



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di processi di deposizione del CZTS: confronto critico delle diverse tecnologie

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

Report RdS/2013/010

SVILUPPO DI PROCESSI DI DEPOSIZIONE DEL CZTS: CONFRONTO CRITICO DELLE DIVERSE TECNOLOGIE

C. Malerba^{4,1}, M. Valentini^{5,1}, F. Biccari¹, C. Azanza⁴, M. Müller^{4,6}, E. Esposito³,
R. Chierchia¹, P. Mangiapane¹, E. Salza¹, G. Stracci¹, G. Arabito¹, A. Santoni²,
M. Capizzi⁵, P. Scardi⁴, A. Mittiga¹

1. ENEA, UTRINN-FVC, C.R. Casaccia, via Anguillarese 301, 00123 Roma, Italy
2. ENEA, UTAPRAD-MNF, C.R. Frascati, via E. Fermi 45, 00044 Frascati (RM), Italy
3. ENEA, UTPP-MDB, C.R. Portici, P.le E. Fermi, 80055 Portici (Na), Italy
4. Università di Trento, DICAM, via Mesiano 77, 38123 Trento, Italy
5. Sapienza - Università di Roma, Dip. di Fisica, p.le A. Moro 5, 00100 Roma, Italy
6. Max Planck Institute for Solid State Research, Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart, Germany

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto: Energia Elettrica da Fonte Solare (Linea progettuale 1 "Ricerche su celle fotovoltaiche innovative")

Obiettivo D: Sviluppo di materiali e celle a film sottili policristallini a base di rame ed elementi II-IV e VI

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 CZTS DA PRECURSORI DEPOSITATI PER EVAPORAZIONE <i>E-BEAM</i>	5
2.1 EFFETTI DELLA STECHIOMETRIA SUL COEFFICIENTE DI ASSORBIMENTO OTTICO	6
2.1.1 <i>Considerazioni sulla coda esponenziale</i>	10
2.2 EFFETTI DELLA STECHIOMETRIA SULLE PROPRIETÀ MICROSTRUTTURALI	12
2.3 OTTIMIZZAZIONE DELLA STRUTTURA DEI PRECURSORI.....	16
3 CRESCITA DEL CZTS DA PRECURSORI DEPOSITATI PER CO-SPUTTERING	17
3.1 CALIBRAZIONE DELLO STRUMENTO.....	17
3.2 DEPOSIZIONE DEI PRECURSORI PER CO-SPUTTERING.....	19
3.3 TRATTAMENTO TERMICO DEI PRECURSORI	20
3.4 CARATTERIZZAZIONE DEL PRECURSORE E DEL CZTS	22
4 CRESCITA DEL CZTS DA SOLUZIONI	24
4.1 DEPOSIZIONE DEI PRECURSORI PER DIP-COATING	24
4.2 SINTESI DI NANOPARTICELLE VIA HOT-INJECTION	27
5 CONCLUSIONI.....	28
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	29

Sommario

Il rapporto descrive le attività svolte allo scopo di ottimizzare la tecnica di crescita del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) a partire da precursori ottenuti sia attraverso tecniche di deposizioni da vuoto sia da fase liquida. I campioni di CZTS mostrano diverse proprietà morfologiche e differenti caratteristiche optoelettroniche a seconda del processo di crescita utilizzato. Vengono dunque considerate le strategie di ottimizzazione del materiale nei diversi casi. Visto l'utilizzo del CZTS come strato assorbitore di celle fotovoltaiche a film sottile, viene inoltre valutata l'influenza della tecnica di crescita sull'efficienza dei dispositivi fotovoltaici.

Il processo basato sulla deposizione di precursori composti da layer sovrapposti di ZnS, Sn e Cu evaporati tramite *e-beam* è stato perfezionato. Il materiale è migliorato in termini di morfologia e dimensione dei grani ed è stata studiata la dipendenza delle proprietà ottiche in funzione della composizione.

Si è poi avviato un nuovo 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 sono stati ottenuti depositando contemporaneamente per sputtering i tre solfuri metallici ZnS, CuS e SnS. A tal fine è stato effettuato un *up-grade* del sistema di sputtering già esistente. L'ottimizzazione dei campioni ottenuti con questo processo ha richiesto uno studio approfondito della relazione tra i parametri di processo e le caratteristiche ottiche, morfologiche e composizionali del materiale.

È stata inoltre portata avanti l'attività di crescita del CZTS a partire da precursori ottenuti da fase liquida. A tal proposito sono state studiate diverse soluzioni con lo scopo principale di aumentare il controllo della stechiometria dei campioni prodotti. Oltre all'effetto di diversi solventi, è stato anche affrontato lo studio dell'influenza dei diversi trattamenti termici sulla qualità finale del film.

1 Introduzione

Il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) è un materiale innovativo di grande interesse per le applicazioni fotovoltaiche. Grazie alla sua gap diretta di circa 1.5 eV è potenzialmente in grado di essere utilizzato sia per costruire celle singole a film sottile con prestazioni analoghe a quelle del CIGS ($\text{Eff} > 20\%$) ma senza utilizzare elementi rari, sia per realizzare la cella “top” in una cella tandem in coppia con un semiconduttore con gap vicina ad 1 eV (p.es. silicio o CZTSe). Tuttavia l’efficienza massima delle celle realizzate finora utilizzando il CZTS è del 9.2% ed è quindi ancora troppo bassa per le applicazioni. Questa scarsa efficienza dipende da svariati problemi, alcuni dei quali riguardano l’interazione del CZTS con gli altri film che compongono la cella. Per esempio sono importanti l’adesione meccanica e la formazione di un buon contatto ohmico con il molibdeno, l’allineamento di banda e la formazione della giunzione con il *buffer layer*[1], le interdiffusioni di vari elementi chimici alle due interfacce etc.

Il problema centrale della ricerca in questo settore è però lo sviluppo di un processo di crescita del film di CZTS che sia economico, rapido, riproducibile, che permetta una crescita sufficiente dei grani e che garantisca un controllo accurato della stechiometria del materiale.

Raggiungere questi obiettivi per la crescita di un materiale quaternario così complesso non è affatto banale. In quest’annualità abbiamo sviluppato ulteriormente due processi di crescita già in uso negli anni scorsi (in cui il CZTS viene ottenuto da precursori depositati per evaporazione *e-beam* o per *dip-coating* da soluzioni di sali metallici e tiourea) ma abbiamo anche inaugurato una tecnica di deposizione nuova basata su precursori depositati per co-sputtering. Abbiamo migliorato questi processi con un’attività empirica basata sulla regolazione fine dei parametri di processo (temperature, pressioni, potenze, rate di deposizione etc.) e sul miglioramento di alcuni aspetti tecnici delle apparecchiature (livelli di vuoto, controllo sulle temperature, rimozione di contaminazioni etc.) per aumentarne la riproducibilità.

Il feedback sulle variazioni effettuate proviene da una serie di caratterizzazioni dei film di CZTS (ottiche, elettriche, strutturali e chimiche) e dei relativi dispositivi fotovoltaici finali. In questa relazione discuteremo solo i risultati relativi ai film isolati mentre le attività riguardanti le celle verranno descritte in un’altra relazione parallela a questa [2].

2 CZTS da precursori depositati per evaporazione *e-beam*

Nel corso di quest’annualità abbiamo portato a termine alcuni studi (in parte avviati durante lo scorso anno di attività) sulle proprietà dei film sottili di CZTS cresciuti a partire da precursori con struttura $\text{ZnS/Sn/Cu/ZnS/Sn/Cu/ZnS}$, depositati per evaporazione *e-beam* su substrati di vetro soda-lime. In particolare abbiamo completato lo studio sulle proprietà ottiche del materiale e dell’influenza delle diverse stechiometrie sul coefficiente di assorbimento. Abbiamo inoltre studiato come la composizione chimica del materiale influenza le proprietà microstrutturali dei film, affiancando alla caratterizzazione XRD effettuata in laboratorio con sorgenti convenzionali, quella con la radiazione di sincrotrone. Queste attività hanno fornito interessanti risultati e sono attualmente in studio le possibili correlazioni tra le proprietà microstrutturali e quelle di assorbimento.

Parallelamente allo studio delle proprietà fisiche di base dei film di CZTS, le attività sono state rivolte all’ottimizzazione del materiale come strato assorbitore nei dispositivi fotovoltaici. A tal fine sono state effettuate diverse prove per ottimizzare la stechiometria e la struttura dei

precursori di partenza. Questo lavoro ha portato a un primo miglioramento dei dispositivi finali rispetto a quelli ottenuti nella scorsa annualità (con lo stesso processo di crescita), passando da un'efficienza fotovoltaica del 2.45% a un massimo del 3.2%.

Nei paragrafi seguenti descriveremo i risultati ottenuti dagli studi sulle proprietà di base del materiale, mentre i dettagli sui dispositivi sono discussi in dettaglio nel rapporto tecnico dedicato alle celle fotovoltaiche [2].

2.1 Effetti della stechiometria sul coefficiente di assorbimento ottico

Proseguendo il lavoro iniziato lo scorso anno, si è studiata la correlazione tra le caratteristiche dello spettro di assorbimento del CZTS e la sua stechiometria. Il coefficiente di assorbimento è stato misurato sia nei laboratori UTRINN-FVC con normali misure spettrofotometriche, sia nei laboratori UTTP-MDB del C.R. ENEA di Portici, utilizzando la *Photothermal Deflection Spectroscopy* (PDS).

Gli esperimenti sono stati effettuati su un elevato numero di campioni di CZTS con stechiometrie e valori della gap molto diversi tra loro [3]. Abbiamo osservato che i film di CZTS presentano valori della gap variabili da 1.48 eV a 1.62 eV, a seconda del contenuto di stagno, confermando il *trend* già trovato nei lavori precedenti.

In Tabella 1 è riportata una lista dei campioni analizzati, con le relative stechiometrie misurate tramite EDX e il valore della gap, stimata con il parametro E_{04} , definito come il valore dell'energia corrispondente a un valore di assorbimento ottico α pari a 10^4 cm^{-1} .

Sample	CZTS [Cu] : [Zn] : [Sn] : [S]	E_{04} (eV)
K265a	1.76 : 1.33 : 0.90 : 4	1.47
K264a2	1.76 : 1.29 : 0.94 : 4	1.47
K253a	1.67 : 1.41 : 0.92 : 4	1.48
K258a2	1.64 : 1.46 : 0.90 : 4	1.48
K241a	1.59 : 1.57 : 0.84 : 4	1.48
K261a	1.73 : 1.33 : 0.94 : 4	1.48
K241a3	1.62 : 1.52 : 0.86 : 4	1.49
K252a2	1.63 : 1.47 : 0.90 : 4	1.49
K275a2	1.79 : 1.23 : 0.97 : 4	1.62
K256a2	1.77 : 1.24 : 0.99 : 4	1.62
K251a2	1.75 : 1.21 : 1.03 : 4	1.62
K256a	1.78 : 1.21 : 1.01 : 4	1.63
K250a	1.73 : 1.24 : 1.03 : 4	1.63
K250a2	1.71 : 1.31 : 0.98 : 4	1.63
K251a	1.79 : 1.18 : 1.03 : 4	1.63
K254a	1.77 : 1.29 : 0.94 : 4	1.64

Tabella 1: Composizione chimica misurata tramite EDX (espressa normalizzando le concentrazioni dei metalli a 4) e valore dell' E_{04} ricavato dalle misure spettrofotometriche.

L'andamento della gap al variare del contenuto di stagno è riportato in Figura 1.

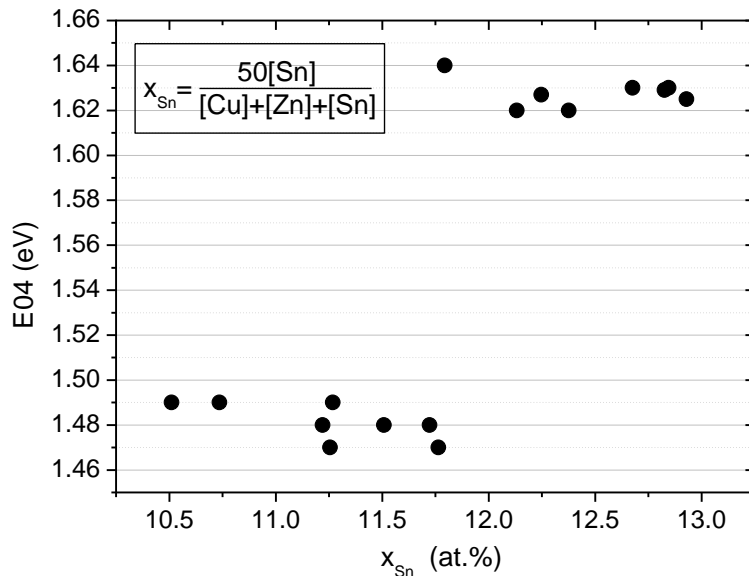


Figura 1. Variazione della E04 dei film di CZTS all'aumentare del contenuto di stagno.

