



Ricerca di Sistema elettrico

Crescita e caratterizzazione di film di CZTS a partire da sospensioni di nanoparticelle

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

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

E. Cappelletto¹, F. Girardi¹, R. D'Angelo¹, C. Azanza¹, C. Malerba^{1,2}, R. Di Maggio¹, F. Villani², F. Loffredo², A. Mittiga², P. Scardi¹.

1. Università di Trento, DICAM

2. ENEA

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare

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: Dr. Alberto Mittiga



Responsabile scientifico Università di Trento: Prof. Paolo Scardi

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 CARATTERIZZAZIONE DELLE NANOPARTICELLE DI CZTS	6
2.1 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DELLE NANOPARTICELLE DI CZTS	6
2.2 CONTROLLO DELLA COMPOSIZIONE DELLE NANOPARTICELLE DI CZTS: VARIAZIONE QUANTITÀ DI ZOLFO USATA NELLA SINTESI	9
3 FILM DA NANOPARTICELLE DI CZTS: EFFETTO DEI TRATTAMENTI TERMICI	10
4 FILM E CELLE IN CZTS REALIZZATE PER STAMPA A GETTO D'INCHIOSTRO (INK JET PRINTING)	14
4.1 PREPARAZIONE DEGLI INCHIOSTRI E STAMPA A GETTO D'INCHIOSTRO DEI FILM	14
4.2 CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA DEI FILM IN CZTS	16
4.3 CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA DELLE CELLE SOLARI	17
5 CONCLUSIONI.....	17
6 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	17
7 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	18

Sommario

Il presente rapporto descrive le attività svolte, nel corso dell'ultimo anno, allo scopo di ottimizzare la sintesi di nanocristalli di kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, CZTS), e la conseguente realizzazione di film sottili per dispositivi fotovoltaici. La prima parte del lavoro mostrerà le ulteriori caratterizzazioni fatte sulle nanoparticelle di CZTS, ottenute con la sintesi ad alta temperatura già descritta nei precedenti report. Nel corso degli ultimi anni è stato infatti messo a punto un processo di sintesi, partendo da precursori a basso costo (cloruri di rame CuCl_2 , zinco ZnCl_2 e stagno SnCl_2), che ha permesso di ottenere nanoparticelle di kesterite monodisperse. L'ampia campagna di caratterizzazione ha evidenziato come, durante la formazione dei nanocristalli ad alta temperatura, avvenga una perdita di zinco che si riflette sulla stechiometria del materiale finale. Durante l'ultimo anno si è lavorato sul controllo della stechiometria variando lo zolfo in polvere introdotto in soluzione; le analisi condotte sui campioni hanno mostrato come sia possibile ottenere particelle con composizioni volute, con una perdita minore di zinco, utilizzando specifiche quantità di zolfo. Nella seconda parte della relazione viene invece mostrato l'effetto di diversi trattamenti termici sulla ricristallizzazione dei film sottili, ottenuti depositando le nanoparticelle disperse in toluene. La durata del trattamento termico, la velocità con cui viene raggiunta la temperatura massima (560°C) e la presenza, o meno, di zolfo durante l'annealing influenzano infatti la formazione di fasi spurie e la crescita dei cristalli, con conseguenze sull'efficienza finale del materiale. Infine, nell'ultima parte verranno presentati i risultati preliminari ottenuti nella preparazione di nuovi inchiostri per la deposizione delle nanoparticelle con una diversa tecnica: la stampa a getto di inchiostro.

1 Introduzione

La sintesi ad alta temperatura di nanocristalli di CZTS, sviluppata nei laboratori DICAM dell'Università di Trento, prevede l'uso dei cloruri di rame, zinco e stagno disciolti in oleilammina. La soluzione così ottenuta viene scaldata in atmosfera controllata (vuoto/azoto) per permettere la formazione dei corrispondenti complessi metallici a circa 130°C. Lo zolfo, indispensabile per la formazione della kesterite, viene iniettato velocemente una volta raggiunti i 270°C (hot-injection), la soluzione viene quindi lasciata a questa temperatura per 30 minuti. Le nanoparticelle così ottenute vengono "lavate" con una soluzione di toluene ed etanolo, fatte precipitare centrifugando la sospensione per 10 min a 4000 rpm, infine, separate dal surnatante e disperse nuovamente in toluene.

L'hot-injection viene da decenni utilizzata per la produzione di nanoparticelle. La letteratura mostra infatti che è possibile ottenere un buon controllo sulla stechiometria e sulla forma finale del materiale [4, 8]. Questo metodo si basa sulla decomposizione termica dei precursori in solventi e/o surfattanti alto bollenti e permette di ottenere nanoparticelle monodisperse di calcogenuri binari, terziari e quaternari. Solitamente per la produzione di questi materiali vengono utilizzati precursori complessi, ad esempio ioni metallici acetilacetato (come fonte di ioni metallici Cu, Zn, Sn); questi assicurano un buon controllo sulla composizione dei nanocristalli sintetizzati a discapito, tuttavia, del costo finale del materiale. Nell'ottica di produrre film sottili per celle fotovoltaiche a basso costo, il nostro lavoro si è incentrato sull'uso di precursori più economici per la sintesi della kesterite. L'uso dei relativi cloruri metallici comporta certamente un abbassamento dei costi ma rende più difficoltoso il controllo della composizione, delle dimensioni e della forma finale delle nanoparticelle. Il problema principale è dato dalla perdita di zinco che si registra durante la sintesi a causa della diversa stabilità del complesso di zinco rispetto a quelli di rame e stagno [7]. Tutto questo comporta che, durante la reazione di formazione dei complessi prima, e del calcogenuro quaternario dopo, una grande quantità di cationi di zinco non sia attiva e quindi il materiale ottenuto risulti povero di questo elemento. Studi precedenti hanno dimostrato che l'efficienza delle celle solari con film sottili di CZTS migliora quando la composizione del materiale attivo risulta essere povera di rame e ricca di zinco rispetto a quella stechiometrica, condizione in cui la formazione dei principali difetti (come il CuSn^3 -e i cluster $\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Cu}_{\text{Sn}}$), che possono danneggiare le prestazioni fotovoltaiche del materiale, risulta sfavorita [6, 3, 2]. In tutte le sintesi finora prodotte abbiamo lavorato con condizioni di partenza che prevedevano un eccesso di zinco [5] e un difetto di rame, ma nonostante questo abbiamo sempre riscontrato un'importante diminuzione di zinco nella composizione finale. Negli ultimi due anni il nostro lavoro di ricerca si è perciò focalizzato sull'ottimizzazione della composizione delle nanoparticelle in modo da controllare la perdita di zinco che influenza negativamente le prestazioni finali della cella. Il report precedente mostrava l'effetto sulla stechiometria della quantità iniziale di cloruro di zinco e di solvente utilizzato; in questa relazione verrà mostrato anche l'effetto della quantità di zolfo introdotto in soluzione.

