



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione ottica di film sottili per dispositivi fotovoltaici basati su CZTS

M. Valentini, D. Tedeschi, A. Polimeni, C. Malerba,
A. Mittiga, M. Capizzi.

CARATTERIZZAZIONE OTTICA DI FILM SOTTILI PER DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI BASATI SU CZTS

M. Valentini^{1,2}, D. Tedeschi¹, A. Polimeni¹, C. Malerba^{2,3}, A. Mittiga², M. Capizzi¹

¹Sapienza - Università di Roma, Dipartimento di Fisica

²ENEA,

³Università di Trento, DICAM

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 – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Obiettivo B: 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 Roma: Prof. Mario Capizzi

Si ringrazia il Dr. Glauco Stracci per la collaborazione nelle misure spettrofotometriche.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 EFFETTI DEL DISORDINE NEI FILM DI CZTS: STATO DELL'ARTE	5
2.1 TRANSIZIONE ORDINE-DISORDINE NEL CZTS	5
2.2 MISURE SPETTROFOTOMETRICHE.....	7
2.3 MISURE DI FOTOLUMINESCENZA.....	11
2.4 MISURE DI SPETTROSCOPIA RAMAN	13
3 EFFETTI DEL DISORDINE SUI DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI IN CZTS.....	14
4 CONCLUSIONI.....	166
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	16

Sommario

In questo rapporto si descrive uno studio delle cause e degli effetti del disordine cationico nel CZTS. Dopo una breve rassegna della letteratura disponibile al momento si mostrano i primi dati disponibili circa la correlazione tra il livello di disordine ed il valore della banda proibita. I nostri esperimenti mostrano che la gap varia in maniera significativa passando da 1.47 eV per il materiale più disordinato a 1.61 eV per quello più ordinato. Effetti altrettanto rilevanti sono attesi sulle prestazioni delle celle fotovoltaiche. Essi sono stati effettivamente osservati e per alcuni aspetti (risposta spettrale e curva IV di buio) le celle contenenti un CZTS disordinato sembrano migliori di quelle contenenti un CZTS ordinato. Per altri parametri però i risultati non sono riproducibili e richiedono degli esperimenti più accurati.

1 Introduzione

Obiettivo di questa parte di attività dell'Università "Sapienza" di Roma è correlare il grado di disordine cationico nel CZTS alle sue proprietà ottiche. In particolare, si vuole sviluppare un metodo per quantificare questo disordine e valutarne l'effetto sulle proprietà optoelettroniche del materiale e sulle prestazioni delle celle solari.

2 Effetti del disordine nei film di CZTS: stato dell'arte

2.1 Transizione ordine-disordine nel CZTS

Tutti i calcoli *ab-initio* mostrano che la fase stabile per il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) è la kesterite-zincoblenda (una struttura tetragonale derivata da quella cubica). Tuttavia, esistono diverse fasi polimorfe la cui energia totale di formazione è di poco più alta di quella della kesterite-zincoblenda [11, 21]. Queste fasi sono caratterizzate dalla stessa disposizione dei cationi Sn ma da diversi ordinamenti dei cationi Cu e Zn. Alcune proprietà dei cinque ordinamenti presi in considerazione in [11] sono riportati nella Tabella 1.

Tabella 1: Valori della banda proibita di energia e della differenza di energia di formazione rispetto alla kesterite, ΔE , ottenuti da calcoli *ab-initio* [11].

Symmetry	I-4	P-42c	I-42m	P2	P-42 ₁ m
E_g (eV)	1.49	1.46	1.29	1.07	1.20
ΔE (meV/at)	0	0.75	3.37	17	24.4
Fase	Kest.	Mod.	Stann.	Mod.	Mod.

A temperatura ambiente, la differenza fra l'energia totale di formazione degli ordinamenti con simmetria P-42c e I-42m e quella della kesterite (I-4) è molto minore di kT , un risultato giustificabile dal fatto che lo ione Zn^{2+} e quello Cu^+ hanno la stessa configurazione elettronica. Pertanto si è ipotizzato che queste tre fasi polimorfe siano presenti a concentrazioni simili nei film di CZTS [17, 7].

Allo stesso risultato si può arrivare a partire dall'energia di formazione della coppia di difetti $[\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}]$, che calcoli DFT mostrano [2] essere molto bassa (minore di 0.2 eV). Questi stessi calcoli suggeriscono che i difetti $[\text{Cu}_{\text{Zn}}+\text{Zn}_{\text{Cu}}]$, se presenti in concentrazione sufficientemente alta, possono abbassare significativamente la banda proibita del materiale [6] e prevedono effetti molto simili nelle leghe $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ [2].

E' perciò naturale concludere che esistano delle condizioni in cui il CZTS sia caratterizzato da un significativo grado di disordine nella disposizione degli atomi di Cu e Zn. La modellizzazione teorica di queste transizioni ordine-disordine è abbastanza sviluppata. In prima approssimazione, in casi come il nostro il livello di ordine viene quantificato [1] con un "parametro d'ordine" $S=(p-r)/(1-r)$, dove p è la frazione di siti del Cu che sono occupati correttamente e r è il valore di p nel caso di completo disordine. Per un CZTS con un rapporto $[\text{Cu}]/[\text{Zn}]=x$ si ha $r=[\text{Cu}]/([\text{Cu}]+[\text{Zn}]=x/(1+x))$. Nel caso di un CZTS perfettamente stechiometrico abbiamo $x=2$ e la competizione tra la minimizzazione del termine energetico e quello entropico fa sì che a $T=0$ si abbia $S=1$ mentre a T molto grandi si ha $S=0$. Dalla definizione di S si vede che solo il composto stechiometrico può arrivare a $S=1$ mentre il massimo valore di p per un composto non stechiometrico è $p=x/2$ e quindi $S_{\text{max}}=x(x-1)/2$.

