



Ricerca di Sistema elettrico

## Crescita e caratterizzazione di film di CZTS a partire da soluzioni di sali o sospensioni di nanoparticelle

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

## CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE DI FILM DI CZTS A PARTIRE DA SOLUZIONI DI SALI O SOSPENSIONI DI NANOPARTICELLE

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

1. Università di Trento, DICAM

2. ENEA

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Obiettivo: Celle a base di film policristallini a base di  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ .

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 di Trento: Paolo Scardi

## Indice

SOMMARIO .....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 CRESCITA DI FILM DI CZTS DA SOLUZIONI O DISPERSIONI DI NANOPARTICELLE .....	5
2.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE SOLUZIONI SOL-GEL .....	5
2.2 PRODUZIONE DI NANOPARTICELLE DI CZTS VIA HOT-INJECTION .....	6
2.2.1 <i>Caratterizzazione morfologica e strutturale</i> .....	8
2.2.2 <i>Caratterizzazione ottica</i> .....	9
2.2.3 <i>Valutazione dell'effetto quantistico sulla gap del CZTS</i> .....	11
3 PRODUZIONE DEI FILM SOTTILI DI CZTS PARTENDO DI INCHIOSTRI DI NANOPARTICELLE .....	13
3.1 INFLUENZA DEI DIVERSI METODI PER AUMENTARE IL CONTENUTO DI ZINCO .....	14
3.2 CARATTERIZZAZIONE OTTICA DEI FILM DI CZTS RICRISTALLIZZATI .....	16
4 CONCLUSIONI .....	17
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	17

## Sommario

Il presente rapporto tecnico presenta i risultati riguardanti la crescita e la caratterizzazione di film di CZTS a partire da soluzioni di sali o sospensioni di nanoparticelle. In particolare sono stati studiati due processi di crescita per la produzione di film di CZTS in atmosfera: il primo, già cominciato nelle annualità precedenti, prevede la produzione di nanoparticelle a temperatura ambiente (sol-gel) mentre il secondo, completamente sviluppato durante questo anno di lavoro, prevede una sintesi ad alta temperatura (hot-injection). Il documento è composto quindi, da una prima parte che contiene un approfondimento della caratterizzazione delle soluzioni utilizzate per la produzione di film sottili di CZTS via sol-gel, arrivando alla identificazione della combinazione ottimale di solventi e reagenti per ottenere un buon controllo della stechiometria e morfologia dei film sottili prodotti. Ulteriori indagini sono ancora necessarie per la ottimizzazione di questi materiali all' interno di un dispositivo fotovoltaico.

Nella seconda parte invece viene descritta l'ottimizzazione del processo di crescita delle nanoparticelle via hot-injection, così come dei processi per la ricristallizzazione dei film sottili, prodotti con gli inchiostri di nanoparticelle disperse in toluene. Vengono inoltre presentate le caratterizzazioni morfologiche, strutturali e ottiche sia delle nanoparticelle di partenza che dei film di CZTS eseguite durante questo studio. Anche in questo caso, il passo successivo sarà quello di utilizzare questi film per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici completi ed ottimizzarne quindi le proprietà basandosi direttamente sulle prestazioni delle celle solari.

## 1 Introduzione

Ad oggi i processi di produzione di film sottili di CZTS possono essere suddivisi in due grandi gruppi: (i) deposizioni in vuoto (come co-evaporation [1] e sputtering [2]) e (ii) deposizioni a pressione atmosferica (come sintesi di nanoparticelle [3] e spray-pyrolysis [4]). Indipendentemente dal fatto che i metodi di deposizione in vuoto assicurano un maggior controllo dal punto di vista composizionale e morfologico dei film prodotti, il record di efficienza (12.6% [5]) è stato ottenuto partendo da soluzioni depositate via spin-coating. Questo processo di produzione comporta l'utilizzo di sostanze altamente tossiche come l'idrazina e la sostituzione dello zolfo col selenio, ma i risultati in termini di efficienza evidenziano la potenzialità delle tecniche di deposizione in atmosfera rispetto alle costose tecniche di deposizione in vuoto.

Inoltre, le tecniche di deposizione in atmosfera possono essere suddivise in altri due gruppi: (a) processi ad alta temperatura [6] e (b) processi a temperatura ambiente [7]. In questo rapporto tecnico presentiamo un lavoro indirizzato alla ricerca di un processo di produzione di film sottili di CZTS a basso costo. In particolare si presentano i risultati ottenuti da due diversi processi di crescita in atmosfera, basati sulla produzione di nanoparticelle via sol-gel (processo a temperatura ambiente, avviato già nelle passate annualità) e via hot-injection (sintesi ad alta temperatura, sviluppata interamente durante l'ultimo anno).

## 2 Crescita di film di CZTS da soluzioni o dispersioni di nanoparticelle

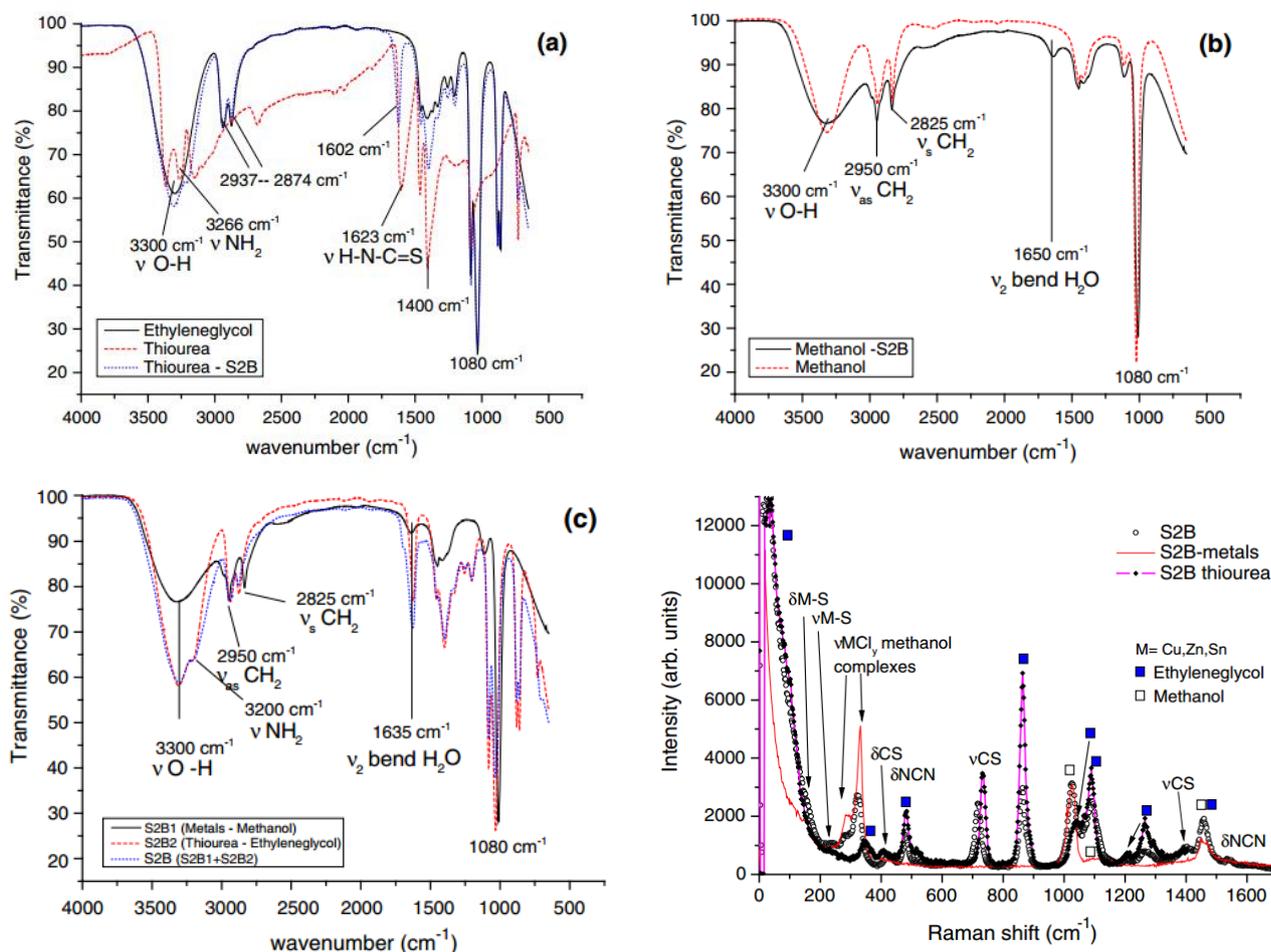
Come anticipato prima, in questa annualità si è proseguito il lavoro di ottimizzazione del processo di deposizione del CZTS da soluzioni (tramite *dip-coating* e *spin-coating*), ma si è anche iniziato un nuovo filone di ricerca per la preparazione di dispersioni di nanoparticelle di CZTS, per la crescita di film di CZTS compatti, da usare per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici.