Una volta ottenuto un buon controllo sulla composizione del materiale, il lavoro di ricerca si è spostato sugli effetti del trattamento termico nel processo di accrescimento delle nanoparticelle, una volta che queste vengono depositate tramite spin-coating. Trattamenti termici diversi possono influenzare le proprietà microstrutturali e ottiche dei film di CZTS; in particolare la seconda parte del report mostrerà l'influenza dei tempi e del tipo di trattamento termico sulla formazione di fasi spurie, sulla crescita dei cristalli e infine sulle proprietà ottiche del materiale. In letteratura è già noto che le fasi spurie possono essere responsabili di bassi valori di efficienza delle celle solari ottenute con CZTS come materiale assorbente.

Il funzionamento di un film sottile all'interno di un dispositivo fotovoltaico può essere influenzato anche dalla morfologia stessa dello strato, una porosità aperta può ad esempio causare corti circuiti responsabili poi del mancato funzionamento della cella stessa. Con lo scopo di migliorare la morfologia dello strato di nanoparticelle, è stato preso in considerazione un diverso metodo per la preparazione dei film sottili. L'ultima parte del report presenta quindi i risultati preliminari circa l'uso di una stampante a getto d'inchiostro per la deposizione di sospensioni di nanoparticelle in diversi solventi. Il lavoro di ottimizzazione ha occupato gli ultimi mesi della ricerca vedendo una stretta collaborazione tra l'Università di Trento e i

centri di ricerca Enea di Portici (nelle persone di Fulvia Villani e Fausta Loffredo) e Roma (Alberto Mittiga e Claudia Malerba). Tale attività è ancora in corso e si prevede continui per il prossimo anno.

2 Caratterizzazione delle nanoparticelle di CZTS

2.1 Caratterizzazione strutturale delle nanoparticelle di CZTS

Il report del 2014 aveva evidenziato come, con la sintesi descritta nel precedente paragrafo, si sia in grado di ottenere nanoparticelle di forma circa sferica caratterizzate da una struttura core-shell. Dalle prime indagini eseguite su questi materiali si era ipotizzato la presenza di una fase esagonale all'interno e di una tetragonale all'esterno. In questo ultimo anno ulteriori analisi hanno confermato questa ipotesi [1], potendo osservare la nanostruttura delle particelle di CZTS attraverso l'uso di microscopia elettronica ad alta risoluzione: analisi HRTEM (high-resolution transmission electron microscopy) e HAADF-STEM (high angle annular dark field- scanning transmission electron microscopy).

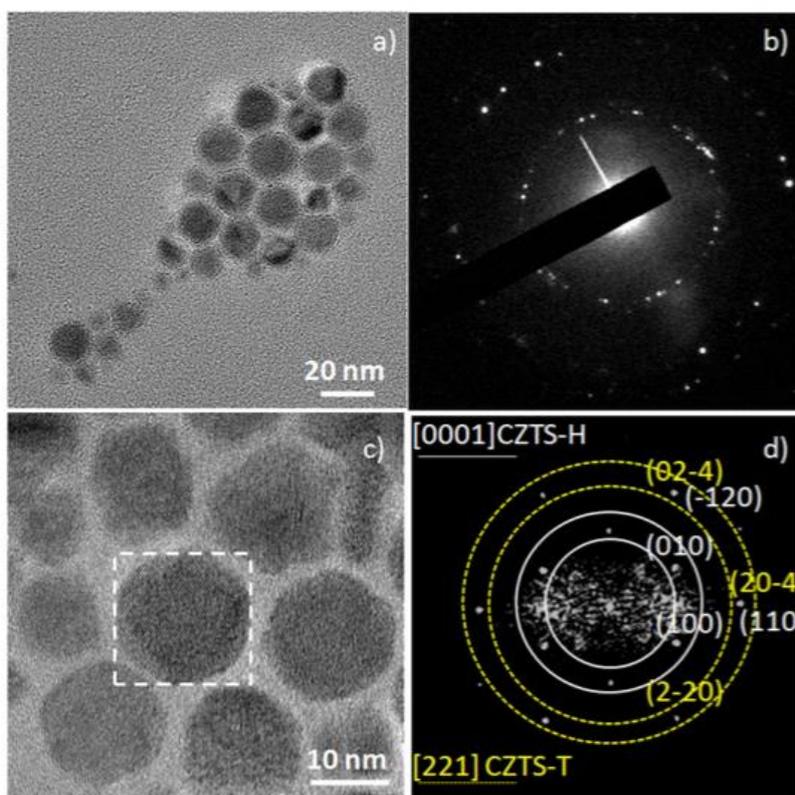


Figura 1 Micrografia HRTEM di un cluster rappresentativo di nanoparticelle di CZTS.

Le indagini al TEM ad alta risoluzione hanno confermato che la dimensione media delle nanoparticelle (Fig.1a) è di circa 16 nm con una piccola frazione di nanoparticelle di forma irregolare e dimensioni minori. L'immagine ottenuta ad ingrandimenti maggiori mostra come vi sia una differenza di contrasto tra la parte interna delle particelle e il bordo delle stesse (Fig. 1c). I diffrattogrammi, di una specifica area e di una singola nanoparticella (Fig. 1b-c), mostrano sia il pattern di diffrazione della cella esagonale di CZTS che quello del CZTS tetragonale (pseudo-cubica), rispettivamente lungo l'asse di zona [0001] e [221]. Questo ha fatto quindi supporre che ci fosse realmente una struttura core-shell nelle nanoparticelle, e ha spinto ad effettuare indagini in HAADF-STEM e analisi EDXS.

Le indagini HAADF-STEM ad alta risoluzione con relative simulazioni di contrasto di immagine indicano una variazione della composizione lungo l'interno della nanoparticella (Fig.2a). Questa differenza è evidente soprattutto nelle immagini ad alti ingrandimenti e con l'utilizzo di un filtro gaussiano nello spazio reciproco (Fig.2b,c). In queste immagini è chiaramente visibile una variazione di colore tra il nucleo (core) della particella e la parte periferica. Il contrasto dato dal guscio è compatibile con una regione a densità molare più bassa, che attraverso queste micrografie abbiamo stimato essere di uno spessore di circa 3 nm.

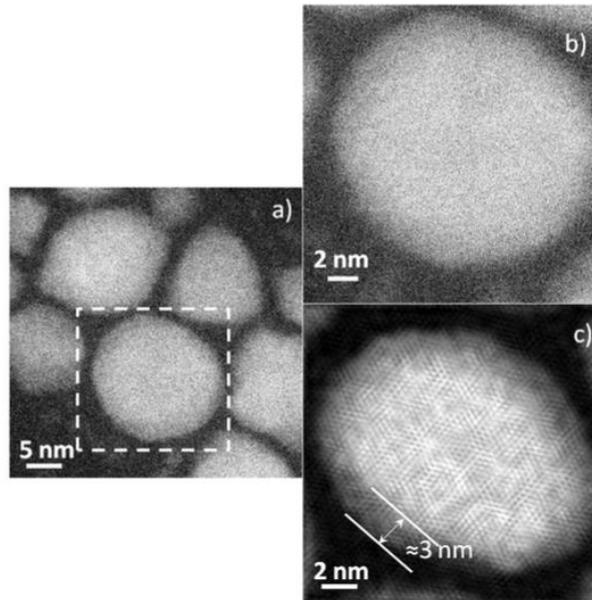


Figura 2 Immagini HAADF-STEM di nanoparticelle ad ingrandimenti diversi.