Rispetto agli studi affrontati nella scorsa annualità, sono state effettuate ulteriori misure di PDS, che hanno permesso una stima più accurata dell'assorbimento sotto gap. Dagli spettri riportati in Figura 2 si osserva che i materiali con gap minore (con un ridotto contenuto di stagno) hanno un assorbimento sotto gap molto più intenso di quelli a gap più grande (in alcuni casi fino a due ordini di grandezza maggiore).

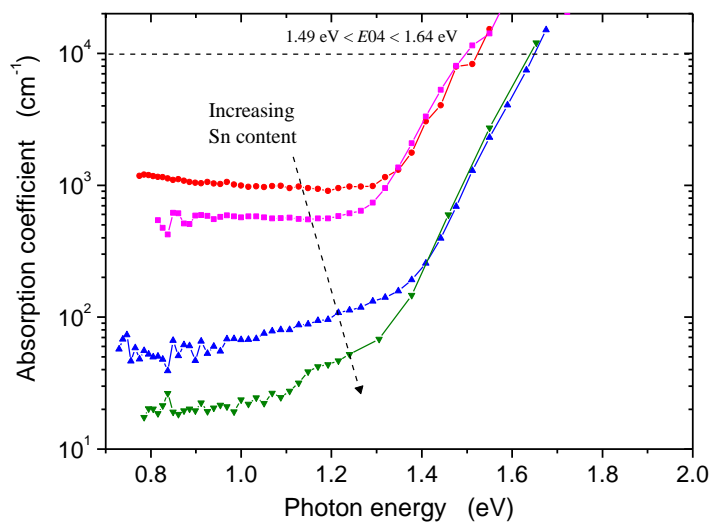


Figura 2: Assorbimento ottico ricavato da misure di PDS su film di CZTS con diverso contenuto di stagno.

Le stesse misure sono state effettuate su una serie di campioni a diversi contenuti di zinco (vedi Figura 3), che, al contrario dei film preparati variando la concentrazione dello stagno, mostrano sempre una gap di circa 1.63 eV, evidenziando solo una piccola variazione dell'assorbimento sotto gap.

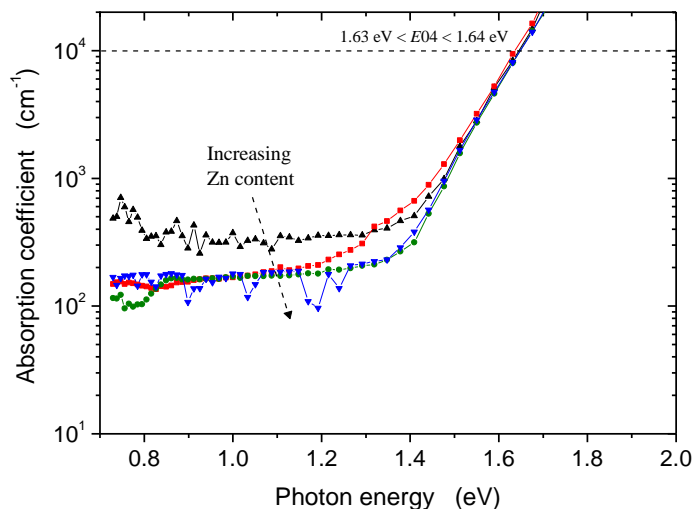


Figura 3. Assorbimento ottico ricavato da misure di PDS su film di CZTS con diverso contenuto di zinco.

Per verificare che il maggiore assorbimento sotto gap misurato nei campioni con minor contenuto di stagno sia effettivamente un fenomeno intrinseco del materiale (e non un effetto fittizio dovuto a un aumento dello *scattering*) abbiamo effettuato delle misure di trasmittanza totale (T) e diffusa (T_{diff}), per valutare lo *scattering* nei diversi campioni analizzati. Il grafico riportato in Figura 4 mostra il rapporto di Haze, definito come T_{diff}/T , relativo a due campioni con diverso contenuto di stagno.

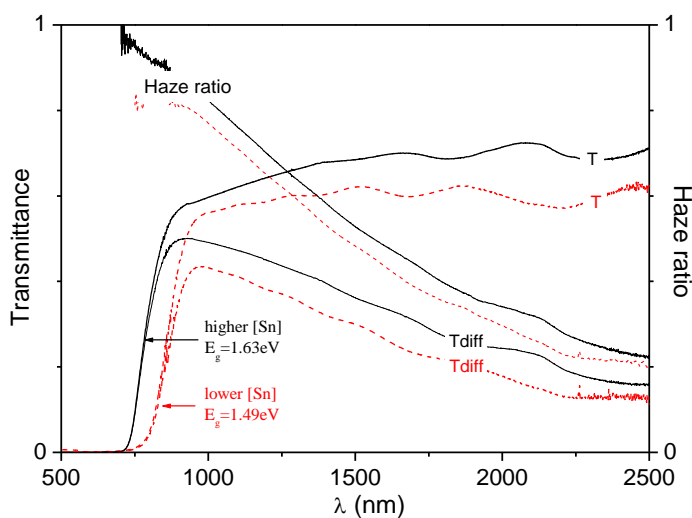


Figura 4: Rapporto di Haze misurato su due campioni di CZTS con diverso contenuto di stagno. Nel grafico sono anche riportati i due contributi di trasmittanza totale (T) e diffusa (T_{diff}).

Da questa analisi si osserva che i campioni con minore concentrazione di stagno, che mostrano una gap minore, hanno anche un valore inferiore del rapporto di Haze (e quindi dello *scattering*). Questo implica che il maggiore assorbimento sotto gap misurato dalla PDS non va attribuito a un aumento del cammino ottico della radiazione incidente, ma è un fenomeno intrinseco dei materiali con un contenuto di stagno ridotto.

Per spiegare la variazione delle proprietà ottiche abbiamo analizzato diverse ipotesi [3], considerando (i) la possibilità di trasformazioni polimorfiche stannite ($E_g = 1.42$ eV) / kesterite ($E_g = 1.56$ eV), (ii) la formazioni di soluzioni solide tra CZTS e fasi secondarie ricche in stagno e (iii) la diversa densità di difetti intrinseci in materiali con diverso contenuto di stagno. Quest'ultima ipotesi sembra quella in grado di spiegare meglio i risultati dei nostri esperimenti, poiché, oltre alla variazione della gap, permette anche di spiegarne il brusco cambiamento "a gradino" riportato in Figura 1. Secondo questo meccanismo, un ridotto contenuto di stagno potrebbe introdurre una grande densità di difetti accettori (come vacanze di stagno, antisiti Cu_{Sn} o Zn_{Sn}), cambiando così la soglia di assorbimento del materiale. In questo caso, la gap del CZTS stechiometrico risulterebbe di circa 1.62 eV, e verrebbe apparentemente ridotta dalla formazione di una banda di accettori vicino alla banda di valenza. Questa ipotesi potrebbe anche spiegare i risultati della PDS, correlando l'aumento dell'assorbimento sotto gap nei materiali a più basso contenuto di stagno all'aumento della densità di difetti. In effetti la presenza di una banda di accettori posizionata a circa 130 meV sopra E_v è stata recentemente dedotta da misure di conducibilità in funzione della temperatura in cristalli singoli di CZTS con rapporto $\text{Cu}/\text{Sn} > 2$ [4] ma è stata correlata dagli autori alla presenza di antisiti Cu_{Zn} . Oltre ai difetti di punto discussi finora, nella variazione della gap potrebbero essere coinvolti anche difetti complessi: ad esempio, Chen *et al.* [5] hanno predetto, da simulazioni *ab-initio*, che il complesso donore/accettore $2\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ porta ad una riduzione della gap mentre il complesso simile $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Sn}_{\text{Zn}}$ introduce solo un livello donore senza modificare la gap. La variazione del contenuto di stagno potrebbe quindi influenzare la concentrazione relativa di questi due complessi, variando così la gap del materiale. Questo modello teorico potrebbe inoltre spiegare anche la variazione molto meno evidente della densità di difetti in campioni di CZTS con diverso contenuto di zinco.

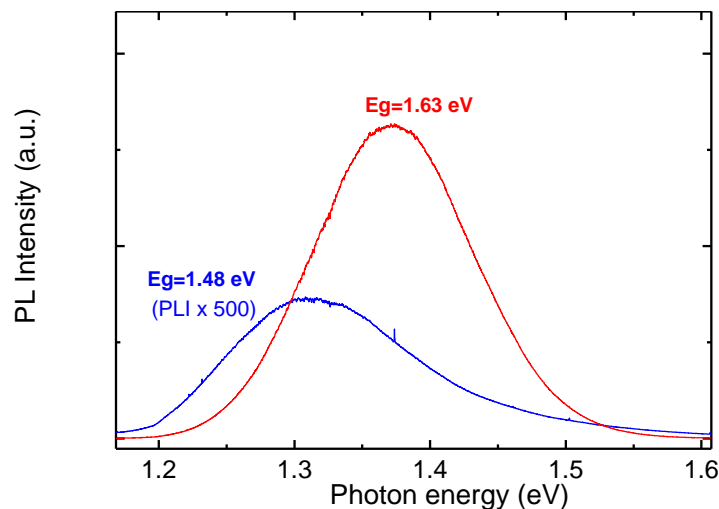


Figura 5 Misura di fotoluminescenza su due campioni di CZTS con valori diversi della gap.

Osserviamo infine che il meccanismo proposto, basato sulla formazione di difetti indotti da variazioni di stechiometria, permette di spiegare facilmente anche gli spettri di fotoluminescenza (riportati in Figura 5) misurati all’Università di Roma la “Sapienza” su campioni di CZTS con diversi valori della gap. Il campione con la gap più piccola (1.48 eV) ha una fotoluminescenza circa mille volte meno intensa di quello a gap maggiore (1.63 eV). 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.

Avendo ipotizzato un ruolo fondamentale dei difetti profondi nella determinazione delle proprietà dei nostri film di CZTS, si è effettuato un primo tentativo di idrogenazione per verificare se questa tecnica può aiutare a ridurre gli effetti negativi dei difetti stessi. La prova di idrogenazione è stata effettuata utilizzando un dosaggio di 10^{18} ioni/cm². Questo primo test ha mostrato una scarsa efficacia della idrogenazione come metodo di passivazione dei difetti, aumentando l’intensità di fotoluminescenza solo di un fattore 2, come mostrato in Figura 6. Anche utilizzando un dosaggio maggiore, l’intensità non è aumentata ulteriormente.

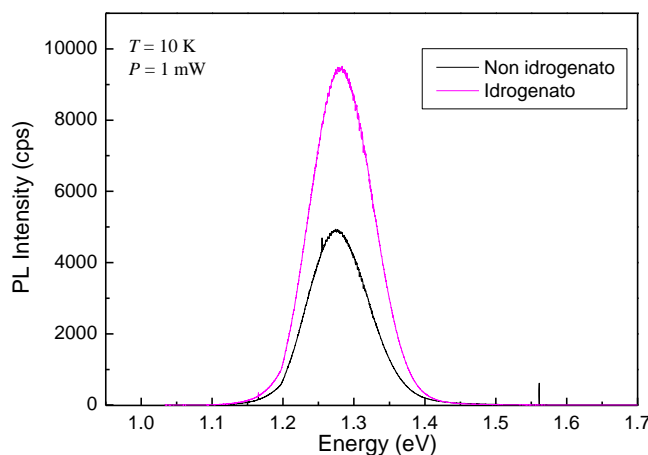


Figura 6. Spettri di fotoluminescenza su un film di CZTS prima e dopo l’idrogenazione

2.1.1 Considerazioni sulla coda esponenziale

Le misure di PDS hanno mostrato che i materiali con gap piccola hanno un assorbimento sotto gap molto più intenso di quelli a gap grande, ma hanno una coda esponenziale (coda di Urbach) con una energia caratteristica E_U circa uguale (circa 80 meV).