In realtà, a complicare ulteriormente la situazione, sistemi come questi tendono ad avere un ordine maggiore a corto raggio, motivo per cui bisognerebbe definire parametri d'ordine diversi per siti con separazioni diverse. L'uso di un unico parametro d'ordine a lungo raggio corrisponde ad una teoria di "campo medio" in cui si trascurano le differenze tra ordine a corto raggio e a lungo raggio. Una teoria di questo tipo fu usata da Bragg e Williams già nel 1934 per dare una prima descrizione del valore di equilibrio di S in una lega binaria in funzione della temperatura [1]. Il risultato è un esempio tipico di transizione di fase del secondo ordine, cioè una transizione di fase "continua", per cui si ha un certo grado di disordine per qualunque $T > 0$. Per T maggiore di una certa temperatura critica T_c , il sistema all'equilibrio è completamente disordinato ($S=0$). Questo comportamento è rappresentato in Figura 1 dalla curva tratteggiata $S_{eqm}(T)$.

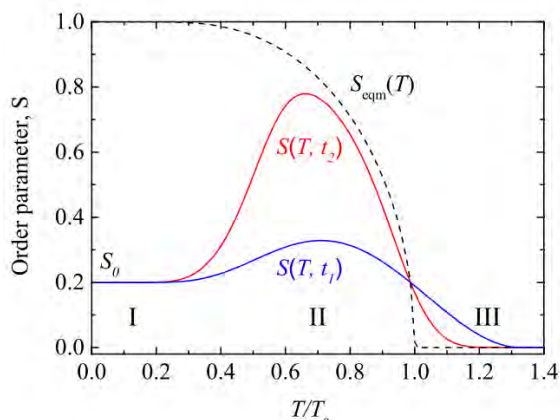


Figura 1: Andamento del parametro d'ordine S in un materiale con una transizione ordine-disordine alla temperatura T_c . La curva tratteggiata indica il comportamento all'equilibrio, mentre le due curve continue indicano l'andamento di S nel caso di annealing alla temperatura T per un certo tempo t_2 o t_1 ($t_2 > t_1$) di un campione caratterizzato da un valore iniziale del parametro d'ordine $S_0 < 1$ [16].

Successivamente sono stati elaborati dei modelli più generali capaci di descrivere non solo la situazione di equilibrio ma anche la cinetica della transizione [20].

Nel corso degli anni, queste previsioni teoriche sono state affiancate da diverse conferme e scoperte sperimentali. La prima conferma venne data da alcuni dati di diffrazione neutronica [15] che mostrarono una distribuzione quasi casuale di atomi di Zn e Cu nelle loro rispettive posizioni di Wyckoff 2c e 2d. Un altro lavoro più recente, basato sull'analisi della larghezza delle righe NMR [3], ha inoltre mostrato che se si raffredda il campione molto lentamente (10 K/h) si ottiene una kesterite ordinata, mentre si introduce un notevole grado di disordine qualora il composto sia raffreddato velocemente.

Tuttavia, sia la tecnica della diffrazione neutronica che quella della risonanza magnetica nucleare, NMR, non sono adatte a caratterizzare film sottili. Un metodo sviluppato successivamente propone [16] di usare la spettroscopia Raman con eccitazione quasi risonante (785 nm) e di stimare il parametro d'ordine a partire dal rapporto di intensità dei picchi a 288 e 304 cm^{-1} ($Q = I_{288}/I_{304}$). La relazione tra Q ed S non è perfettamente definita ma la correlazione tra le due grandezze è evidente: più i campioni sono ordinati più è alto il valore di Q . Un risultato fondamentale dell'articolo è la determinazione della temperatura critica di transizione nel CZTS (533 ± 10 K).

La correlazione tra Q ed S è stata confermata in [12], ove però si osserva che il valore di Q per campioni ordinati è nettamente maggiore di 1 e dipende dalla stechiometria del materiale, mentre il valore di Q per campioni disordinati dipende molto meno dalla stechiometria ed è leggermente minore di 1. Anche se parte di queste differenze potrebbe essere spiegata semplicemente da un difetto di stechiometria, che

introduce necessariamente un certo grado di disordine, i valori massimi di Q non si osservano nei campioni più stechiometrici[12]. Visto che Q non sembra essere una funzione del solo disordine, è stato suggerito [16] che Q dipenda fortemente dal valore della banda proibita e che quest'ultima non sia solo una funzione del disordine ma anche della stechiometria in se.

E' perciò fondamentale trovare delle conferme sperimentali relative alla dipendenza della banda proibita dal livello di ordine. La prima dimostrazione di questa correlazione è stata ottenuta in un film sottile di $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (l'analogo del CZTS ma con il selenio al posto dello zolfo) depositato su vetro per MBE [14]. In tale campione si osserva una temperatura critica di 200 C, mentre misure spettrofotometriche mostrano che la gap varia da 1.06 eV nello stato ordinato a 0.95 eV nello stato disordinato. Sorprendentemente, lo spettro di PL mostra lo spostamento previsto, dovuto al cambiamento della banda proibita, senza però cambiamenti significativi nella forma della banda di emissione.

Risultati molto simili sono stati trovati più recentemente misurando, tramite la tecnica dell'elettroflettanza, la banda proibita direttamente nella cella solare realizzata a partire da questo materiale [8]. Esiste infine un recentissimo articolo sull'effetto del disordine sulle prestazioni delle celle in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [13]. Gli annealing effettuati per aumentare il grado di ordine mostrano il previsto aumento della banda proibita, ma tutte le caratteristiche della cella peggiorano: Voc e FF diminuiscono, con una risposta spettrale diminuita anche per energie maggiori della banda proibita. Al momento non questo risultato non ha spiegazioni soddisfacenti.

Per il CZTS, invece, i dati riportati in letteratura sono di meno. Esiste un lavoro sulla dipendenza della fotoluminescenza dal disordine [4] e qualche considerazione sulla dipendenza della banda proibita dal disordine è contenuta in [18]. Non ci sono, invece, misure spettrofotometriche dirette che mostrino il cambiamento reversibile della banda proibita con la variazione del grado di disordine. Anche gli effetti del disordine sulle celle non sono stati esplorati.

2.2 Misure spettrofotometriche

Allo scopo di investigare la correlazione tra le proprietà ottiche e lo stato di ordine cristallino della kesterite è stato condotto uno studio spettrofotometrico su un campione sottoposto a diversi trattamenti termici.