### 2.1 Caratterizzazione delle soluzioni Sol-Gel

Negli anni precedenti, l'attività di ricerca è stata incentrata sulla produzione di film sottili partendo da soluzioni colloidali sol-gel. Quest'anno presentiamo uno studio più approfondito, realizzato direttamente sulle soluzioni di partenza, con lo scopo di ottimizzare i film sottili di CZTS prodotti con questo processo.

Come in precedenza, sono state preparate soluzioni colloidali di CZTS con composizione *Zinc-rich/Copper-poor* ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_{1-x}\text{SnS}_4$ ,  $x = 0.2$ ) utilizzando due diverse soluzioni non-acquose; una con i precursori metallici e la seconda con la tiourea. Sono stati provati ed analizzati diversi processi caratterizzati dall'uso di diversi solventi (acqua, glicole etilenico, etanolo e metanolo), due diverse sorgenti di stagno (cloruro di stagno penta idratato o anidro) e diversi trattamenti termici finali. Riguardo a quest'ultimo punto si è visto che è possibile ottenere film di CZTS con buona stechiometria senza dover introdurre zolfo nell'annealing finale.

Misure Raman e FTIR (vedi Figura 1) sono state utilizzate per capire lo stato degli ioni metallici e della tiourea nelle due soluzioni e per capire come cambiano le specie che coordinano gli ioni metallici quando si mescolano le due soluzioni. La soluzione dei cationi metallici di partenza mostra un colore verde limpido, mentre la soluzione della tiourea è anche essa limpida, ma incolore. Una volta mescolate, la soluzione finale diventa inizialmente un gel metastabile bianco opaco, fase che viene interpretata come il punto di partenza nel rilascio degli ioni solfuro, arrivando infine a una soluzione gialla limpida.



**Figura 1. Spettri FTIR e Raman. (a) FTIR della tiourea, del glicole etilenico e della tiourea in glicole etilenico (b) metanolo e sali metallici in metanolo e (c) soluzione finale assieme alle due soluzioni di partenza.**

I dati di FTIR mostrano i segnali corrispondenti ai solventi utilizzati (glicole etilenico per la tiourea e metanolo per i sali metallici), il rilascio delle molecole di acqua legate ai sali di partenza e la presenza dell'ammina ( $\text{NH}_2$ ) presente nella tiourea. I dati Raman confermano i dati FTIR e, nella regione di basso *shift*, rivelano la formazione dei legami dei cationi metallici con lo zolfo rilasciato dalla tiourea. Si può osservare anche la coordinazione della tiourea con i cationi metallici attraverso lo *shift* del segnale della tiourea (circa a  $700 \text{ cm}^{-1}$ ) nella soluzione finale.

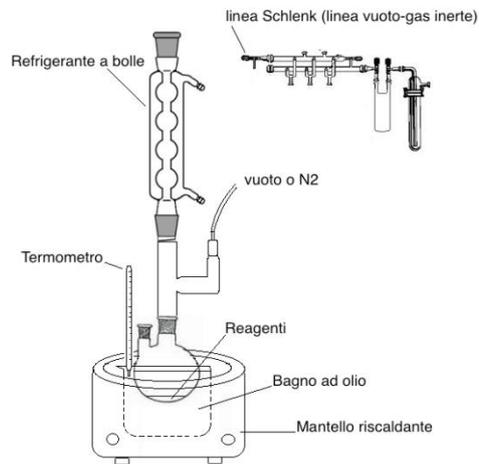
La conclusione più importante di questa parte del lavoro è l'identificazione della combinazione ideale di sali e solventi, sia in termini di stabilità e controllo della stechiometria che nella qualità morfologica dei film prodotti: questa combinazione ideale si ottiene utilizzando il cloruro di stagno penta idratato come sorgente di stagno, il metanolo come solvente per i sali metallici e il glicole etilene come solvente per la tiourea. La caratterizzazione dei film finali di CZTS è riportata in [8].

## 2.2 Produzione di nanoparticelle di CZTS via hot-injection

Questa metodologia è stata messa a punto 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 una sintesi standard i sali metallici, sciolti in oleilammina (OLA), vengono portati in temperatura in atmosfera controllata (vuoto e/o azoto). Una volta oltrepassati i  $130^\circ\text{C}$ , la soluzione cambia colore (diventa marrone) indicando la formazione dei complessi metallici corrispondenti. Lo zolfo viene introdotto in

soluzione, iniettandolo velocemente nella soluzione dei precursori con oleilamina alla temperatura di 270°C. Una volta ottenuta la soluzione finale, le nanoparticelle vengono “lavate” con una soluzione 1/5 di toluene ed etanolo e centrifugate a 4000 rpm per 10 min per separarle dal surnatante. Il prodotto finale viene poi disperso in toluene. Uno schema sintetico della preparativa è mostrato in Figura 2.



**Figura 2. Schema della preparativa di nanoparticelle con il metodo della hot-injection.**

Il lavoro è stato svolto con lo scopo di ottenere nanoparticelle di CZTS utilizzando materiali di partenza il più semplici possibili e riducendo al minimo indispensabile la quantità di materiale organico residuo durante la produzione dei film sottili; fattore che può influenzare drasticamente il funzionamento del materiale all'interno di una cella fotovoltaica. A questo scopo per le nostre sintesi sono stati utilizzati i cloruri corrispondenti come sorgente dei cationi metallici, lo zolfo in polvere come sorgente di zolfo e soltanto (OLA) come *capping agent*.