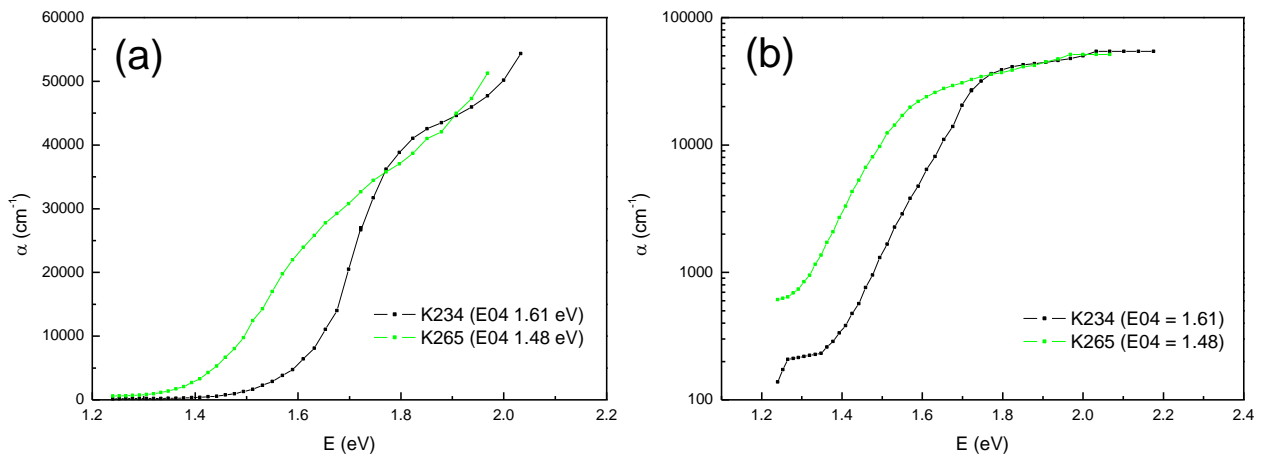


Figura 7. Coefficiente di assorbimento di due campioni di CZTS con diverso contenuto di stagno.

I risultati sono rappresentati in Figura 7a e Figura 7b, rispettivamente in scala lineare e semilogaritmica. Da queste figure è evidente che la gap (definita dalla E_{04}) cade nella regione della coda esponenziale. Si vede anche che i coefficienti di assorbimento dei campioni a gap piccola e a gap grande convergono verso uno stesso valore (circa 34200 cm^{-1}) ad una energia di circa 1.75 eV.

Per descrivere il coefficiente di assorbimento di un materiale a gap diretta ma con una coda esponenziale si può usare la seguente espressione [6]:

$$\alpha = \begin{cases} A\sqrt{(E-E_g)} & E > E_g + E_U / 2 \\ A\sqrt{\frac{E_U}{2e}} \exp\left[\frac{E-E_g}{E_U}\right] & E < E_g + E_U / 2 \end{cases}$$

Questa funzione raccorda l'esponenziale e la radice in modo continuo e derivabile.

In effetti questa semplice espressione fitta bene i dati relativi ai campioni con la gap piccola ma non quelli con gap grande (Figura 8). La E_{04} coincide con la E_g ottenuta da questo fit ma questo è da considerare solo una fortunata coincidenza.

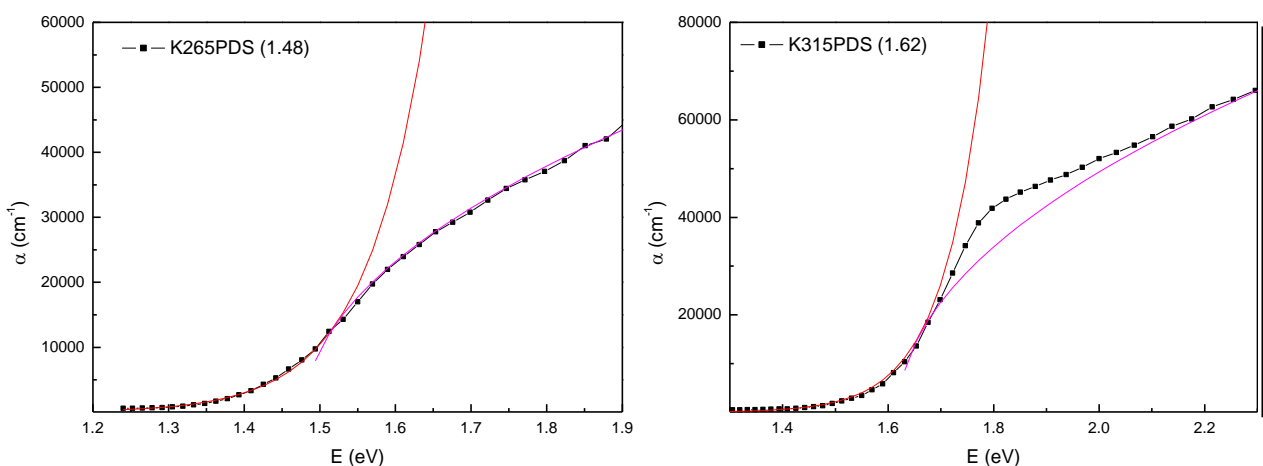


Figura 8. Fit dei dati sperimentali di assorbimento (dot) con le espressioni date nel testo. Per il campione a gap piccola si è usato $A=6.7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}^{1/2}$ mentre per quello a gap grande $A=8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}^{1/2}$. Entrambi i fit sono fatti con una $E_U=80 \text{ meV}$. Le gap usate sono le E_{04} riportate in parentesi.

Questa coda esponenziale ha una energia caratteristica che è molto maggiore di kT ed anche di quella osservata nell'analogo materiale ternario CIS. Probabilmente quindi la coda è correlata a qualche tipo di disordine strutturale relativo alla disposizione dei cationi. L'estensione di questa coda potrebbe essere molto rilevante nel determinare l'efficienza dei dispositivi [7, 8, 9] e viene discussa ulteriormente nella relazione parallela a questa sulle celle fotovoltaiche in CZTS [2].

2.2 Effetti della stechiometria sulle proprietà microstrutturali

Oltre allo studio delle proprietà ottiche, un secondo ramo della ricerca ha interessato lo studio delle proprietà morfologiche e microstrutturali del CZTS al variare della composizione dei film. L'indagine su queste proprietà è molto importante per poter ottimizzare il materiale come strato assorbitore nei dispositivi: infatti, i bordi di grano, e più in generale i difetti di linea (come ad esempio le dislocazioni), agiscono come centri di ricombinazione per le coppie elettrone-lacuna, riducendo l'efficienza delle celle. Dalla letteratura non è ancora chiaro come la stechiometria influenzi le proprietà morfologiche e microstrutturali del materiale: per esempio, Tanaka et al. riportano un miglioramento della cristallinità di film di CZTS coevaporati [10] all'aumentare del contenuto di rame (in accordo con quanto osservato anche nel CIGS [11]), mentre altri studi su film di CZTS ottenuti per deposizione sol-gel [12] e su film di CZTSe ottenuti per co-evaporazione [13] riportano risultati opposti, mostrando un aumento delle dimensioni dei grani (fino a $1\ \mu\text{m}$) al diminuire della concentrazione di rame. I risultati controversi riportati in letteratura evidenziano che le proprietà morfologiche del CZTS sono fortemente influenzate dai dettagli dei diversi processi di crescita, che vanno quindi ottimizzati singolarmente in modo da ottenere un materiale con le proprietà desiderate.

Nel nostro lavoro ci siamo concentrati a studiare l'effetto delle diverse stechiometrie sulle proprietà di film sottili cresciuti tramite solforizzazione di precursori *stacked* evaporati, utilizzando gli stessi campioni già analizzati per lo studio delle proprietà ottiche e riportati nella Tabella 1.

Le prime caratterizzazioni al SEM hanno evidenziato una netta differenza nelle dimensioni medie dei grani al variare del contenuto di stagno: le *cross-section* riportate in Figura 9 mostrano un evidente miglioramento della morfologia nei campioni con una quantità di stagno maggiore, con grani fino a 5 o 6 volte più grandi rispetto a quelli dei film cresciuti con una quantità di stagno ridotta.

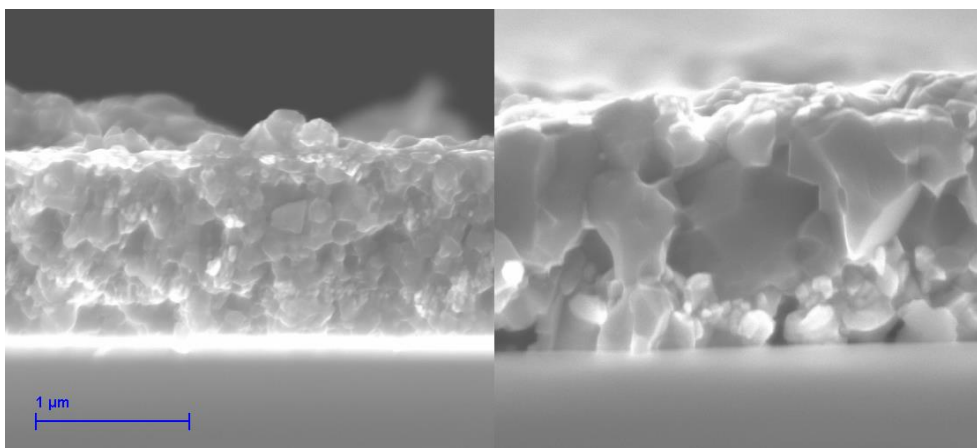


Figura 9: Foto SEM della sezione di due film di CZTS cresciuti con una minore (pannello a sinistra) e maggiore (pannello a destra) concentrazione di stagno.

Per indagare l'effetto della stechiometria sulle proprietà microstrutturali dei film, abbiamo effettuato misure di XRD utilizzando sia delle sorgenti di raggi X convenzionali (radiazione Cu-K α) con un diffrattometro ad alta risoluzione Rigaku PMH-VH in configurazione Bragg-Brentano, che la radiazione di sincrotrone, presso la linea MCX di ELETTRA, a Trieste, in configurazione *flat-plate*. Per queste ultime misure abbiamo eseguito un'attenta calibrazione del *set-up* ottico, in modo da ottenere un profilo di linea strumentale molto stretto e simmetrico. Una risoluzione così alta permette una migliore analisi del profilo di linea rispetto alle misure di laboratorio convenzionali. I profili XRD sono stati analizzati usando l'approccio di Rietveld (con il software TOPAS), per l'analisi quantitativa delle fasi (QPA, Quantitative Phase Analysis) e l'approccio WPPM (Whole Powder Pattern Modeling) per estrarre maggiori informazioni sulle dimensioni medie dei domini cristallini.

In Figura 10 è riportato un esempio di spettro XRD misurato in laboratorio, insieme al fit ottenuto dall'analisi di Rietveld (TOPAS).

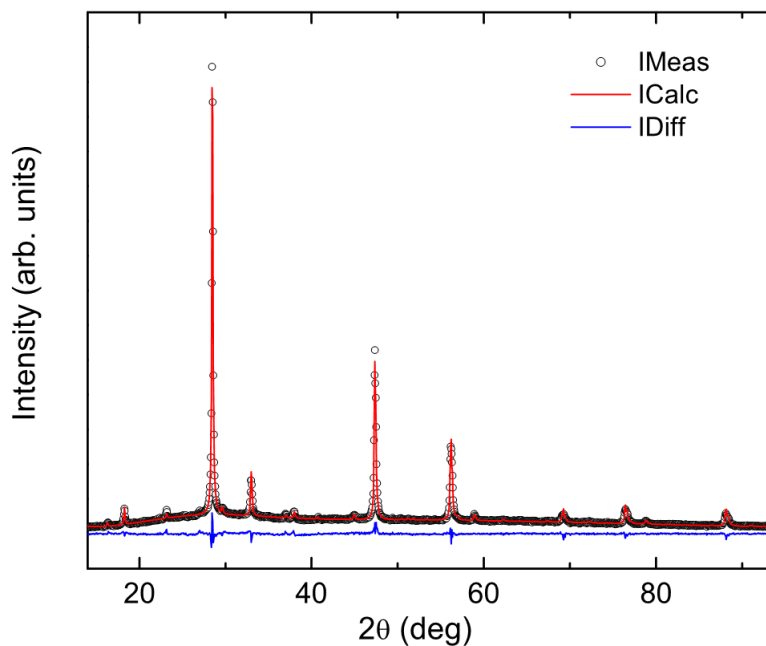


Figura 10: Profilo XRD di un campione di kesterite misurato in laboratorio e relativo fit ottenuto dall'analisi di Rietveld con il software TOPAS.