La microanalisi condotta tramite una sonda EDXS lungo la superficie di una nanoparticella (Fig. 3) ha fornito ulteriori informazioni, indicando una possibile segregazione di fase durante la sintesi; in figura riportiamo i profili di concentrazione di Cu, Zn, Sn e S lungo il segmento evidenziato nella micrografia dell'area.

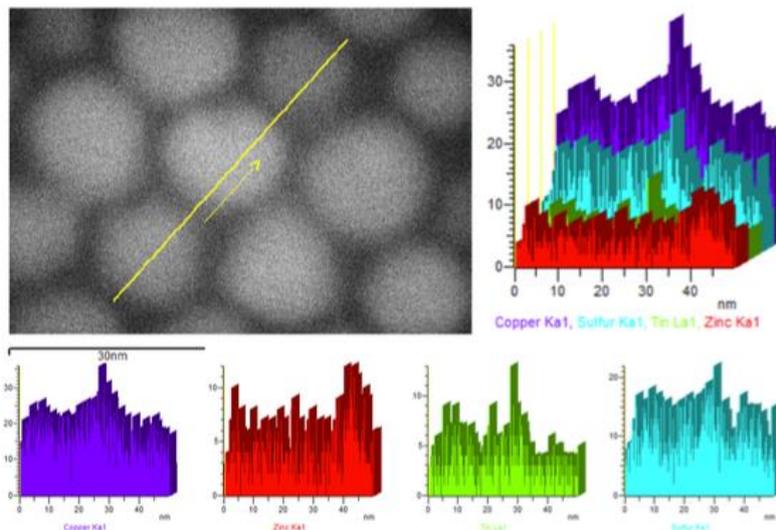


Figura 3 Profili EDS dei vari elementi lungo il segmento giallo indicato nella micrografia in alto a sinistra. Cu viola, Zn rosso, Sn verde, S azzurro.

I segnali mostrano come Cu, Zn e S rimangano costanti all'interno delle prime due nanoparticelle (a partire dal basso a sinistra come indicato dalla freccia in figura 3); nell'ultima particella in alto a destra invece abbiamo un aumento della concentrazione di Zn (profilo in rosso) e una corrispondente diminuzione del Cu (profilo viola) e del Sn (in verde). Questi risultati evidenziano quindi la presenza di nanoparticelle di ZnS, la cui segregazione è probabilmente dovuta all'eccesso dello stesso zinco nella formulazione di partenza. Le immagini TEM mostrano come le nanoparticelle di CZTS siano di forma sferica, mentre quelle di ZnS (in numero nettamente inferiore) appaiono di dimensioni più piccole e di forma irregolare. In letteratura è spesso segnalata la presenza di ZnS nei campioni di kesterite ma questo non sembra influire sul funzionamento del dispositivo.

Le immagini HRTEM delle particelle leggermente non orientate rispetto al fascio di elettroni hanno mostrato la presenza di difetti, evidenziate in figura dai riquadri bianchi (Fig. 4).

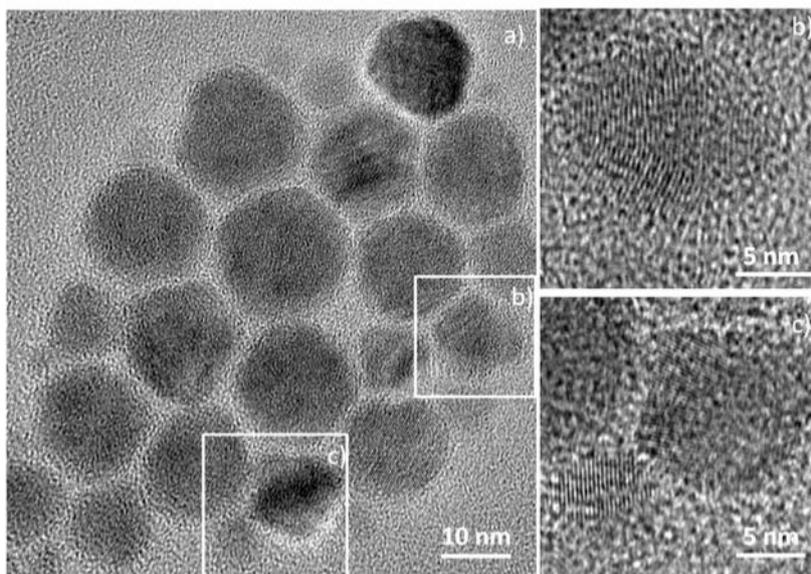


Figura 4 Immagini HRTEM che evidenziano la presenza di difetti.

Nel precedente report era già stato presentato il profilo di diffrazione delle nanoparticelle, caratterizzato dalla presenza delle due fasi: CZTS tetragonale (CZTS-T) ed esagonale wurtzite (CZTS-H). Il diffrattogramma è stato analizzato tramite il metodo di Rietveld attraverso il software TOPAS, versione 4 (Fig. 5). La fase tetragonale è stata modellata con il gruppo spaziale della kesterite (I4) lasciando i parametri di cella compatibili con una struttura pseudo cubica ($a=0.5427$ nm, $c=1.0854$ nm, $c/2a=1$).

L'analisi ha indicato la presenza di domini cristallini di circa 20 nm, informazione compatibile con i risultati presentati l'anno scorso, ottenuti con la tecnica DLS. Un'analisi quantitativa delle fasi ha rilevato la presenza di circa il 25% di fase esagonale. E' importante sottolineare come sia indispensabile, per modellare accuratamente la fase esagonale, usare un livello di microstrain molto elevato (2%). Il riquadro in figura mostra in dettaglio l'analisi del picco principale.

