



Ricerca di Sistema elettrico

## Crescita da sospensioni di nanoparticelle di film sottili di CZTS e dei relativi dispositivi fotovoltaici.

E. Cappelletto, F. Girardi, R. D'Angelo, C. Azanza,  
C. Malerba, R. Di Maggio, A. Mittiga, P. Scardi

## CRESCITA DA SOSPENSIONI DI NANOPARTICELLE DI FILM SOTTILI DI CZTS E DEI RELATIVI DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI

E. Cappelletto<sup>1</sup>, F. Girardi<sup>1</sup>, R. D'Angelo<sup>1</sup>, C. Azanza<sup>1</sup>, C. Malerba<sup>1,2</sup>, R. Di Maggio<sup>1</sup>, A. Mittiga<sup>2</sup>, P. Scardi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Università degli Studi di Trento - Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Meccanica

<sup>2</sup>ENEA

Settembre 2016

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto : Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

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

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione “Crescita e caratterizzazione chimica, morfologica e strutturale di film sottili per celle fotovoltaiche a base di semiconduttori  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ ”

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Mittiga

Responsabile scientifico Università degli Studi di Trento: Paolo Scardi

## Indice

|   |    |
|---|----|
| SOMMARIO.....   | 4  |
| 1 INTRODUZIONE.....   | 5  |
| 2 CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE DELLE NANOPARTICELLE DI CZTS .....                                     | 6  |
| 2.1 OTTIMIZZAZIONE DELLA STECHIOMETRIA DELLE NANOPARTICELLE DI CZTS.....                              | 6  |
| 2.1.1 <i>Ottimizzazione delle condizioni di sintesi</i> .....   | 6  |
| 2.1.2 <i>Effetto della temperatura di hot-injection sulla composizione delle nanoparticelle</i> ..... | 8  |
| 3. CONTROLLO DELLE DIMENSIONI DELLE NANOPARTICELLE .....  | 9  |
| 3.1 ANALISI DELLE DIMENSIONI DELLE NANOPARTICELLE DI CZTS TRAMITE DLS .....                           | 9  |
| 3.2 ANALISI STEM DELLE NANOPARTICELLE DI CZTS .....   | 9  |
| 3.3 ANALISI XRD DELLE NANOPARTICELLE DI CZTS .....  | 11 |
| 4 SOLFORIZZAZIONE DEI FILM DI CZTS: OTTIMIZZAZIONE DEL TRATTAMENTO TERMICO.....                       | 12 |
| 5 PREPARAZIONE DI CAMPIONI MULTILAYER.....  | 15 |
| 6 OTTIMIZZAZIONE DELLA DEPOSIZIONE MULTILAYER E TRATTAMENTO TERMICO NEL NUOVO FORNO IONVAC ..         | 16 |
| 7 CELLE SOLARI PRODOTTE DA NANOPARTICELLE DI CZTS.....  | 20 |
| 8 ANALISI CRITICA DEL BLISTERING NEI FILM DI CZTS .....   | 22 |
| 8.1 CARATTERIZZAZIONE XRD E XRSA SU PRECURSORI CU-ZN-SN-S CO-SPUTTERATI .....                         | 22 |
| 8.2 CARATTERIZZAZIONE XRD DEI FILM DI CZTS OTTENUTI DAI PRECURSORI COSPUTTERATI .....                 | 26 |
| 8.3 CONCLUSIONI SULL'ANALISI DEL BLISTERING.....  | 27 |
| 9 CONCLUSIONI.....  | 28 |
| 10 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....  | 29 |
| 11 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....   | 30 |

## Sommario

Il rapporto descrive in primo luogo l'ottimizzazione finale della sintesi di nanocristalli di kesterite (CZTS). Il processo di produzione "hot injection" sviluppato all'Università degli Studi di Trento prevede l'uso di sali a basso costo (cloruro di rame, zinco e stagno) al posto di quelli, più costosi, comunemente usati (acetilacetoni). I sali, disciolti in oleilamina, vengono scaldati in atmosfera controllata per ottenere, a circa 130°C, i corrispondenti complessi metallici. La formazione della kesterite avviene in seguito all'aggiunta di zolfo ad alta temperatura (270°C).

L'impiego dei cloruri metallici rende però più critico il controllo della composizione finale delle nanoparticelle. Viene quindi descritta l'ottimizzazione di diversi parametri della sintesi (contenuto di  $ZnCl_2$ , oleilamina e zolfo e temperatura di hot-injection) effettuata per ottenere delle nanoparticelle con composizione chimica e dimensioni ottimali.

Le nanoparticelle vengono disperse in toluene e l'inchiostro risultante viene usato per depositare film di CZTS su vetro o su molibdeno per spin-coating. Il film di nanoparticelle deve essere trattato termicamente a temperature maggiori di 500 °C per produrre un film compatto e indurre la crescita dei grani. Negli anni precedenti si è osservato che spesso i film di CZTS ottenuti alla fine di questo processo presentavano larghe porosità passanti, dando luogo a dispositivi finali in corto circuito. Nel corso di questa annualità si è perciò passati all'utilizzo di deposizioni multiple (bi-strato o tri-strato, sempre per spin-coating), approccio che si è dimostrato efficace nell'eliminare questi pori passanti.

La crescita dei grani si è rivelata invece più complessa da controllare. E' stato confermato il risultato ottenuto l'anno scorso e cioè che per ottenere campioni di CZTS con una buona cristallizzazione e un basso contenuto di fasi spurie, usando un normale forno a tubo, è necessario combinare due step diversi di annealing: il primo in assenza di zolfo per accrescere i grani, il secondo, in presenza di zolfo, per eliminare le fasi spurie che si formano durante il trattamento precedente. Tuttavia i campioni ottenuti con questo processo non producono celle funzionanti nonostante abbiano una buona morfologia ed una stechiometria corretta. Una possibile spiegazione è che si sia formata un'elevata densità di difetti superficiali che non permette la formazione di una giunzione rettificante con il CdS.

Viceversa il processo sviluppato in stretta collaborazione tra l'Università di Trento ed ENEA con l'utilizzo del nuovo forno IONVAC (in cui il campione è immerso in un flusso  $N_2$ /zolfo) produce film con grani piccoli ma ha anche permesso di ottenere dei primi dispositivi con un comportamento rettificante anche se con prestazioni ancora modeste. Probabilmente ciò è dovuto alla formazione di una superficie meno difettata.

Questi risultati indirizzano il lavoro verso la necessità di trovare una sintesi tra le caratteristiche positive dei due tipi di processo. L'obiettivo sembra realisticamente raggiungibile aprendo buone prospettive di miglioramento delle efficienze dei dispositivi.

## 1 Introduzione

Presso i laboratori DICAM dell'Università degli Studi di Trento, nel corso degli ultimi anni, è stata messa a punto la sintesi di nanocristalli di kesterite (CZTS). Il processo di produzione così sviluppato prevede l'uso di precursori a basso costo, nello specifico cloruro di rame, zinco e stagno. I sali, disciolti in oleilamina, vengono scaldati in atmosfera controllata, al fine di ottenere, a circa 130°C, i corrispondenti complessi metallici.

La formazione della kesterite avviene in seguito all'aggiunta di zolfo a una temperatura di circa 270 °C d alta temperatura (270°C). Questo processo, definito hot-injection, prevede la decomposizione termica dei sali in solventi alto bollenti, e viene largamente utilizzato per produrre nanoparticelle monodisperse di calcogenuri binari, terziari o quaternari. Il vantaggio nell'utilizzo di questa tecnica è il buon controllo sia sulla stechiometria che sulla forma finale delle particelle, soprattutto quando si utilizzano precursori complessi. Nel caso della sintesi della kesterite si ricorre solitamente ad acetilacetoni di rame zinco e stagno, che garantiscono l'ottenimento del corrispondente solfuro, con la composizione finale desiderata.

Nella sintesi sviluppata a Trento, al fine di abbassare i costi della produzione dei film sottili di CZTS, si è previsto l'uso di precursori più economici, basati appunto su cloruri. L'impiego di tali cloruri metallici rende però più critico il controllo della composizione finale delle nanoparticelle; infatti, come già discusso in una recente pubblicazione [1], la diversa stabilità del complesso di zinco rispetto a quelli di rame e stagno comporta una perdita dello stesso elemento e la conseguente formazione di nanoparticelle povere di zinco. In letteratura troviamo diversi studi che dimostrano come l'efficienza delle celle solari sia maggiore quando il CZTS presenta invece una composizione povera di rame e ricca di zinco, rispetto a quella stechiometrica [2, 3]. Per questo motivo, negli ultimi anni, il gruppo dell'Università di Trento ha incentrato la propria ricerca sull'ottimizzazione della composizione delle nanoparticelle, cercando di controllare la perdita di zinco. Il precedente report aveva mostrato come agendo su diversi parametri della sintesi (contenuto di  $ZnCl_2$ , oleilamina e zolfo) fosse possibile controllare la perdita di zinco durante la sintesi. Durante questa annualità questo studio è stato approfondito riuscendo così ad ottenere nanoparticelle di kesterite con la composizione desiderata.

Una volta ottenuta la composizione desiderata, l'attività di ricerca si è incentrata sul controllo delle dimensioni delle nanoparticelle, attraverso lo studio della temperatura di hot-injection. Lo scopo finale è quello di sintetizzare nanocristalli di kesterite con dimensioni diverse, da usare sia per la deposizione ottimale di multilayer, che per l'impiego di metodi di deposizione differenti (spray coating, spin coating, ink-jet). Negli anni precedenti si è osservato che spesso nei film di CZTS depositati tramite spin-coating su substrati rivestiti di molibdeno sono presenti larghe porosità passanti, che danno luogo a dispositivi finali in corto circuito. Per ovviare a questo problema, nel corso di questa annualità si è quindi sviluppata una strategia che consiste nella deposizione di precursori multilayer, ottenuti con deposizioni multiple (bi-strato o tri-strato) di inchiostri di nanoparticelle (sempre per spin-coating), scegliendo opportunamente le dimensioni dei nanocristalli degli strati superiori per ottenere una copertura completa del substrato, sigillando eventuali porosità e gap presenti negli strati sottostanti.

Il presente report mostra i risultati ottenuti in termini di controllo della stechiometria e delle dimensioni dei nanocristalli di kesterite, passando poi alla caratterizzazioni dei film ottenuti dai precursori multilayer.

Verranno inoltre presentati gli studi affrontati per l'ottimizzazione del trattamento termico utilizzato per la ricristallizzazione del film, mostrando sia i risultati ottenuti all'Università di Trento usando un forno tubolare che quelli ottenuti nel centro di ricerca Enea-Casaccia di Roma utilizzando il nuovo forno sperimentale IONVAC.

## 2 Crescita e caratterizzazione delle nanoparticelle di CZTS

### 2.1 Ottimizzazione della stechiometria delle nanoparticelle di CZTS

Nel processo di hot-injection utilizzato in questo lavoro per la produzione di inchiostri di nano particelle di CZTS è necessario ottimizzare le concentrazioni dei reagenti in modo da ottenere un film finale con una stechiometria simile a quella ottimale (nota da letteratura) per le applicazioni fotovoltaiche: Cu:Zn:Sn:S= 2:1.34:1.08:4. Il processo chimico deve quindi essere ottimizzato controllando (i) sia la composizione delle nanoparticelle, (ii) sia quella del film ottenuto dopo i successivi trattamenti termici necessari per la cristallizzazione del materiale.

Questo paragrafo è focalizzato sul primo punto e mostreremo quindi i risultati del lavoro svolto per controllare la stechiometria delle nanoparticelle di CZTS (analizzata tramite misure di fluorescenza, XRF) in funzione delle condizioni di sintesi.

#### 2.1.1 Ottimizzazione delle condizioni di sintesi

Il lavoro svolto nelle passate annualità aveva mostrato che la composizione finale delle nanoparticelle di CZTS può essere controllata agendo su tre diversi parametri: quantità di cloruro di zinco (Zn/route), di zolfo (S/route) e di oleilamina (OLA/route). La Tabella 1 mostra i diversi campioni prodotti, cambiando di volta in volta un singolo parametro e monitorando costantemente la composizione finale dei materiali mediante misure di X-Ray Fluorescence (XRF).