E' possibile trovare in letteratura diversi lavori dedicati alla produzione di nanoparticelle con questo metodo, però utilizzando materiali di partenza più complessi [9]. In questi casi viene riportato un buon controllo delle fasi cristalline presenti, della stechiometria e della forma delle nanoparticelle. Certamente, percorrendo una strada di sintesi più semplice, si riduce il controllo della stechiometria. Nel nostro caso l'effetto più importante si nota nella perdita di zinco durante la sintesi, dovuta alla grande differenza di comportamento di questo complesso metallico, se paragonato con gli altri due equivalenti di rame e stagno. Sono state messe a punto due diverse procedure per ottenere il corretto contenuto di zinco (Figura 3).

**Decreasing  
Oleylamine content**

2xZn  
100% Oleylamine

**Increasing starting  
Zn content**

2xZn  
50% Oleylamine

2.32xZn  
100% Oleylamine

2xZn  
33% Oleylamine

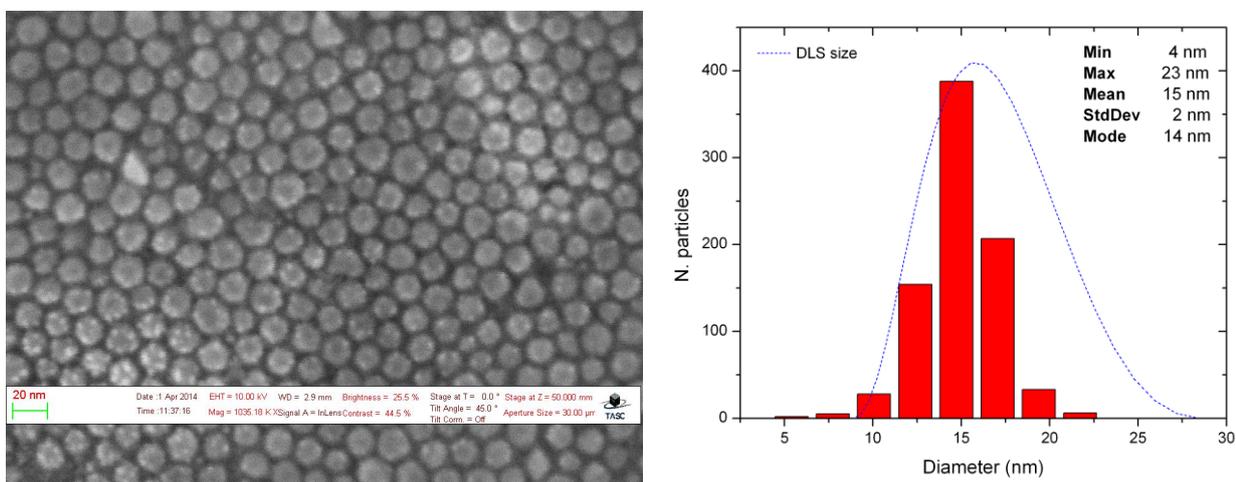
3xZn  
100% Oleylamine

**Figura 3. Schema illustrativo delle strategie proposte per l'aumento di contenuto di Zinco nelle nanoparticelle**

Come mostrato in Figura 3, l'aumento del contenuto di zinco è stato ottenuto sia diminuendo il contenuto dell' agente legante (OLA), che aumentando la concentrazione di partenza, avendo però effetti diversi sulla qualità dei film sottili prodotti (vedi sotto). È comunque importante notare che in tutti casi le sintesi sono state fatte utilizzando un eccesso di zinco e difetto di rame, condizione in cui i principali difetti che possono danneggiare le prestazioni fotovoltaiche del materiale (come il  $\text{CuSn}^{3-}$  e i cluster  $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Cu}_{\text{Sn}}$ ) sono sfavoriti. Con le nostre condizioni di sintesi, è comunque ragionevole prevedere la presenza di nanoparticelle di ZnS nel prodotto finale. Tuttavia, come riportato in letteratura [10], la presenza di questa fase spuria non dovrebbe essere dannosa per le prestazioni dei dispositivi finali.

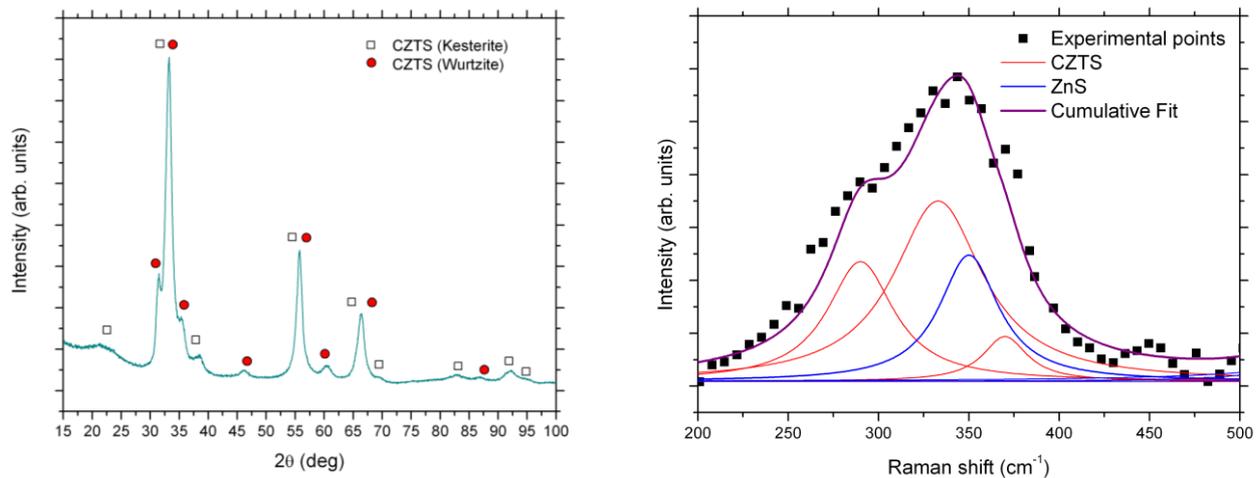
### 2.2.1 Caratterizzazione morfologica e strutturale

Con la nostra sintesi tipica si ottiene una soluzione colloidale di nanoparticelle sferiche monodisperse, come si può vedere in Figura 4. L'osservazione di una quantità rappresentativa di immagini SEM ha permesso la stima di un diametro medio di 15 nm, in completo accordo con le misura ottiche di *Dynamic Light Scattering* (DLS), che mostrano una distribuzione di dimensioni centrata a  $17 \pm 4$  nm, con un "Polidispersity Index" (PI) di 0.014, indicando la presenza di una sospensione monodispersa.



**Figura 4. Immagine HRSEM delle nanoparticelle tipo (sinistra) e distribuzioni delle dimensioni delle particelle (destra) calcolata partendo dalle immagini SEM e misurata con DLS (Dynamic Light Scattering).**

Dal punto di vista strutturale, le nanoparticelle sono prevalentemente di forma sferica ed hanno la peculiarità di avere una struttura core-shell con una fase esagonale all'interno e tetragonale all'esterno, probabilmente entrambe di CZTS. La Figura 5 mostra il profilo di diffrazione e lo spettro Raman di un film di nanoparticelle depositato su un wafer di Silicio, dove si vede chiaramente la presenza delle due fasi: quella esagonale (wurtzite) e quella tetragonale (kesterite). Non ci sono evidenze di altre fasi spurie.