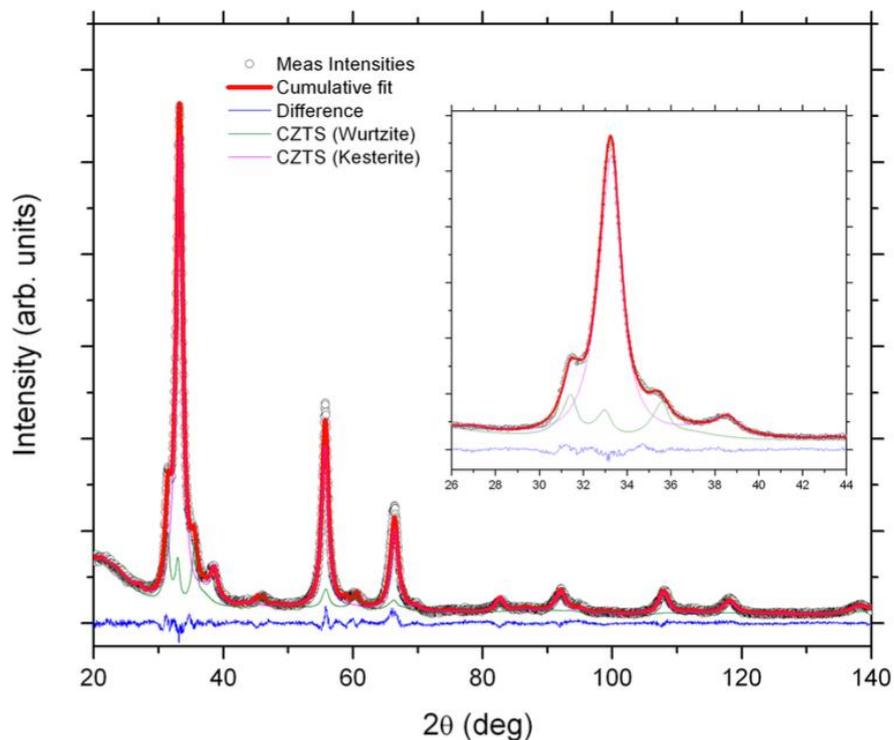


Figura 5 Profilo XRD di nanoparticelle di CZTS depositato su un wafer di silicio.

Durante il nostro studio diverse ipotesi sono state fatte su come le due fasi, tetragonale ed esagonale, fossero distribuite; la struttura core-shell, con un nucleo esagonale e un guscio tetragonale, è quella più semplice e realisticamente compatibile con le osservazioni. Come abbiamo visto, infatti, quest'ipotesi è supportata dalle immagini HAADF-STEM, inoltre la fase esagonale, che si troverebbe all'interno, è quella più stabile nelle condizioni di sintesi. L'ipotesi contraria, quella con un nucleo tetragonale circondato da un guscio esagonale, non può essere completamente esclusa, ma per giustificare l'analisi quantitativa delle fasi ottenuta con il Rietveld lo shell esagonale dovrebbe avere uno spessore di circa 0.7 nm. Nell'ipotesi iniziale in cui abbiamo uno strato esterno tetragonale il suo spessore sarebbe di circa 3 nm, un valore più realistico e conforme a quanto rilevato dalle analisi HRTEM e HAADF-STEM.

2.2 *Controllo della composizione delle nanoparticelle di CZTS: variazione quantità di Zolfo usata nella sintesi*

Nell'introduzione abbiamo già discusso dell'importanza di controllare la composizione finale delle particelle per ovviare, in primis, alla drastica perdita di zinco durante la sintesi. Negli anni scorsi erano state intraprese due vie: l'aumento della quantità iniziale di cloruro di zinco (I) e la diminuzione dell'agente legante, oleilammina (II). Nel primo caso abbiamo visto che l'aumento delle moli di questo precursore nella formulazione iniziale provoca una segregazione di particelle di ZnS, dalla forma irregolare, nel materiale finale.

Durante l'ultimo anno una terza strada è stata percorsa: mantenendo fisso il contenuto dei cloruri, usati come precursori, abbiamo variato la quantità di zolfo in polvere. La composizione nominale da cui siamo partiti è riportata in Tabella 1.

Tabella 1 Composizione nominale iniziale: le sintesi sono state condotte con un eccesso di zinco.

Campione	Cu (mmol)	Zn (mmol)	Sn (mmol)	S (mmol)
KA	2	4.02	1.08	4
KB	2	4.02	1.08	6

La fluorescenza a raggi X (XRF) è stata impiegata per ottenere la composizione elementare delle nanoparticelle depositate su substrati di molibdeno prima del trattamento termico. Questa analisi ha permesso di quantificare quanto zinco è stato perso durante la sintesi; il grafico mostra il rapporto tra lo zinco iniziale e quello finale rispetto al contenuto di zolfo introdotto (Fig. 6).

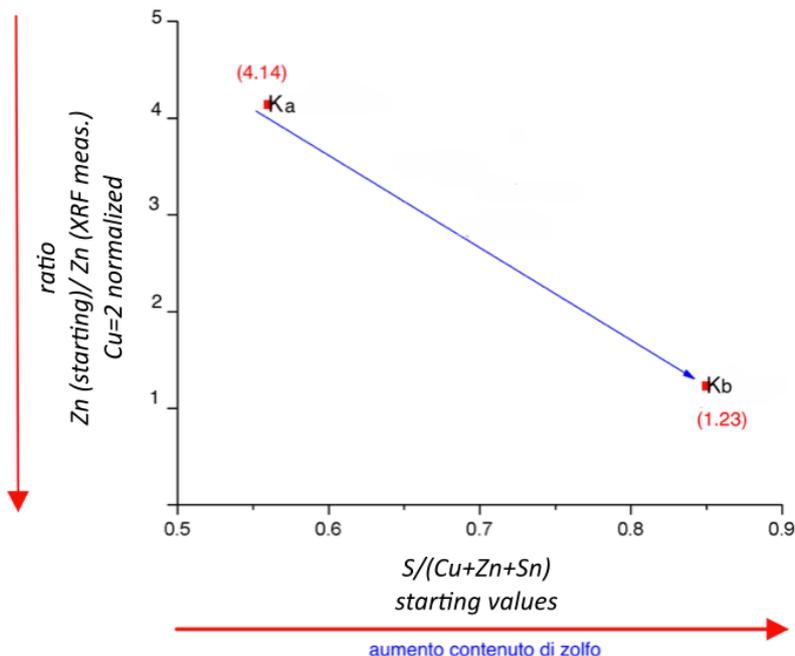


Figura 6 Grafico che rappresenta l'ammontare della perdita di zinco rispetto al contenuto di zolfo utilizzato (la quantità dei cloruri iniziale rimane invariata).

Con l'aumentare del quantitativo di zolfo iniziale siamo in grado quindi di controllare la perdita di zinco nella composizione finale delle nanoparticelle di CZTS. I campioni Ka e Kb rappresentano i due estremi, rispettivamente un campione povero di zinco e uno con un forte eccesso, muovendosi lungo la freccia blu del grafico è possibile ottenere la stechiometria desiderata.

3 Film da nanoparticelle di CZTS: Effetto dei trattamenti termici

La ricerca condotta negli anni precedenti aveva mostrato la necessità di combinare due step diversi di annealing. Il primo trattamento termico, fatto in assenza di zolfo, porta infatti alla ricristallizzazione delle nanoparticelle, ma favorisce la formazione di SnS; un secondo trattamento fatto in presenza di zolfo non induce nessuna ricristallizzazione ma diminuisce la presenza di fasi spurie. Nel corso dell'ultimo anno è stata studiata l'influenza della durata di ciascuno dei trattamenti termici, variando sia il tempo dell'isoterma che la velocità con cui questa viene raggiunta.