**Tabella 1 campioni prodotti per il controllo della composizione finale della kesterite**

|       |           | mmol iniziali dei precursori |      |      |     |              | OLA | Composizione finale (dati XRF) |      |     |
|-------|-----------|------------------------------|------|------|-----|--------------|-----|--------------------------------|------|-----|
| route | sample ID | Cu                           | Zn   | Sn   | S   | S/(Cu+Zn+Sn) | mL  | Zn                             | Sn   | %Zn |
| Zn    | K1        | 2                            | 2.68 | 1.08 | 4   | 0.69         | 20  | 0.94                           | 1.14 | 35  |
|       | K2        | 2                            | 3.11 | 1.08 | 4   | 0.65         | 20  | 0.89                           | 1.16 | 29  |
|       | K3        | 2                            | 4.02 | 1.08 | 4   | 0.56         | 20  | 0.97                           | 1.11 | 24  |
| S1    | K3        | 2                            | 4.02 | 1.08 | 4   | 0.56         | 20  | 0.97                           | 1.11 | 24  |
|       | K3b       | 2                            | 4.02 | 1.08 | 6   | 0.85         | 20  | 3.28                           | 1.18 | 81  |
| S2    | K2        | 2                            | 3.11 | 1.08 | 4   | 0.65         | 20  | 0.89                           | 1.16 | 29  |
|       | K2B       | 2                            | 3.11 | 1.08 | 5.6 | 0.90         | 20  | 1.78                           | 1.11 | 57  |
| OLA   | K1        | 2                            | 2.68 | 1.08 | 4   | 0.69         | 20  | 0.94                           | 1.14 | 35  |
|       | K1b       | 2                            | 2.68 | 1.08 | 4   | 0.69         | 6.6 | 2.43                           | 1.10 | 91  |

Il grafico (Figura 1) mostra come varia la perdita di zinco in funzione delle condizioni di sintesi. In particolare, lo studio ha dimostrato come il primo approccio (Zn/route) (K1,K2,K3), che si basa sul lavorare con un eccesso di zinco rispetto alla composizione stechiometrica, non permetta di avere la composizione desiderata. Infatti, anche lavorando con un grande eccesso di zinco (anche fino a 4 volte maggiore rispetto alla quantità stechiometrica, come nel campione K3), si ottengono nanoparticelle con zinco sottostechiometrico (Tabella 1). Un migliore controllo della perdita di zinco si ottiene invece combinando

l'eccesso di zinco con una maggiore quantità di zolfo in polvere (S/route) introdotto nella sintesi attraverso l'hot-injection (campioni K3-K3b e K2-K2b). Questa strategia permette di ottenere una composizione molto vicina a quella di riferimento, a parte un eccesso di zinco leggermente maggiore rispetto a quello desiderato. Osserviamo comunque che, per le applicazioni fotovoltaiche, composizioni Zn-rich non sono critiche per i dispositivi, che possono raggiungere alte efficienze anche nel caso in cui siano presenti segregazioni di ZnS sul retro dell'assorbitore [4, 5]. Si è notato che anche l'oleilamina, che funge sia da solvente che da agente chelante, gioca un ruolo decisivo nel limitare la perdita di zinco. L'oleilamina viene usata anche con lo scopo di evitare l'agglomerazione degli ioni metallici, tuttavia l'uso di una quantità eccessiva di questo solvente può limitare le interazioni dello zinco con il composto ternario di zolfo, rame e stagno, attraverso la sua azione chelante nei confronti degli ioni metallici. Diminuire la quantità di oleilamina può quindi portare ad una minore perdita di zinco nella formulazione finale della kesterite. Il grafico in Figura 1 riassume quanto detto finora, riportando la perdita di zinco in funzione del rapporto tra zolfo e ioni metallici.

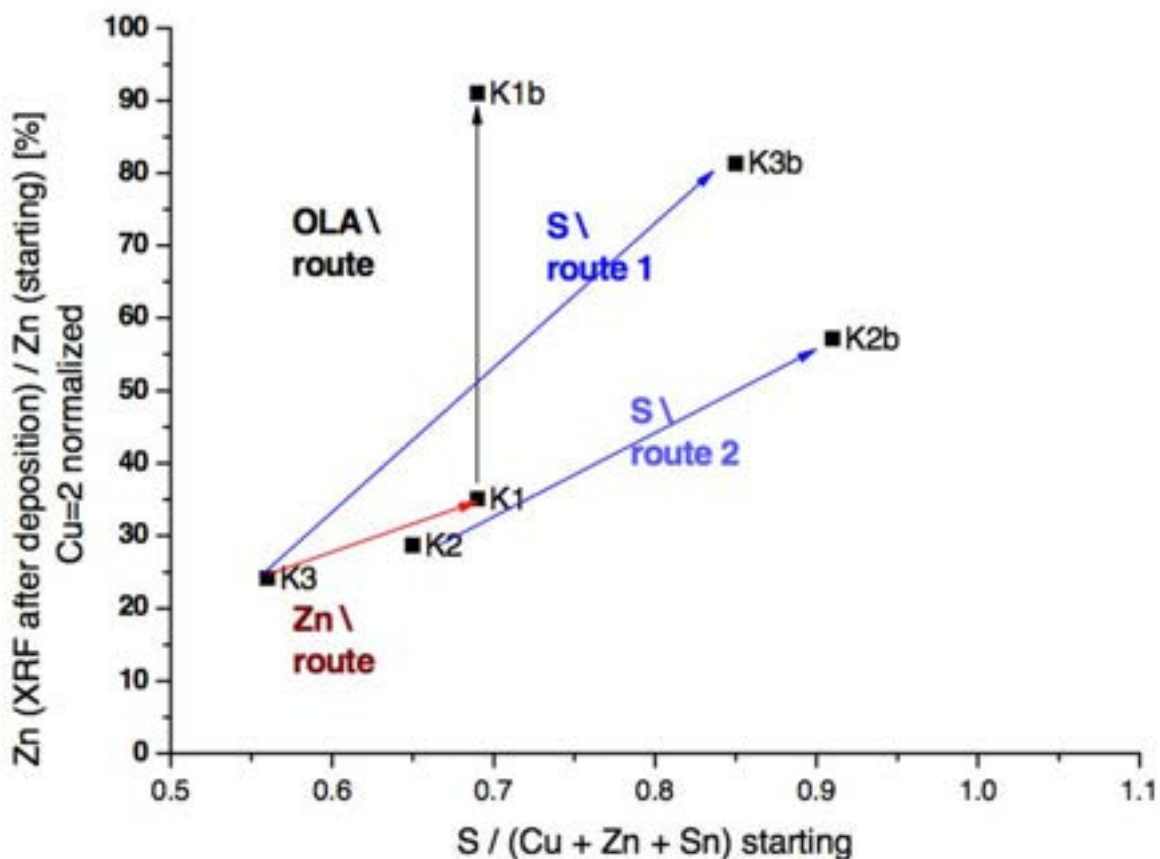


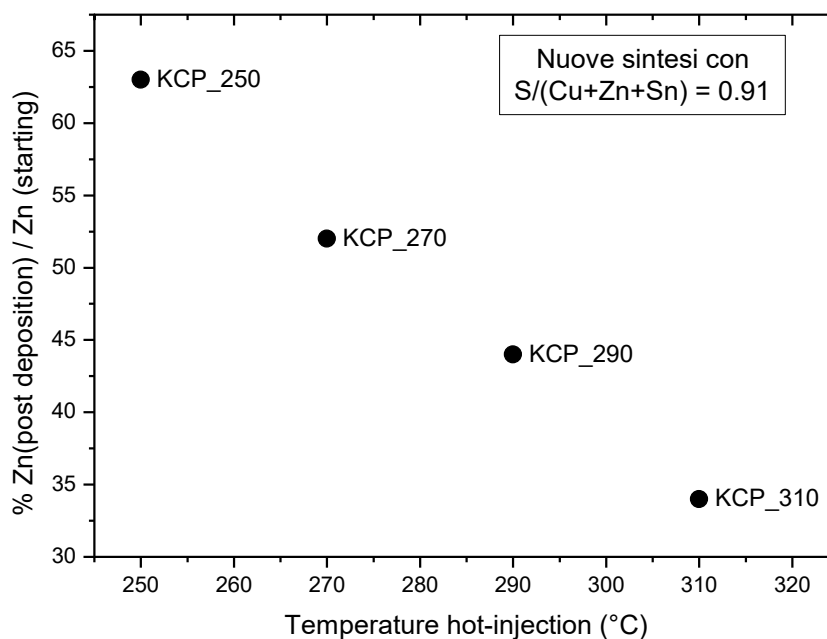
Figura 1 Perdita di zinco in funzione del rapporto tra zolfo e ioni metallici.

Alla luce di questi studi la procedura di sintesi più rispondente ai nostri obiettivi è quella del campione K2b, che verrà usata nel seguito per studiare gli altri aspetti del processo.

### 2.1.2 Effetto della temperatura di hot-injection sulla composizione delle nanoparticelle

Un ulteriore studio affrontato durante questa annualità per migliorare il controllo della composizione delle nanoparticelle è quello dell'influenza della temperatura di hot-injection sulla perdita di zinco rilevata alla fine della sintesi.

Alla luce degli studi descritti in precedenza, per ottenere una composizione finale più simile a quella desiderata sono state preparate nuove sintesi utilizzando la procedura del K2B, con  $S/(Cu+Zn+Sn)=0.90$  e variando la temperatura di hot-injection ( $T_{h-i}$ ) tra 250 e 310 °C.



**Figura 2: Perdita di zinco in funzione della temperature di hot-injection.**

Come mostrato dal grafico in Figura 2, l'XRF ha evidenziato una progressiva perdita di zinco (misurata come rapporto tra la concentrazione di Zn nelle nanoparticelle finali e quella utilizzata nella sintesi) all'aumentare della temperatura di hot-injection. Un'ipotesi per spiegare questo fenomeno è che, all'aumentare della temperatura, ci si avvicini sempre di più al punto di ebollizione dell'oleilamina (in vuoto), condizione che rende critica e meno controllabile la sintesi della kesterite.

Questo studio mostra che per ottenere nanoparticelle con composizione ricca in zinco, simile a quella desiderata per applicazioni fotovoltaiche, il range ottimale di temperatura della hot-injection è tra 270 e 290 °C. A temperature troppo basse la concentrazione di zinco nelle nanoparticelle resta troppo elevata (troppo simile a quella iniziale usata per la sintesi), mentre a temperature troppo alte (310°C) la perdita di zinco è così elevata da non permettere la formazione di una fase di kesterite. I campioni che analizzeremo nei successivi paragrafi si riferiscono perciò a sintesi effettuate con una  $T_{h-i}$  tra 250 e 290°C.

Come vedremo nel prossimo paragrafo, questo parametro ha un'influenza anche sulle dimensioni delle nano particelle. La temperatura di sintesi andrà quindi scelta opportunamente in base alla dimensione delle nanoparticelle che si desidera avere, ad esempio a seconda della tecnica di deposizione che si vuole utilizzare (spray – spinning - printing) o della struttura del film (singolo strato o multilayer).

### 3. Controllo delle dimensioni delle nanoparticelle

Nel corso di quest'anno di progetto, una volta stabilite le condizioni di sintesi migliori, è stato intrapreso uno studio approfondito e mirato al controllo delle dimensioni delle nanoparticelle. La temperatura è tipicamente uno dei fattori chiave in una reazione chimica: le dimensioni delle nanoparticelle aumentano all'aumentare della temperatura a cui avviene la reazione stessa [6]. La temperatura di hot-injection a cui viene aggiunto lo zolfo ( $T_{h-i}$ ), quindi, oltre ad influenzare la stechiometria finale delle nanoparticelle (come mostrato in precedenza), può avere anche un ruolo chiave nel determinare la loro dimensione.

Abbiamo quindi prodotto alcuni campioni di nanoparticelle di CZTS utilizzando le concentrazioni di Sali metallici, di zolfo e di oleilamina del campione K2b (Tabella 1) e utilizzando tre diverse temperature di hot-injection (250, 270 e 290 C). I campioni sono stati poi caratterizzati poi con diverse tecniche: XRD, DLS ("Dynamic Light Scattering"), SEM-EDS.

#### 3.1 Analisi delle dimensioni delle nanoparticelle di CZTS tramite DLS

Il Dinamyc Light Scattering, DLS, è una tecnica non distruttiva per la misura della dimensione di molecole, nanoparticelle o colloidali tipicamente sub-micrometrici. Questa tecnica è stata usata per misurare la grandezza delle nanoparticelle di kesterite immediatamente dopo la loro sintesi, dopo averle disperse in toluene. I dati mostrati nella Tabella 2 evidenziano come all'aumentare della temperatura vi è un aumento sia delle dimensioni delle particelle, da 20 a 40 nm circa (espresse in termini di due parametri, cumulant size e mean size, in buon accordo tra loro) che dell'indice di polidispersività (PI). Riuscire a sintetizzare delle nanoparticelle con un indice di polidispersività basso, e quindi una stretta distribuzione delle dimensioni, può essere utile per ottenere un film più compatto, poiché in quel caso si ha minore tendenza all'agglomerazione delle nanoparticelle [7, 8].

**Tabella 2 Risultati delle misure di DLS**

| Sample | Cumulant size (nm) | PI    | Mean size (nm) | Note         |
|--------|--------------------|-------|----------------|--------------|
| K250   | 21.2               | 0.029 | 24.3           | Monodisperse |
| K270   | 23.8               | 0.050 | 23.2           | Monodisperse |
| K290   | 36.4               | 0.110 | 38             | Monodisperse |

Come mostrato nel seguito, tali risultati sulle dimensioni delle nanoparticelle e sul loro grado di dispersione sono stati verificati con altre tecniche analitiche.

#### 3.2 Analisi STEM delle nanoparticelle di CZTS

I risultati DLS sopra riportati sono in buon accordo con le osservazioni effettuate mediante Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM). Alcune immagini STEM rappresentative delle molte misure effettuate sono mostrate in Figura 3. Tali osservazioni confermano che le dimensioni delle particelle crescono all'aumentare della temperatura, come riportato in Figura 4. Tuttavia, le micrografie sembrano mostrare che i nanocristalli non preservano una morfologia omogenea al variare della temperatura: in particolare, quelli ottenuti a 250°C sembrano presentare una forma irregolare (ovale), mentre quelli ottenuti alle temperature più alte mostrano una forma più sferica.