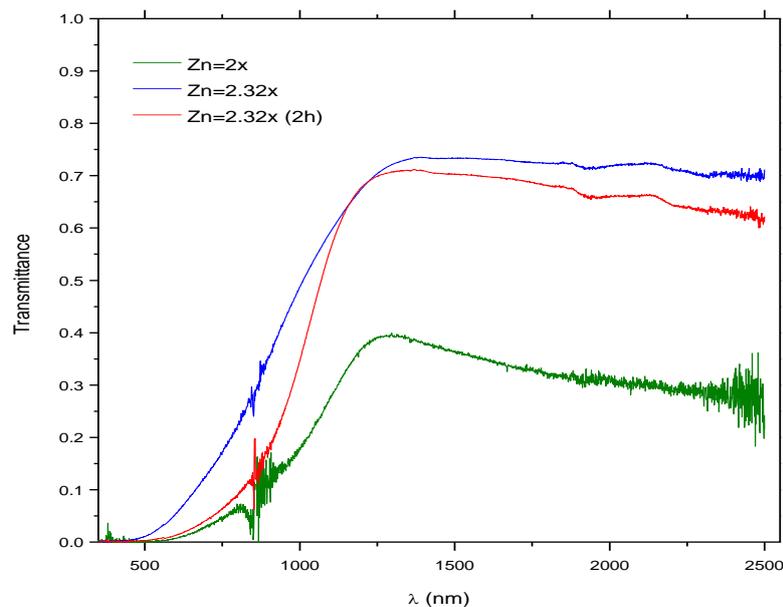


**Figura 5. Profilo di XRD e spettro Raman di un film sottile prodotto per *spin-coating* di nanoparticelle disperse in toluene.**

### 2.2.2 Caratterizzazione ottica

Le soluzioni di nanoparticelle che hanno dato complessivamente i migliori risultati, ovvero quelle ottenute aumentando il contenuto di zinco di partenza, sono state depositate via *spin-coating* su substrati di vetro soda lime per la caratterizzazione ottica. I dati riportati in questa sezione sono relativi alle nanoparticelle poiché si riferiscono a film che hanno subito solo un trattamento termico di 5 minuti a 150 °C per eliminare i residui di solvente senza ulteriori trattamenti ad alta temperatura.

In Figura 6 sono riportate le trasmittanze di tre campioni corrispondenti a tre soluzioni diverse. Lo studio si è concentrato sulla variazione del contenuto di zinco di partenza, passando da 2 volte a 2.32 volte la quantità desiderata, visto che sono le condizioni che hanno dato migliori risultati dal punto di vista della composizione e della morfologia dei film sottili. Inoltre si è studiata l'influenza sulle proprietà ottiche del tempo del trattamento isothermico ad alta temperatura (passando da 30min a 2h), usato per la sintesi delle nanoparticelle.



**Figura 6: Trasmittanze di tre film sottili ottenuti da diverse soluzioni di nanoparticelle.**

È importante notare che le nanoparticelle ottenute con più basso contenuto di zinco (Zn=2x) mostrano una trasmittanza molto bassa, effetto che può essere correlato con la mancanza di Zn che non permette la completa formazione del CZTS, favorendo la formazione di fasi spurie.

Inoltre, durante l’osservazione al SEM del campione con contenuto di zinco ridotto, si osserva la formazione di grandi bolle (vedi figura 7, a destra) che esplodono dopo pochi secondi e che possono essere conseguenza o di residui organici o di fasi spurie basso-fondenti che reagiscono con il riscaldamento generato dal fascio di elettroni. Queste bolle non sono state osservate nei campioni di nanoparticelle ottenute aumentando il contenuto di zinco (Zn=2.32x).

Per il calcolo del coefficiente di assorbimento è stata utilizzata l’espressione approssimata:

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln(T)$$

dove gli spessori dei film di nanoparticelle ( $d$ ) sono stati stimati dalle immagini SEM (Figura 7 e 8).

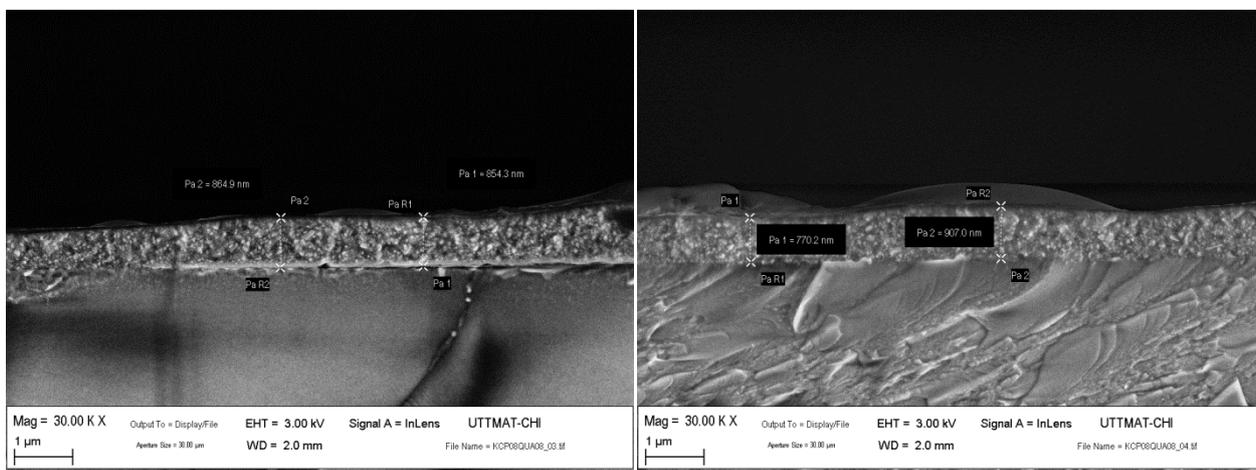
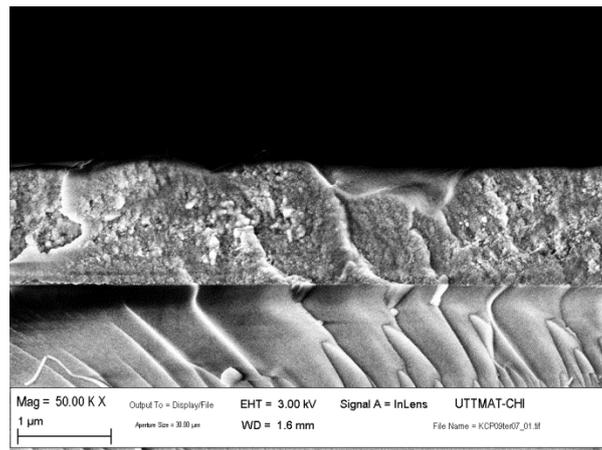