I film sottili di CZTS sono stati sottoposti ai trattamenti termici consecutivi in atmosfera di argon. Il primo (TT1) prevede una rampa di 20 °C/min fino a 160°C, una isoterma di 15 minuti, una seconda rampa fino a 520°C (20°/min), infine si raggiungono i 560°C con una velocità di 10°C/min. Nel secondo trattamento (TT2), all'interno del forno tubolare viene posto dello zolfo in polvere (20 mg); partendo dalla temperatura ambiente i campioni vengono scaldati fino a 520 °C salendo di 20 °C/ min e poi fino a 560 °C con una rampa di 10 °C/min. Il tempo in cui i campioni sono stati tenuti a 560°C è stato variato per entrambi i trattamenti come riportato in Tabella 2.

Tabella 2 Elenco dei campioni prodotti variando la durata dell'isoterma a 560° per il TT1 e TT2.

	Sample	TT1 (min) senza Zolfo	TT2 (min) con Zolfo
Serie A	KCP09_TTa	180	20
	KCP09_TTb	180	80
	KCP09_TTc	180	180
Serie B	KCP09_TTd	120	----
	KCP09_TTe	20	120
	KCP09_TTf	20	180
	KCP09_TTg	120	120

La microscopia elettronica a scansione (SEM) e la diffrazione ai raggi X (XRD) sono state impiegate per caratterizzare, rispettivamente, dal punto di vista morfologico e della composizione i film depositati e trattati termicamente.

I profili di diffrazione dei raggi X dei campioni in polvere sono stati raccolti con un diffrattometro PANalytical X'Pert MRD con una sorgente di cobalto (45kV, 30mA). L'influenza dei diversi annealing sulle proprietà ottiche è stata indagata usando un spettrofotometro Perkin Elmer Lambda 750 S dotato di sfera integratrice che ha permesso di compiere misure sia in trasmissione che in riflessione.

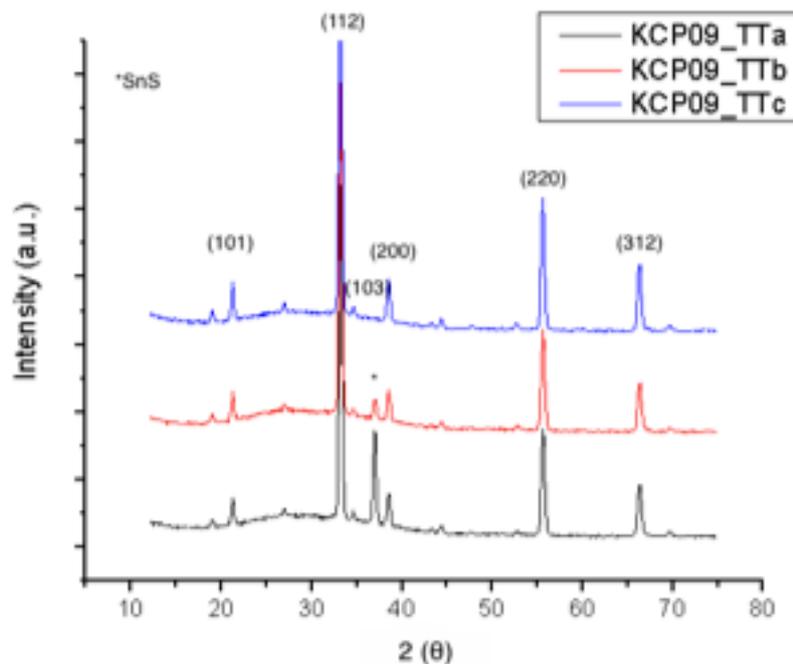


Figura 7 Profili di diffrazione dei campioni appartenenti alla serie A con trattamento TT1 di 180 minuti e diverse condizioni per il trattamento TT2. Vedi testo per dettagli.

I profili di diffrazione dei raggi X hanno permesso di studiare l'effetto dei trattamenti termici sulla presenza di una o più fasi spurie nel materiale ricristallizzato. Gli spettri in Figura 7 mostrano la presenza del picco dato dalla kesterite a 33,2° (corrispondente al piano (112) di diffrazione). Il primo importante risultato si è ottenuto all'interno della serie A (Tab.2) (TT1 con isoterma per 180 min più TT2 con isoterme a tempi variabili): quando il film viene tenuto, in entrambi i trattamenti, a 560°C per 180 minuti, il profilo XRD non presenta fasi spurie. Diminuendo invece la durata della seconda isoterma aumenta la presenza di fasi spurie: solfuro di stagno (SnS), già evidenziato dalla microscopia Raman che rivela anche la presenza di solfuro di zinco (ZnS), difficilmente identificabile negli spettri XRD a causa della isomorficità con la struttura pseudo-cubica della kesterite.

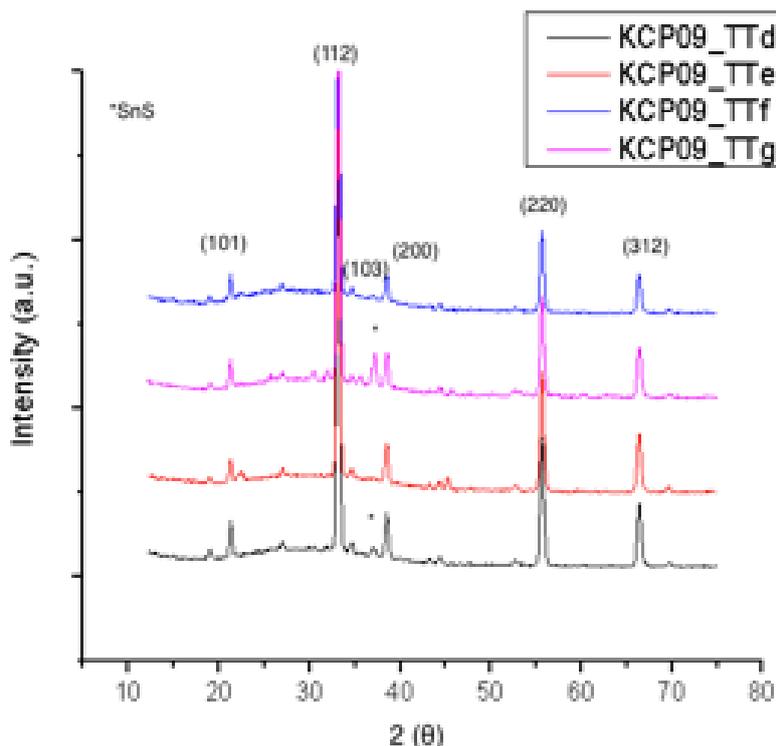


Figura 8 Profili di diffrazione dei campioni appartenenti alla serie B.