Due pezzi dello stesso precursore (SP51), ottenuto dal co-sputtering dei tre solfuri binari di CuS, SnS, e ZnS, sono stati sottoposti a un diverso trattamento termico: tale processo, detto *solforizzazione* (Figura 2a), consiste nel portare il precursore a 550°C in presenza di zolfo all'interno di un tubo non sigillato in vetro e posto in un forno a tubo flussato in azoto.

In Figura 2b sono riportati i due diversi profili di temperatura: la rampa di riscaldamento all'interno del forno è fissata a circa 20°/min ed è stata tenuta costante per entrambi i processi. Dopo un'ora a 550°C i due campioni vengono raffreddati con velocità diverse, utilizzando o meno un sistema di flussaggio ad aria compressa all'esterno del tubo di allumina del forno.

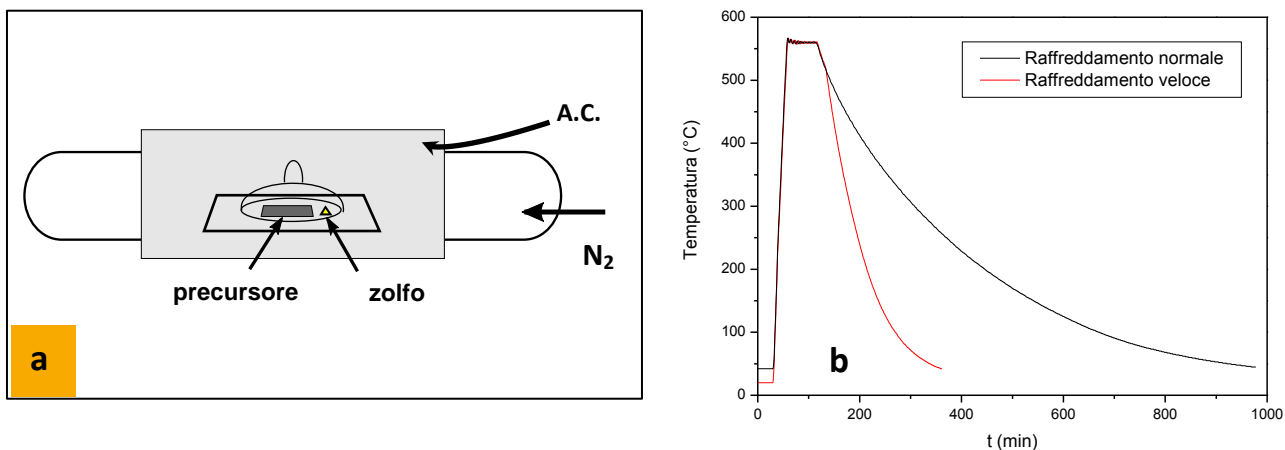


Figura 2: a) Rappresentazione schematica del processo di solforizzazione nel forno. b) I due diversi profili di temperatura utilizzati durante il processo di solforizzazione

Le diverse velocità di raffreddamento determinano lo stato finale di ordine dei due campioni, in quanto ci si attende che il campione raffreddato più velocemente (K465_v) sia più disordinato di quello raffreddato più lentamente (K465_n): in quest'ultimo, che in circa 10 ore scende dalla temperatura di transizione ordine-disordine (~260°C) fino a 50°C, gli ioni Cu e Zn hanno più tempo (e temperature mediamente più alte) per diffondere e portarsi nelle posizioni di minima energia. Gli spettri di trasmittanza dei due campioni sono riportati in Figura 3.

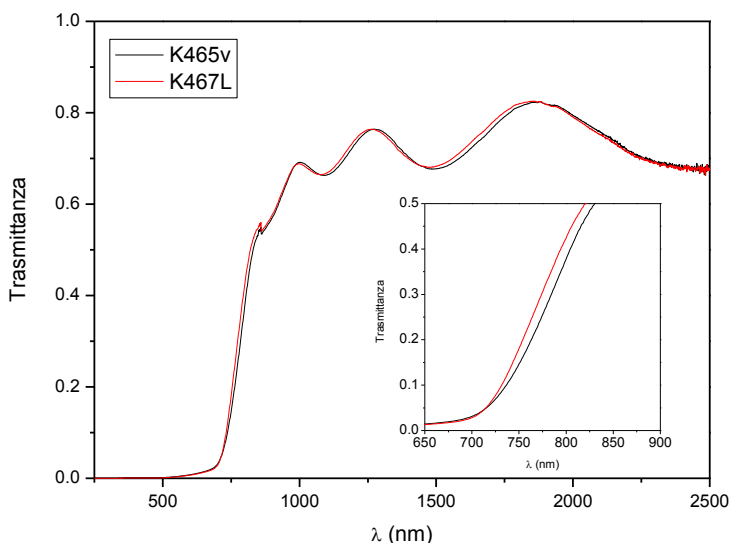


Figura 3: Spettri di trasmittanza dei campioni K465_v e K467_L

La forma e l'intensità dei due spettri di trasmittanza sono molto simili, ma osservando l'inserito di Figura 3, ove è espansa la regione intorno a 800 nm, si nota che la soglia di assorbimento nel campione raffreddato più velocemente (K465v) si sposta, sia pure di poco, verso energia minore.

Per aumentare la differenza nell'ordinamento cationico, e apprezzare meglio le differenze a livello di proprietà ottiche, i due campioni sono stati sottoposti a un ulteriore trattamento termico di *annealing* (in assenza di zolfo). Una "A" etichetta i due campioni sottoposti ad *annealing*.

Il campione K467L_A, raffreddato lentamente durante la solforizzazione, è stato ulteriormente "ordinato" tenendolo a 160°C per 24 ore, e successivamente raffreddato in modo naturale.

Il campione K465V_A, invece, è stato portato a 280°C per un'ora, ovvero al di sopra della transizione ordine-disordine, e successivamente portato istantaneamente a temperatura ambiente tramite *quenching*

in acqua. Precisiamo che è noto che a queste temperature e sotto pressione atmosferica di azoto non si verifica alcuna decomposizione o evaporazione di elementi del materiale.

L'effetto di questi trattamenti termici sulle proprietà ottiche dei due materiali è ben visibile negli spettri in Figura 4.