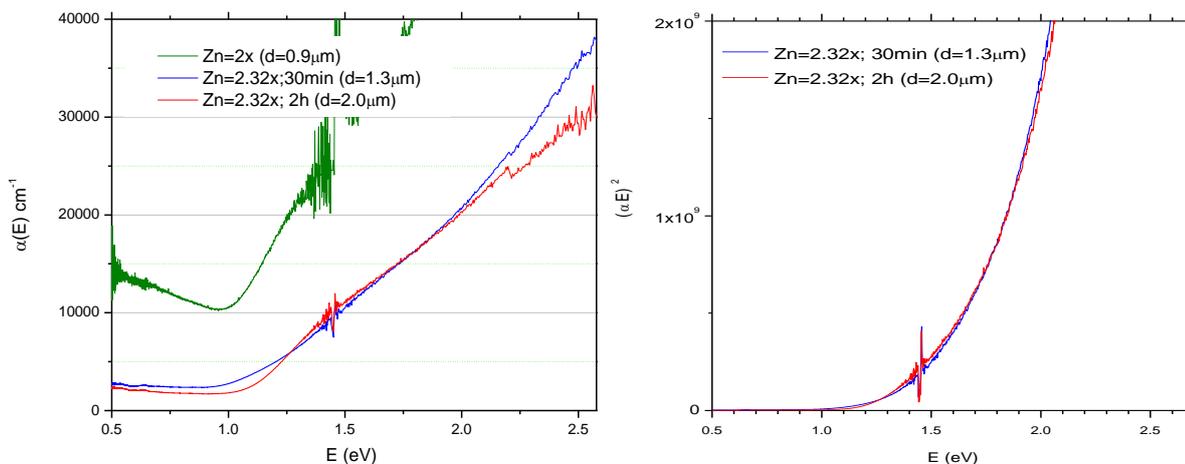
Figura 7: Immagini SEM della sezione del campione prodotto con Zn=2x con una sintesi di 2h.

Lo spessore dei campioni è piuttosto variabile; i dati ottici sono stati perciò analizzati utilizzando degli spessori medi:  $d(\text{Zn}=2.32\text{x};30\text{min})=1.3\mu\text{m}$ ,  $d(\text{Zn}=2.32\text{x};2\text{h})=2.0\mu\text{m}$  e  $d(\text{Zn}=2\text{x};30\text{min})=0.9\mu\text{m}$ . La morfologia dei campioni è molto simile e mostra (come aspettato) una struttura nano-cristallina. Un esempio è mostrato in Figura 88.



**Figura 8: Immagine SEM della sezione del campione prodotto con Zn=2.32x con una sintesi standard di 30min.**

In Figura 9 si riportano gli spettri di assorbimento,  $\alpha(E)$ , e i corrispondenti plot di Tauc ( $[\alpha E]^2$  verso  $E$ ) ricavati usando l'espressione precedente. La curva di assorbimento relativa al campione con basso contenuto di Zn (2x) conferma un assorbimento anomalo e molto elevato (come suggerito dallo spettro di trasmittanza). Per tale motivo, l'analisi dei dati per ottenere una stima della energy-gap si è concentrata sui film di nanoparticelle ottenute dalle soluzioni con Zn=2.32x.



**Figura 9: Spettri di assorbimento (a sinistra) e plot di Tauc (a destra) di inchiostri contenenti nano particelle di CZTS depositati su vetro.**

Gli spettri di questi campioni mostrano un valore della gap  $E_{04}$  (valore di  $E$  corrispondente a  $\alpha=10.000 \text{ cm}^{-1}$ ) di circa 1.48 eV, compatibile con il valore aspettato per campioni di CZTS con la struttura cristallografica della kesterite.

È interessante notare che i due campioni ottenuti con lo stesso contenuto di zinco di partenza, variando solo il tempo della isoterma della sintesi, mostrano spettri di assorbimento molto simili e che la differenza negli spettri di trasmittanza è dovuta soltanto al diverso spessore dei due film depositati.

### 2.2.3 Valutazione dell'effetto quantistico sulla gap del CZTS

Per valutare lo *shift* della gap del CZTS dovuto al confinamento quantistico nelle nanoparticelle si può usare la formula riportata in Figura 10.

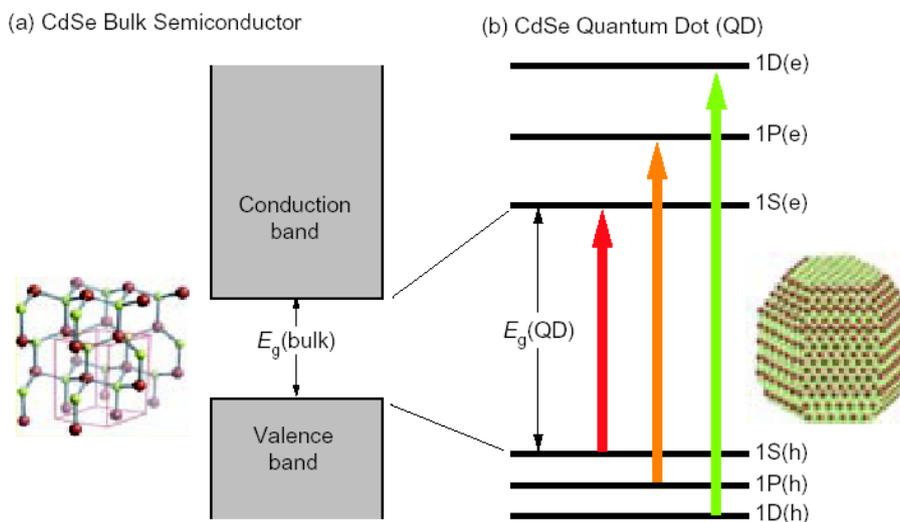
Per calcolare la massa ridotta nel CZTS usiamo:  $m_e=0.186m_0$ ,  $m_h=0.48m_0$ , dove  $m_0$  è la massa a riposo dell'elettrone libero. Da questi valori si ricava una massa ridotta  $m_{eh}$  di  $0.134 m_0$ . Lo *shift* di energia, ( $E_g$ -

$E_{g0}$ ), dipende ovviamente dalla dimensione delle particelle. In tabella vengono riportati i valori per alcuni valori di  $2R$ , ovvero il diametro della nanoparticella.

**Tabella 1: Shift della energy-gap dovuto alla quantizzazione dei livelli energetici in nanoparticelle di CZTS di diametro  $2R$ .**

$2R$ (nm)	$E_g - E_{g0}$ (meV)
1	2800
10	28
30	3
50	1.1

Dalle caratterizzazioni al TEM abbiamo ricavato che le dimensioni medie delle nanoparticelle in queste soluzioni sono sempre oltre i 30nm, perciò, lo *shift* della gap dovuto alla quantizzazione dei livelli energetici risulta trascurabile, in accordo con le misure ottiche che mostrano una  $E_{04}$  coincidente con quella della kesterite, aspettata per film di CZTS cristallini.



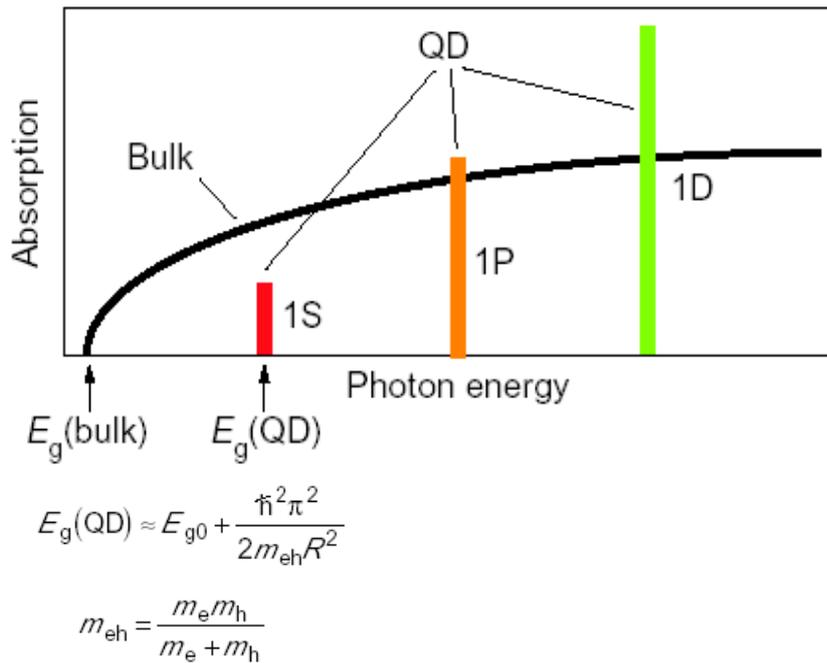


Figura 10: Schema della quantizzazione dei livelli energetici in nanoparticelle di un semiconduttore.