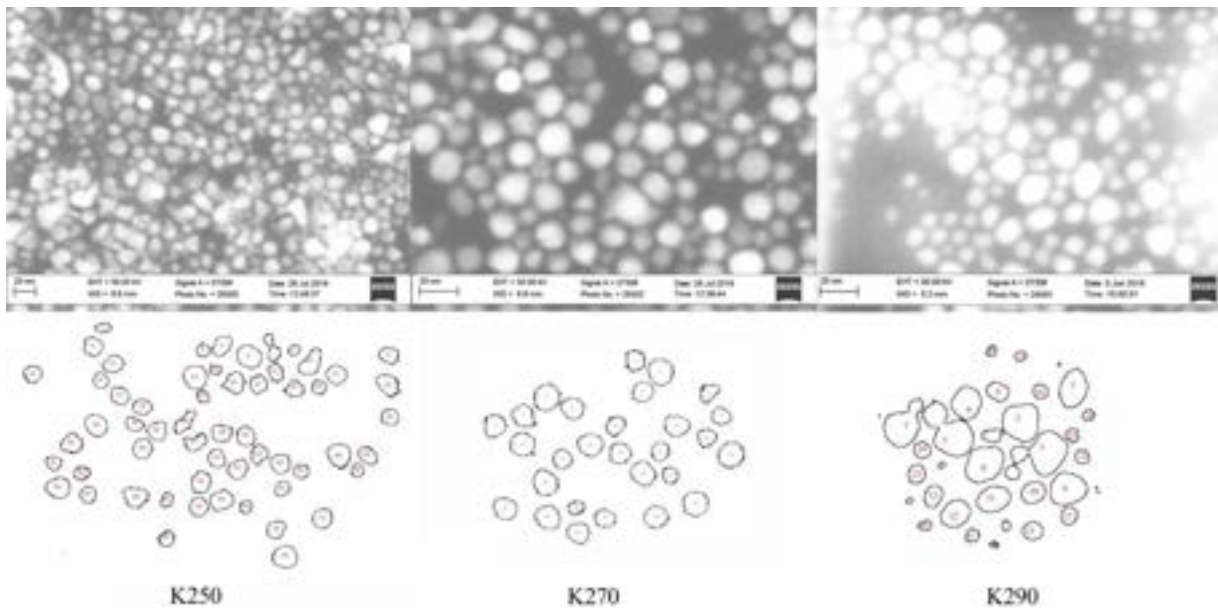


Figura 3: Micrografie STEM di nanoparticelle di CZTS ottenute a diverse temperature; in basso uno schema interpretativo delle osservazioni riportate nei quadri superiori.

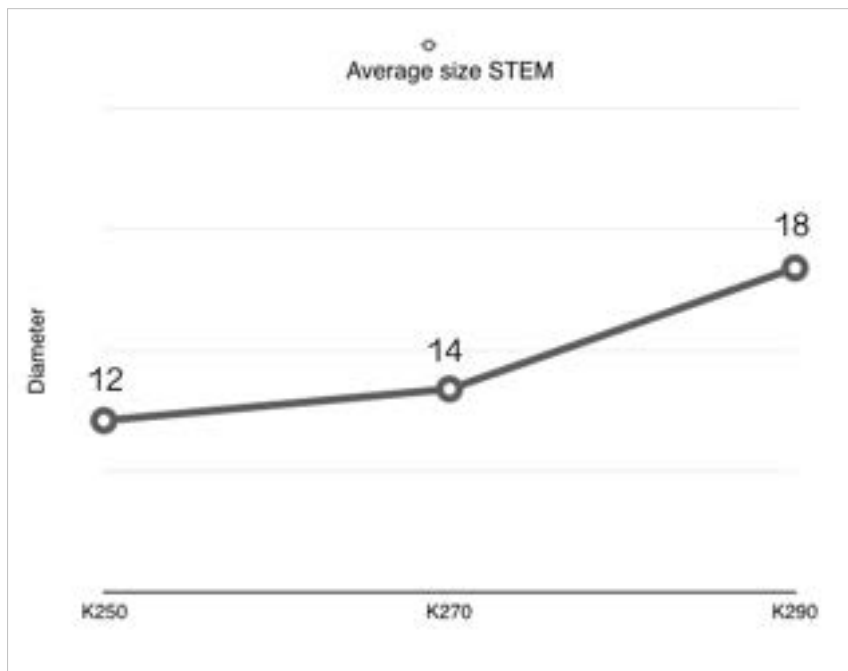
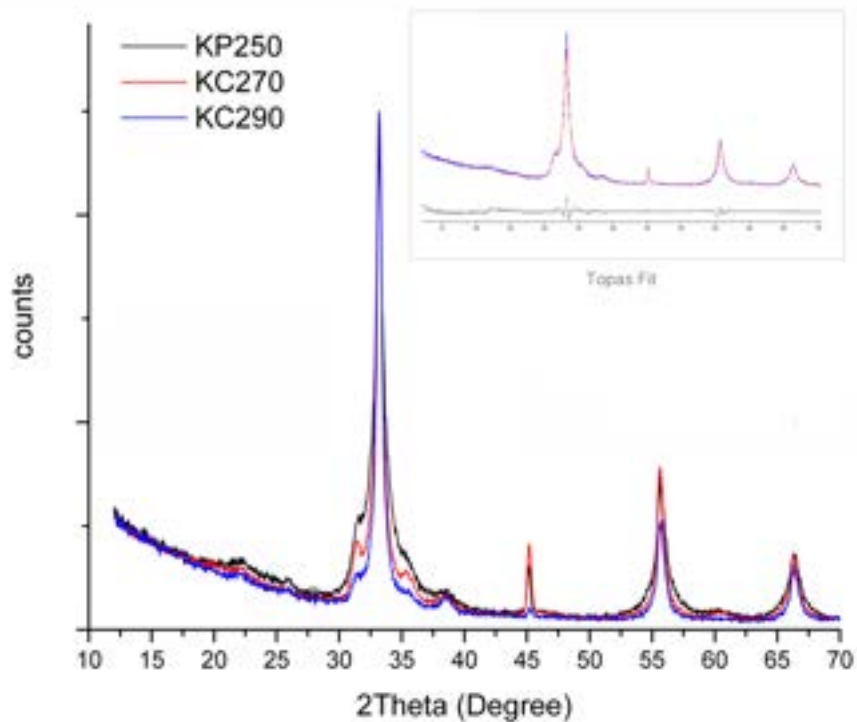


Figura 4 Diametro medio delle nanoparticelle da osservazioni STEM.

### 3.3 Analisi XRD delle nanoparticelle di CZTS

L'analisi dei profili di diffrazione ha confermato quanto osservato con le precedenti tecniche, ovvero il progressivo aumento delle dimensioni con la temperatura. I diffrattogrammi sono inoltre stati analizzati tramite il metodo di Rietveld, utilizzando il software TOPAS (versione 6) [9]. I profili sono stati modellati usando due fasi: tetragonale ed esagonale. I dati così ottenuti sono riassunti in Tabella 3.



**Figura 5** Spettri XRD dei nanocristalli ottenuti a diverse temperature di hot-injection. Nel riquadro un esempio del fit eseguito sui campioni con TOPAS V6.

**Tabella 3:** Percentuali di fase e dimensioni dei domini cristallini in base all'analisi TOPAS dei profili di diffrazione.

| Sample | % esagonale | size         | % tetragonale | size        |
|--------|-------------|--------------|---------------|-------------|
| K250   | 20.1        | 11.5 +/- 1.6 | 80.0          | 3.6 +/- 1.9 |
| K270   | 18.4        | 13.9 +/- 1.3 | 81.6          | 6.3 +/- 3.3 |
| K290   | 14.2        | 11.1 +/- 1.2 | 85.8          | 12 +/- 5.8  |

L'analisi con TOPAS ha evidenziato che con la temperatura aumenta sia la percentuale che le dimensioni delle nanoparticelle della fase tetragonale, mentre la percentuale di fase esagonale si abbassa da 20% a 14% circa.

## 4 Solforizzazione dei film di CZTS: ottimizzazione del trattamento termico

Continua in questo anno di progetto lo studio sugli effetti del trattamento termico sulla ricristallizzazione dei film di nanoparticelle di CZTS e sull'eliminazione delle fasi spurie al fine di ottenere dei campioni adatti per la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici.

Per questi studi i film di CZTS sono stati prodotti utilizzando gli inchiostri riportati in Tabella 2 e Tabella 3, e caratterizzati al microscopio elettronico a seguito di diversi trattamenti termici per osservare la morfologia dei film ottenuti.

Abbiamo inizialmente eseguito dei trattamenti termici a singolo step in atmosfera di zolfo. Questi esperimenti a singolo annealing erano già stati provati nelle scorse annualità, utilizzando un'isoterma a 560°C, su inchiostri di nanoparticelle non ancora ottimizzati e sono stati quindi ripetuti durante questa annualità sui nuovi inchiostri prodotti, ottimizzando anche i parametri di processo alla luce dei nuovi risultati riportati in letteratura. Diversi studi sulla temperatura di annealing [10, 11, 12] suggeriscono infatti che, per produrre film compatti minimizzando la quantità di fasi spurie, potrebbe essere vantaggioso utilizzare rampe di riscaldamento molto lente e che è preferibile non superare una temperatura di 520°C, al di sopra della quale  $\text{Sn}^{4+}$  diventa instabile, portando ad una perdita di stagno (o a segregazioni sottoforma di solfuri) nel film finale, con un aumento del rapporto Cu/Sn.

Per questo motivo sono stati prodotti alcuni campioni utilizzando un singolo annealing di 60 minuti a 520°C in presenza di zolfo, utilizzando una rampa di temperatura di 20°C/min fino a 200°C e di 5°C/min fino a 520°C. Le osservazioni SEM hanno mostrato che, a fronte di ottima compattezza e assenza di porosità o delaminazioni, i film presentano un basso grado di cristallizzazione delle nanoparticelle di kesterite. Un esempio è mostrato in Figura 6, dove riportiamo le micrografie SEM relative a due campioni di CZTS ottenuti da inchiostri sintetizzati a diverse temperature di hot-injection (270°C e 290°C).

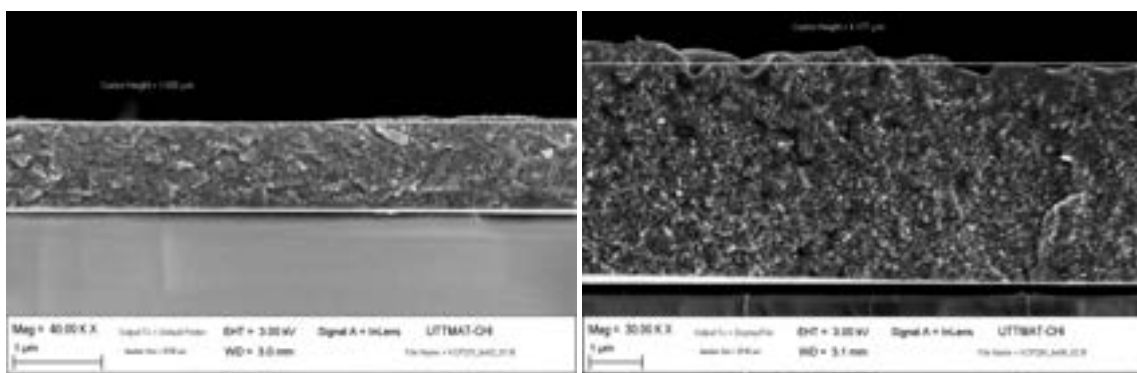


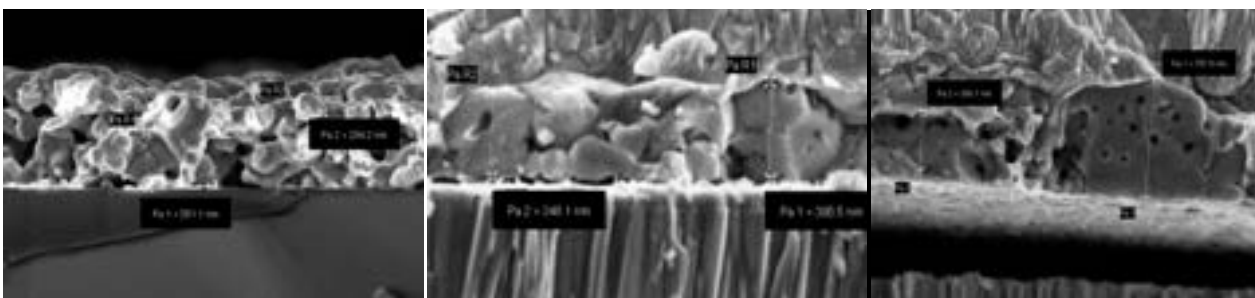
Figura 6: Micrografie SEM di due campioni di CZTS ottenuti con un singolo annealing a 520 °C.

Questi primi risultati mostrano che, nonostante l'ottimizzazione degli inchiostri di nanoparticelle in termini di controllo di composizione e dimensione, trattamenti a singolo annealing in presenza di zolfo non forniscono un film di CZTS con le caratteristiche morfologiche desiderate, confermando i risultati osservati anche in passato sui vecchi inchiostri non ancora ottimizzati.

Abbiamo quindi prodotto altri campioni utilizzando un doppio trattamento termico, con il processo già ottimizzato nelle passate annualità. La ricerca condotta in passato, infatti, aveva mostrato che per ottenere campioni di CZTS con una buona cristallizzazione e un basso contenuto di fasi spurie è necessario combinare due step diversi di annealing: il primo in assenza di zolfo per accrescere i grani, il secondo, in

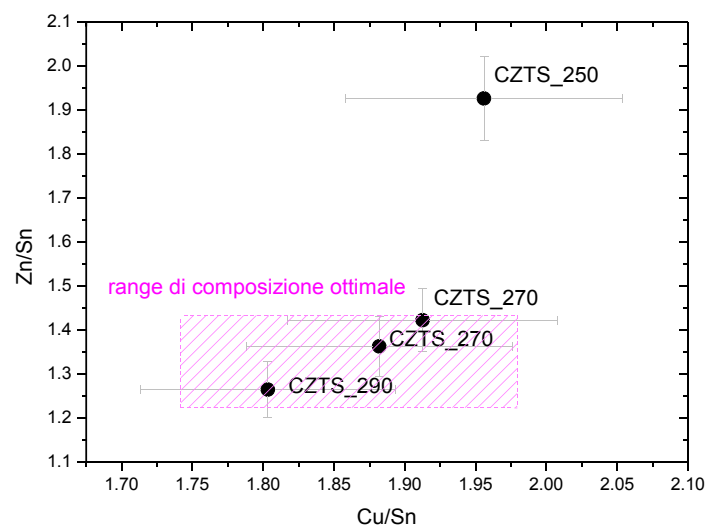
presenza di zolfo, per eliminare le fasi spurie ( $\text{Sn}_x\text{S}$ ) che si formano durante il trattamento precedente. In particolare è stato ottimizzato un processo all'interno di un forno tubolare, che prevede un primo trattamento (TT1) di 20 minuti a 560°C in atmosfera di argon [nel TT1 si utilizza una rampa di 20 °C/min fino a 160°C, una isoterma di 15 minuti, una seconda rampa fino a 520°C (20°/min), e infine una terza rampa di 10°C/min fino ai 560°C], e un secondo trattamento (TT2) di 120 minuti, sempre a 560°C, in un'atmosfera contenente vapori di zolfo, che viene inserito nel forno a tubo in forma di polvere (20 mg) [nel TT2, partendo dalla temperatura ambiente, i campioni vengono scaldati fino a 520 °C con una rampa di 20 °C/ min e poi fino a 560 °C con una rampa di 10 °C/min].