I risultati della QPA hanno rilevato come fasi spurie solo solfuri di stagno, con una concentrazione inferiore al 2.5% (quantità massima rilevata nei campioni a più alto contenuto di stagno). La stessa analisi ha anche permesso di ottenere informazioni sull'occupazione del sito dello stagno, che risulta ben correlata alla quantità di stagno misurata con la microanalisi (EDX) (vedi Figura 11).

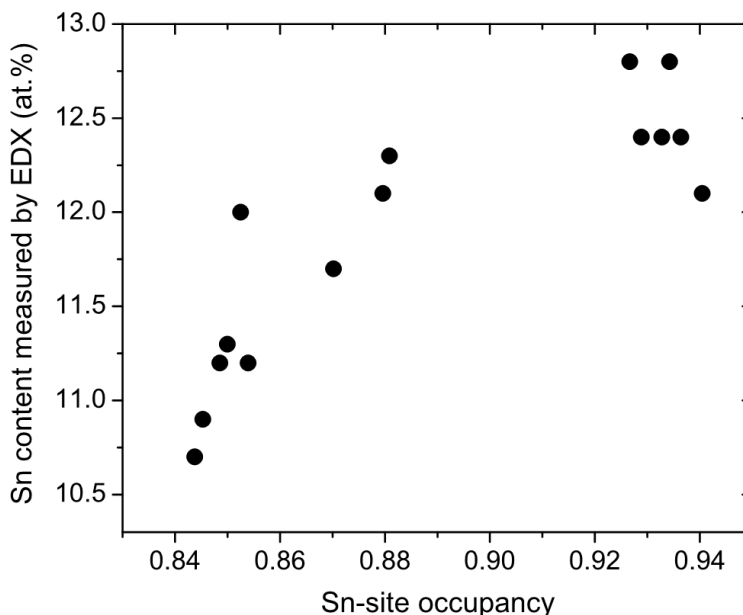


Figura 11. Correlazione tra l'occupazione del sito dello stagno ricavata dalle analisi di Rietveld e contenuto di stagno misurato con l'EDX.

Per ottenere maggiori informazioni sulle proprietà microstrutturali è stato inoltre utilizzato l'approccio WPPM, che permette di stimare le dimensioni dei domini in termini di funzioni di distribuzione di probabilità. Queste analisi possono essere effettuate solo sugli spettri misurati al sincrotrone, caratterizzati da un profilo strumentale molto stretto. Nell'analisi abbiamo assunto dei domini cristallini sferici, con una distribuzione lognormale delle dimensioni:

$$g(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln D - \mu}{\sigma}\right)^2\right],$$

dove D corrisponde alla dimensione del dominio (diametro della sfera), μ è la media della distribuzione e σ è la sua deviazione standard.

La Figura 12 mostra un esempio della bontà del fit effettuato con il software PM2K [14], mentre in Figura 13 sono riportati le distribuzioni delle dimensioni dei domini cristallini ottenute da questa analisi. È possibile osservare tre gruppi di distribuzioni, denominate A, B e C : (i) campioni con dimensioni medie delle cristalliti ($\langle D \rangle$) molto piccole e una distribuzione stretta (piccola deviazione standard), (ii) un gruppo intermedio che mostra ancora una $\langle D \rangle$ piccola, ma con una distribuzione più larga e infine (iii) un terzo gruppo con dimensioni medie dei domini cristallini più grandi con una grande deviazione standard.

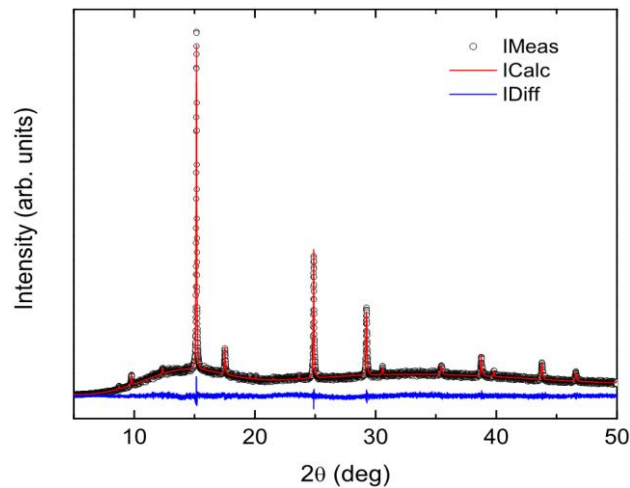


Figura 12: Spettro XRD misurato con radiazione di sincrotrone su un film di CZTS e relativo fit effettuato utilizzando l'approccio WPPM (PM2K).

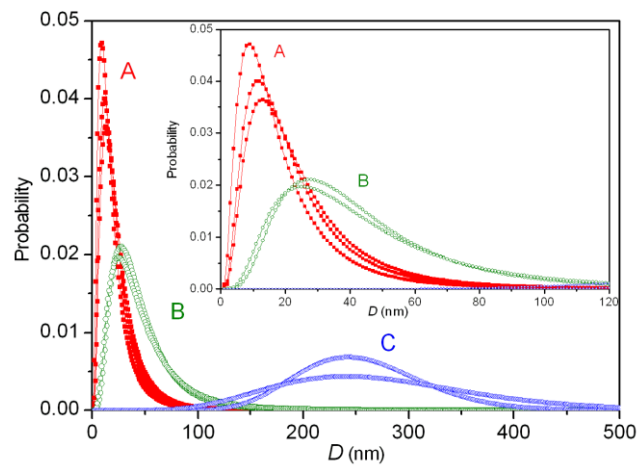


Figura 13: Funzione di distribuzione di probabilità di D , dove D indica le dimensioni medie dei domini cristallini.

Note le distribuzioni di probabilità di D , un buon parametro in grado di descrivere la morfologia del materiale in termini di dimensioni delle cristalliti è il rapporto tra il momento terzo e il momento secondo (M_3/M_2). Questa grandezza può essere pensata come una dimensione "efficace", che rappresenta la dimensione effettiva dei domini pesata per il loro volume. La Figura 14 mostra che questo parametro aumenta all'aumentare dell'occupazione del sito dello stagno nel CZTS. Questa correlazione è in accordo con quanto osservato dalla caratterizzazione SEM, che ha mostrato un aumento della dimensione dei grani all'aumentare della concentrazione di stagno.

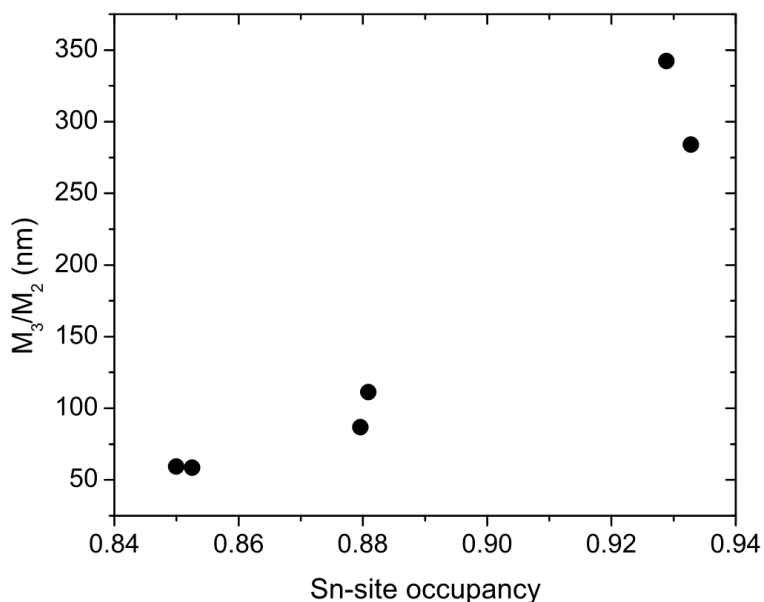


Figura 14. Correlazione tra la dimensione dei domini cristallini (proporzionale a M_3/M_2) e l'occupazione di stagno nel CZTS stimato dall'analisi di Rietveld.

2.3 Ottimizzazione della struttura dei precursori

I materiali preparati da precursori depositati per evaporazione e-beam sono stati ottimizzati in funzione delle prestazioni dei dispositivi fotovoltaici. A tal fine è stata effettuata una nuova calibrazione dell'evaporatore per aumentare il controllo sulla stechiometria di partenza. Un primo miglioramento è stato ottenuto riducendo il contenuto di zinco, che, come evidenziato dalle caratterizzazioni XPS e GD-OES, tende a segregare sul retro del film. Sono state inoltre effettuate alcune prove cambiando la struttura dei precursori, variando cioè la distribuzione dei diversi strati, per ottenere dei miglioramenti in termini di morfologia del materiale. Inizialmente, infatti, con lo scopo di migliorare l'omogeneità nella distribuzione dei metalli, i precursori erano stati preparati secondo la struttura ZnS/Sn/Cu/ZnS/Sn/Cu/ZnS, dividendo su più strati i singoli materiali. Tuttavia, questo tipo di struttura può dar luogo anche a eventuali *cluster* di ZnS dispersi lungo tutto lo spessore del film, che possono bloccare la crescita dei grani durante la solforizzazione. A fronte di questa ipotesi, sono stati testati nuovi precursori depositando tutti i materiali in un unico layer, secondo la struttura più semplice ZnS/Sn/Cu. Questa nuova struttura dei precursori, insieme all'ottimizzazione della stechiometria ottenuta con una riduzione di zinco, ha prodotto dei materiali assorbitori molto migliori rispetto a quelli ottenuti con lo stesso tipo di processo nella scorsa annualità (vedi Figura 15), portando ad un netto miglioramento dell'efficienza fotovoltaica dal 2.45% al 3.20%.

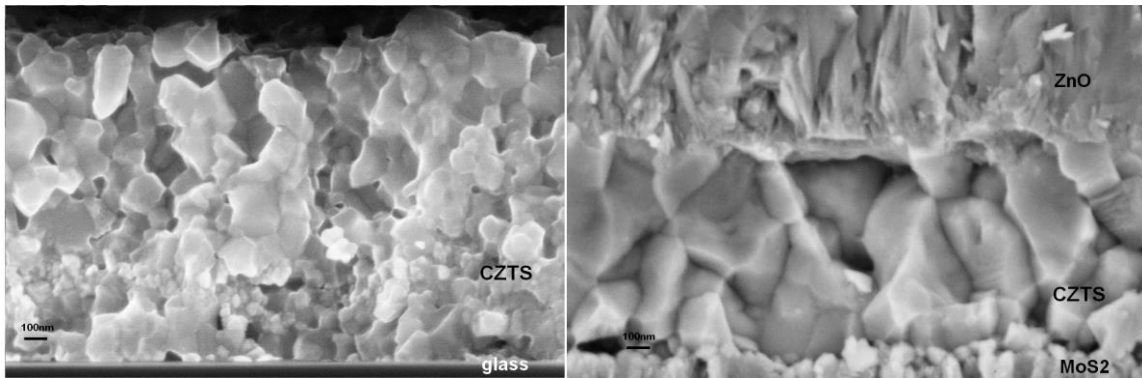


Figura 15. Confronto tra due film di CZTS prodotti con il vecchio precursore ZnS/Sn/Cu/ZnS/Sn/Cu/ZnS (a sinistra) e il precursore stechiometria e struttura (ZnS/Sn/Cu) ottimizzate (a destra).

3 Crescita del CZTS da precursori depositati per co-sputtering

Per questo nuovo processo, i precursori sono stati cresciuti nello sputtering Oerlikon-UNIVEX 450B recentemente implementato per avere la possibilità di operare in co-sputtering. Il sistema è equipaggiato con tre catodi magnetron da 4 pollici su cui abbiamo installato dei target di CuS, SnS e ZnS. I catodi con lo SnS e lo ZnS vengono alimentati da due generatori RF mentre quello con il CuS è alimentato da un generatore in DC. L'uso del co-sputtering dei tre solfuri metallici senza riscaldamento del substrato garantisce un maggior controllo e una migliore riproducibilità nella deposizione rispetto alla tecnica precedente. Si ottiene, infatti, un precursore in cui lo zolfo è già presente in quantità stechiometrica e i tre metalli sono omogeneamente distribuiti lungo tutto lo spessore. Per ottenere il CZTS bisogna poi sottoporre i precursori ad un opportuno trattamento termico. La presenza di zolfo in quantità quasi stechiometriche già nel precursore garantisce una minore espansione volumetrica durante questo processo di crescita e quindi una migliore morfologia del film finale [15]. Il co-sputtering di solfuri metallici è comunque una tecnica finora poco esplorata, come si nota dal basso numero di lavori in letteratura [16].

