fabbricazione di minimoduli in CZTS. Abbiamo deciso di definire questa caratteristica imponendo come specifica una uniformità di spessore del deposito migliore del 10% su un'area quadrata di 6 pollici di lato e di passare ad una configurazione in cui il campione trasla lateralmente molte volte sotto dei catodi rettangolari.

Infine per avere una maggiore flessibilità di processo si è anche deciso di dotare l'impianto di un alimentatore in RF e di uno in DC pulsato. Per materiali sufficientemente conduttivi infatti le deposizioni in DC hanno molti vantaggi tra cui la maggiore velocità di deposizione e una ottima scalabilità industriale e sono quindi la soluzione ideale sia per il Molibdeno che per lo ZnO drogato. L'alimentazione in RF rimane comunque necessaria per depositare lo strato di ZnO intrinseco.

A conclusione dell'indagine di mercato e di tutte le procedure burocratiche del caso, si è stipulato, il 2 Maggio 2012, un contratto con la Kenosistec S.r.l. per la fornitura di uno sputtering a traslazione lineare con 3 catodi lunghi 8 pollici, alimentatore RF, alimentatore DC pulsato, riscaldamento del campione, sistema di pompaggio e di controllo. Il sistema è stato definitivamente provato e accettato il 26 settembre 2012.



Figura 27. Impianto di sputtering per la deposizione di film sottili di Mo , ZnO e ZnO:Al

Conclusioni

In questo rapporto abbiamo mostrato i risultati degli studi effettuati per arrivare ad una migliore comprensione di alcuni problemi di fisica di base del CZTS.

In particolare è effettuato uno studio delle proprietà del CZTS (gap, XRD, conducibilità, assorbimento ottico sotto gap, luminescenza) al variare della composizione dei precursori e delle condizioni di solforizzazione. Il risultato più significativo è stata la scoperta che il parametro fondamentale che determina le variazioni osservate di gap, conducibilità e concentrazione di difetti è il rapporto stechiometrico Cu/Sn. Lo studio della correlazione tra questo parametro e le prestazioni delle celle solari è ancora all'inizio e potrebbe suggerire strade innovative nel disegno dell'architettura dei dispositivi.

Si è inoltre iniziato ad utilizzare alcune tecniche di caratterizzazione che promettono di essere di grande aiuto. Per esempio l'utilizzo della spettroscopia XPS ha permesso sia di analizzare le disuniformità composizionali dei film lungo il loro spessore, sia di misurare gli allineamenti di banda alla interfaccia CdS/CZTS. Questo allineamento energetico è uno dei fattori critici che determina la tensione a circuito aperto della cella. I risultati ottenuti su un primo campione mostrano un allineamento non particolarmente favorevole ma bisognerà effettuare altre misure per capire se questo risultato può essere cambiato tramite opportune modifiche nel processo di preparazione della eterogiunzione.

Altri risultati riportati nel rapporto riguardano invece le attività svolte per lo sviluppo sperimentale di nuovi processi ed attrezzature per la crescita dei film di CZTS. Si è per esempio mostrato che l'utilizzo di attrezzature per il Rapid Thermal Processing (RTP) non dà vantaggi particolari per la preparazione di film di CZTS, con i processi in uso attualmente in ENEA. Ciò non toglie che esse possano essere utili se inserite in processi diversi o in ambito industriale al solo fine di ridurre i tempi di preparazione del materiale. Sono stati anche provati dei processi di deposizione del CZTS da soluzioni basate su liquidi non pericolosi. Questi processi sono al momento ancora poco sviluppati ma presentano notevoli possibilità di miglioramento e sono quindi da perseguire visti gli enormi vantaggi potenziali.

Nonostante il lavoro svolto, l'efficienza finale dei dispositivi non ha subito un incremento particolarmente rilevante, visto che l'efficienza massima ottenuta è stata del 2.5%. Tuttavia parecchi fattori importanti sono stati analizzati e compresi e molte speranze sono riposte nel nuovo processo di crescita del CZTS che verrà sviluppato nel prossimo anno di attività. Sono state infatti allestite le attrezzature necessarie per poter depositare un precursore in cui i metalli sono già distribuiti in maniera uniforme e parzialmente solforizzati fin dall'inizio. Questa modifica di processo potrebbe risolvere alcuni problemi fondamentali relativi all'omogeneità del materiale e garantire una maggiore riproducibilità dei risultati.