### 3 Produzione dei film sottili di CZTS partendo di inchiostri di nanoparticelle

I film sottili di CZTS vengono prodotti partendo da una dispersione di nanoparticelle in toluene. La procedura di produzione dell'inchiostro per assicurare lo spessore richiesto del film (circa 1μm) con la corretta omogeneità e uniformità consiste nell'aggiungere piccole quantità di toluene alla volta, seguito da un'intensivo bagno in ultrasuoni. In questo modo si evita la formazione di agglomerati di nanoparticelle. La soluzione ottenuta viene poi depositata via *spin-coating* su vetro per procedere con le diverse caratterizzazioni e su Molibdeno per produrre le celle. La maggior parte del contenuto organico (toluene) viene rimosso con un trattamento termico in aria a 150°C per 5 min.

Per lo step finale di ricristallizzazione, sono stati eseguiti due annealing consecutivi ad alta temperatura (550°C), entrambi all'interno di una capsula (non stagna) e in flusso di Ar. Il processo è stato ottimizzato su basi empiriche e consiste in un primo trattamento senza zolfo, che permette la ricristallizzazione del campione mentre il secondo, come descritto nel seguito, viene effettuato in presenza di zolfo ed è utilizzato per "eliminare" le fasi spurie di SnS residue, rilevate dopo il primo trattamento termico.

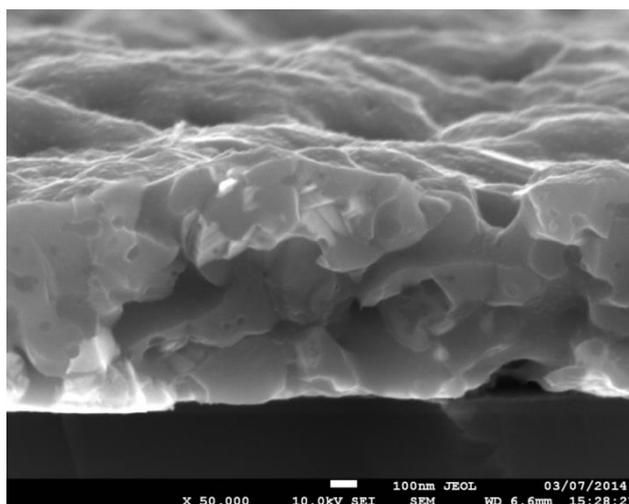


Figura 11. Sezione SEM di un campione depositato su vetro

La Figura 11 mostra la sezione di uno dei campioni finali di CZTS, ottenuti dopo i trattamenti termici. Il film finale mostra una buona morfologia, con una buona omogeneità e compattezza.

### 3.1 Influenza dei diversi metodi per aumentare il contenuto di Zinco

Come anticipato nelle sezioni precedenti, sono stati studiati due processi diversi con l’obiettivo di compensare la perdita di Zn durante la sintesi dovuta alla differenza di comportamento dei complessi di Zn rispetto a quelli di Sn e Cu. Ricordiamo che i due processi consistono 1.) nella riduzione del contenuto di OLA e 2.) nell’aumento del contenuto di zinco nella soluzione di partenza.

Come è possibile notare in Figura 12, le misure di XRF effettuate su film depositati via *spin-coating* su substrati di vetro soda lime, mostrano chiaramente che entrambe le procedure portano all’aumento del contenuto di zinco nelle nanoparticelle prodotte, anche se l’effetto è più pronunciato (e anche più controllato) nel secondo caso (Figura 12 destra).

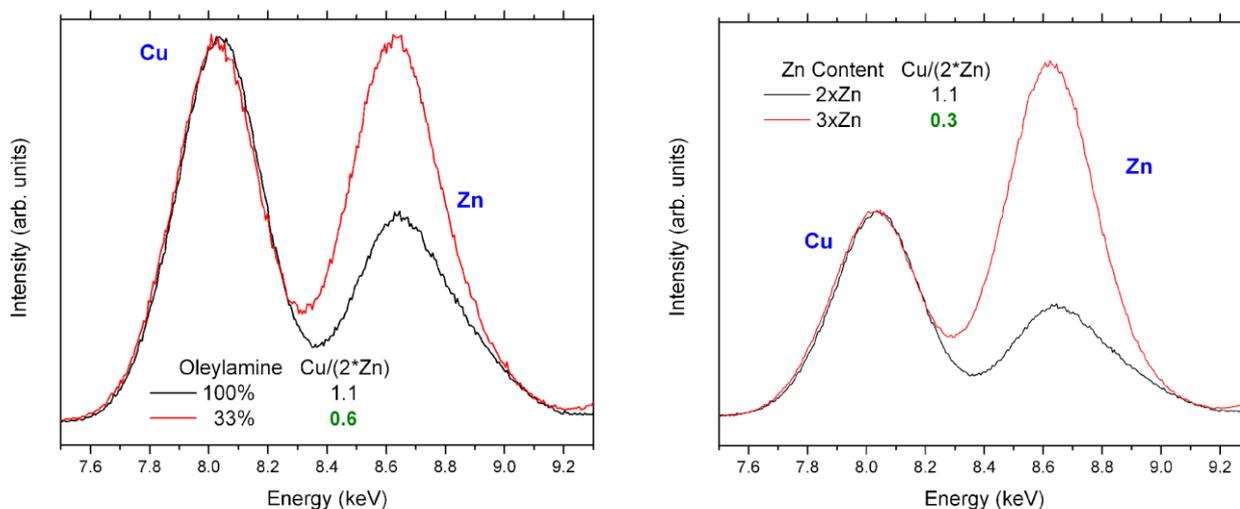
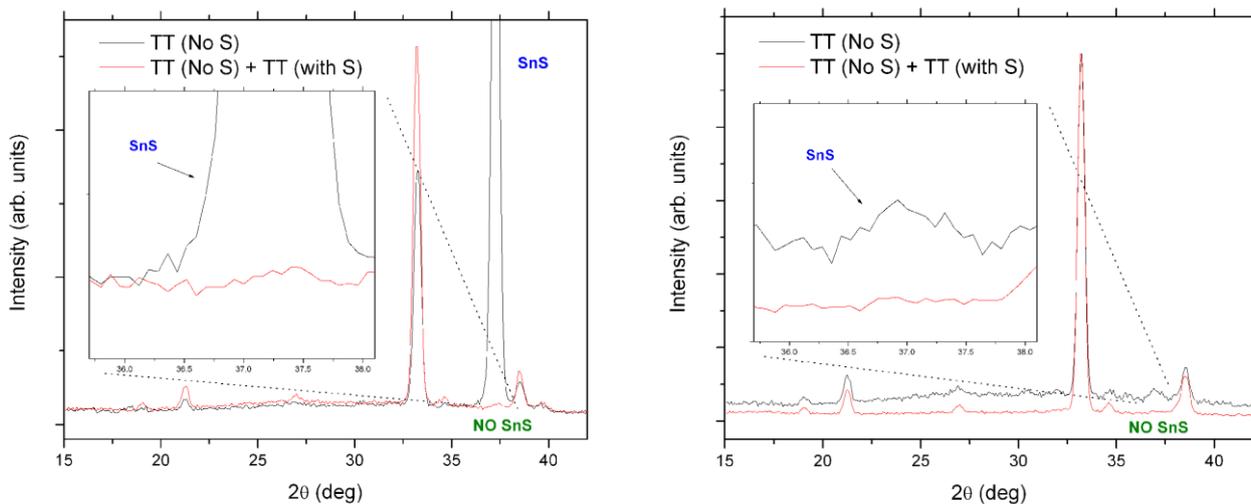