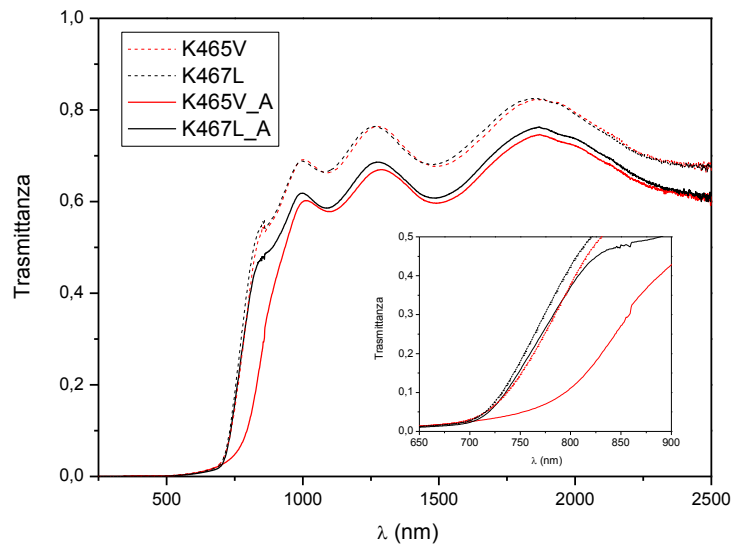


Figura 4: Spettri di trasmittanza dei campioni K465V e K467L prima e dopo il trattamento termico.

Il campione K465V_A, dopo esser stato “congelato” nel suo stato disordinato tramite raffreddamento istantaneo da 280°C, subisce un notevole spostamento della soglia di assorbimento verso le basse energie. Viceversa il campione tenuto a 160 °C per 24 ore ha una soglia praticamente uguale al campione che ha seguito il nostro processo standard, che quindi produce campioni ben ordinati. Si nota inoltre un abbassamento dell'intensità trasmessa sotto soglia per entrambi i campioni, probabilmente a causa della formazione di ossidi superficiali in seguito al trattamento termico.

Per avere una stima del valore del valore E_g della banda proibita, e la sua variazione in relazione allo stato di ordine cristallino del materiale, è necessario calcolare il coefficiente di assorbimento α .

Trascurando in prima approssimazione le riflessioni multiple all'interno del substrato di vetro e considerando solo quelle all'interno del film, è possibile calcolare α dai dati di trasmittanza usando l'equazione:

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

dove $x = e^{-\alpha d}$, d è lo spessore del film, e R_{fa} e R_{fs} sono rispettivamente le riflettività delle interfacce film-aria e film-substrato, calcolate assumendo degli indici di rifrazioni n costanti: $n(\text{aria}) = 1$; $n(\text{vetro}) = 1.5$; $n(\text{CZTS}) = 2.4$ [19] [10]

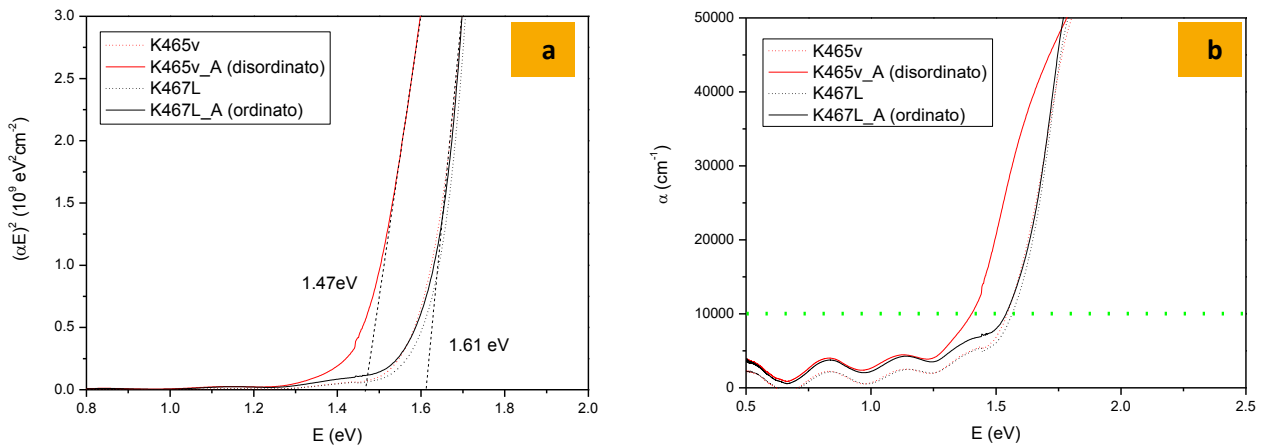


Figura 5: a) Stima della energia della banda proibita, E_g , ottenuta dall'estrapolazione lineare di $(\alpha E)^2$ in funzione di E . b) Andamento del coefficiente di assorbimento α in campioni con diverso ordinamento cationico. La linea verde tratteggiata serve da guida per la stima del valore dell'energia E_{04} , (vedi testo).

Il modo più comune di presentare il coefficiente di assorbimento per semiconduttori a gap diretta è quello di riportare $(\alpha E)^2$ in funzione di E (Figura 5a), dato che il valore di E_g può essere facilmente estrapolato con un fit lineare di questa curva. In questo modo si ottiene un valore della banda proibita pari a 1.47 eV per il materiale più disordinato e di 1.61 eV per quello più ordinato. Tuttavia, il valore di E_g ottenuto in questo modo dipende sensibilmente dall'intervallo di energie usato per il fit. Per tale motivo, un parametro più significativo per rappresentare le proprietà ottiche dei film è comunemente dato dall'energia E_{04} del fotone per la quale si ha $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, vedi la linea verde tratteggiata nel grafico " α - E " riportato in Figura 5b. I valori ottenuti in questo modo sono $E_{04}=1.4 \text{ eV}$ per il materiale disordinato ed $E_{04}=1.54 \text{ eV}$ per quello più ordinato. Questi valori sono un po' più bassi di quelli ricavati dal fit lineare, ma la loro differenza (0.14 eV) rimane la stessa. È interessante notare che una variazione della gap della stessa entità era stata notata in precedenza al variare della stechiometria del materiale [10].