Curriculum scientifico del gruppo della Sapienza - Università di Roma

Il gruppo di ricerca dell'Università di Roma la Sapienza è guidato dal Prof. Mario Capizzi, Ordinario di "Fisica della Materia Condensata" al Dipartimento di Fisica. Il Prof. Capizzi è autore, con i suoi collaboratori, di oltre 230 articoli su riviste internazionali nei seguenti settori:

- Investigazione tramite spettroscopie ottiche (assorbimento, riflettività, fotoluminescenza e Raman) delle proprietà ottiche ed elettroniche di una vasta gamma di materiali: ferroelettrici, superconduttori ad alta T_c e numerosi semiconduttori (Si, Ge, composti III-V, nitruri diluiti)
- Effetti "Many-body" risultanti dall'interazione tra portatori.
- Transizione metallo-isolante in Si fortemente drogato ed in composti III-V
- Effetti del disordine sulla fotoluminescenza di semiconduttori bulk, eterostrutture, quantum wells e quantum dots.
- Ruolo dell'interazione elettrone-fonone nei quantum dots
- Passivazione con idrogeno di difetti in semiconduttori cristallini e amorfi.
- Effetti polaronici in superconduttori ad alta T_c .
- "Band gap engineering" di nitruri diluiti tramite idrogenazione post-crescita.

Curriculum scientifico del gruppo dell'Università di Trento

Il gruppo di ricerca dell'Università di Trento è guidato dal Prof. Paolo Scardi, Ordinario di Scienza e Tecnologia dei Materiali al Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Meccanica (ex Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali). Il Prof. Scardi è autore, con i suoi collaboratori, di oltre 170 articoli su riviste internazionali nei seguenti settori:

- Cristallografia dei materiali: sviluppo di nuove metodologie e modellazione di dati di diffrazione di polveri ed analisi delle tensioni residue;
- Deposizione da fase vapore fisico (PVD) di film sottili di materiali metallici e ceramici resistenti a usura/corrosione;
- Rivestimenti per barriere termiche (tecniche di deposizione Plasma Spray, ed e-beam) per applicazioni motoristiche (turbine a gas, motori Diesel);
- Relazioni tra stress residui e tessitura in film sottili mediante metodi di diffrazione;
- Profilo (in funzione della profondità) dello stress residuo (tecniche di Blind Hole Drilling, Diffrazione)
- Analisi di materiali inorganici nanocristallini e fortemente deformati mediante modellazione del profilo di linea XRD;
- Diffrazione da materiali mediante l'uso di sorgenti non convenzionali (radiazione di sincrotrone, neutroni);

Bibliografia

- [1] T. K. Todorov, J. Tang, S. Bag, O. Gunawan, T. Gokmen, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, "Beyond 11% efficiency: Characteristics of state-of-the-art $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells," *Adv. Energy Mater.*, 2012. doi: 10.1002/aenm.201200348.
- [2] T. Katou, H. Hiroi, N. Sakai, S. Muraoka, and H. Sugimoto, "Characterization of front and back interfaces on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cells," in *Proc. of the 27th EU-PVSEC*, 2012. To be published.
- [3] B. Shin, O. Gunawan, Y. Zhu, N. A. Bojarczuk, S. J. Chey, and S. Guha, "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 2011. doi: 10.1002/pip.1174.
- [4] 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.
- [5] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, "Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique," *Applied Physics Express*, vol. 1, no. 4, p. 041201, 2008.
- [6] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, and K. Tsuchida, "Solar cell without environmental pollution by using CZTS thin film," in *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003*, vol. 3, pp. 2874–2879, 2003.
- [7] K. Woo, Y. Kim, and J. Moon, "A non-toxic, solution-processed, earth abundant absorbing layer for thin-film solar cells," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5340–5345, 2012.
- [8] M. T. Htay, Y. Hashimoto, N. Momose, K. Sasaki, H. Ishiguchi, S. Igarashi, K. Sakurai, and K. Ito, "A Cadmium-Free $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4/\text{ZnO}$ Heterojunction Solar Cell Prepared by Practicable Processes," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 032301, Mar. 2011.
- [9] N. Momose, M. T. Htay, K. Sakurai, S. Iwano, Y. Hashimoto, and K. Ito, " $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ Thin-Film Solar Cells Utilizing Simultaneous Reaction of a Metallic Precursor with Elemental Sulfur and Selenium Vapor Sources," *Applied Physics Express*, vol. 5, p. 081201, Aug. 2012.
- [10] N. Momose, M. T. Htay, T. Yudasaka, S. Igarashi, T. Seki, S. Iwano, Y. Hashimoto, and K. Ito, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells utilizing sulfurization of metallic precursor prepared by simultaneous sputtering of metal targets," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, p. 01BG09, Jan. 2011.
- [11] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.-W. Schock, R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, and A. Kirbs, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2511–2514, Feb. 2009.
- [12] J. J. Scragg, D. M. Berg, and P. J. Dale, "A 3.2% efficient kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 646, pp. 52–59, 2010.
- [13] K. Maeda, K. Tanaka, Y. Fukui, and H. Uchiki, "Influence of H_2S concentration on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films and solar cells prepared by sol-gel sulfurization," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 2855–2860, Oct. 2011.
- [14] A. Moholkar, S. Shinde, A. Babar, K.-U. Sim, H. K. Lee, K. Rajpure, P. Patil, C. Bhosale, and J. Kim, "Synthesis and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by PLD: Solar cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 7439–7446, July 2011.
- [15] Z. Zhou, Y. Wang, D. Xu, and Y. Zhang, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ screen printed layers for solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 2042–2045, 2010.