Gli esperimenti effettuati con i nuovi inchiostri di nanoparticelle hanno confermato che questo trattamento termico permette di ottenere una buona cristallizzazione dei film, come evidenziato, ad esempio, dalle micrografie SEM mostrate in Figura 7, relative ai campioni prodotti dagli inchiostri K250, K270 e K290.

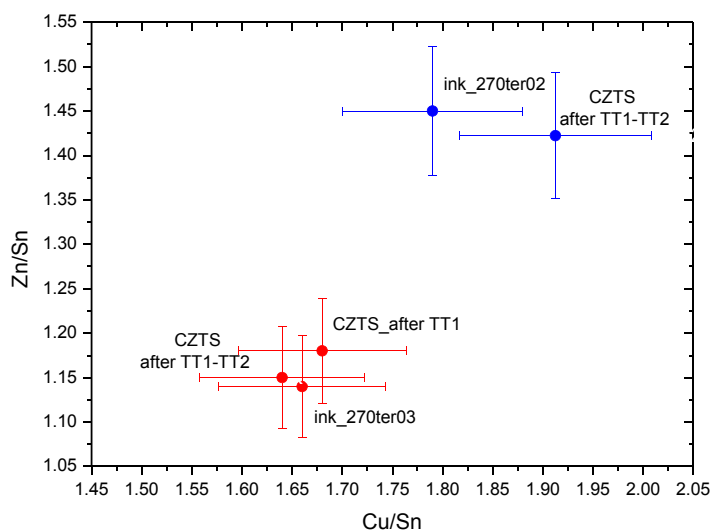


**Figura 7: Micrografie SEM di tre campioni di CZTS ottenuti dagli inchiostri K250, K270 e K290 con un doppio trattamento termico.**

Le analisi di composizione effettuate tramite EDX hanno inoltre mostrato che utilizzando gli inchiostri prodotti con una temperatura di hot-injection di 270 e 290°C, si ottengono film finali di CZTS con una stechiometria molto simile a quella ottimale, con un rapporto Cu/Sn tra 1.8 e 1.9 e un rapporto Zn/Sn ottimale (1.25) nel caso di hot-injection a 290 °C e leggermente maggiore (Zn/Sn=1.4) facendo la sintesi a 270°C. Utilizzando invece gli inchiostri prodotti a 250°C si ottengono film con un eccesso di zinco troppo elevato. Questi risultati, rappresentati nel grafico in Figura 8, sono in accordo con le analisi mostrate in precedenza che mostrano la correlazione tra la perdita di zinco e la temperatura di hot-injection (Figura 2). Utilizzando sia misure XRF che analisi SEM-EDX, abbiamo inoltre osservato che la stechiometria dei campioni dopo i trattamenti termici resta molto simile a quella dell'inchiostro di partenza. Alcune misure sono riportate come esempio in Figura 9.

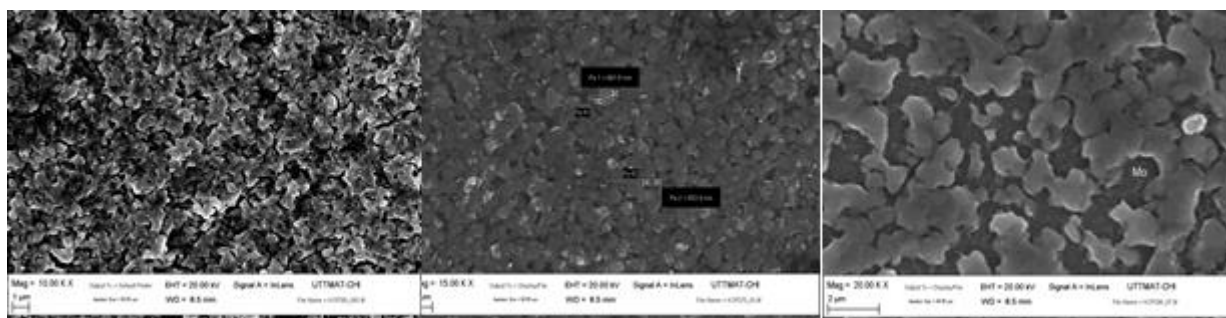


**Figura 8: Dati di composizione EDX di film di CZTS cresciuti da inchiostri prodotti utilizzando diverse temperature di hot-injection: 250, 270 e 290 °C.**



**Figura 9: Dati di composizione EDX di due inchiostri “as-spinned” preparati con hot-injection a 270 e 290 °C e dei campioni corrispondenti misurati dopo uno (TT1) o due trattamenti termici (TT1+TT2).**

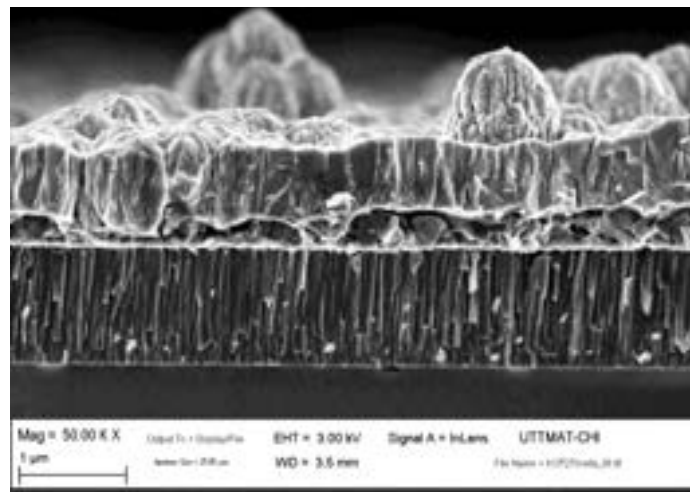
A fronte della buona stechiometria e del buon grado di cristallizzazione dei film, è necessario osservare che le micrografie SEM in planare rivelano che, in alcuni casi, non si ottiene una copertura completa del substrato, ma si osservano alcune zone di molibdeno scoperto. Alcuni risultati preliminari, mostrati in Figura 10, sembrano suggerire che ad un’indice di polidispersività più elevato dell’inchiostro corrisponderebbe un film di CZTS meno compatto (K290). E’ comunque possibile che il ricoprimiento incompleto del molibdeno sia invece dovuto semplicemente a uno spessore del film troppo sottile (in alcuni punti solo 350 nm), a causa di un processo di deposizione dell’inchiostro non ancora ottimizzato.



**Figura 10: Micrografie SEM della superficie di tre film di CZTS: K250, K270, K290.**

Ai fini dell’applicazione di questi film come strati assorbitori in celle solari, è ovviamente necessario ottenere un materiale compatto, con uno spessore ottimale di circa 1 – 1.5 μm e una copertura completa del molibdeno per evitare cortocircuiti che rendono i dispositivi non funzionanti.

Questo problema è il nodo principale su cui è stata concentrata gran parte del lavoro. Infatti, nonostante si sia ottenuto un buon controllo della composizione e un buon grado di cristallizzazione dei film, le celle solari prodotte finora con questi materiali non hanno mostrato un comportamento rettificante tipico di una giunzione. Sono stati spesso rilevati dei dispositivi in corto circuito, causato molto spesso dalla presenza di voids nell’assorbitore, visibili anche dalle micrografie SEM delle celle in sezione (un esempio è riportato in Figura 11). Un altro fattore su cui è necessario indagare è lo stato della superficie dei campioni alla fine del trattamento termico nel forno a tubo, poiché la presenza di segregazioni superficiali (come ad esempio i solfuri di stagno) possono impedire la formazione di una buona giunzione rettificante con il CdS.

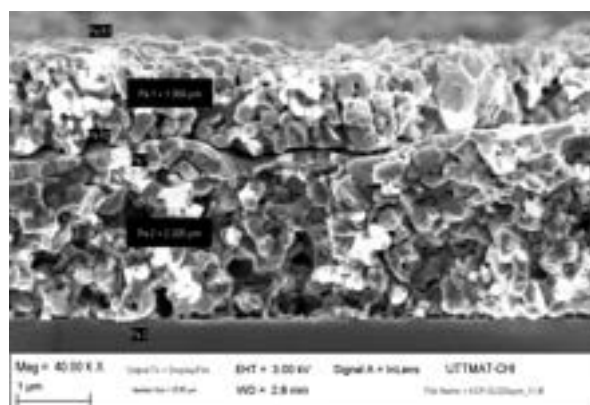


**Figura 11: Micrografia SEM della sezione di una cella in CZTS. In alcuni punti si nota chiaramente l'assenza del film di CZTS, con il dispositivo in corto circuito.**

Alla luce di questi risultati abbiamo quindi sviluppato due strategie descritte nei prossimi paragrafi. La prima si basa sulla deposizione di film multilayer, in cui vengono utilizzati strati multipli di nanoparticelle con dimensioni opportune in modo che lo strato superiore sia in grado di colmare le porosità presenti nello strato sottostante. La seconda si basa sull'ottimizzazione del trattamento termico di ricristallizzazione nel nuovo forno sperimentale IONVAC disponibile in ENEA per provare a migliorare lo stato della superficie del CZTS e ottenere così una migliore interfaccia con il CdS.

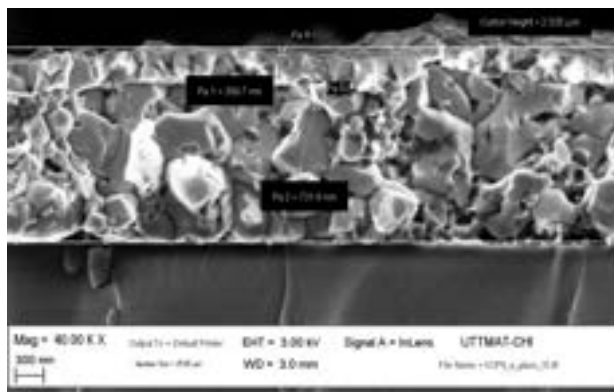
## 5 Preparazione di campioni multilayer

Per provare ad ottenere dispositivi in CZTS funzionanti è innanzi tutto necessario ottenere una buona ricopertura del substrato di molibdeno per evitare che zone scoperte generino dei corti circuiti nella cella finale. Per questo scopo sono stati prodotti diversi campioni multilayer, ripetendo la deposizione per spin coating più volte sullo stesso campione. Per evitare di ridissolvere gli strati precedentemente depositati si è provveduto ad inserire un trattamento termico a 150 °C tra un layer e il successivo. La Figura 12 si riferisce ad un campione prodotto depositando tre diversi strati di materiale attivo. Nella micrografia si vede chiaramente che a 2/3 della superficie vi è una delaminazione visibile già a bassi ingrandimenti. Tenuto conto di questo comportamento, e dal momento che lo spessore dato da due strati è ritenuto sufficiente ai fini del processo di assorbimento, siamo passati a produrre campioni bi-layer.



**Figura 12: micrografie SEM film tri-strato di CZTS.**

In particolare questi nuovi film sono stati prodotti usando K290 nello strato inferiore e K270 in quello superiore, per trarre vantaggio dalla diversa dimensione media e dispersione osservata per le due diverse temperature di hot-injection. L'osservazione al SEM di questi ultimi campioni ha dimostrato che l'impiego di più strati è efficace nel ridurre, fino ad eliminare, porosità passanti che sono causa di evidenti corti circuiti nelle celle fotovoltaiche. Le micrografie in questo caso non hanno evidenziato alcuna delaminazione tra uno strato e l'altro, confermando l'ottenimento delle condizioni ideali a lungo ricercate (Figura 13).



**Figura 13: Micrografie SEM film bi-strato di CZTS.**

Tuttavia, le celle realizzati con questo tipo di film continuano a mostrare Voc e Jsc praticamente nulle a causa di una resistenza di shunt troppo bassa. Questo problema non sembra derivare né da una stechiometria sbagliata (Figura 8) né da una conducibilità troppo alta né da una ricopertura incompleta del contatto di molibdeno. Una possibilità è che si sia formata un'elevata densità di difetti superficiali che non permette la formazione di una giunzione rettificante con il CdS.

## 6 Ottimizzazione della deposizione multilayer e trattamento termico nel nuovo forno IONVAC

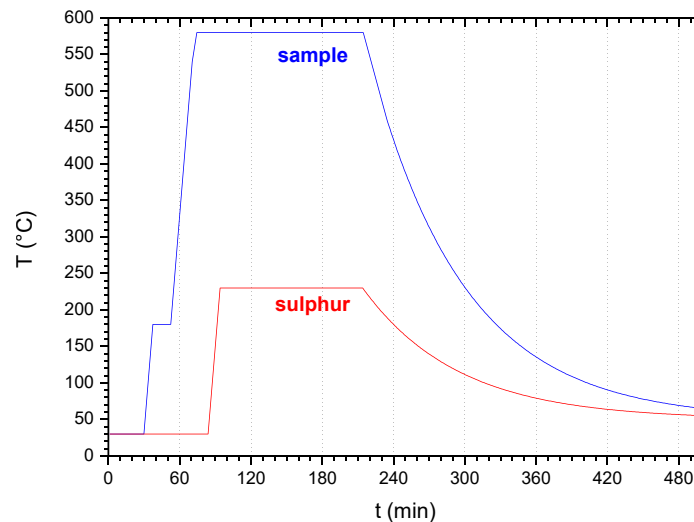
Avendo osservato che i campioni solforizzati nel forno a tubo non producono celle funzionanti nonostante abbiano una morfologia e una stechiometria corrette, abbiamo provato ad effettuare la solforizzazione nel nuovo forno IONVAC disponibile in ENEA.