2.3 Misure di fotoluminescenza

La variazione del valore della banda proibita deve avere dei riflessi sullo spettro di fotoluminescenza del materiale. In effetti lo spettro di PL dei due campioni mostra il solito picco singolo tipico del CZTS ma con una differenza nell'energia del massimo [$E_{\max}(\text{ordinato})=1.3$ eV, $E_{\max}(\text{disordinato})=1.164$ eV, $\Delta E_{\max}=136$ meV] praticamente uguale alla differenza di banda proibita ricavata dalla trasmittanza dei due campioni.

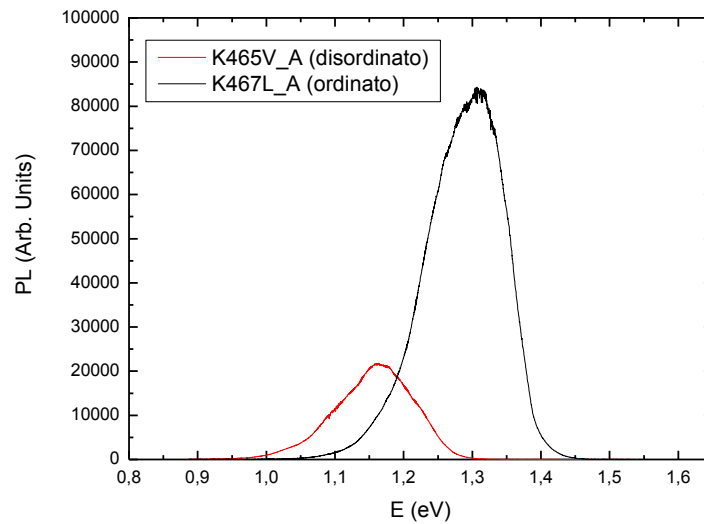


Figura 6 Spettri di fotoluminescenza dei campioni K465V_A e K467L_A misurati, uno di seguito all'altro, a 10K con eccitazione a 532 nm ($P_{\text{inc}}=1$ mW).

L'intensità del picco del campione disordinato è circa 5 volte inferiore a quella del campione ordinato e anche la sua larghezza è leggermente minore. Le misure sono state effettuate una di seguito all'altra montando entrambi i campioni affiancati sul dito freddo del criostato. Con lo stesso setup abbiamo misurato la dipendenza dalla temperatura della intensità della PL spostandoci da un campione all'altro per ogni temperatura di misura.

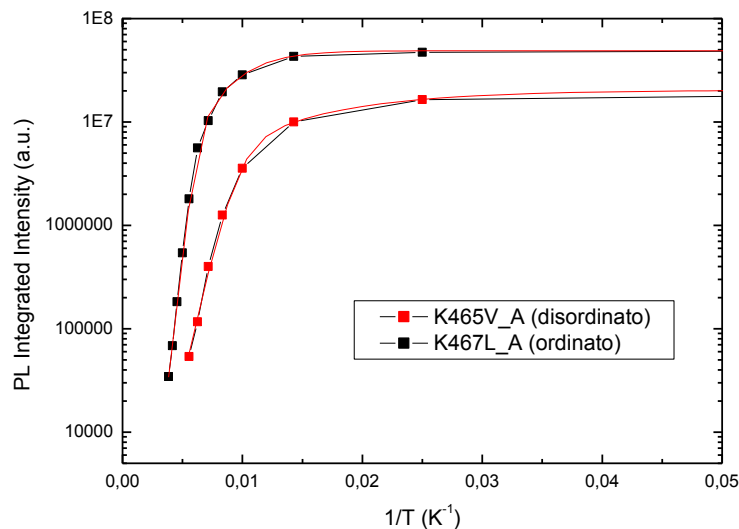


Figura 7: Dipendenza della intensità di fotoluminescenza dei campioni K465V_A e K467L_A misurati uno di seguito all'altro (eccitazione a 532 nm, $P_{\text{inc}}=10$ mW).

I nostri risultati sono del tutto simili a quelli contenuti nell'unico lavoro presente in letteratura sulla dipendenza della fotoluminescenza dal disordine nel Cu₂ZnSnS₄ [4].

Proviamo ad interpretare i dati con la stessa espressione semplificata usata l'anno scorso nell'ipotesi che la luminescenza sia dovuta ad un processo di ricombinazione donore-accettore:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + \alpha_D T^{3/2} \exp(-E_D/kT) + \alpha_A T^{3/2} \exp(-E_A/kT)}$$

Questa espressione deriva da un modello semplificato in cui si considerano costanti con la temperatura tutte le sezioni di cattura e le concentrazioni dei portatori liberi n e p. Quest'ultima approssimazione equivale a considerare la luminescenza un canale di ricombinazione molto meno efficiente di quelli non radiativi. I due termini esponenziali descrivono la emissione di elettroni e lacune, rispettivamente, in banda di conduzione e valenza da parte dei donori e degli accettori. Nonostante le forti approssimazioni il modello contiene abbastanza parametri liberi da permettere una buona interpolazione dei dati sperimentali.

I parametri che forniscono i fit migliori (riportati in Figura 7) sono elencati nella Tabella 2.

Tabella 2 parametri usati per il fit dell'andamento dell'intensità delle due componenti del picco di PL con la temperatura

Campione	α_D	E_D (meV)	α_A	E_A (meV)	I_0
K465V_A (disordinato)	0.004	4.9	25	80	$2.05 \cdot 10^7$
K467L_A (ordinato)	0.012	24.3	1052	180	$4.89 \cdot 10^7$

In questa tabella abbiamo seguito l'interpretazione più ovvia e tipica di questi dati [9] attribuendo l'energia di attivazione più bassa alla riemissione da parte dei donori e quella più alta agli accettori. Utilizzando l'equazione $E_{max} = E_G - E_d - E_a + e^2/(4\pi\epsilon R_{ad})$ valida per la ricombinazione tramite DAP si avrebbe per il campione ordinato ($E_G = E_{04} = 1.54$ eV) un'energia di interazione coulombiana media di circa 36 meV, mentre per il campione disordinato ($E_G = E_{04} = 1.4$ eV) si ha invece un'energia di interazione coulombiana media di circa 150 meV.