All'interno della seconda serie di campioni sono stati variati i tempi delle isoterme a 560°C, sia nel primo che nel secondo annealing. Gli spettri XRD (Fig.8) hanno evidenziato che le fasi spurie sono presenti sia nel campione che non ha subito il TT2 (KCP09_TTd) che in quello in cui la durata del TT2 è stata ridotta senza una sufficiente riduzione di quella del TT1 (KCP09_TTg).

Le proprietà ottiche sono stati analizzate mediante misure spettrofotometriche nell'intervallo di lunghezze d'onda che va da 250 a 2500 nm. Il gap energetico di ogni campione è stato trovato utilizzando il metodo del Tauc-plot che si basa sulla seguente equazione valida per materiali con transizioni dirette:

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^{1/2}$$

dove α è il coefficiente di assorbimento relativo all'energia del fotone incidente, h è la costante di Plank, ν è la frequenza e A è una costante di proporzionalità.

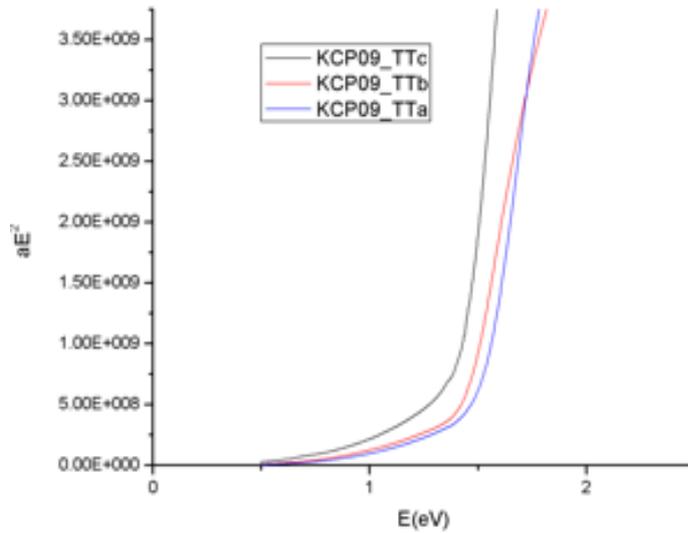


Figura 9 Tauc Plot per i campioni della serie A.

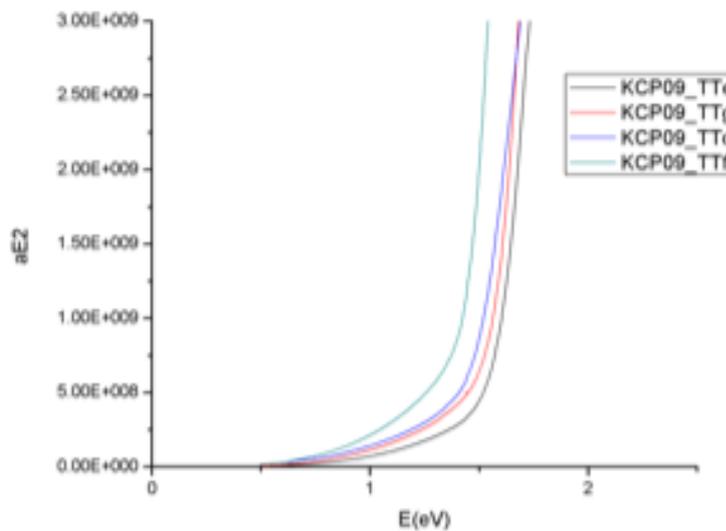


Figura 10 Tauc Plot per i campioni della serie B.

I valori di band gap dei nostri film possono essere stimati dagli spettri di assorbimento, costruendo i rispettivi Tauc-plot e andando a tracciare l'intercetta con l'asse delle x.

Tabella 3 valori di band gap di ciascun campione in relazione ai diversi annealing.

	Sample	TT1 (min) senza Zolfo	TT2 (min) con Zolfo	E(ev)
Serie A	KCP09_TTa	180	20	1,500
	KCP09_TTb	180	80	1,402
	KCP09_TTc	180	180	1,372
Serie B	KCP09_TTd	120	----	1,432
	KCP09_TTe	20	120	1,510
	KCP09_TTf	20	180	1,380
	KCP09_TTg	120	120	1,458

Osservando i plot di Tauc riportati nelle figure precedenti ci possiamo facilmente rendere conto che i campioni con gap più bassa hanno anche un assorbimento ottico maggiore per energie inferiori alla gap stessa e cioè in una regione di energia in cui i campioni dovrebbero essere sostanzialmente trasparenti. Questo assorbimento spurio è in genere un indice di scarsa qualità del materiale ed è associato ad una eccessiva conducibilità dovuta ad una alta concentrazione di difetti o alla presenza di fasi spurie. Seguendo questo criterio di valutazione il campione migliore è il KCP09_TTe che ha la gap maggiore, il minore assorbimento sotto gap ed uno spettro XRD privo di picchi spuri: il suo trattamento termico è quello che in seguito noi abbiamo utilizzato come standard. I campioni appartenenti alla prima serie, con un tempo TT1 fisso di 180 minuti, presentano invece caratteristiche meno soddisfacenti in quanto i campioni privi di fasi spurie all'XRD hanno una gap bassa. Come detto prima la causa di questo fatto possono essere o fasi spurie invisibili con la XRD (come ad esempio il Cu_2SnS_3) o una alta concentrazione di difetti. I risultati che mostreremo in seguito sui dispositivi fotovoltaici suggeriscono che questi problemi potrebbero essere presenti in misura più limitata anche nei campioni che hanno subito i trattamenti termici standard e quindi l'argomento andrà ulteriormente approfondito nel prosieguo delle attività.

Bisogna infine registrare che variando la velocità con cui vengono raggiunte le temperature dei periodi di riscaldamento isotermitici non si ottengono effetti apprezzabili sulle caratteristiche finali dei film. Questo risultato riguarda ovviamente solo il range di rate di riscaldamento accessibile con l'uso del nostro forno a tubo.

4 Film e celle in CZTS realizzate per stampa a getto d'inchiostro (ink jet printing)

La stampa a getto di inchiostro è una tecnologia versatile che permette di eseguire deposizioni di materiali funzionali su diversi substrati.

Finora i film sottili, ottenuti presso i laboratori DICAM, sono stati depositati tramite spin coating; questa tecnologia permette di ottenere facilmente rivestimenti a temperatura ambiente, tuttavia, proprio per la natura del materiale questa tecnica comporta anche degli inconvenienti. Nello specifico caso, le micrografie SEM di alcuni campioni hanno evidenziato una distribuzione non omogenea del materiale e la conseguente presenza di vuoti in seguito al trattamento termico. Tutto questo potrebbe causare un mancato funzionamento del dispositivo finale.

La stampa a getto di inchiostro può rappresentare un metodo alternativo di deposizione, per questo motivo durante gli ultimi mesi abbiamo iniziato a collaborare con il gruppo ENEA di Portici, per sviluppare degli inchiostri adatti ad essere depositati attraverso la loro stampante.