La speranza, fondata su risultati precedentemente ottenuti su precursori prodotti per co-sputtering, era quella di ottenere una superficie dei campioni di qualità migliore. Oltretutto la possibilità di variare indipendentemente temperatura del campione e pressione parziale dei vapori di zolfo consente di utilizzare un processo unico invece di quello a due step necessario se si usa il forno a tubo, ottimizzando i tempi di processo.

Quindi, oltre a due campioni solforizzati con il processo standard utilizzato col forno IONVAC (in cui lo zolfo ed il campione vengono riscaldati parallelamente fino a raggiungere una temperatura di 230 C e di 580 C rispettivamente), abbiamo anche utilizzato un profilo di temperatura del forno e della sorgente di zolfo studiato per essere simile al doppio trattamento messo a punto a Trento

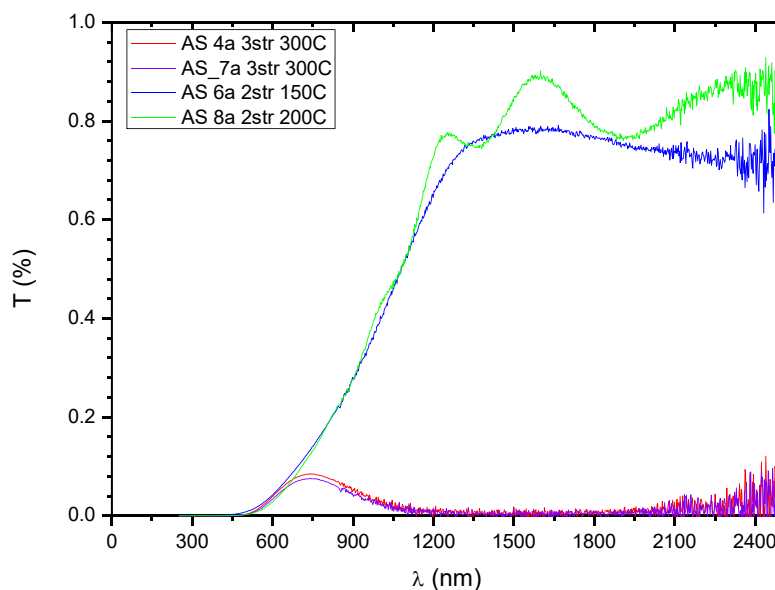
Ricordiamo che nel forno a tubo è stato ottimizzato un processo con un primo annealing (TT1) di 20 minuti a 560°C in assenza di zolfo (in cui si usa una rampa di 20 °C/min fino a 160°C, una isoterma di 15 minuti, una seconda rampa fino a 520°C (20°/min), e infine una rampa di 10°C/min fino ai 560°C) e un secondo trattamento (TT2) di 120 minuti a 560 °C in atmosfera di zolfo, posto all'interno del forno in forma di polvere (20 mg). Nel TT2, partendo da temperatura ambiente, i campioni vengono scaldati fino a 520 °C salendo di 20 °C/ min e poi fino a 560 °C con una rampa di 10 °C/min.

Per riprodurre questo doppio processo nel forno IONVAC sono stati utilizzati i profili di temperatura riportati in Figura 14 relativi al forno (sample, curva blu) e alla sorgente di zolfo (sulphur, curva rossa). In pratica lo zolfo viene riscaldato con circa 20 minuti di ritardo rispetto al campione in maniera da avere una fase iniziale di annealing in assenza di zolfo.



**Figura 14: Profili di temperatura del forno relativi al campione (in blu) e alla sorgente di zolfo (in rosso).**

Queste solforizzazioni sono state utilizzate su precursori depositati nei laboratori ENEA utilizzando gli inchiostri prodotti dall'università di Trento. Le condizioni di deposizione per spin-coating del precursore sono state anch'esse variate. Il precursore multilayer è infatti depositato con due o tre step di spin coating effettuando, come detto in precedenza, un trattamento di "ricottura" (TTO) tra uno step e l'altro per evitare che la deposizione successiva ridissolva il film precedentemente deposto. Abbiamo provato tre valori diversi per la temperatura ( $T_0$ ) a cui viene effettuato questo annealing intermedio: 150, 200 e 300 °C. Alla fine del processo di deposizione per spin-coating abbiamo misurato la trasmittanza ottica dei campioni depositati su vetro.



**Figura 15: Spettri di trasmittanza di film multistrato di nanoparticelle depositati per spin-coating su vetro trattati in aria a diverse temperature  $T_0$  (vedi testo per dettagli).**

Le misure ottiche mostrano che i film depositati su vetro e trattati a 300 °C in aria tra uno spin-coating e l'altro hanno una trasmittanza molto bassa a differenza di quelli trattati a 200 e 150 °C, che mostrano

invece la trasmittanza tipica di un semiconduttore simile al CZTS. Sarebbe quindi che a 300 °C si verificano dei fenomeni di ossidazione e forse di decomposizione delle nanoparticelle.

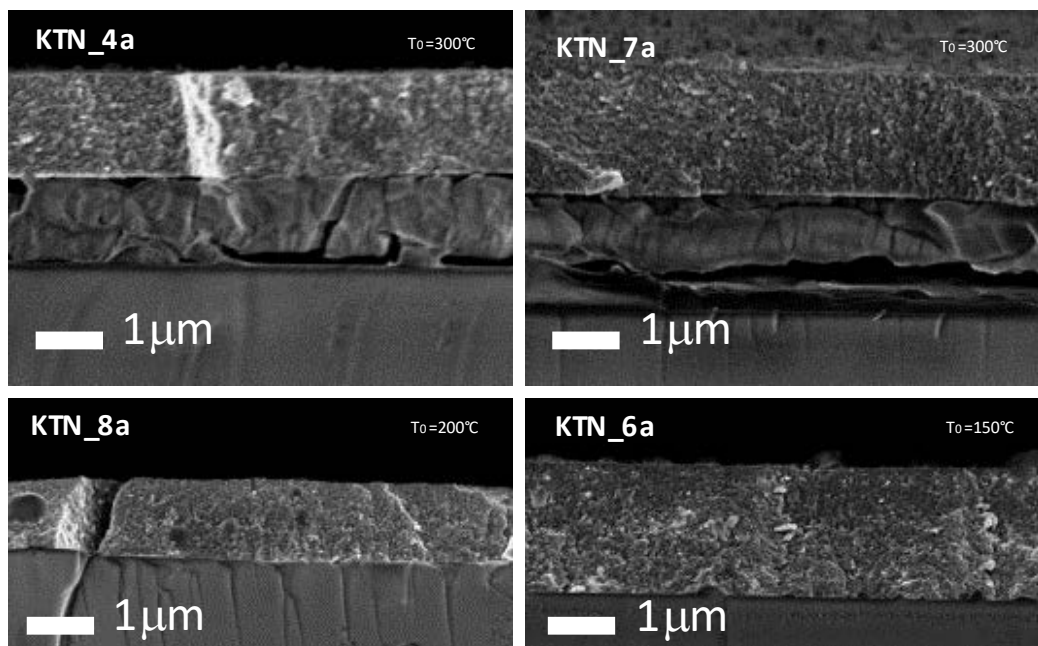
In Tabella 4 si riportano le condizioni di deposizione dei diversi precursori e lo spessore (d) e la resistività di sheet ( $\rho$  sheet) dei film corrispondenti ottenuti dopo il trattamento di cristallizzazione ad alta temperatura.

**Tabella 4: Elenco dei campioni di CZTS (su molibdeno e su vetro CSL) prodotti variando la temperatura  $T_0$  dell'annealing tra i diversi step di spin-coating**

| Campione #  | precursore |          |                |                   | Campione CZTS dopo TT |                 |                                       |
|---|------------|----------|----------------|-------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------------------|
|   | Substr.    | # strati | $\mu$ l/strato | TT0<br>$T_0$ (°C) | TT0<br>dwell(min)     | d (SEM)<br>(nm) | $\rho$ sheet<br>( $k\Omega/\square$ ) |
| <b>Singolo annealing: 580°C – 60 min – S<sub>2</sub></b>  |            |          |                |                   |                       |                 |                                       |
| KTN_4a  | CSL        | 3        | 90             | 300               | 5 min                 | 2900            | 320                                   |
| KTN_4b  | Moly       | 3        | 90             | 300               | 5 min                 | 1800            | ---                                   |
| KTN_5b  | Moly       | 2        | 140            | 300               | 5 min                 | 1100            | ---                                   |
| <b>Doppio trattamento: TT1 (580°C – 20 min senza S<sub>2</sub>) + TT2 (580°C – 120 min con S<sub>2</sub>)</b> |            |          |                |                   |                       |                 |                                       |
| KTN_6a  | CSL        | 2        | 90             | 150               | 5 min                 | 1800            | Over flow                             |
| KTN_6b  | Moly       | 2        | 90             | 150               | 10min                 | 550             | ---                                   |
| KTN_7a  | CSL        | 3        | 90             | 300               | 5 min                 | 3600            | 230                                   |
| KTN_7b  | Moly       | 3        | 90             | 300               | 5 min                 | 2100            | ---                                   |
| KTN_8a  | CSL        | 2        | 90             | 200               | 10min                 | 1100            | Over flow                             |
| KTN_8b  | Moly       | 2        | 90             | 200               | 10min                 | 1000            | ---                                   |

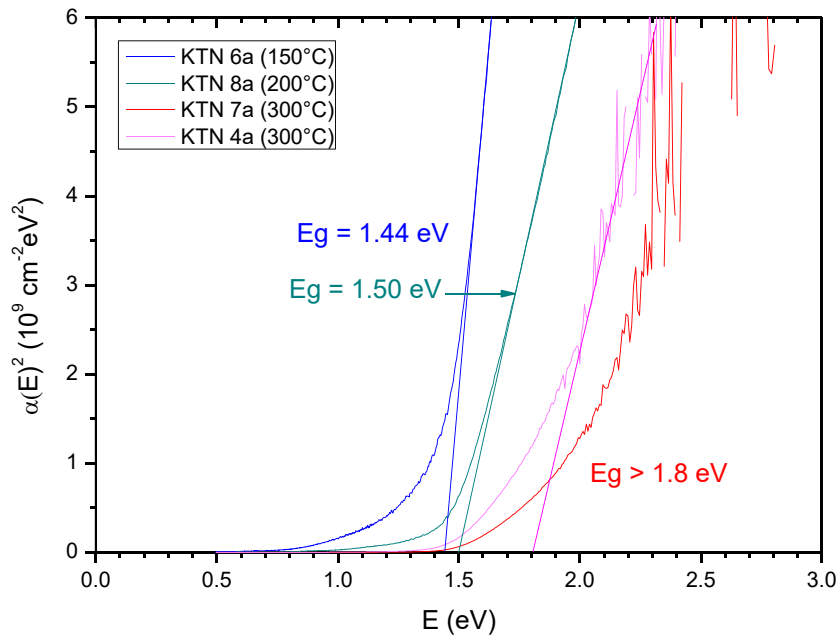
La spettrofotometria ottica e la microscopia elettronica a scansione (SEM) sono state impiegate per caratterizzare i film di CZTS su vetro dal punto di vista ottico, morfologico e della composizione.

Come nei precursori, anche nei film finali si nota una differenza tra i campioni provenienti da precursori essiccati a 150 e 200 °C e quelli essiccati a 300 °C. I primi, infatti, hanno grani piccoli e sono omogenei lungo lo spessore, mentre quelli trattati a 300 °C mostrano una evidente struttura a doppio layer con uno strato inferiore apparentemente ricristallizzato (Figura 16).



**Figura 16: Immagini SEM della sezione di film di CZTS provenienti da precursori essiccati a diverse temperature.**

La spettrofotometria ottica mostra inoltre che i film essiccati a 300 °C hanno un assorbimento inferiore che potrebbe essere spiegato con una gap nettamente maggiore di quella del CZTS (Figura 17).



**Figura 17: spettri di assorbimento di film di CZTS ottenuti cambiando la temperatura T0 del trattamento di annealing in aria sugli strati di nano particelle “as-spinned”.**

Per analizzare la stechiometria di questi film sono state effettuate misure complementari di composizione utilizzando sia la tecnica di EDX (sensibile tipicamente al primo micron di materiale utilizzando un’eccitazione di 20KeV) che la XRF (con una lunghezza di penetrazione dei raggi X fino al substrato e sensibile quindi a tutto lo spessore del film). I risultati, mostrati in Figura 18, evidenziano un buon accordo tra le due tecniche che, nel caso di materiali omogenei (come quelli prodotti con annealing a 150 e 200°C), forniscono composizioni molto simili, entro gli errori di misura. Viceversa, nel caso dei campioni essiccati a 300°C, i dati EDX suggeriscono che il doppio strato sia costituito da un layer superiore ricco in stagno, mentre le misure XRF, considerando tutto lo spessore del film, rilevano una composizione totale simile a quella dei materiali ottenuti con essiccazioni a temperature inferiori. Da queste misure sembra quindi che l’arricchimento in stagno sia solo un artefatto delle misure EDX, ma che in realtà questo elemento sia solo distribuito in modo non omogeneo all’interno dei materiali essiccati a 300°C.