3.1 Calibrazione dello strumento

La prima parte del lavoro è stata dedicata alla calibrazione dello strumento, necessaria per ottenere una relazione tra le condizioni di sputtering (pressione di Ar, tempo di deposizione, potenza applicata) e i rapporti molari dei tre solfuri. Sono state utilizzate due diverse pressioni di sputtering: la pressione più bassa, pari a $3.0 \cdot 10^{-3}$ mbar, è stata scelta riducendo un po' la pressione media di sputtering ($5.0 \cdot 10^{-3}$ mbar) riportata in letteratura [17] per compensare una maggiore distanza target-substrato presente nel nostro apparato. La pressione più alta (10^{-2} mbar) è stata scelta con l'obiettivo di ottenere film con minore stress meccanico e studiare gli effetti della riduzione dell'energia cinetica media delle specie incidenti sull'adesione film-substrato. Per entrambe le pressioni di sputtering, sono state ricavate sperimentalmente delle curve di calibrazione degli spessori dei singoli film in funzione della potenza applicata ai singoli target, mantenendo costante la pressione di Ar, il tempo di sputtering ($t=20$ min).

Partendo dalle curve potenza-spessore è stata poi calcolata la *rate* di deposizione, espressa in moli per unità di superficie e di tempo (Figura 16), utilizzando i volumi molari dei tre solfuri ($Vm^{ZnS}=23.83 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $Vm^{CuS}=20.09 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $Vm^{SnS}=28.88 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

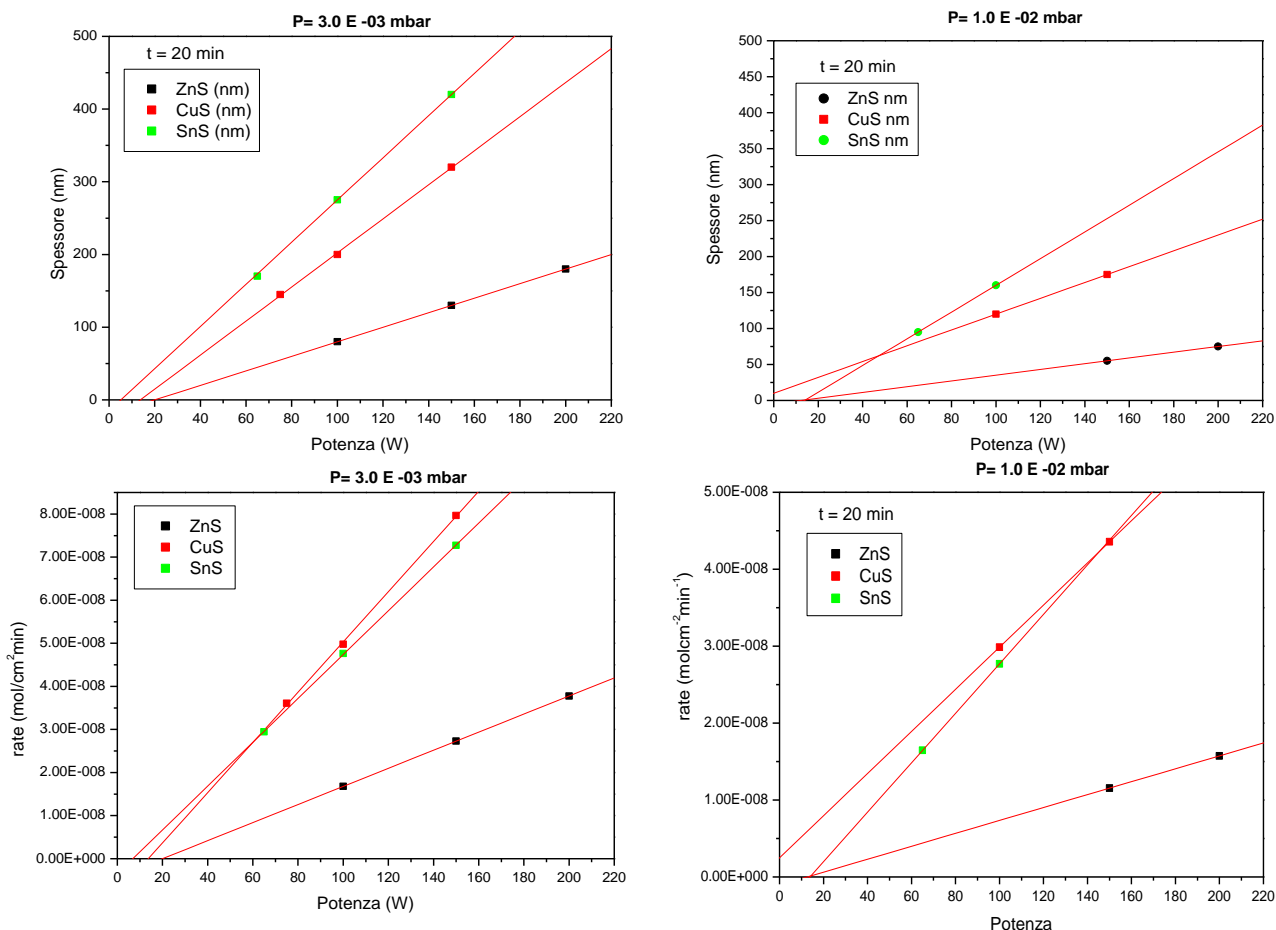


Figura 16. Curve di calibrazione ottenute a due diverse pressioni ($3.0 \cdot 10^{-3}$ mbar a sinistra e 10^{-2} mbar destra). In alto sono riportate le curve che legano lo spessore alla potenza applicata, in basso quelle che legano la *rate* di crescita alla potenza applicata

Una volta scelta la stechiometria voluta (e quindi i tre *rate* di crescita), si può in prima approssimazione calcolare il tempo di sputtering (t) necessario per depositare un film di spessore desiderato (d) come:

$$t = \frac{d}{rate_{ZnS} \cdot Vm_{ZnS} + rate_{CuS} \cdot Vm_{CuS} + rate_{SnS} \cdot Vm_{SnS}}$$

Questa espressione è valida se si assume che il *rate* di crescita del singolo solfuro sia costante nel tempo, e che la crescita del materiale quaternario durante il co-sputtering sia pari alla somma dei tre singoli composti binari.

3.2 Deposizione dei precursori per co-sputtering

Il primo obiettivo è stato la deposizione a bassa pressione ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) di un precursore (SP03) di spessore $1.2 \mu\text{m}$. Le potenze di sputtering sono state scelte utilizzando le curve di calibrazione, per ottenere una composizione nominale simile a quella che ha dato il miglior dispositivo del gruppo dell'IBM [18]: Cu:Zn:Sn:S= 1.80:1.20:1.00:4. Le misure di EDX e XRF, svolte in collaborazione con le Università di Roma e Trento e mostrate in Tabella 2, hanno però messo in evidenza una discrepanza tra la composizione nominale cercata e quella effettivamente misurata nel precursore SP03.

prec.	P_{DC} CuS (W)	P_{RF} ZnS (W)	P_{RF} SnS (W)	t_{dep} (min)	d (nm)	EDX – Prec.- ratio			EDX – Prec.- ratio Cu:Zn:Sn:S
						Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn	
nominale	#	#	#	#	#	0.82	1.20	1.80	1.80 : 1.20 : 1.00 : 4
SP03	107	200	66	41	1350	0.74	1.26	1.69	1.71 : 1.28 : 1.01 : 4

Tabella 2: Confronto tra composizione nominale e misurata del precursore SP03 depositato a $3 \cdot 10^{-3}$ mbar

Questo può essere spiegato sulla base di alcune ipotesi:

- **Variazione dello sticking coefficient:** questo coefficiente descrive il rapporto tra le specie adsorbite sul substrato e le specie incidenti e dipende sia dal materiale presente sul substrato, sia dal materiale del target. Durante la calibrazione è stata utilizzata una singola sorgente, quindi i due materiali (target-substrato) coincidono e si ottiene un certo *sticking coefficient*, ma nel momento del co-sputtering ogni target ha una composizione diversa da quella depositata sul substrato, ed è dunque ragionevole una variazione dello *sticking coefficient* e quindi della *rate* di crescita
- **Differente densità tra bulk e film sottile:** una verifica eseguita misurando lo spessore e l'effettiva massa depositata sul substrato mostra una differenza tra la densità misurata per il film e quella riportata per i bulk (Tabella 3). Definendo la porosità del film come rapporto tra densità teorica e densità sperimentale, si nota una scarsa porosità per lo ZnS ed una porosità maggiore per lo SnS. Il risultato per il CuS non può essere interpretato in termini di porosità: una possibile spiegazione potrebbe essere la presenza di Cu_2S (densità= 5.6 g/cm^3).

Materiale	SnS	ZnS	CuS	SP23
Massa _{exp} (mg/cm^2)	0.1429	0.1238	0.2033	0.5339
Spessore _{exp} (nm)	347	310	375	1280
Densità _{exp} (g/cm^3)	4.29	3.99	5.42	4.17
Densità _{teo} (g/cm^3)	5.22	4.09	4.76	4.56
Porosità	0.82	0.97	1.14	0.915

Tabella 3: Misure di massa e di spessore sui singoli composti binari e sul composto quaternario ottenuto (SP23). Questi risultati sono stati ottenuti per campioni depositati a 10^{-2} mbar e quindi le misure andranno ripetute anche per quelli depositati a bassa pressione.

- **interferenza delle sorgenti:** un'ultima ipotesi potrebbe essere legata a fenomeni di interferenza tra i campi elettrici generati dall'utilizzo simultaneo delle 3 sorgenti.

Questi fattori suggeriscono che l’ottimizzazione del processo deve essere effettuata su basi empiriche, piuttosto che sull’utilizzo delle rette di calibrazione. Sono stati quindi depositati altri precursori (Tabella 4) variando solo le potenze di sputtering, in modo da ottimizzare la stechiometria dei campioni in funzione dell’efficienza dei dispositivi finali. Questo primo studio ci ha permesso di ottenere un’efficienza del 4.3 % con il precursore SP019.

prec.	P _{DC} CuS (W)	P _{RF} ZnS (W)	P _{RF} SnS (W)	t _{dep} (min)	d (nm)	EDX – Prec.- ratio			EDX – Prec.- ratio Cu:Zn:Sn:S
						Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn	
SP03	107	200	66	41	1350	0.74	1.26	1.69	1.71 : 1.28 : 1.01 : 4
SP04	109	200	70	41	1370	0.78	1.28	1.78	1.75 : 1.26 : 0.98 : 4
SP16	122	200	59	41	1350	0.82	1.8	2.28	1.80 : 1.41 : 0.79 : 4
SP19	116	200	63	41	1380	0.76	1.63	2.01	1.73 : 1.41 : 0.86 : 4

Tabella 4. Precursori depositati al variare delle potenze di sputtering

Parallelamente allo studio sulla composizione del precursore in funzione della potenza delle singole sorgenti, è stata analizzata la dipendenza dello spessore e della composizione dal tempo di sputtering (Tabella 5).

Prec.	P _{DC} CuS (W)	P _{RF} ZnS (W)	P _{RF} SnS (W)	t _{dep} (min)	d (nm)	EDX – Prec.- ratio			EDX – Prec.- ratio Cu:Zn:Sn:S
						Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	Cu/Sn	
SP19	116	200	63	41	1.38	0.76	1.63	2.01	1.73 : 1.41 : 0.86 : 4
SP33	116	200	63	30	1.08	0.71	1.63	1.86	1.66 : 1.45 : 0.89 : 4
SP29	116	200	63	21	0.75	0.72	1.70	1.92	1.67 : 1.46 : 0.87 : 4

Tabella 5: Composizione e spessore di tre precursori depositati a parità di potenza a $3 \cdot 10^{-3}$ mbar al variare del tempo di sputtering

È interessante notare come, a parità di pressione e potenze applicate, la variazione del tempo di sputtering non ha il solo effetto di variare lo spessore del film, ma è responsabile anche di una variazione della composizione ottenuta. Infatti, studi più approfonditi hanno evidenziato che i *rate* di crescita dei singoli composti binari non sono costanti nel tempo, e la loro somma non coincide con l’effettivo *rate* di crescita del materiale quaternario.