Utilizzando $\epsilon_r = 6.7$ per il CZTS, nel primo caso si ottiene $R_{ad} = 6$ nm e $N_D = 3/(4\pi r^3) = 1.1 \cdot 10^{18}$ cm⁻³ mentre nel caso disordinato si avrebbe $R_{ad} = 1.43$ nm e $N_D = 3/(4\pi r^3) = 8.1 \cdot 10^{19}$ cm⁻³. Come discusso nella relazione dell'anno scorso è però chiaro che con densità di difetti così alte il semplice modello della fotoluminescenza prodotta da ricombinazioni tra singole coppie donore-accettore è solo una primissima approssimazione.

2.4 Misure di spettroscopia Raman

Come detto in precedenza la prima applicazione della spettroscopia Raman allo studio del disordine nel CZTS fu presentata da Scragg et al nel 2014 [16]. In quell'articolo si proponeva di usare la spettroscopia Raman con eccitazione quasi risonante (785 nm) e di stimare il parametro d'ordine a partire dal rapporto di intensità dei picchi a 288 e 304 cm^{-1} ($Q = I_{288}/I_{304}$) mostrando che questo rapporto aumentava insieme al parametro d'ordine. Un altro parametro dello spettro Raman che mostrava una correlazione con il livello di disordine era la larghezza a metà altezza del picco principale dello spettro a 338 cm^{-1} che aumentava nel loro caso [16] da 6.5 cm^{-1} a 8.5 cm^{-1} proprio in corrispondenza della temperatura critica (circa 260 C). Anche in un altro articolo, in cui il Raman viene eccitato a 633 nm ed il campione di CZTS è una polvere policristallina, si osserva un fenomeno analogo in cui però la larghezza sale da 3.5 cm^{-1} a 6 cm^{-1} [4]. Secondo gli stessi autori [5] in realtà il picco principale è leggermente asimmetrico perché contiene anche una seconda componente a 334 cm^{-1} dovuta proprio al CZTS disordinato. Tuttavia questi due picchi spesso non vengono risolti e l'aumento del disordine viene visto solo come un aumento della larghezza a metà altezza del picco totale.

Le nostre misure Raman (Figura 8) sono state effettuate a temperatura ambiente eccitando il campione con luce a 532 nm (potenza 20 mW). La risoluzione dell'apparato Raman è di 0.77 cm^{-1} (ottenuta impostando la larghezza delle fenditure a 20 micron).

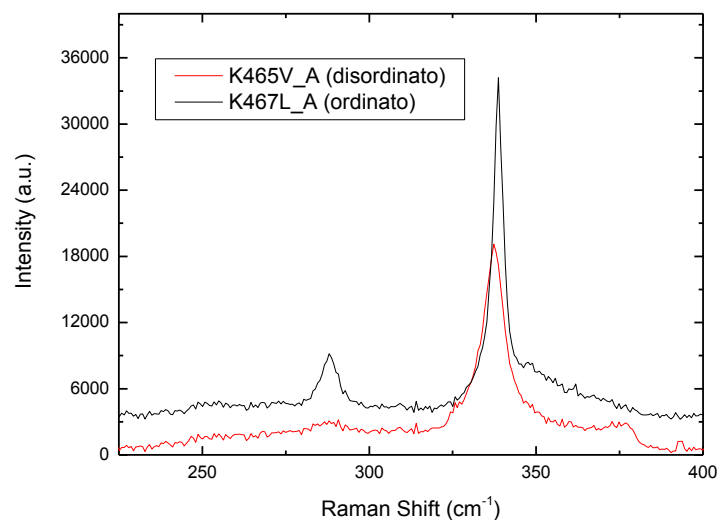


Figura 8 Spettri Raman dei campioni K465V_A e K467L_A misurati a temperatura ambiente con eccitazione a 532 nm (Pinc=20 mW).

Adattando una gaussiana al picco principale dei due spettri otteniamo i seguenti parametri:

Campione K465V_A (disordinato): $\langle\lambda\rangle=337.3 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma=2.36 \text{ cm}^{-1}$, FWHM=5.57 cm^{-1}

Campione K467L_A (ordinato): $\langle\lambda\rangle=338.6 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma=1.25 \text{ cm}^{-1}$, FWHM=2.94 cm^{-1}

Vediamo che anche questi dati sono consistenti con quelli di letteratura. Nel campione disordinato, oltre all'allargamento del picco, sembra anche visibile un lieve spostamento verso frequenze minori che sarebbe in accordo con l'interpretazione del picco a 334 cm^{-1} proposta in [5].

Nello stesso campione disordinato, si osserva inoltre una diminuzione del modo a circa 288 cm^{-1} , in accordo con la letteratura precedente [16], anche se la mancata determinazione del modo a 304 cm^{-1} , assente nei due campioni, impedisce di verificare la correlazione fra parametro d'ordine e il rapporto Q fra le intensità di questi due modi [16].

E' anche interessante notare che la intensità del picco dei due modi di simmetria A, a $338,6 \text{ cm}^{-1}$ e 288 cm^{-1} nel campione ordinato cresce rispetto a quella dei due modi corrispondenti nel campione disordinato, mentre l'opposto avviene per il modo a simmetria B a $376,5 \text{ cm}^{-1}$ [21]. Lo studio della dipendenza della intensità dei modi Raman dal grado di disordine del materiale, ovvero, plausibilmente, dalla percentuale delle varie fasi presenti, andrebbe perciò approfondito.

3 Effetti del disordine sui dispositivi fotovoltaici in CZTS

Avendo constatato l'effetto notevole che il livello di disordine ha sulle proprietà ottiche dei film singoli di CZTS è naturale chiedersi quali siano gli effetti sui dispositivi finiti. A tale scopo abbiamo sottoposto una cella finita (la KC220) realizzata con lo stesso precursore dei film analizzati nel capitolo precedente ad un trattamento termico simile a quello usato in precedenza per generare lo stato disordinato per misurare poi gli effetti sulle caratteristiche J-V e sulla risposta spettrale. In pratica, utilizzando il nuovo forno di solforizzazione arrivato recentemente in ENEA, abbiamo sottoposto la cella ad un riscaldamento a 280 C per un'ora e poi abbiamo raffreddato rapidamente il dispositivo estraendolo dalla zona riscaldata e raffreddando il portacampione sia con un flusso di azoto freddo sia tramite il contatto diretto con un piattello raffreddato con acqua corrente. Il tutto può avvenire in una camera sigillata in atmosfera di azoto. Per aumentare la statistica abbiamo poi ripetuto la stessa procedura anche su una seconda cella molto simile (KC223). Bisogna inoltre tenere presente che con le sigle KC220 e KC223 indichiamo in realtà un insieme di piccole celle ("dot") tutte realizzate contemporaneamente sullo stesso substrato di vetro con dimensioni di circa $2 \times 2.5 \text{ cm}$.