Ulteriori caratterizzazioni tramite XRD permetteranno di indagare meglio sulla struttura dei precursori e dei corrispondenti campioni ottenuti dopo il trattamento termico, per capire le origini e la natura di questa doppia morfologia. Alcuni risultati preliminari di misure EDX sul precursore essiccato a 300°C (misurato prima del trattamento termico ad alta temperatura) mostrano un segnale di ossigeno molto alto, suggerendo probabilmente che a queste temperature, in aria, lo stagno reagisca con l’ossigeno per formare ossido di stagno (SnOx, che potrebbe effettivamente assorbire la luce nell’infrarosso), lasciando poi uno strato superficiale ricco in stagno anche dopo il trattamento di solforizzazione a 560°C.

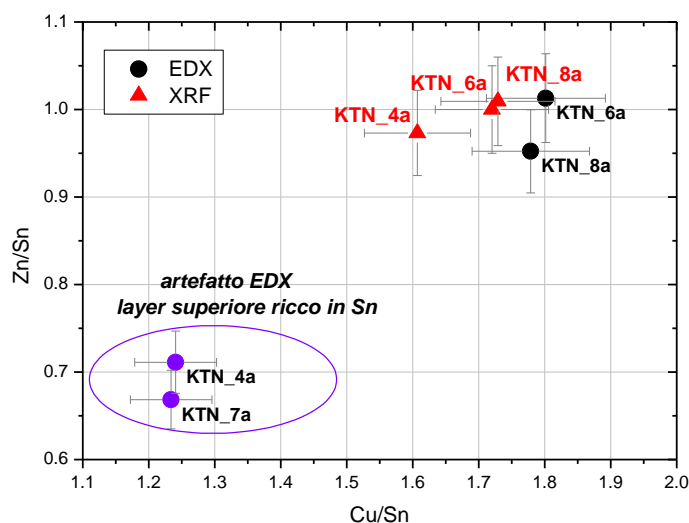


Figura 18: Composizione chimica di film di CZTS cresciuti da nanoparticelle.

Vedremo in seguito che però tutti i campioni depositati su molibdeno mostrano invece strutture molto simili e omogenee, a prescindere dalla temperatura  $T_0$  del trattamento termico in aria, senza le differenze morfologiche (in particolare la struttura a doppio strato) osservate nei campioni essiccati a 300°C su vetro, suggerendo quindi un effetto del substrato (probabilmente legato alla diffusione del sodio) sulla morfologia finale dei film.

## 7 Celle solari prodotte da nanoparticelle di CZTS

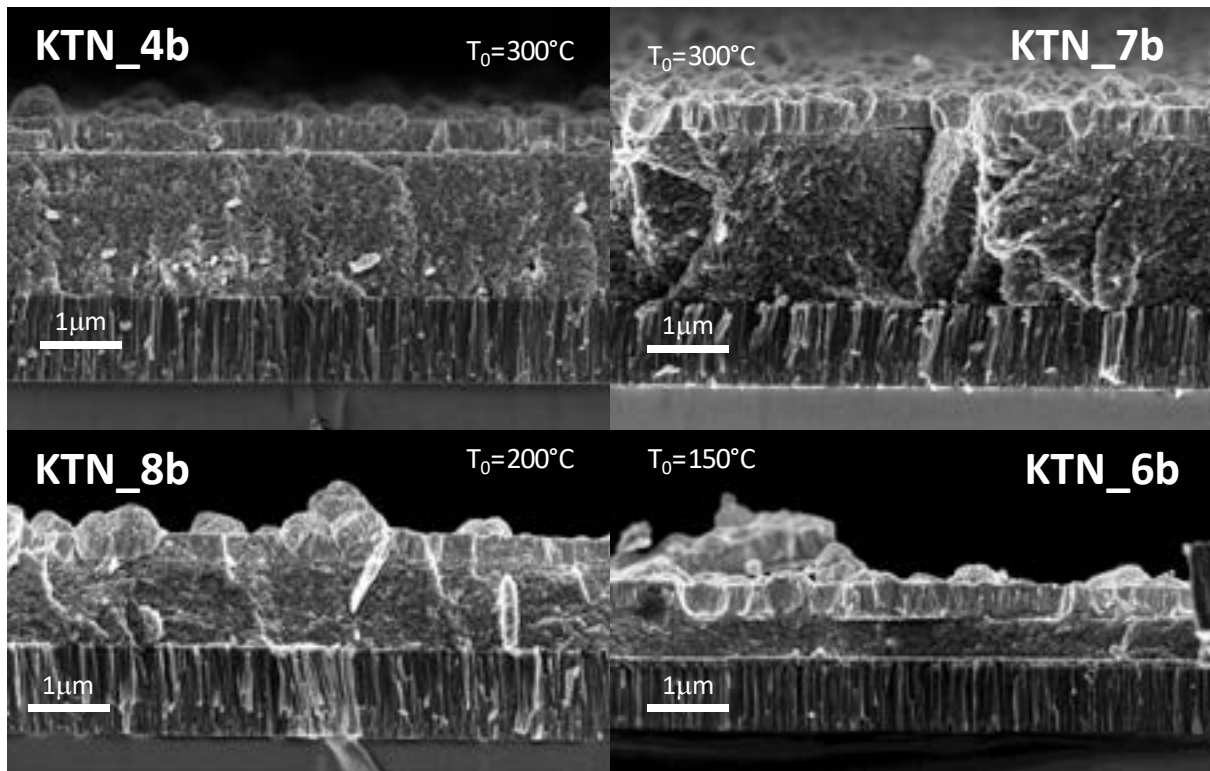
Indipendentemente dai risultati della caratterizzazione dei film su vetro, tutti i diversi tipi di processo sono stati anche utilizzati per realizzare delle celle fotovoltaiche complete. Le prestazioni di questi dispositivi sono raccolte nella Figura 19.

Tabella 5: celle solari in CZTS prodotto da inchiostri di nanoparticelle

| CELLE   |     | Voc (mV) | Jsc (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | Eff (%) | Jo (mA/cm <sup>2</sup> ) | n    | Rs Ωcm <sup>2</sup> | Rsh Ωcm <sup>2</sup> |
|---|-----|----------|---------------------------|--------|---------|--------------------------|------|---------------------|----------------------|
| <b>Singolo annealing: 580°C – 60 min – S<sub>2</sub></b>  |     |          |                           |        |         |                          |      |                     |                      |
| C_KTN_4b  | 300 | 211      | 0.95                      | 37.50  | 0.08    | 2.60E-05                 | 2.80 | 1.80                | 827.00               |
| C_KTN_5b  | 300 | 223      | 0.97                      | 40.17  | 0.09    | 3.60E-05                 | 2.78 | 1.60                | 270.00               |
| <b>Doppio trattamento: TT1 (580°C – 20 min senza S<sub>2</sub>) + TT2 (580°C – 120 min con S<sub>2</sub>)</b> |     |          |                           |        |         |                          |      |                     |                      |
| C_KTN_6b  | 150 | 95       | 2.07                      | 32.30  | 0.06    | 3.10E-04                 | 2.18 | 2.00                | 10.00                |
| C_KTN_7b  | 300 | 204      | 1.72                      | 37.20  | 0.13    |                          |      |                     |                      |
| C_KTN_7b_1D   | 300 | 173      | 1.55                      | 32.00  | 0.09    | 1.40E-04                 | 3.12 | 9.00                | 20.00                |
| C_KTN_8b  | 200 | 112      | 2.77                      | 31.30  | 0.10    | 3.40E-04                 | 2.19 | 8.00                | 90.00                |

Tutte le celle mostrano prestazioni simili indipendentemente dalla temperatura di essiccazione dei precursori. In effetti, anche le micrografie SEM delle sezioni dei dispositivi (Figura 19) non mostrano le differenze osservate nei campioni depositati su vetro. Un'ipotesi è che con i trattamenti di essiccazione in aria a 300°C, nei campioni depositati direttamente su vetro la diffusione del sodio giochi un ruolo nella formazione della struttura a doppio strato e che invece la diffusione di questo elemento dal vetro sia

limitata nel caso in cui sia presente il film di molibdeno. Ulteriori esperimenti saranno necessari per comprendere meglio questi effetti ed eventualmente per controllare adeguatamente il contenuto di sodio nel CZTS, essendo noto infatti che questo contenuto non deve essere né troppo alto né troppo basso per avere prestazioni ottimali.



**Figura 19: Micrografie SEM di dispositivi in CZTS realizzati con campioni cresciuti da nanoparticelle essiccate in aria a diverse temperature (300, 200 e 150 °C) e solforizzate nel forno IONVAC.**

Nonostante la struttura omogenea di tutti i materiali cresciuti su molibdeno, è necessario osservare che i campioni ottenuti con il trattamento termico riadattato nel forno IONVAC non mostrano ancora una sufficiente cristallizzazione del film. Una prima differenza rispetto al doppio trattamento nel forno a tubo ottimizzato a Trento è che, nel forno IONVAC, lo zolfo viene inserito nella camera di solforizzazione quando i campioni sono già a 560°C, mentre nel forno tubolare segue la stessa rampa di riscaldamento dei film e perciò la reazione può avvenire già a temperature più basse, intorno a 400 °C, quando lo zolfo inizia ad evaporare. Una seconda differenza può essere la pressione di zolfo. Infatti, questo parametro non può essere controllato nel forno a tubo e quindi non è ovvio riprodurre le stesse condizioni nel forno IONVAC. Questi primi esperimenti nel nuovo forno sono stati eseguiti impostando una temperatura della sorgente di zolfo di 230°C, che corrispondono a una pressione di vapore di circa 7.8 mbar. Saranno necessari ulteriori esperimenti per ottimizzare la pressione di zolfo durante il processo e per modificare eventualmente i tempi e le rampe di riscaldamento.

## 8 Analisi critica del blistering nei film di CZTS

Oltre al lavoro svolto autonomamente sulla produzione di inchiostri di nanoparticelle, il gruppo dell'Università di Trento ha costantemente collaborato con il C.R. ENEA-Casaccia per la caratterizzazione XRD dei campioni di CZTS prodotti a Roma.

In particolare, le misure di XRD effettuate a Trento sono state fondamentali per confermare i risultati e approfondire le caratterizzazioni di stress residuo nei precursori depositati a Roma per co-sputtering e caratterizzati inizialmente solo tramite misure di curvatura. Gli studi di stress residuo erano stati avviati già nelle passate annualità per indagare sulla correlazione tra i fenomeni di blistering osservati a seguito del trattamento di solforizzazione nei film prodotti a Roma e lo stress compressivo dei precursori depositati a diverse pressioni di sputtering.

I dati di stress ottenuti da misure di curvatura (usando la formula di Stoney [13]) avevano rilevato una correlazione tra il valore di stress e l'entità della delaminazione osservata nel film finale (Figura 20). Inoltre lo stress del precursore è risultato essere indipendente dalla scelta del substrato (silicio, molibdeno o vetro) usato per la deposizione.

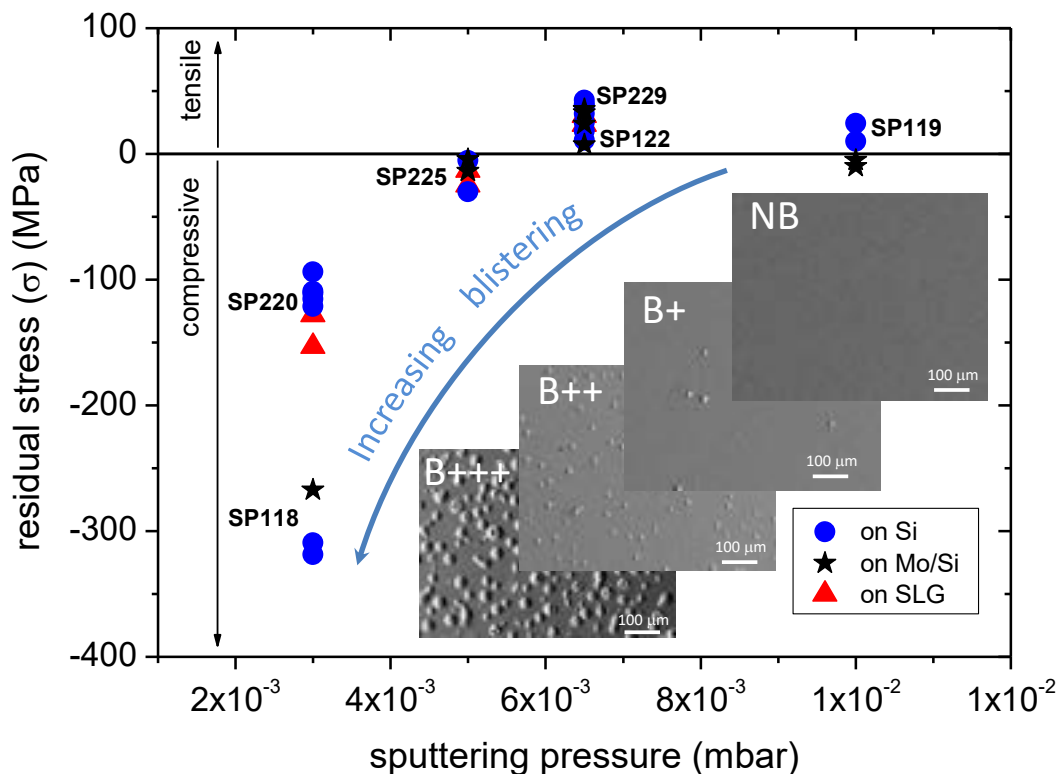


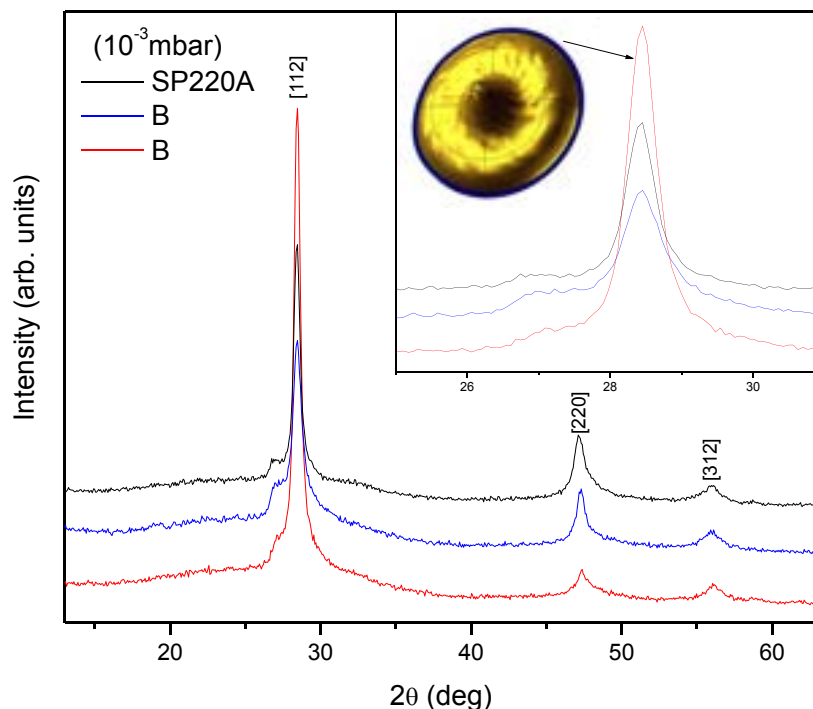
Figura 20: Stress residuo in precursori depositati per co-sputtering a diverse pressioni di sputtering e correlazione con l'entità del blistering osservato dopo il trattamento termico.