Tutti questi effetti mostrano che l’ottimizzazione delle potenze e dei tempi di processo devono essere effettuate su basi empiriche in funzione dell’efficienza finale dei dispositivi. Le correlazioni tra stechiometria ed efficienza vanno quindi studiate solo basandosi su misure composizionali, effettuate a posteriori, e su i trend delle potenze applicate. Questo processo di ottimizzazione è ancora agli inizi ma già con le prime prove si è raggiunta un’efficienza del 5.6%. Questi risultati sono discussi in maggior dettaglio nella relazione parallela sui dispositivi.

3.3 Trattamento termico dei precursori

Per trasformare in CZTS i precursori co-sputterati si prevedeva di dover usare un trattamento termico differente rispetto a quello dei precedenti precursori evaporati per e-beam. Infatti, poiché nel precursore è già presente zolfo in quantità quasi stechiometrica e (come vedremo in seguito) il materiale ha già una struttura cristallina simile al CZTS, si supposeva che fosse sufficiente un trattamento più breve ed un apporto di zolfo molto minore (o addirittura nullo) per far crescere le i grani e riordinare la distribuzione cationica. In realtà è stato osservato sperimentalmente che i campioni sottoposti a tale trattamento termico hanno dato pessimi risultati in termini di efficienza. I risultati migliori sono stati ottenuti invece mantenendo lo stesso processo di

solforizzazione ottimizzato per i precedenti precursori, che prevede un annealing a 550°C in presenza di zolfo, all'interno di una piccola camera di reazione non sigillata come mostrato in Figura 17. Una ipotesi plausibile è che l'alta pressione dei vapori di zolfo durante la solforizzazione contribuisce a mantenere la corretta stechiometria del materiale.

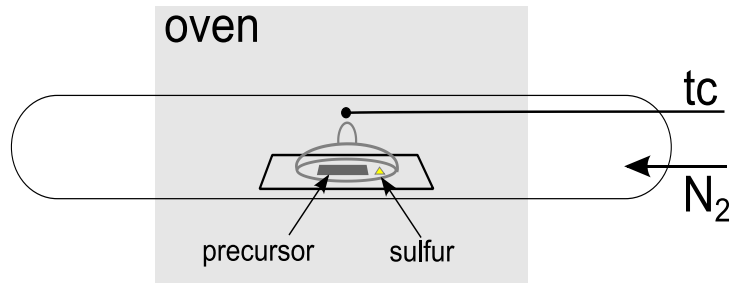


Figura 17. Schema dell'apparato sperimentale utilizzato per il trattamento termico

Inoltre sono stati valutati gli effetti della tenuta della camera di reazione sulla composizione e sulla morfologia dei precursori solforizzati, utilizzando un pesafiltri chiuso che garantisse una buona tenuta durante il processo, e una semplice capsula di vetro poggiata che delimitasse il volume di reazione. Nel caso del pesafiltri, vista la maggior tenuta, viene utilizzata una minor quantità di zolfo (30 mg contro i 180 mg nella capsula).

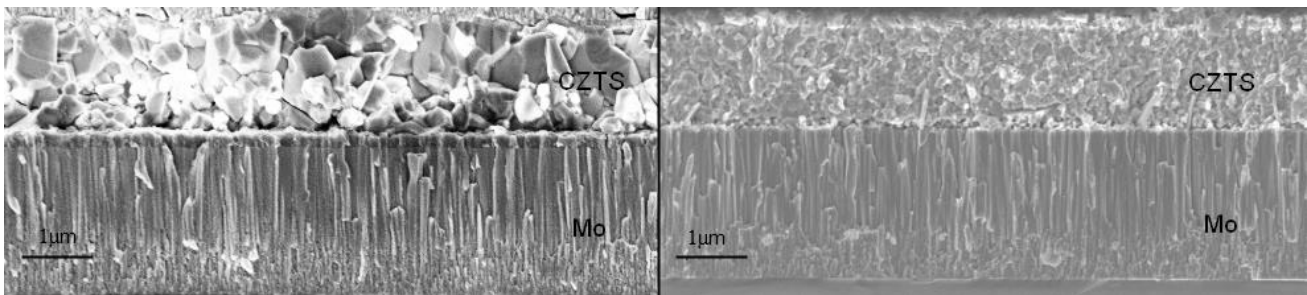


Figura 18. Confronto tra le foto SEM in sezione di due film di CZTS ottenuti a partire dallo stesso precursore, utilizzando due diversi trattamenti di solforizzazione: capsula (sinistra) e pesafiltri (destra).

L'utilizzo della capsula è stato privilegiato poiché garantisce una maggiore crescita dei grani (Figura 18), e una migliore morfologia del campione.

Ulteriori prove di solforizzazione sono state condotte sostituendo il forno a tubo con un forno RTP (Rapid Thermal Processing), che permette non solo di ridurre i tempi necessari per l'intero ciclo termico (riscaldamento e raffreddamento), ma anche di ottimizzare il profilo di temperatura consentendone delle rapide variazioni. Tuttavia non sono ancora stati trovati un profilo e una quantità di zolfo adeguati per riprodurre o superare i risultati ottenuti con il forno a tubo.

3.4 Caratterizzazione del precursore e del CZTS

I precursori co-sputterati e i relativi film di CZTS ottenuti dopo il trattamento di solforizzazione sono stati caratterizzati dal punto di vista chimico, ottico, microstrutturale e morfologico.

A tal fine sono state effettuate misure di EDX e XPS, per ottenere sia la composizione chimica che la distribuzione dei vari elementi lungo lo spessore dei film; misure spettrofotometriche per ricavare il coefficiente di assorbimento; misure XRD e Raman per l'analisi strutturale e l'identificazione di fasi spurie; caratterizzazioni SEM per l'osservazione della morfologia dei film (dimensioni dei grani e eventuale presenza di voids).

Le caratterizzazioni EDX effettuate sui film di CTZS mostrano che, con i trattamenti di solforizzazione utilizzati, si ottengono solo piccole variazioni di composizione (tipicamente entro l'errore di misura) rispetto a quelle misurate nei precursori di partenza. I profili di composizione ricavati dalle misure XPS sui precursori e sui film finali (Figura 19) mostrano una buona omogeneità dei materiali, in particolare dei precursori. Dopo la solforizzazione si mantiene ancora una buona omogeneità, anche se si osserva un debole arricchimento in Zn sia all'interfaccia con il molibdeno che in superficie. Le ragioni di questo arricchimento non sono ovvie. Per quanto riguarda l'interfaccia con il molibdeno potrebbe essere coinvolto un processo di diffusione del rame nel molibdeno, ma per la superficie il fenomeno rimane ancora da interpretare.

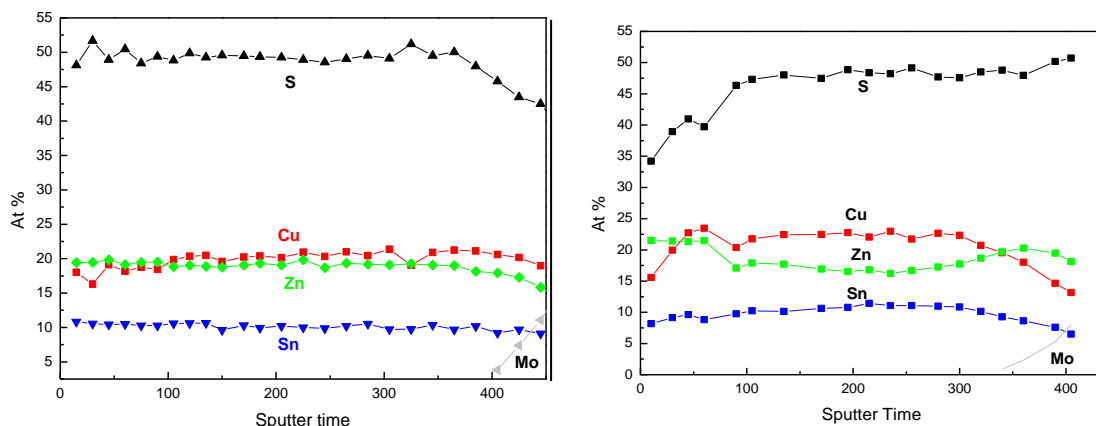


Figura 19. Profili di composizione da misure XPS del precursore (a sinistra) e del campione ottenuto dopo la solforizzazione (a destra).

Le caratterizzazioni XRD e Raman, mostrate in Figura 20 evidenziano la presenza di una fase cristallina già nel precursore di partenza: gli spettri XRD dei precursori mostrano, infatti, già picchi compatibili con quelli del CZTS, anche se, considerando solo gli spettri XRD, non è possibile escludere a priori la presenza di altre fasi spurie (come ZnS e CTS) non distinguibili dalla kesterite. Gli spettri Raman (Figura 20b), in grado di discriminare tra CZTS e le altre fasi secondarie, confermano la presenza della kesterite come fase principale. Il precursore di partenza presenta, quindi, una struttura cristallina equivalente a quella della kesterite, ma è caratterizzato da grani molto piccoli e da un completo disordine cationico come evidenziato dall'assenza dei picchi XRD a basso angolo [19].

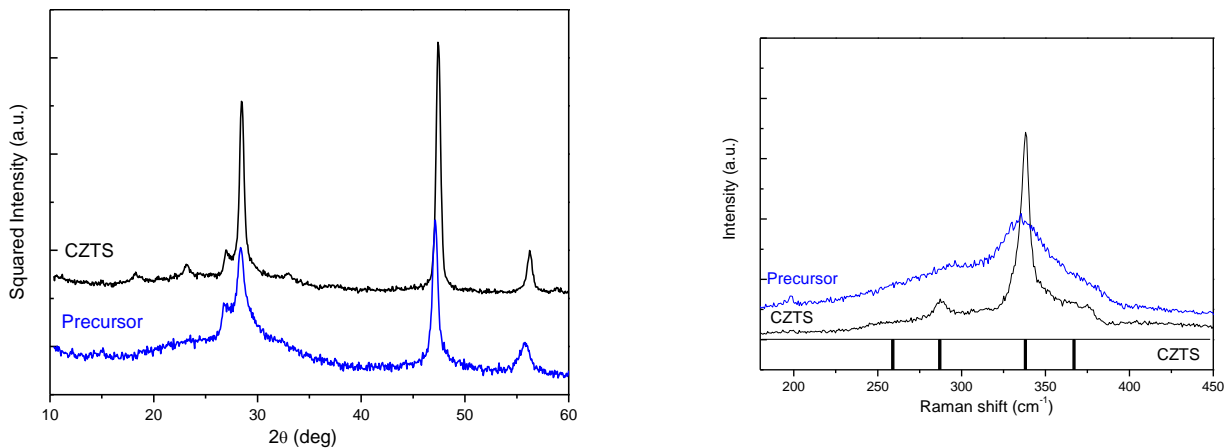


Figura 20. (a) Spettri XRD e Raman di un precursore depositato per co-sputtering, confrontato con i relativi spettri misurati sul film di CZTS dopo il trattamento di solforizzazione.

La crescita dei grani a seguito del trattamento di solforizzazione è evidenziata sia dalla minore larghezza dei picchi Raman e XRD, sia dal confronto tra le foto SEM riportate in Figura 21, dove sono mostrate le sezioni di un precursore e del relativo campione dopo il trattamento ad alta temperatura.

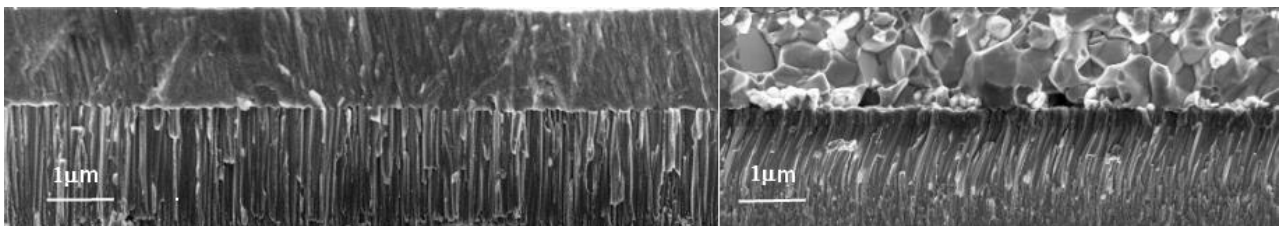


Figura 21: Foto SEM di un precursore e del relativo film di CZTS ottenuto dopo la solforizzazione.