Figura 12. Misure XRF per la stima del contenuto di Zinco diminuendo il contenuto di OLA durante la sintesi (sinistra) e aumentando il contenuto di Zinco di partenza (destra)

Indipendentemente dall’aumento del contenuto di zinco, le due diverse procedure hanno un’influenza diretta sulle proprietà dei film prodotti dopo i processi di ricristallizzazione. Nelle annualità precedenti, i

processi di annealing sui film prodotti partendo dalle soluzioni sol-gel, sono stati fatti in un forno tubolare, in flusso di Argon e posizionando nelle vicinanze del campione circa 400mg di zolfo in polvere, che veniva portato via con il flusso di gas durante il trattamento termico. Con questa procedura i campioni ricristallizzavano in modo appropriato e non si evidenziava la presenza di ossido di stagno, fase inevitabile se non veniva inserito lo zolfo durante l'annealing.

È stato osservato, però, che questa procedura non è adatta per la ricristallizzazione delle nanoparticelle prodotte via hot-injection e disperse in un inchiostro di toluene. A tale scopo, i trattamenti termici sono stati fatti all'interno di una capsula composta da una base di vetro soda lime e un coperchio di un pesafiltri. Utilizzando questa configurazione e la combinazione di due diversi processi di annealing è avvenuta la corretta ricristallizzazione di questi film.



**Figura 13. Misure XRD prima e dopo il secondo trattamento termico in presenza di zolfo su campioni ottenuti diminuendo il contenuto di OLA (sinistra) oppure aumentando il contenuto di Zinco di partenza (destra)**

La necessità di combinare due step diversi di annealing è una diretta conseguenza della presenza di fasi spurie durante la ricristallizzazione. Il risultato è stato che: (i) il trattamento termico fatto in assenza di zolfo porta alla ricristallizzazione delle nanoparticelle, ma favorisce la formazione di SnS; (ii) il trattamento fatto in presenza di zolfo (in questo caso la quantità di zolfo è di circa 10mg ed è molto ridotta rispetto ai processi precedenti) non porta alla ricristallizzazione, ma rende meno evidente la presenza di fasi spurie.

In Figura 13 si può vedere l'effetto di questi due trattamenti termici per entrambe le modalità di aumento del contenuto di Zn. Si può notare che con entrambe le procedure, dopo il secondo trattamento termico, la fase di SnS che si era formata in precedenza viene riassorbita, anche se non è ancora chiaro il meccanismo. Si osserva inoltre che la diminuzione del contenuto di OLA durante la sintesi porta a una maggior quantità di SnS (presente con una forte orientazione cristallografica), mentre con la seconda procedura (cioè aumentando il contenuto di zinco) la quantità di SnS è decisamente inferiore ed è completamente policristallino. Sulla base di questo risultato, il lavoro è stato orientato verso il secondo metodo di produzione (come descritto in tutto il documento).

La Figura 14 mostra invece il confronto delle sezioni di due campioni depositati con la stessa soluzione di partenza ( $Zn=3x$ ), ma ricristallizzati con la combinazione dei due trattamenti termici (sinistra) e con il processo di annealing utilizzato nelle annualità precedenti (destra). È molto chiaro che col processo ottimizzato si ottengono film compatti con grani molto più grandi, mentre nel secondo caso il campione risulta "spugnoso", senza strutture cristalline evidenti, con una morfologia molto simile a quella dei film di partenza (Figura 7 e 8).

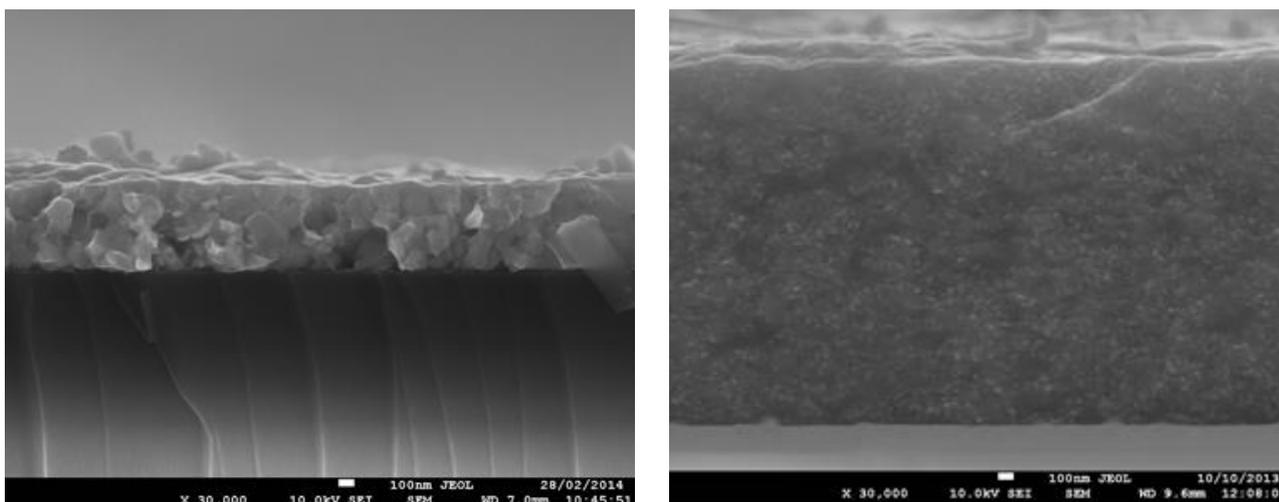


Figura 14. Immagini SEM di due campioni dopo il doppio trattamento termico (sinistra) e con un singolo annealing in flusso di Ar e presenza di Zolfo (destra)

### 3.2 Caratterizzazione ottica dei film di CZTS ricristallizzati

La Figura 15 mostra le curve di assorbimento e i plot di Tauc dei film di nanoparticelle presentati precedentemente confrontati con uno dei rispettivi campioni ricristallizzati, dove si possono notare principalmente due grosse differenze: (i) si vede chiaramente (negli spettri di assorbimento) un assorbimento anomalo sotto gap nel campione ricristallizzato che può essere dovuto alla formazione di difetti correlati con lo SnS che è stato reincorporato nella struttura e (ii) un andamento molto più ripido nel plot di Tauc se confrontato con quello delle nanoparticelle. Quest’ultimo effetto può essere spiegato con la presenza di ampie code di banda nei film nanocristallini, che invece si riducono nei film di CZTS finali dopo il trattamento di ricristallizzazione, dando una gap più definita.