### 8.1 Caratterizzazione XRD e XRSA su precursori Cu-Zn-Sn-S co-sputterati

I valori di stress ottenuti dalle misure di curvatura sono stati confrontati con quelli ottenuti dall'Università di Trento tramite misure di XRD (X-Ray Stress Analysis, XRSA) utilizzando il metodo del  $\sin^2\psi$  [14]. Con questa tecnica, lo stress residuo biassiale nel piano viene ricavato graficamente dal plot della distanza interplanare ( $d_{hkl}$ ) lungo una data direzione cristallografica [hkl] verso il valore di  $\sin^2\psi$ , dove  $\psi$ -tilt è l'angolo tra la normale alla superficie del film e il piano di diffrazione [14].

Le misure di stress residuo sono state effettuate con un diffrattometro four-circle Panalytical X'Pert MRD. I dati sono stati acquisiti usando una geometria con fascio pseudo-parallelo, con una radiazione  $\text{CoK}\alpha$ , usando una lente policapillare (con divergenza  $0.3^\circ$ ) nel fascio incidente e un collimatore con fenditura verticale (con divergenza  $0.27^\circ$ ), con un analizzatore a cristallo di grafite (graphite flat-crystal analyzer) nel fascio diffratto. Questo set-up sperimentale è stato scelto per migliorare l'illuminazione in condizioni di misura non favorevoli (come nel caso di bassi angoli  $2\theta$  e/o alti angolo  $\psi$ -tilt), permettendo allo stesso tempo di mantenere una superficie di campione sufficientemente ampia in modo da ottenere una buona statistica sui grani [15].

Sono state inizialmente effettuate delle prime caratterizzazioni di XRD in configurazione standard  $\theta$ - $2\theta$  sui precursori co-sputterati. Gli spettri, mostrati in Figura 21, non hanno evidenziato la presenza di fasi secondarie di composti binari, anche se alcuni picchi secondari potrebbero essere sovrapposti ai riflessi piuttosto larghi relativi alla fase di kesterite, con piccoli domini cristallini.



**Figura 21: spettri XRD di precursori depositati a diverse pressioni di sputtering. L'inserto mostra i dettagli del picco più intenso (112) della fase tetragonale di CZTS, con la corrispondente figura polare per il campione depositato alla più alta pressione di sputtering.**

Questi spettri sono molto simili a quelli riportati in letteratura [16] per precursori quaternari Cu-Zn-Sn-S depositati per co-sputtering. In questo lavoro, gli autori spiegano i dati XRD invocando una struttura di CZTS disordinata [17], supportando questa ipotesi con misure di spettroscopia Raman che permettono di escludere la presenza di un composto misto di ZnS e fasi ternarie Cu-Sn-S, rivelando invece che la struttura dei precursori è più compatibile con quella di un CZTS con alto disordine cationico.

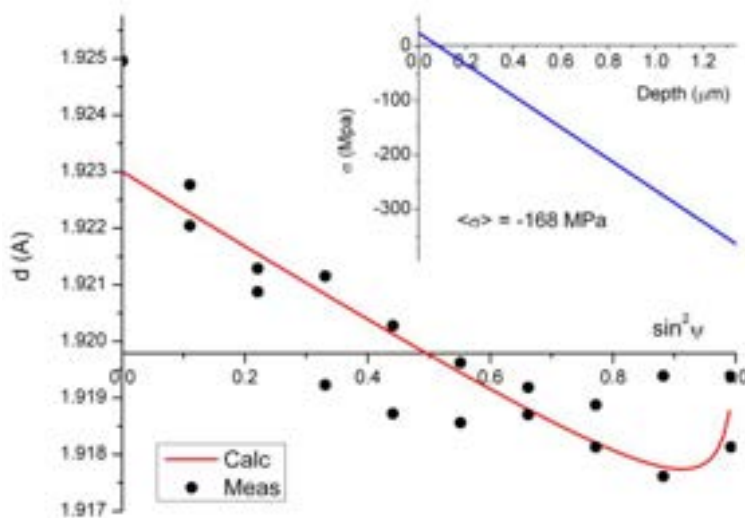
Basandoci sull'analogia sia degli spettri XRD che degli spettri Raman dei nostri campioni con quelli riportati in letteratura, è ragionevole assumere che, anche nel nostro caso, i precursori abbiano la microstruttura di una kesterite disordinata, che si forma come risultato di una sintesi in condizioni di non equilibrio [18], come la deposizione per cosputtering a bassa temperatura.

Inoltre, come mostrato nell'inserto in Figura 21, le analisi XRD rivelano una tessitura a fibra lungo la direzione [112] della fase CZTS. L'orientazione preferenziale è molto debole, ma cresce al crescere della pressione di sputtering. Infine, come riportato anche in [16], è possibile notare una spalla (a circa  $27^\circ$ ) a

sinistra del picco principale, che può essere compatibile con una fase di ZnS esagonale (wurzite) [16] o con una fase disordinata di CZTS-H [1, 19].

Il range di misura in Figura 21, permette di osservare i riflessi principali della kesterite. La misure di XRSA sono state effettuate sul riflesso [220], che è il secondo picco più intenso, poiché il picco principale [112] cade a angoli piuttosto bassi mentre quello a più alto angolo sono troppo deboli per fornire informazioni affidabili. Inoltre per queste analisi è stato scelto un substrato di vetro perché permette un migliore modeling del riflesso [220] a diversi angoli di tilt,  $\psi$ , a causa dell'assenza di sovrapposizioni con i segnali provenienti da substrati di molibdeno o di silicio. Inoltre, sulla base dei dati di curvatura, ci aspettiamo che il valore dello stress residuo nel piano sia indipendente dal substrato.

Il trend osservato nelle misure di  $\sin^2\psi$ , con nessuno split dell'angolo di tilt  $\psi$  (cioè stessi valori per angoli  $\psi$ -tilt positivi e negativi) a stessi valori per differenti orientazioni della superficie (angoli di rotazione  $\phi$ ), evidenzia la presenza di uno stress planare equibiassiale ( $\sigma_{11}=\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{12}=\sigma_{13}=\sigma_{23}=\sigma_{33}=0$ ) [14]. Il comportamento non lineare, con una curvatura positiva ad alto angolo  $\psi$ -tilt, rivela un gradiente di stress lungo lo spessore del film. Con ragionevole approssimazione, per mantenere limitato il numero di parametri di modeling, il trend dello stress è stato assunto lineare. La pendenza e l'intercetta di questa funzione lineare sono state ottenute con un fit (con la procedura dei minimi quadrati) dei dati di  $\sin^2\psi$  con l'espressione lineare descritta in dettaglio nella pubblicazione relativa a questo lavoro [20]. Un esempio di analisi dati è mostrato in Figura 22, con il corrispondente andamento dello stress riportato nell'inserito.



**Figura 22: Grafico di  $\sin^2\psi$  (distanza interplanare  $d$  in funzione di  $\sin^2\psi$ , con  $\psi$ =angolo di tilt), assumendo un gradiente di stress lineare (campione SP220A in Tabella 6, picco (220)).L'inserito mostra il trend dello stress attraverso lo spessore del film (0 alla superficie).**

Queste analisi sono state effettuate per diversi modelli di interazione tra grani: il modello di Reuss, in cui si assume lo stesso stress in tutti i grani, e in modello della media di Neerfeld-Hill, in cui si considera una condizione media tra il modello di Reuss e quello di Voigt, dove nell'ultimo si assume che lo strain sia lo stesso in tutti i grani [14]. I risultati sono riportati in Tabella 6, sia per il caso di stress costante che per il caso di gradiente di stress lineare. I calcoli sono stati fatti usando le costanti elastiche del singolo cristallo riportate in [21].

Nella stessa tabella sono anche riportati I valori ottenuti assumendo costanti elastiche isotropiche, ovvero un rapporto di Poisson di 0.3 (preso dalla letteratura [21]) e il valore del modulo di Young ( $E_{CZTS}=55 \pm 5$  GPa) ottenuto sperimentalmente (Meas) tramite misure di nano indentazione effettuate nei laboratori ENEA.

**Tabella 6: Risultati di XRSA (in MPa) per i campioni SP220, SP225 and SP229 depositati a diverse pressioni di sputtering. Vedere testo per i dettagli.**

| Precursore | P (mbar)            | Model | Constant | Linear AVE | Linear Surf | Linear Interface |
|------------|---------------------|-------|----------|------------|-------------|------------------|
| SP220      | $3 \cdot 10^{-3}$   | Reuss | -90      | -130       | 10          | -270             |
|            |                     | Hill  | -120     | -180       | 15          | -380             |
|            |                     | Meas  | -115     | -168       | 25          | -370             |
| SP225      | $5 \cdot 10^{-2}$   | Reuss | -20      | -38        | 20          | -100             |
|            |                     | Hill  | -30      | -50        | 20          | -125             |
|            |                     | Meas  | -29      | -48        | 30          | -130             |
| SP229      | $6.5 \cdot 10^{-2}$ | Reuss | 45       | 50         | 40          | 70               |
|            |                     | Hill  | 60       | 68         | 40          | 100              |
|            |                     | Meas  | 57       | 64         | 40          | 90               |

Oltre al valore di stress medio (che può essere confrontato con le misure di curvatura), il gradiente di stress ottenuto dall'analisi XRSA fornisce una migliore stima dello stress all'interfaccia film-substrato, che è un'importante caratteristica per comprendere la formazione del blistering e la delaminazione del film (che avviene proprio all'interfaccia con il substrato). Nella Tabella 6, oltre alla media dello stress lineare (AVE), vengono anche riportati i valori dello stress sulla superficie (Surf) e all'interfaccia con il substrato (Interface). Evidenziamo che alti valori di stress compressivo nella regione di CZTS vicina all'interfaccia (Tabella 6, colonna "Interface") corrispondono effettivamente a campioni in cui è stata osservata un'elevata densità di blistering (crescente dal SP220 al SP229). Questa evidenza sperimentale suggerisce che il ruolo dello stress all'interfaccia nel blistering può essere più significativo rispetto allo stress medio lungo tutto lo spessore del film.

I valori medi dello stress ricavati da queste misure sono mostrati graficamente in Figura 23 per evidenziare il trend crescente dello stress con la pressione di sputtering, in accordo con i dati forniti dalle misure di curvatura, con valori di stress compressivo a pressioni di sputtering minori e stress tensili ad alte pressioni di sputtering. I valori di XRSA sono sistematicamente più alti (in modulo) rispetto a quelli ottenuti con l'equazione di Stoney, come già osservato in letteratura [22], a causa di differenze intrinseche tra i due metodi.

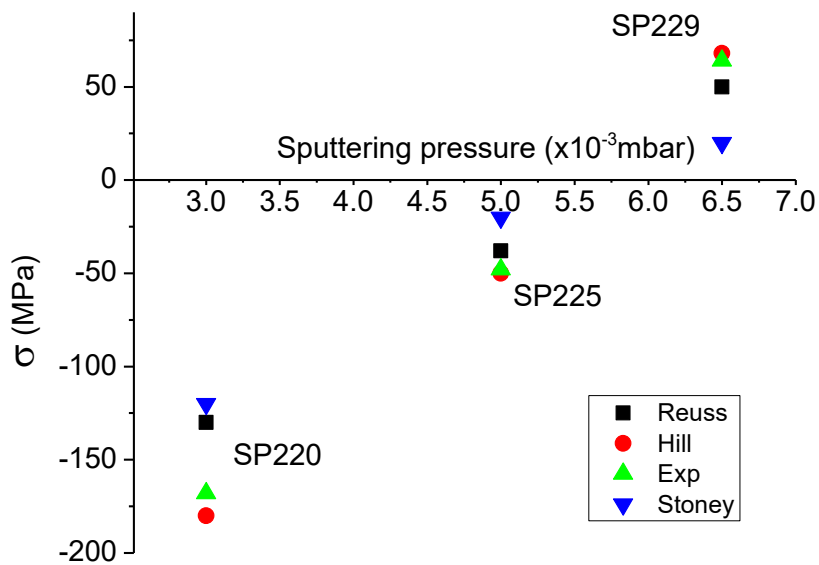


Figura 23: Confronto tra lo stress residuo medio dall'analisi XRSA e i valori di stress ottenuti dalle misure di curvatura.