Le celle "disordinate" ottenute dopo il processo di quenching mostrano, rispetto al loro stato "ordinato" ottenuto a valle della preparazione standard e dopo quasi due anni di immagazzinamento al buio, valori inferiori della corrente di saturazione inversa J_0 e del fattore di idealità n (ricavati dalle loro J-V al buio) e mostrano un miglioramento della curva di risposta spettrale non solo a causa della riduzione del valore della gap ma anche per lunghezze d'onda in cui l'assorbimento da parte del materiale è praticamente completo (Figura 9).

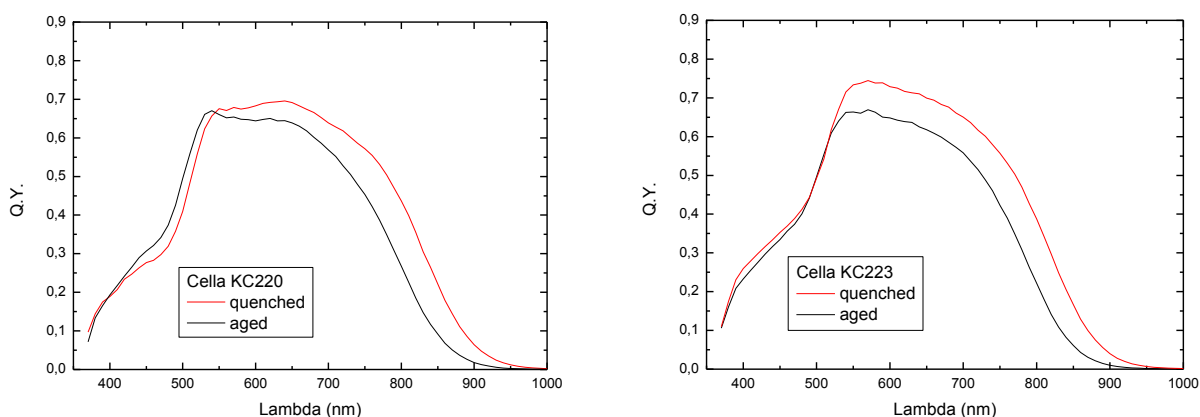


Figura 9 "Quantum Yield" delle celle KC220 e KC223 nello stato ordinato ("aged") ed in quello disordinato ("quenched").

Questi miglioramenti nelle celle disordinate farebbero prevedere anche un miglioramento delle loro performances sotto illuminazione solare simulata. Purtroppo però questo miglioramento non è sistematico.

I valori di V_{oc} , J_{sc} e FF dei dispositivi “quenched” aumentano o diminuiscono rispetto a quelli iniziali in maniera apparentemente casuale. Anche il valore della corrente di cortocircuito J_{sc} , che dovrebbe ovviamente aumentare visto il miglioramento della Quantum Yield, aumenta per tutti i dot della cella KC223 ma diminuisce per parecchi dot della cella KC220 e anche per quello in cui la Q.Y. mostrata in Figura 9 invece aumenta in maniera indiscutibile. I valori della tensione a circuito aperto (V_{oc}) e del Fill Factor (FF) mostrano invece una tendenza a peggiorare nella maggioranza dei casi.

Per mostrare ancora meglio la stranezza di questi comportamenti nella Figura 10 abbiamo messo a confronto le J-V al buio e sotto luce della cella KC220 (dot f).

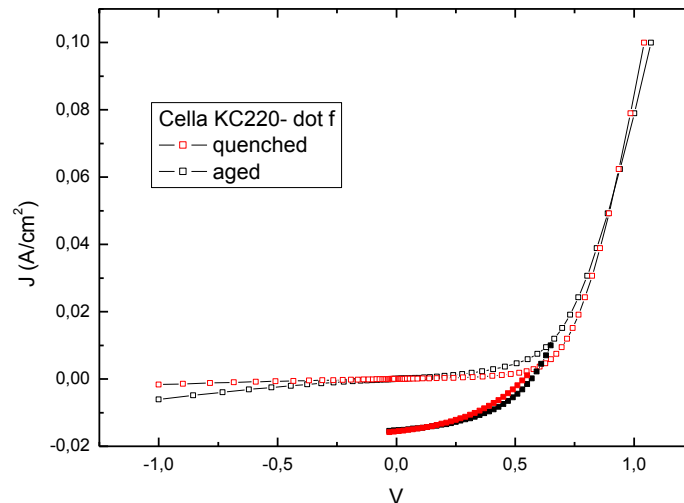


Figura 10 Caratteristiche J-V al buio (quadrati aperti) e sotto luce simulata AM1.5 (quadrati pieni) della cella KC220 nello stato ordinato (“aged”) ed in quello disordinato (“quenched”).

Si vede chiaramente che dopo il quenching la curva J-V al buio è migliorata sotto tutti i punti di vista (maggiore R_{shunt} , minore R_{serie} , J_0 e n) ma sorprendentemente la curva J-V sotto luce è invece peggiorata. Questo dipende da un fallimento clamoroso del principio di sovrapposizione: la curva J-V sotto luce ha una forma completamente diversa da quella al buio traslata della J_{sc} e questa differenza, già evidente nella cella ordinata, è ancora maggiore in quella disordinata.

La spiegazione di questi risultati non è affatto semplice e questo potrebbe giustificare l’assenza di articoli sull’argomento.

L’ipotesi più plausibile è che il quenching migliori effettivamente le caratteristiche dello strato di CZTS contenuto nelle celle ma peggiori la qualità delle interfacce con il CdS e/o con il Molibdeno oppure induca una interdizione di elementi alle interfacce stesse.

L’argomento andrà investigato ulteriormente per esempio provando ad aumentare il livello di disordine nello strato di CZTS prima di completare la cella solare. Questo però richiede di terminare la fabbricazione del dispositivo utilizzando processi a temperatura sufficientemente bassa da non perturbare più lo stato del CZTS, cosa al momento non facile per noi.