4.1 Preparazione degli inchiostri e stampa a getto d'inchiostro dei film

Il toluene, con cui le nanoparticelle sono sempre state depositate tramite spin-coating, non presenta una tensione superficiale adatta per formulare inchiostri per il sistema di stampa a getto d'inchiostro da utilizzare (sistema inkjet printing DMP2831-FUJIFILM Dimatix). Abbiamo quindi cercato solventi alternativi con proprietà chimico-fisiche compatibili con il range operativo delle teste di stampa. L'attività di ricerca è

soltanto all'inizio, ma qui possiamo mostrare dei dati per i primi tre solventi selezionati: il bromobenzene, il clorobenzene e l'n-metil-2-pirrolidone (Tab. 5).

Tabella 4 Formula molecolare, tensione superficiale e temperatura di ebollizione dei solventi testati.

Solvente	Formula molecolare	Tensione superficiale (mN/m)	Temperatura di ebollizione (°C)
Bromobenzene	C ₆ H ₅ Cl	36.5	156.2
Clorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	33.5	132.5
N-metil-2-pirrolidone	C ₆ H ₉ NO	34.3	202°C

Il primo requisito che questi solventi dovevano soddisfare era la capacità di portare in soluzione le nanoparticelle di CZTS. Le tre diverse sospensioni, con una concentrazione di 10 mg/mL, hanno mostrato comportamenti diversi: l'n-metil-2-pirrolidone non è in grado di portare in sospensione le particelle del calcogeno quaternario (I); il bromobenzene presenta un comportamento molto simile a quello del toluene, con sospensioni relativamente stabili senza l'utilizzo degli ultrasuoni (II); il clorobenzene invece porta facilmente in sospensione il materiale ma la relativa sospensione ha una stabilità inferiore rispetto a quella in bromobenzene. L'n-2metil-2-pirrolidone è stato escluso dai successivi test, mentre gli inchiostri ottenuti con i due benzeni sostituiti sono stati inviati ai laboratori dell'ENEA di Portici dove sono stati testati per la stampa a getto d'inchiostro.

Tabella 5 Elenco film sottili prodotti con la stampa a getto d'inchiostro.

Campione	Solvente	Trattamento del substrato con plasma
CB1	Clorobenzene	
CB2	Clorobenzene	x
BB1	Bromobenzene	x

I campioni prodotti su substrati di molibdeno (Fig. 11) sono elencati nella Tabella 5. Ad eccezione del campione CB1, gli altri campioni (CB2, BB1) sono stati depositati su substrato trattato con un plasma di O₂. Questo trattamento permette di modificare l'energia superficiale del substrato e quindi anche la successiva interazione inchiostro-substrato. Il fine è quello di migliorare la qualità del film stampato e dell'interfaccia film/substrato.

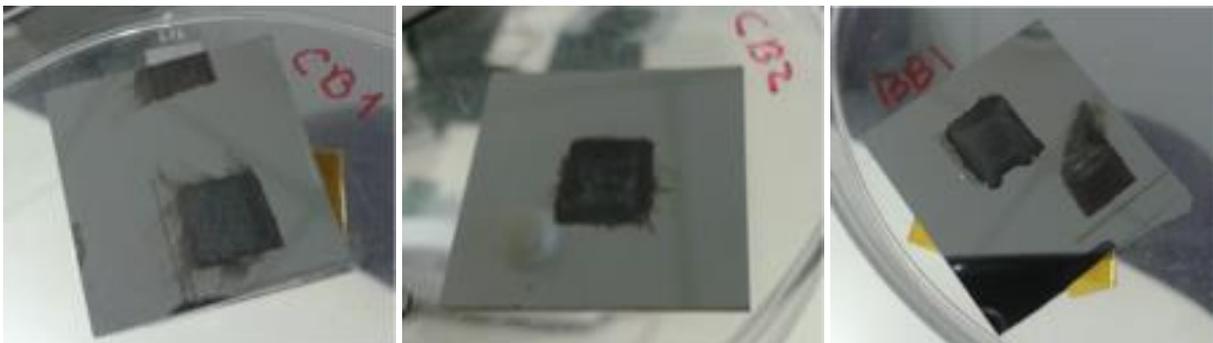


Figura 11 Film stampati per ink-jet

I film sottili stampati per ink-jet sono stati sottoposti ad un primo annealing a 160 C per 5 minuti per rimuovere il solvente residuo e poi sono stati inviati ai laboratori ENEA di Roma per i successivi trattamenti termici, la chiusura delle celle e la relativa caratterizzazione. Il trattamento termico utilizzato per la ricristallizzazione è stato quello individuato in precedenza come ottimale nei film ottenuti per spin coating (KCP09_TTe) ma è stato eseguito in un forno a tubo ed in una capsula di dimensioni maggiori e quindi anche la quantità di zolfo in polvere è stata aumentata in proporzione (37 mg invece di 20mg). Le celle sono poi state completate con la deposizione standard del buffer di CdS e degli strati di ZnO utilizzata per i dispositivi fotovoltaici fabbricati per sputtering.

4.2 Caratterizzazione morfologica dei film in CZTS

L’osservazione dei campioni al SEM ha permesso di studiare la morfologia dei film in seguito al trattamento termico. Nelle micrografie, raccolte a diversi ingrandimenti, è possibile notare che i grani di CZTS non sono cresciuti dopo l’annealing in nessuno dei campioni analizzati; gli strati di materiale assorbente appaiono quindi estremamente porosi.

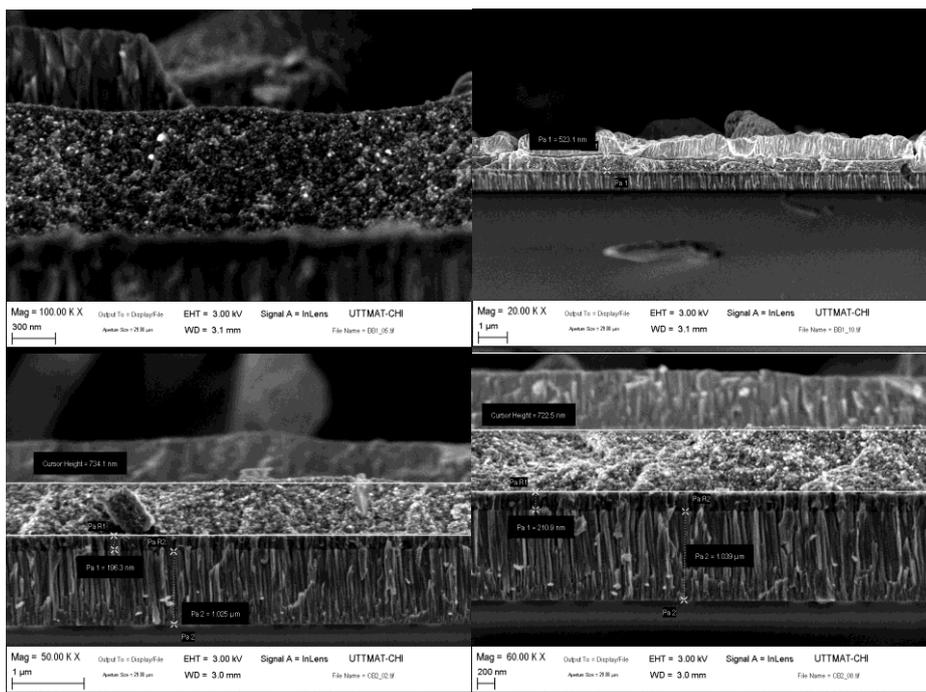


Figura 12 Micrografie SEM a diversi ingrandimenti: BB1 (in alto), CB2 (in basso).