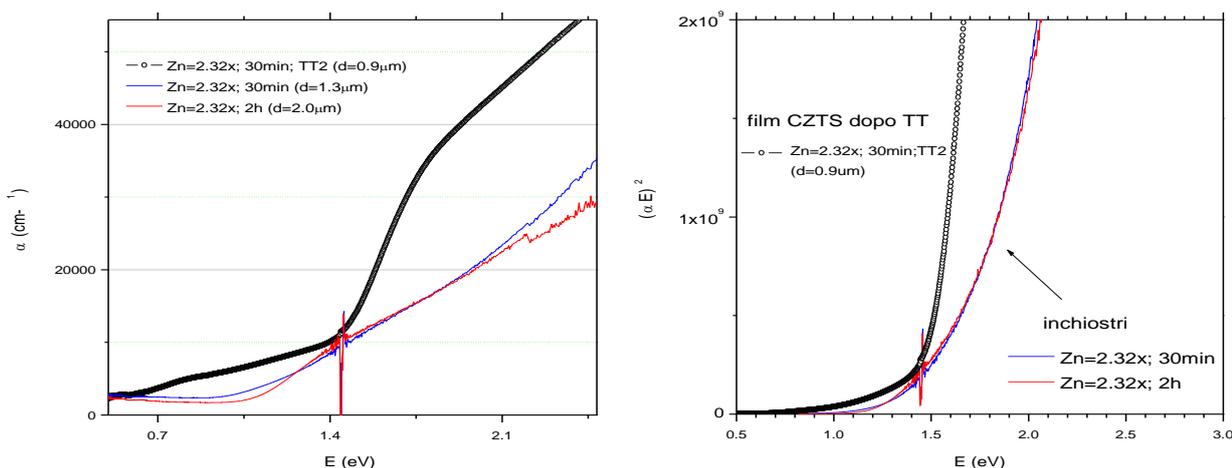
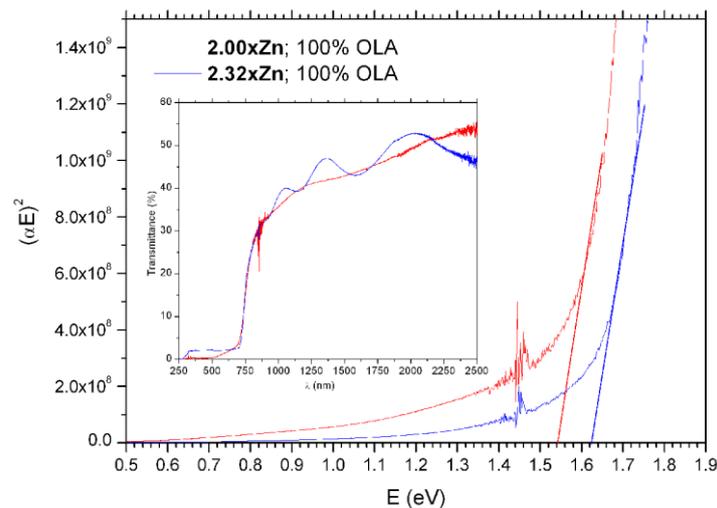


Figura 15: Spettri di assorbimento e plot di Tauc misurato su due inchiostri di CZTS e sui film finali dopo il trattamento termico.

Nella Figura 16 sono mostrate le trasmittanze e i corrispondenti plot di Tauc di due campioni prodotti partendo da due soluzioni con diverso contenuto di zinco (Zn=2x e Zn=2.32x) dopo il processo di ricristallizzazione ottimizzato. In entrambi i casi si ottengono valori della gap (tra 1.5 e 1.6 eV) compatibili con quelli del CZTS.



**Figura 16: Trasmittanze (inset) e plot di Tauc misurato su due film con diverso contenuto di Zn di partenza dopo il doppio trattamento termico.**

La variazione della gap evidenziata dal plot di Tauc è compatibile con le variazioni tipiche riportate in letteratura. Il fatto che (nonostante le differenze nel coefficiente di assorbimento) i campioni abbiano spettri di trasmittanza molto simili nell'intervallo tra 600 e 800 nm è solo una casualità dovuta al diverso spessore dei due film.

## 4 Conclusioni

Questa annualità di lavoro ci ha portato a un ulteriore approfondimento delle proprietà di partenza delle soluzioni utilizzate per la produzione di film sottili di CZTS via sol-gel, arrivando all'identificazione della combinazione ottimale di solventi e reagenti per ottenere un buon controllo della stechiometria e morfologia dei film sottili prodotti. Ulteriori indagini sono ancora necessarie per l'ottimizzazione di questi materiali all'interno di un dispositivo finale.

Inoltre, è stato messo a punto e ottimizzato il processo di produzione d'inchiostri di nanoparticelle di CZTS prodotte via hot-injection, utilizzando le condizioni e i materiali di partenza più semplici possibile, con l'obiettivo principale di ridurre la quantità di materiale organico residuo nei film sottili finali. È stata studiata l'influenza di diversi fattori sia nella sintesi delle nanoparticelle (diminuzione del contenuto di OLA e aumento del contenuto di zinco di partenza) sia nella produzione dei film (ottimizzazione del processo di ricristallizzazione). Anche in questo caso, il passo successivo sarà quello di utilizzare questi film per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici completi ed ottimizzarne quindi le proprietà basandosi direttamente sulle prestazioni delle celle solari.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] K. Wang, O. Gunawan, T. Todorov, B. Shin, S. J. Chey, N. A. Bojarczuk, D. Mitzi, and S. Guha, "Thermally evaporated  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 14, p. 143508, 2010.
- [2] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, "Enhanced conversion efficiencies of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique," *Applied Physics Express*, vol. 1, no. 4, p. 041201, 2008.
- [3] 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*, January 2014.

- [4] N. Shinde, R. Deokate, and C.D. Lokhande, "Properties of spray deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) thin films," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 100, pp. 12–16, 2013.
- [5] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, and D. B. Mitzi, "Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency," *Advanced Energy Materials*, 2013.
- [6] A. Shavel, D. Cadavid, M. Ibanez, A. Carrete, and A. Cabot, "Continuous production of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  nanocrystals in a flow reactor," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, pp. 1438–1441, Jan. 2012.
- [7] S. H. Wu, C. F. Shih, H. C. Pan, Y. Y. Wang, H. M. Chen, and C. S. Wu *Thin Solid Films*, vol. 544, pp. 19–23, 2013.
- [8] R. D' Angelo, C. L. Azanza Ricardo, A. Mittiga, P. Scardi, and M. Leoni, "A water- and sulfurization-free solution route to  $\text{Cu}_{2-x}\text{Zn}_{1+x}\text{SnS}_4$ ," *J Sol-Gel Sci Technol.*, 2014.
- [9] X. Zhang, G. Guo, C. Ji, K. Huang, C. Zha, Y. Wang, L. Shen, G. A., and N. Bao *Scientific Reports*, vol. 4, p. 5086, 2014.
- [10] 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.