In Figura 22 sono infine riportati due spettri di trasmittanza di un precursore e del film di CZTS. Le misure ottiche sui campioni finali sono state usate per ottenere gli spettri di assorbimento, da cui è stato ricavato il valore della gap. Lo spettro del precursore implica una gap nettamente inferiore rispetto a quella del CZTS, in accordo con quanto ci si aspetta per un materiale fortemente disordinato con ampie code di banda.

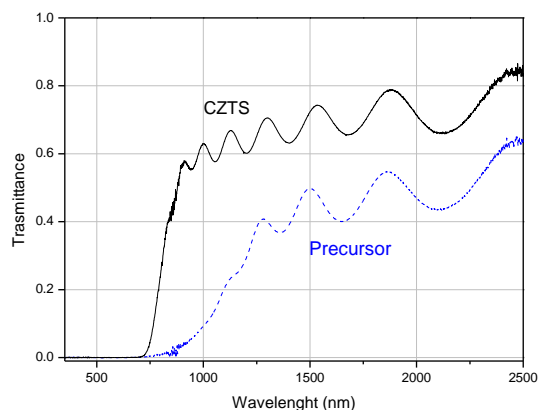


Figura 22. Confronto tra due spettri di trasmittanza misurati su un precursore e sul film di CZTS ottenuto dopo la solforizzazione.

4 Crescita del CZTS da soluzioni

4.1 Deposizione dei precursori per dip-coating

In questo anno di lavoro, sono state studiate diverse soluzioni con lo scopo principale di aumentare il controllo della stechiometria dei campioni prodotti (stabilità della soluzione). Come nelle annualità precedenti, le soluzioni sono state realizzate utilizzando come fonti dei metalli i corrispondenti cloruri, cambiando però i solventi sia per la soluzione dei sali metallici, che per la dissoluzione della tiourea. Oltre all'effetto di diversi solventi, è stato anche affrontato lo studio dell'influenza della fonte di stagno (passando dal cloruro anidro a quello pentaidratato) e di diversi trattamenti termici.

Nella Tabella 6 sono riassunte le condizioni sperimentali del processo di crescita utilizzato per i diversi film, così come una descrizione qualitativa delle fasi spurie identificate dalla diffrazione nei materiali finali. Per tutte le soluzioni sono stati utilizzati i seguenti composti: Cu(II)Cl₂·2H₂O come fonte di rame, Zn(II)Cl₂ come fonte di zinco, Sn(IV)Cl₄ o Sn(IV)Cl₄·5H₂O come fonte di stagno e infine tiourea (SC(NH₂)₂) come fonte di zolfo. La preparativa del sol viene suddivisa in due fasi: (i) dissoluzione dei precursori metallici e (ii) dissoluzione della tiourea. La stechiometria delle soluzioni è stata opportunamente ottimizzata in modo da ottenere dei film con una composizione povera in rame e ricca in zinco, corrispondente alla regione in cui sono stati ottenuti i migliori risultati in termini di efficienza fotovoltaica. In particolare i rapporti stechiometrici sono stati fissati come segue: Cu:Zn:Sn:S = 1.8:1.2:1:4. Infine la metodologia generale segue i seguenti passaggi: (a) 0.45 mol di cloruro di rame, 0.30 mol di cloruro di zinco e 0.25 mol del cloruro di stagno scelto vengono sciolti in 20 mL di solvente (etanolo o metanolo) con un agitatore magnetico; (b) 0.6 mol (il doppio in termini di rapporti stechiometrici) di tiourea viene dissolta in 20 mL di solvente (in questo caso acqua o glicole etilenico); (c) la soluzione di tiourea viene aggiunta a quella con i precursori metallici. In questo modo si ottiene un sol (dopo circa 5min) di colore giallo limpido, che viene utilizzato sia per la deposizione di film sottili sia per la preparazione di polveri.

ID	Solvente per i sali	Rapporto solventi	Solvente per tiourea	Fonte di stagno	Trattamento termico	Fasi spurie
S1A	Etanolo	1:1	H ₂ O	Sn(IV)Cl ₂	T0-air + T1+S-1h	SnO ₂ , Cu ₂ S
S2A	Metanolo	1:1	EG	Sn(IV)Cl ₂	T0-air + T1+S-1h	SnO ₂
S3A	Etanolo	1:1	EG	Sn(IV)Cl ₂	T0-air + T1+S-1h	SnO ₂ , Cu ₂ S
S4A	Etanolo	1:2	EG	Sn(IV)Cl ₂	T0-air + T1+S-1h	SnO ₂ , Cu ₂ S
S1B	Etanolo	1:1	H ₂ O	Sn(IV)Cl ₂ ·5H ₂ O	T0-Ar + T1-noS-3h	SnO ₂
S2B	Metanolo	1:1	EG	Sn(IV)Cl ₂ ·5H ₂ O	T0-Ar + T1-noS-3h	
S3B	Etanolo	1:1	EG	Sn(IV)Cl ₂ ·5H ₂ O	T0-Ar + T1-noS-3h	
S4B	Etanolo	1:2	EG	Sn(IV)Cl ₂ ·5H ₂ O	T0-Ar + T1-noS-3h	SnO ₂

Tabella 6. Descrizione e identificazione delle soluzioni studiate.

Per la caratterizzazione composizionale e strutturale i film sono stati depositati via dip-coating (eseguendo diverse deposizioni per arrivare allo spessore voluto di circa 1µm), utilizzando sia substrati di Mo (depositato via RF-magnetron sputtering) che direttamente su vetro (Corning

2947). Per la formazione dello strato di CZTS e la successiva ricristallizzazione sono stati utilizzati due metodologie diverse: la prima tenendo i campioni in aria a 220°C (T0) per 10 min (per ogni step di deposizione intermedio) e successivamente un ultimo trattamento in atmosfera di Ar a 550°C (T1) per un ora in presenza di zolfo (400mg); la seconda prevede che anche il primo trattamento a 220°C sia fatto in atmosfera di Ar mentre il secondo viene eseguito in assenza di zolfo per 3h sempre a 550°C.

La Figura 23 mostra i profili di diffrazione corrispondenti a film preparati con i diversi processi. Le misure sono state eseguite in condizione di fascio radente (*grazing incidence*) con radiazione Co-K α . L'analisi di questi spettri XRD mostra diverse fasi spurie, principalmente ossido di stagno e solfuro di rame, in particolare con l'utilizzo del cloruro di stagno anidro. La presenza dell'ossido, comunque, viene individuata anche nel set di campioni prodotti con il cloruro di stagno pentaidratato (nonostante le due fasi del trattamento termico siano state effettuate in atmosfera controllata) ad eccezione delle soluzioni preparate con la stessa proporzione di solvente e glicole etilenico (S2B e S3B).

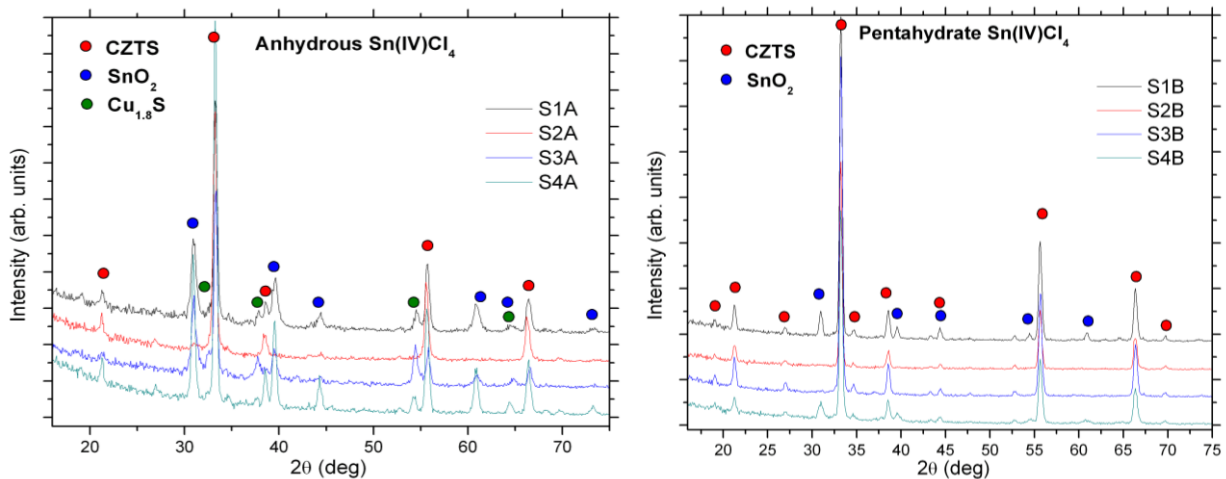


Figura 23. Profili di diffrazione per le diverse preparative utilizzate.

Il controllo della composizione chimica (EDX e XRF) dei film prodotti ha rilevato inoltre un ulteriore miglioramento dell'omogeneità e riproducibilità con l'utilizzo del metanolo come solvente per i sali metallici. Le misure di composizione eseguite con EDX e XRF sono abbastanza consistenti con la stechiometria di partenza delle soluzioni:

EDX:	Cu:Zn:Sn:S = 1.94 : 1.29 : 1.01 : 4
Nominale:	Cu:Zn:Sn:S = 1.80 : 1.20 : 1.00 : 4
XRF:	Cu:Zn:Sn:S = 1.75 : 1.13 : 1.04 : 4

Inoltre, la caratterizzazione Raman (Figura 24) ha rilevato soltanto la presenza di CZTS nei campioni preparati con la soluzione S2B.

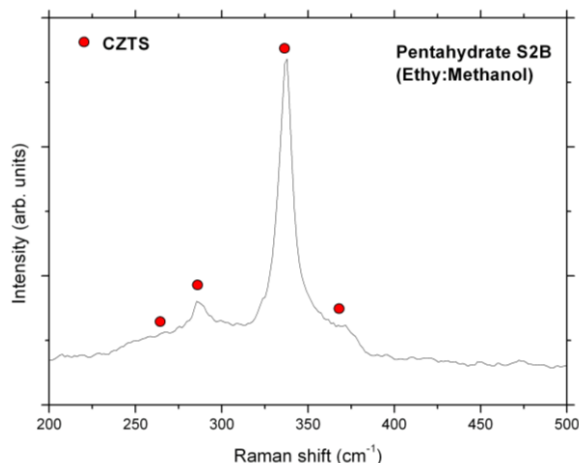


Figura 24. Profilo Raman per la soluzione S2B

La Figura 25 mostra l’immagine SEM (in alto) della superficie di uno dei campioni e le relative mappe dei quattro elementi del CZTS, mostrando una buona omogeneità dal punto di vista composizionale.

A questo stadio della ricerca le celle solari prodotte non hanno ancora dato dei risultati soddisfacenti in termini di efficienza fotovoltaica, probabilmente a causa della grande porosità e della presenza di *voids*, (già visibili in Figura 25 e mostrati in dettaglio in Figura 26, a destra), che possono generare problemi di corto circuito nei dispositivi finali.

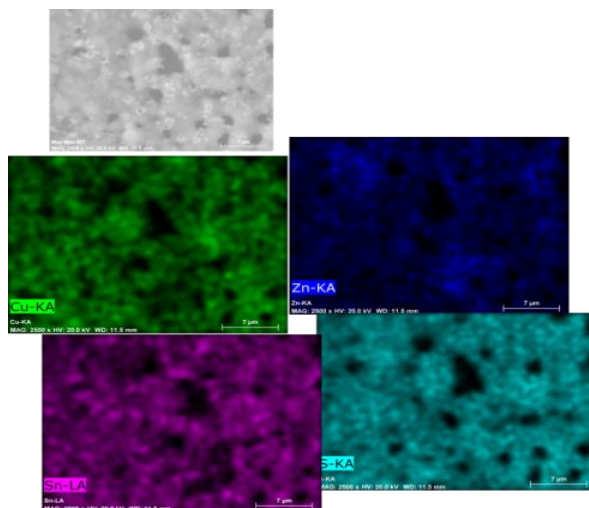


Figura 25. Mappa composizionale per film depositato con la soluzione S2B

La Figura 26 a sinistra mostra un esempio di uno dei dispositivi recentemente prodotti con la soluzione S2B, dove si osserva una buona morfologia del materiale, con dei grani ben ricristallizzati. A destra, la foto della superficie del film, depositato su vetro a partire dalla stessa soluzione, evidenzia l’elevata porosità del materiale.