Questi risultati sono abbastanza diversi da quelli ottenuti su film simili a Trento e questo suggerisce che i processi di solforizzazione siano abbastanza critici e non facilmente riproducibili da un laboratorio all’altro. Probabilmente la crescita dei grani cambia fortemente anche per piccole variazioni di temperatura o dipende da impurezze non facilmente controllabili derivanti dai residui dei solventi o emesse dai substrati, portacampioni o altre componenti del sistema di solforizzazione.

4.3 Caratterizzazione elettrica delle celle solari

I dispositivi finali sono stati caratterizzati tramite misura di I-V al buio e sotto luce. Per ogni cella sono state determinate la corrente di cortocircuito (J_{SC}) e la tensione a circuito aperto (V_{OC}). I dispositivi prodotti con la sospensione in clorobenzene, CB1 e CB2, sono caratterizzate da valori di V_{OC} e J_{SC} molto bassi (dell'ordine di 1 mV e di $100 \mu A/cm^2$).

Migliore risulta il comportamento del campione BB1, per il quale abbiamo una tensione di circuito aperto pari a 10mV e una J_{SC} di $1.3 mA/cm^2$.

Le deboli correnti misurate sotto l'esposizione alla luce potrebbero essere dovute alla mancata crescita dei grani di CZTS e quindi alla morfologia finale dei film di CZTS.

Il problema più grave però è il basso valore della V_{OC} . La curva I-V al buio mostra un bassissimo valore della resistenza di shunt (circa $5 \Omega cm^2$) e quindi è quella tipica di un dispositivo in corto circuito. Questo potrebbe essere dovuto o alla presenza di pin holes che mettono in contatto il contatto superiore con il molibdeno sul retro o ad un materiale molto difettato e conduttivo su cui non si riesce a formare una giunzione rettificante. Osservando però il materiale al microscopio ottico non avevamo rivelato pin-holes evidenti e anche le foto al SEM mostrano un film abbastanza omogeneo come spessore e struttura. L'ipotesi più plausibile sembra perciò quella di un materiale molto difettato e conduttivo e quindi, anche in questo caso, sembra necessario un ulteriore approfondimento dell'ottimizzazione dei trattamenti termici di ricristallizzazione.

5 Conclusioni

Il processo di sintesi per hot-injection delle nanoparticelle di kesterite (Cu_2ZnSnS_4 , CZTS) sembra ormai definitivamente messo a punto e i nanocristalli da esso prodotti sono stati accuratamente caratterizzati. Il loro utilizzo per la preparazione di film sottili per applicazioni fotovoltaiche richiede invece ricerche ulteriori. La qualità optoelettronica dei film ottenuti per spin-coating di dispersioni delle nanoparticelle in toluene sembra infatti dipendere in maniera critica dai dettagli dei trattamenti termici utilizzati per la ricristallizzazione del materiale.

Per valutare il ruolo della tecnica di preparazione dei film sono state effettuate anche delle prove di preparazione dei film tramite stampa ink-jet di inchiostri basati su solventi diversi dal toluene. I dispositivi fotovoltaici così ottenuti hanno mostrato prestazioni non soddisfacenti. Risulta quindi necessario lavorare ancora per identificare il solvente ideale e le condizioni di processo che portino a strati delle proprietà volute: tuttavia, i risultati iniziali, tenuto conto del fatto che si tratta dei primi tentativi, effettuati senza alcuna reale ottimizzazione, spingono a guardare con ottimismo agli sviluppi in corso di questa ricerca.

6 Riferimenti bibliografici

- [1] C. L. Azanza Ricardo, F. Girardi, E. Cappelletto, R. D' Angelo, R. Ciancio, E. Carlino, P.C. Ricci, C. Malerba, A. Mittiga, R. di Maggio, and P. Scardi, "Chloride-based route for monodisperse Cu_2ZnSnS_4 nanoparticles preparation", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 7:043150, (2015).
- [2] S. Chen, A. Walsh, X.G. Gong, and S.H. Wei, "Classification of lattice defects in the kesterite Cu_2ZnSnS_4 and $Cu_2ZnSnSe_4$ earth-abundant solar cell absorber", *Adv. Mater.*, 25:1522–1539, 2013.
- [3] S. Chen, J. H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu_2ZnSnS_4 ", *Physical Review B*, 81(24):245204, (2010).
- [4] C. Coughlan, A. Singh, and K.M. Ryan, "Systematic study into the synthesis and shape development $CuCr_2Se_4$ nanocrystals", *Chem. Mater.*, 25:653, (2013).

- [5] M. Edler, T. Rath, A. Schenk, A. Fishererder, W. Haas, M. Edler, B. Chernev, B. Kunert, F. Hofer, R. Resel, and G. Trimmel, "Copper zinc tin sulfide layers prepared from solution processable metal dithiocarbamate precursors", *Materials Chemistry and Physics*, 136:582, (2012).
- [6] H. Katagiri, K. Jimbo, M. Tahara, H. Araki, and K. Oishi, "The influence of the composition ratio on CZTS-based thin film solar cells", In *Proceedings of the European Material Research Society Conference, 2009*, volume 1165, pages M04–01, (2009).
- [7] L. Li, B. Zhang, M. Cao, Y. Sun, J. Jiang, P. Hu, Y. Shen, and L. Wang, "Facile synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystals and its use for dye-sensitized solar cells applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 551:24, (2013).
- [8] R. Xie, M. Rutherford, and X. Peng, "Formation of high quality I-III-VI semiconductor nanocrystals by tuning reactivity of cationic precursors", *J Am. Chem. Soc.*, 131:5691, (2009).

7 Abbreviazioni ed acronimi

CZTS Copper zinc tin sulfide

DICAM Dipartimento di Ingegneria Civile Ambientale e Meccanica

EDXS Energy dispersive X-ray spectroscopy

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

HRTEM High resolution transmission electron microscopy

SEM scanning electron microscopy

TT1 Primo trattamento termico

TT2 Secondo trattamento termico

XRF X-ray fluorescence spectroscopy

Curriculum scientifico del gruppo dell'Università di Trento.

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