- [16] C. Steinhagen, M. G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, B. Koo, and B. A. Korgel, "Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals for use in low-cost photovoltaics," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 12554–12555, Sept. 2009.
- [17] S. Delbos, "K sterite thin films for photovoltaics: a review," *EPJ Photovolt.*, vol. 3, p. 35004, 2012.
- [18] F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, C. Azanza, R. Chierchia, P. Mangiapane, E. Salza, G. Arabito, A. Mittiga, L. Mannarino, M. D'Incau, M. Capizzi, and P. Scardi, "Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi fotovoltaici in film sottili di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," tech. rep., ENEA, 2011.
- [19] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, and S. Guha, "Thermally evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 14, p. 143508, 2010.
- [20] P. Fernandes, P. Salom , and A. da Cunha, "Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 7600–7606, July 2011.
- [21] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, and S. Miyajima, "Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65, pp. 141–148, Jan. 2001.
- [22] K. Moriya, K. Tanaka, and H. Uchiki, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 9A, pp. 5780–5781, 2007.
- [23] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, and H. Ogawa, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by hybrid sputtering," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, pp. 1978–1981, Nov. 2005.
- [24] M. Valentini, C. Malerba, Biccari, R. Chierchia, P. Mangiapane, E. Salza, and A. Mittiga, "Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of evaporated precursors," in *Proc. of 26th EU-PVSEC, Hamburg, Germany*, pp. 2911–2915, 2011.
- [25] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, and R. Gauvin, "CASINO V2.42 – A fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users," *Scanning*, vol. 29, no. 3, pp. 92–101, 2007.
- [26] P. J. Dale, K. Hoenes, J. Scragg, and S. Siebentritt, "A review of the challenges facing kesterite based thin film solar cells," in *34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Philadelphia, CA, 2009*, pp. 002080–002085, 2009.
- [27] K. Tanaka, Y. Miyamoto, H. Uchiki, K. Nakazawa, and H. Araki, "Donor-acceptor pair recombination luminescence from $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk single crystals," *Physica status solidi (a)*, vol. 203, no. 11, pp. 2891–2896, 2006.
- [28] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov, " $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 205, pp. 167–170, Jan. 2008.
- [29] Bruker-AXS, "TOPAS Version 3, Karslsruhe, Germany," 2000. <http://www.bruker-axs.com/topas.html>.
- [30] W. Pitschke, H. Hermann, and N. Mattern, "The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg-Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis," *Powder Diffr.*, vol. 8, pp. 74–83, 1993.
- [31] S. Schorr, H.-J. Hoebler, and M. Tovar, "A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series," *European Journal of Mineralogy*, vol. 19, no. 1, pp. 65–73, 2007.

- [32] R. Haight, A. Barkhouse, O. Gunawan, B. Shin, M. Copel, M. Hopstaken, and D. B. Mitzi, "Band alignment at the $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{CdS}$ interface," *Applied Physics Letters*, vol. 98, no. 25, p. 253502, 2011.
- [33] M. Bär, B.-A. Schubert, B. Marsen, R. G. Wilks, S. Pookpanratana, M. Blum, S. Krause, T. Unold, W. Yang, L. Weinhardt, C. Heske, and H.-W. Schock, "Cliff-like conduction band offset and KCN-induced recombination barrier enhancement at the $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell heterojunction," *Applied Physics Letters*, vol. 99, p. 222105, Nov. 2011.
- [34] C. M. Fella, A. R. Uhl, Y. E. Romanyuk, and A. N. Tiwari, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ absorbers processed from solution deposited metal salt precursors under different selenization conditions," *Phys. Status Solidi A*, vol. 209, no. 6, pp. 1043–1048, 2012.
- [35] J. J. Scragg, T. Ericson, T. Kubart, M. Edoff, and C. Platzer-Björkman, "Chemical insights into the instability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films during annealing," *Chem. Mater.*, vol. 23, pp. 4625–4633, Sept. 2011.
- [36] S. Schorr, "The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, pp. 1482–1488, 2011.
- [37] Y. Wang, Y. Huang, A. Y. Lee, C. F. Wang, and H. Gong, "Influence of sintering temperature on screen printed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) films," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 539, pp. 237–241, Oct. 2012.
- [38] S. W. Shin, J. H. Han, C. Y. Park, A. V. Moholkar, J. Y. Lee, and J. H. Kim, "Quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals: Facile and low cost synthesis by microwave-assisted solution method," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 516, pp. 96–101, Mar. 2012.
- [39] M. Yeh, C. Lee, and D. Wu, "Influences of synthesizing temperatures on the properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ prepared by sol-gel spin-coated deposition," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 52, no. 1, pp. 65–68, 2009.