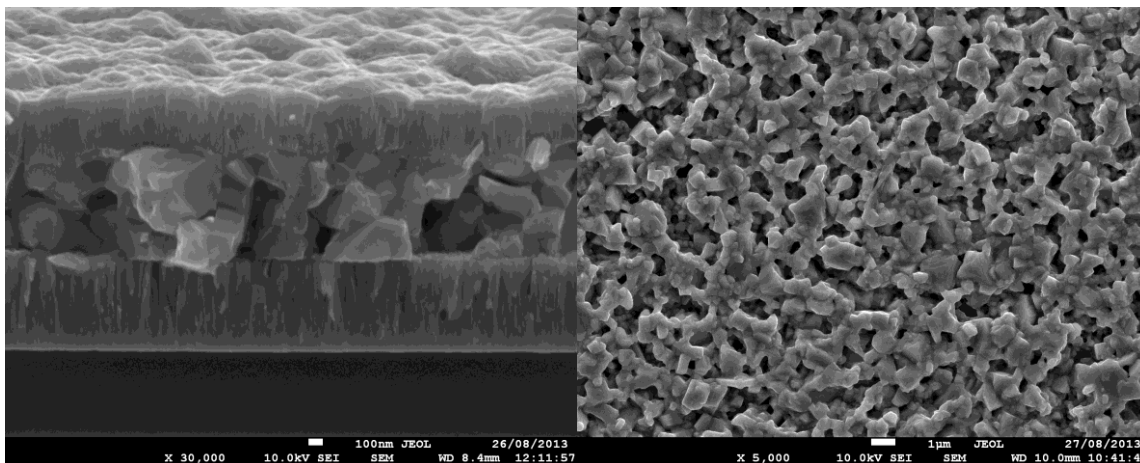


Figura 26. Sezione di una cella solare (sinistra) e superficie del campione depositato su vetro (destra). I film di CZTS in entrambi i casi sono stati prodotti con la soluzione S2B.

Partendo dal presupposto che il materiale sintetizzato ha delle grandi potenzialità, sono in corso attualmente delle prove per l’ottimizzazione della morfologia, utilizzando il processo che ha fornito finora i migliori risultati (soluzione S2B). A questo scopo si sta ottimizzando un processo basato sulla combinazione di due tecniche di deposizione: dip-coating e spin-coating. Si prevede di depositare un primo strato via spin-coating, assicurando in questo modo la bagnabilità e omogeneità del film, un secondo strato via dip-coating in modo d’incrementare lo spessore totale e infine un’ultima deposizione via spin-coating, con l’obiettivo di diminuire la rugosità superficiale. Risultati preliminari mostrano un miglioramento della rugosità, ma gli studi sono ancora in corso.

4.2 Sintesi di nanoparticelle via Hot-injection

Questa metodologia per la produzione di nanoparticelle di CZTS è stata appena messa appunto nei laboratori del DICAM all’Università di Trento. La procedura segue quanto specificato nella letteratura per la produzione di film sottili partendo da “inchiostri” di nanoparticelle (dispersione in toluene). In questo caso i materiali di partenza sono acetilacetionato di rame e di zinco e cloruro di stagno (II). Lo zolfo viene introdotto in soluzione, iniettandolo velocemente nella soluzione dei precursori con oleilammina. Uno schema sintetico della preparativa è mostrato in Figura 27.

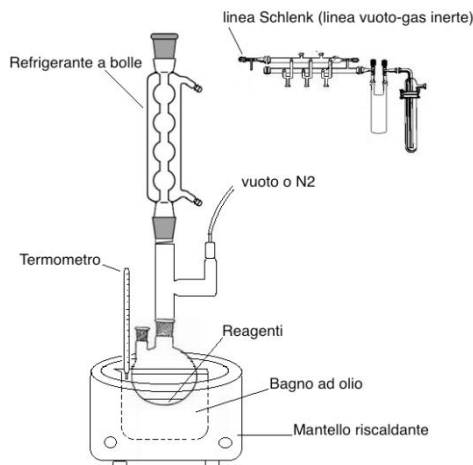


Figura 27. Schema della preparativa di nanoparticelle con il metodo di hot-injection.

Una volta ottenuta la soluzione finale, le nanoparticelle vengono “lavate” con 5 mL di toluene e 25 mL di etanolo e centrifugate a 4000 rpm per 10 min per separarle dal surnatante. Il prodotto finale viene poi disperso in toluene (con diverse concentrazioni) e depositato via spin-coating. Per ottenere lo spessore richiesto di circa 1µm, vengono eseguiti diversi step di deposizione, con un trattamento termico in aria a 150°C per 5 min per l’evaporazione del solvente (toluene). Lo step finale di ricristallizzazione viene eseguito in atmosfera di Ar e zolfo a 550°C per 3h come nel caso precedente.

Allo stato attuale è possibile ottenere film strutturalmente “puliti”, cioè senza fasi spurie evidenti dai profili XRD, come mostra la Figura 28. Sono in programma ulteriori test per ottimizzare l’adesione e per controllare il processo di ricristallizzazione dei film prodotti.

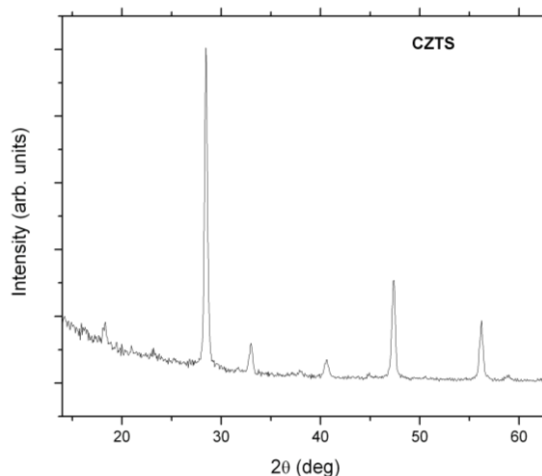


Figura 28. Profilo di XRD di un film sottile prodotto con spin-coating di nanoparticelle disperse in toluene.

5 Conclusioni

Le attività di quest’annualità sono state incentrate sostanzialmente sul passaggio dal vecchio processo di crescita del CZTS basato su precursori composti da layer sovrapposti di ZnS, Sn e Cu al nuovo processo basato su precursori in cui i metalli sono già distribuiti in maniera uniforme e parzialmente solforizzati. In questo processo di nuova generazione i precursori vengono depositati per co-sputtering e si è evidenziato che in questo modo non solo si ottiene una maggiore omogeneità del materiale finale ma anche un livello di riproducibilità nettamente superiore al processo precedente. Per aumentare ulteriormente la riproducibilità del processo e semplificarlo in vista di un suo utilizzo industriale, è in programma il tentativo di passare dal co-sputtering con tre sorgenti allo sputtering da un singolo target in cui sono già presenti in quantità quasi stechiometriche i 4 elementi. Abbiamo perciò fatto fabbricare un target di questo tipo con una composizione ritenuta ottimale sulla base dei risultati finora in nostro possesso. L’intenzione è quella di provarlo sia da solo che in co-sputtering con i target di solfuri binari già utilizzati per vedere se i risultati possono essere migliorati con opportune correzioni alla composizione chimica di questo target singolo.

Le tecniche di deposizione da fase liquida devono essere ancora migliorate specie dal punto di vista della morfologia del film finale e devono essere sottoposte alla prova nei dispositivi completi. Una volta raggiunto un livello sufficiente, si prevede di provare ad utilizzare le soluzioni (o

sospensioni) ottimizzate con una macchina da deposizione prototipale sviluppata da due ditte italiane (Rise Technology S.r.L. e 2BG S.r.L.) attualmente nelle fasi finali di costruzione.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] A. Santoni, F. Biccari, C. Malerba, M. Valentini, R. Chierchia, and A. Mittiga, Valence band offset at the CdS/Cu₂ZnSnS₄ interface probed by x-ray photoelectron spectroscopy, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(17):175101, 2013.
- [2] M. Valentini, C. Malerba, F. Biccari, C. Azanza, E. Esposito, R. Chierchia, P. Mangiapane, E. Salza, A. Santoni, M. Capizzi, P. Scardi, and A. Mittiga, Realizzazione di celle solari a film sottili policristallini di Cu₂ZnSnS₄ con efficienza superiore al 5%, Technical report, ENEA, C.R. Casaccia, via Anguillarese 301, 00123 Roma, Italy, 2013.
- [3] C. Malerba, F. Biccari, C. L. Azanza Ricardo, M. Valentini, R. Chierchia, M. Muller, A. Santoni, E. Esposito, P. Mangiapane, P. Scardi, and A. Mittiga, CZTS stoichiometry effects on the band gap energy, *J. of Alloys Comp.*, 582:528–534, 2014.
- [4] A. Nagaoka, T. Miyake, H. Taniyama, K. Kakimoto, and K. Kenji Yoshino, Correlation between intrinsic defects and electrical properties in the high-quality Cu₂ZnSnS₄ single crystal, *Appl. Phys. Lett.*, 103:112107, 2013.
- [5] S. Chen, L. Wang, A. Walsh, X.G. Gong, and S.H. Wei, Abundance of Cu_{Zn} + Sn_{Zn} and 2Cu_{Zn} + Sn_{Zn} defect clusters in kesterite solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 101(22):223901, 2012.
- [6] T. Kirchartz and U. Rau, Electroluminescence analysis of high efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *J. Appl. Phys.*, 102:104510, 2007.
- [7] T. Gokmen, O. Gunawan, T. K. Todorov, and D. B. Mitzi, Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 103:103506, 2013.
- [8] S. Siebentritt, L. Gutay, D. Regesch, Y. Aida, and V. Depredurand, Why do we make Cu(In,Ga)Se₂ solar cells non-stoichiometric? *Sol. En. Mat. Sol. Cells*, in press, 2013.
- [9] D.W. Miller, C.W. Warren, O. Gunawan, T. Gokmen, D.B. Mitzi, and J.D. Cohen. Electronically active defects in the Cu₂ZnSn(Se,S)₄ alloys as revealed by transient photocapacitance spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 101(14):142106–142106, 2012.
- [10] T. Tanaka, A. Yoshida, D. Saiki, K. Saito, Q. Guo, M. Nishio, and T. Yamaguchi, Influence of composition ratio on properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films fabricated by co-evaporation, *Thin Solid Films*, 518(21, Supplement 1):S29–S33, August 2010.
- [11] J. R. Tuttle, M. Contreras, D. S. Albin, and R. Noufi,. Physical, chemical, and structural modifications to thin-film CuInSe₂-based photovoltaic devices, In *Proceedings of the 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, volume 2, pages 1062–1067, 1991.
- [12] K. Tanaka, Y. Fukui, N. Moritake, and H. Uchiki, Chemical composition dependence of morphological and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by sol-gel sulfurization and Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cell efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(3):838–842, March 2011.
- [13] G. Suresh Babu, Y. B. K. Kumar, P. U. Bhaskar, and S. Raja Vanjari, Effect of Cu/(Zn+Sn) ratio on the properties of co-evaporated Cu₂ZnSnSe₄ thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2):221–226, February 2010.
- [14] M. Leoni, T. Confente, and P. Scardi, PM2K: a flexible program implementing whole powder pattern modelling, *Z. Kristallogr. Suppl.*, 2006(suppl 23):249–254, June 2006.
- [15] S. Ji and C. Ye, Cu₂ZnSnS₄ as a new solar cell material: The history and the future, *Rev. Adv. Sci. and Eng.*, 1:42–58, 2012.

- [16] W. M. Hlaing Oo, J. L. Johnson, A. Bhatia, E. A. Lund, M. M. Nowell, and M. A. Scarpulla, Grain Size and Texture of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films Synthesized by Cosputtering Binary Sulfides and Annealing: Effects of Processing Conditions and Sodium, *Journal of Electronic Materials*, 40:2214–2221, November 2011.
- [17] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, S. M. Win, H. Araki, K. Oishi, and H. Katagiri. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials, *Thin Solid Films*, 515(15):5997–5999, May 2007.
- [18] 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*, 97(14):143508, 2010.
- [19] 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.*, 2012.