4 Conclusioni

Il lavoro svolto sulla transizione ordine-disordine nel CZTS ha permesso di dimostrare che la variazione del livello di disordine nel materiale può indurre variazioni molto rilevanti del valore della banda proibita. La differenza misurata nei nostri campioni è di circa 0.14 eV (da 1.47 eV per il materiale più disordinato a 1.61 eV per quello più ordinato). La variazione potrebbe essere anche un po' più ampia considerando che potremmo non aver raggiunto un ordinamento perfetto sia a causa di una cinetica molto lenta sia a causa della non perfetta stechiometria del materiale utilizzato. Sarebbe quindi interessante estendere gli esperimenti per avere una stima dei tempi di raggiungimento dell'equilibrio alle diverse temperature e anche per capire l'influenza delle variazioni di stechiometria sulla banda proibita.

Ancora più importante e complessa è l'influenza del disordine sulle prestazioni dei dispositivi. Contrariamente alle aspettative più ovvie sembrerebbe che il materiale disordinato possa dare i risultati migliori anche se una dimostrazione convincente di questo fatto richiede degli esperimenti più controllati di quelli effettuati finora.

5 Riferimenti bibliografici

- [1] W. L. Bragg and E. J. Williams. The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys. *Proc. R. Soc. London. Ser A*, 145:699, 1934.
- [2] S. Chen, A. Walsh, X.G. Gong, and S.H. Wei, Classification of lattice defects in the kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ earth-abundant solar cell absorber. *Adv. Mater.*, 25:1522–1539, 2013.
- [3] L. Choubrac, M. Paris, C. Lafond, A. and Guillot-Deudon, X. Rocquefelte, and S. Jobic, Multinuclear (^{67}Zn , ^{119}Sn and ^{65}Cu) NMR spectroscopy - an ideal technique to probe the cationic ordering in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:10722, 2013.
- [4] M. Grossberg, J. Krustok, T. Raadik, M. Kauk-Kuusik, and J. Raudoja, Photoluminescence study of disordering in the cation sublattice of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Current Applied Physics*, 14:1424, 2014.
- [5] M. Grossberg, J. Krustok, J. Raudoja, and T. Raadik, The role of structural properties on deep defect states in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ studied by photoluminescence spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 101:102102, 2012.
- [6] Dan Huang and Clas Persson, Band gap change induced by defect complexes in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. *Thin Solid Films*, 535(0):265, 2013.
- [7] Masaya Ichimura and Yuki Nakashima, Analysis of atomic and electronic structures of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ based on first-principle calculation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(9):090202, 2009.
- [8] C. Krammer, C. Huber, C. Zimmermann, M. Lang, T. Schnabel, T. Abzieher, E. Ahlswede, H. Kalt, and M. Hetterich. Reversible order-disorder related band gap changes in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ post-annealing of solar cells measured by electroreflectance. *Appl. Phys. Lett.*, 105:262104, 2014.
- [9] J. Krustok, H. Collan, and K Hjelt. Does the low-temperature arrhenius plot of the photoluminescence intensity in cdte point towards an erroneous activation energy? *J. Appl. Phys.*, 81:1442, 1997.
- [10] 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.
- [11] Joachim Paier, Ryoji Asahi, Akihiro Nagoya, and Georg Kresse, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study. *Physical Review B*, 79(11):115126, March 2009.
- [12] M. Paris, L. Choubrac, A. Lafond, C. Guillot-Deudon, and S. Jobic, Solid-state NMR and Raman spectroscopy to address the local structure of defects and the tricky issue of the Cu/Zn disorder in Cu-poor, Zn-rich CZTS materials. *Inorg. Chem.*, 53:8646, 2014.
- [13] A. Redinger, J. Sendler, R. Djemour, T. P. Weiss, G. Rey, P.J. Dale, and S. Siebentritt, Different bandgaps in $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: A high temperature coevaporation study, *IEEE J. Photovoltaics*, 5:641, 2015.
- [14] G. Rey, A. Redinger, J. Sendler, T. P. Weiss, M. Thevenin, M. Guennou, B. El Adib, and S. Siebentritt, The band gap of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$: Effect of order-disorder, *Appl. Phys. Lett.*, 105:112106, 2014.

- [15] Susan Schorr, The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:1482–1488, 2011.
- [16] J. J. S. Scragg, L. Choubrac, A. Lafond, T. Ericson, and C. Platzer-Bjorkman, A low-temperature order-disorder transition in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 104:041911, 2014.
- [17] C. Sevik and T. Cagin, Assessment of thermoelectric performance of $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$, $X=\text{S}$, Se , and Te . *Applied Physics Letters*, 95(11):112105, September 2009.
- [18] T. Toyama, T. Konishi, Y. Seo, R. Tsuji, K. Terai, Y. Nakashima, R. Maenishi, A. Arata, S. Yodate, Y. Tsutsumi, and S. Shirakata, Annealing-induced optical-bandgap widening of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films with observation of simultaneous increase in local-structure ordering. *Jap. J. Appl. Phys.*, 54:015503, 2015.
- [19] M. Valentini, C. Malerba, F. Biccari, R. Chierchia, P. Mangiapane, E. Salza, and A. Mittiga. Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of evaporated precursors. In *Proc. of 26th EU-PVSEC, Hamburg, Germany*, pages 2911–2915, 2011.
- [20] G. H. Vineyard. Theory of order-disorder kinetics. *Phys. Rev.*, 102:981, 1956.
- [21] Yubo Zhang, Xun Yuan, Xiudong Sun, Bi-Ching Shih, Peihong Zhang, and Wenqing Zhang. Comparative study of structural and electronic properties of Cu-based multinary semiconductors. *Physical Review B*, 84(7):075127, August 2011.

Curriculum scientifico del gruppo della Sapienza - Università di Roma

Il gruppo di ricerca dell'Università di Roma la Sapienza è guidato dal Prof. Mario Capizzi, Ordinario di "Fisica della Materia Condensata" al Dipartimento di Fisica. Il Prof. Capizzi è autore, con i suoi collaboratori, di oltre 250 articoli su riviste internazionali nei seguenti settori:

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