### 8.2 Caratterizzazione XRD dei film di CZTS ottenuti dai precursori cosputterati

Misure di XRD in configurazione standard  $\theta$ - $2\theta$  sono state anche effettuate sui film di CZTS dopo il trattamento di solforizzazione ad alta temperatura (a 560°C) al fine di caratterizzare la microstruttura dei materiali finali ottenuti dai precursori cosputterati. Come rivelato dai diffrattogrammi in Figura 24, i campioni di CZTS mostrano una bassa, ma comunque visibile, quantità di fasi secondarie, molto probabilmente  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (~1% e ~0.33% per  $3 \cdot 10^{-3}$  e  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar, rispettivamente), mentre il film depositato alla più alta pressione di sputtering è completamente pulito.

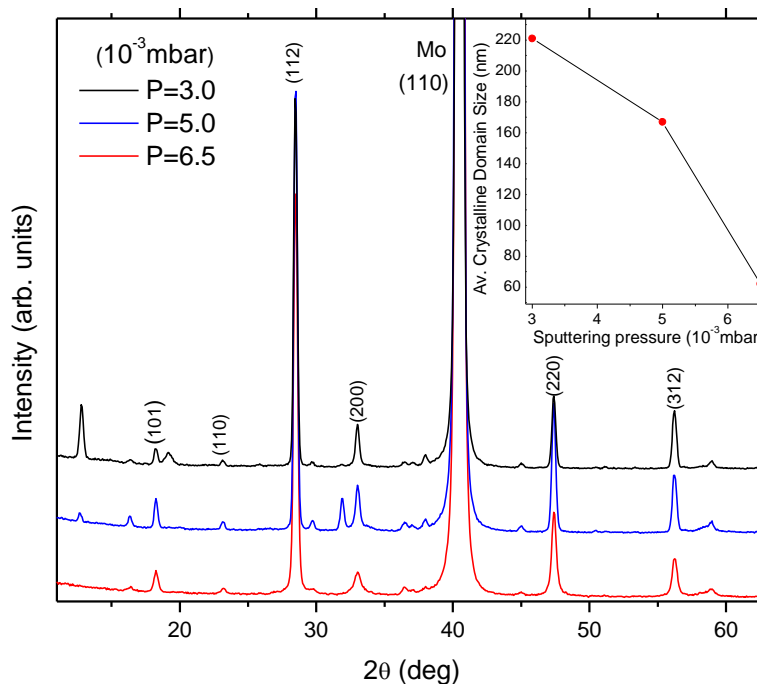
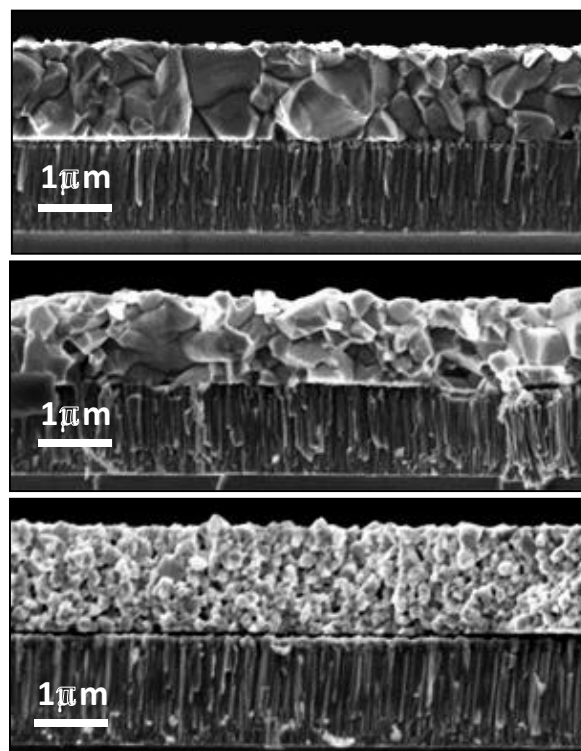


Figura 24: Spettri XRD di campioni di CZTS dopo il trattamento di solforizzazione. L'inserto mostra la variazione della dimensione media dei domini cristallini con la pressione di sputtering.

Una stima delle dimensioni dei domini cristallini ottenuti dall'analisi dei profili dei picchi (inserto in Figura 24) sono in buon accordo con quanto aspettato in base alle osservazioni SEM sugli stessi campioni.

Infatti, come mostrato in Figura 25, le micrografie in sezione mostrano un aumento delle dimensioni dei grani al diminuire della pressione di sputtering durante la deposizione del precursore. Questo è anche in accordo con i risultati presentati in [23], dove lo stress compressivo viene identificato come una driving-force aggiuntiva per la crescita dei domini cristallini e la ricristallizzazione, poiché l'eccesso di strain-energy può favorire la riduzione del volume occupato dai bordi di grano dando luogo così alla crescita del grano stesso.

Osserviamo comunque che, oltre ai fenomeni descritti che correlano lo stress del precursore alla cristallizzazione del film, piccole differenze nella composizione dei campioni (non apprezzabile da misure EDX) e/o la presenza di fasi spurie non rilevabili possono giocare un ruolo addizionale nella crescita dei grani.



**Figura 25: Micrografie SEM di film di CZTS ottenuti da precursori depositati a diverse pressioni di sputtering. Dall'alto al basso: K611b-SP220 ( $3 \cdot 10^{-3}$  mbar); K614b-SP225 ( $5 \cdot 10^{-3}$  mbar); K615b-SP229 ( $6.5 \cdot 10^{-3}$  mbar)**

### 8.3 Conclusioni sull'analisi del blistering

Grazie alla stretta collaborazione tra il C.R. Enea Casaccia di Roma e l'Università di Trento è stato possibile affrontare uno studio approfondito dello stress residuo nei materiali prodotti per co-sputtering. In particolare, la caratterizzazione tramite raggi X effettuata a Trento ha permesso sia l'analisi dello stress residuo planare medio che una sua caratterizzazione in funzione dello spessore del film. Questo lavoro ha evidenziato un'importante correlazione tra lo stress compressivo dei precursori (in particolare quello all'interfaccia tra film e substrato) e l'entità dei fenomeni di blistering osservati dopo il trattamento di solforizzazione ed è stato pubblicato sulla rivista Materials & Design. Grazie a questo lavoro è stato dunque possibile risolvere i problemi di delaminazione dei film di kesterite prodotti a Roma, attraverso l'ottimizzazione delle condizioni di sputtering per ridurre lo stress compressivo nei precursori di partenza.

## 9 Conclusioni

Il processo di sintesi per hot-injection delle nanoparticelle di kesterite ( $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ , CZTS) sembra ormai definitivamente messo a punto e i nanocristalli da esso prodotti sono stati accuratamente caratterizzati. Il loro utilizzo per la preparazione di film sottili per applicazioni fotovoltaiche richiede invece ricerche ulteriori. La qualità optoelettronica dei film ottenuti per spin-coating di dispersioni delle nanoparticelle in toluene sembra infatti dipendere in maniera critica dai dettagli dei trattamenti termici utilizzati per la ricristallizzazione del materiale.

In particolare il processo sviluppato usando un doppio trattamento (con e senza zolfo) in un forno a tubo porta a film compatti e con grani grandi ma anche a celle con giunzioni non rettificanti.

Viceversa il processo sviluppato in stretta collaborazione tra l'Università di Trento ed ENEA con l'utilizzo del forno IONVAC (in cui il campione è immerso in un flusso  $\text{N}_2$ /zolfo) produce film con grani piccoli ma ha anche permesso di ottenere dei primi dispositivi con un comportamento rettificante anche se con prestazioni ancora modeste. Questi risultati indirizzano il lavoro verso la necessità di trovare una sintesi tra le caratteristiche positive dei due tipi di processo. L'obiettivo sembra realisticamente raggiungibile aprendo buone prospettive di miglioramento delle efficienze dei dispositivi.

Oltre all'attività sulle nanoparticelle, l'Università di Trento svolge un ruolo molto attivo in stretta collaborazione con il C.R. Enea Casaccia per la caratterizzazione XRD dei film prodotti a Roma. L'analisi microstrutturale, oltre a fornire informazioni sui domini cristallini, viene anche utilizzata per l'identificazione di fasi secondarie presenti come prodotti spuri di decomposizione. Inoltre, l'analisi XRSA ha fornito informazioni dettagliate sullo stress residuo nei precursori cosputterati. La correlazione trovata tra lo stress compressivo e l'entità del blistering nei film finali ha permesso di ottimizzare le condizioni di sputtering usate per la deposizione dei precursori e risolvere così i problemi di delaminazione dei film finali di CZTS.

## 10 Riferimenti bibliografici

- [1] C. L. Azanza Ricardo, F. Girardi, E. Cappelletto, R. D'Angelo, R. Ciancio, E. Carlino, P. Ricci, C. Malerba, A. Mittiga, R. di Maggio, and P. Scardi, "Chloride-based route for monodisperse  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanoparticles preparation," *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, vol. 7, p. 043150, (2015).
- [2] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, "High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 20, pp. E156–E159, (2010).
- [3] 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, (2010).
- [4] W. Li, J. Chen, C. Yan, and X. Hao, "The effect of ZnS segregation on Zn-rich CZTS thin film solar cells," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 632, pp. 178 – 184, (2015).
- [5] T. Kato, 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).
- [6] N. T. K. Thanh, N. Maclean, and S. Mahiddine, "Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution," *Chemical reviews*, vol. 114, pp. 7610 – 7630, (2014).
- [7] U. Manzoor, F. Zahra, S. Rafique, M. T. Moin, and M. Mujahid, "Effect of synthesis temperature, nucleation time, and postsynthesis heat treatment of ZnO nanoparticles and its sensing properties," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2015, pp. 1 – 6, (2015).
- [8] H. Zhou, W. C. Hsu, H. S. Duan, B. Bob, W. Yang, T. B. Song, C. J. Hsua, and Y. Yang, "CZTS nanocrystals: a promising approach for next generation thin film photovoltaics," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, pp. 2822 – 2838, (2013).
- [9] P. Scardi, M. Ortolani, and M. Leoni, "WPPM: microstructural analysis beyond the Rietveld method," *Mater. Sci. Forum*, vol. 651, pp. 155 – 171, (2010).
- [10] Z. Zakaria, P. Chelvanathan, M. J. Rashid, M. Akhtaruzzaman, M. M. Alam, Z. A. Al-Othman, A. Alamoud, K. Sopian, and N. Amin, "Effects of sulfurization temperature on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film deposited by single source thermal evaporation method," *J. J. Appl. Phys.*, vol. 54, p. 8S1, (2015).
- [11] Y. Feng, B. Yu, G. Cheng, T. Lau, Z. Li, L. Yin, Q. Song, C. Yang, and X. Xiao, "Searching for a fabrication route of efficient  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells by post-sulfuration of co-sputtered Sn-enriched precursors," *Journal of Material Chemistry C*, vol. 3, p. 9650, (2015).
- [12] A. Emrani, P. Vasekar, and C. R. Westgate, "Effects of sulfurization temperature on CZTS thin film solar cell performances," *Solar Energy*, vol. 98, pp. 335 – 340, (2013).
- [13] G. G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 82, p. 172, (1909).
- [14] I. C. Noyan, T. C. Huang, and B. R. York, "Residual stress/strain analysis in thin films by x-ray diffraction," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 20, no. 2, pp. 125–177, (1995).
- [15] P. Scardi, S. Setti, and M. Leoni, "Multicapillary optics for materials science studies," *Material Science Forum*, vol. 321-324, pp. 162–167, (2000).
- [16] J. J. Scragg, T. Ericson, X. Fontane', V. Izquierdo-Roca, A. Perez-Rodriguez, T. Kubart, M. Edoff, and C. Platzer-Bjorkman, "Rapid annealing of reactively sputtered precursors for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells," *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, vol. 22, p. 10, (2012).
- [17] S. Schorr, "Structural aspects of adamantane like multinary chalcogenides," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5985–5991, (2007).
- [18] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, and J. E. Greene, "Microstructural evolution during film growth," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 21, no. 5, pp. S117–S128, (2003).
- [19] X. Lu, Z. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, "Wurtzite  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals: a novel quaternary semiconductor," *Chemical Communications*, vol. 47, no. 11, pp. 3141–3143, (2011).
- [20] C. Malerba, M. Valentini, C. Azanza Ricardo, A. Rinaldi, E. Cappelletto, P. Scardi, and A. Mittiga, "Blistering in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films: correlation with residual stresses," *Materials and Design*, 108, pp. 725-735, vol. 108, pp. 725 – 735, (2016).

- [21] X. He and H. Shen, "First-principles study of elastic and thermo-physical properties of kesterite-type  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ," *Physica B*, vol. 406, pp. 4604–4607, (2011).
- [22] X. Feng, Y. Huang, and A. J. Rosakis, "Multi-layer thin films/substrate system subjected to non-uniform misfit strains," *International Journal of Solids and Structures*, vol. 45, pp. 3688 – 3698, (2008).
- [23] R. Mainz, A. Singh, S. Levchenko, M. Klaus, C. Genzel, K. M. Ryan, and U. T., "Phase-transition-driven growth of compound semiconductor crystals from ordered metastable nanorods," *Nature Communications*, vol. 5, p. 3133, (2014).

## 11 Abbreviazioni ed acronimi

CZTS Copper zinc tin sulfide

DICAM Dipartimento di Ingegneria Civile Ambientale e Meccanica

EDXS Energy dispersive X-ray spectroscopy

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

HRTEM High resolution transmission electron microscopy

SEM scanning electron microscopy

TT1 Primo trattamento termico

TT2 Secondo trattamento termico

XRF X-ray fluorescence spectroscopy

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

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