



Ricerca di Sistema elettrico

Caratterizzazione ottica della transizione ordine-disordine in film sottili di CZTS per applicazioni fotovoltaiche

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

CARATTERIZZAZIONE OTTICA DELLA TRANSIZIONE ORDINE-DISORDINE IN FILM SOTTILI DI CZTS PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE .

M. Valentini^{1,2}, C. Malerba^{2,3}, F. Menchini², A. Mittiga², D. Tedeschi¹, M. Capizzi¹, A. Polimeni¹
¹Sapienza Università di Roma, Dip. di Fisica, ² ENEA, ³ Università di Trento, DICAM

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di Energia Elettrica con Basse Emissioni di Carbonio

Progetto: Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative

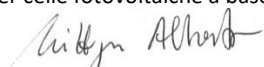
Obiettivo: Celle solari a base di film sottili innovativi di perovskiti e kesteriti – “Celle a singola giunzione a base di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)”

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



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

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Mittiga



Responsabile scientifico Università di Roma: Antonio Polimeni

Indice

SOMMARIO.....	4
INTRODUZIONE.....	5
1 TRANSIZIONE ORDINE-DISORDINE NEL CZTS: STATO DELL'ARTE.....	5
2 EFFETTI DEL DISORDINE NEI FILM DI CZTS.....	7
2.1 CRESCITA DEL CZTS, MISURE SPETTROFOTOMETRICHE E STIMA DI EG.....	7
2.2 ESPERIMENTI SULLA CORRELAZIONE TRA ORDINAMENTO ED EG.....	8
2.3 TEORIA.....	10
2.4 CORRELAZIONE TRA LIVELLO DI ORDINE, STECHIOMETRIA ED EG.....	13
2.5 CONSIDERAZIONI SULLA CINETICA DEL PROCESSO DI ORDINAMENTO DEL CZTS.....	18
3 CONCLUSIONI.....	20
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	21

Sommario

In questo rapporto si descrivono le attività svolte in questa annualità riguardanti gli effetti del disordine cationico sulle proprietà ottiche del CZTS. Dal punto di vista sperimentale è stato misurato in due campioni diversi il valore di equilibrio della banda proibita (E_g) a temperature inferiori alla temperatura critica di transizione, acquisendo anche alcuni dati sperimentali sulla cinetica di ordinamento. Inoltre, per valutare meglio l'effetto della stechiometria sulla relazione tra proprietà ottiche e grado di ordinamento del CZTS, abbiamo esaminato anche un altro set di campioni in cui la composizione è stata cambiata in modo sostanziale e controllato.

Per interpretare questi dati abbiamo sviluppato i modelli teorici a disposizione che descrivono cinetica ed equilibrio del parametro d'ordine S , estendendoli anche al caso di materiali non-stechiometrici.

Utilizzando questo modello migliorato abbiamo valutato due possibili relazioni lineari tra E_g , livello di ordine e stechiometria del materiale. Il risultato di questa analisi è abbastanza sorprendente in quanto suggerisce per il CZTS perfettamente ordinato e stechiometrico una banda proibita di circa 1.73 eV e cioè un valore sensibilmente più alto di quello comunemente accettato e di quello previsto dalle simulazioni ab-initio. Questa *gap* si riduce a soli 1.43 eV nel materiale completamente disordinato.

Ancora più complessa si è rivelata l'interpretazione della cinetica del processo di ordinamento. Essa non sembra seguire i modelli analitici disponibili e mostra enormi differenze anche tra campioni abbastanza simili. Questo deve indurre a una notevole cautela nell'analisi dei dati sperimentali e richiederà ulteriori indagini per chiarire l'origine di queste diversità di comportamento.

Introduzione

Obiettivo di questa parte di attività svolta nell'ambito di un accordo di collaborazione con l'Università "Sapienza" di Roma è studiare l'effetto del grado di disordine cationico nel CZTS sulle sue proprietà ottiche. In particolare, si vuole sviluppare una teoria in grado di trattare il caso realistico di un materiale non perfettamente stechiometrico.

L'argomento riveste notevole importanza perché il disordine è stato spesso indicato come un possibile responsabile delle scarse prestazioni delle celle in CZTS ed in particolare del non ottimale valore della tensione a circuito aperto. La collaborazione con l'Università "Sapienza" di Roma ha riguardato infatti anche l'effetto del disordine sulle prestazioni delle celle solari, ma questa parte dell'attività è descritta nel rapporto RdS/PAR2015/284.

1 Transizione ordine-disordine nel CZTS: stato dell'arte

Come spiegato nella relazione dello scorso anno è ormai assodato che il CZTS è caratterizzato da un significativo grado di disordine nella disposizione degli atomi di Cu e Zn. In prima approssimazione, 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. Nel caso di un CZTS perfettamente stechiometrico 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 abbia $S=0$. E' anche chiaro che un materiale non perfettamente stechiometrico non potrà mai ottenere un ordine perfetto ma questo punto verrà affrontato in seguito.

La prima teoria per trattare questi fenomeni fu sviluppata da Bragg e Williams già nel 1934 per descrivere il 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 $S_{eqm}(T)$.

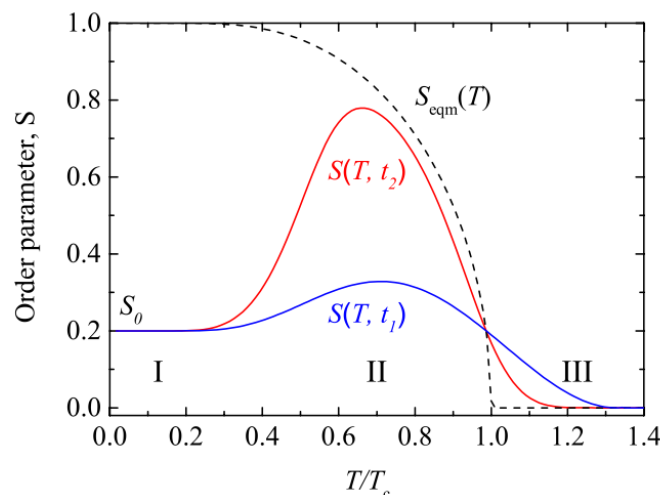


Figura 1: Andamento del parametro d'ordine S in un materiale con una transizione ordine-disordine alla temperatura T_c . La curva tratteggiata indica il comportamento all'equilibrio, mentre le due curve continue indicano l'andamento di S nel caso di annealing alla temperatura T per un certo tempo t_2 o t_1 ($t_2 > t_1$) di un campione caratterizzato da un valore iniziale del parametro d'ordine $S_0 < 1$ [2]

Successivamente sono stati elaborati dei modelli più generali capaci di descrivere non solo la situazione di equilibrio ma anche la cinetica della transizione. Le due trattazioni più chiare sono quelle di Dienes [3] e di Vineyard [4] a cui ci rifaremo nel seguito per sviluppare una teoria migliorata che possa essere applicata anche a un CZTS non stechiometrico.

Il ruolo del disordine nel caso del CZTS è stato evidenziato da diverse scoperte sperimentali nel corso degli ultimi cinque anni. La prima evidenza venne da alcuni dati di diffrazione neutronica [5] che mostrarono una distribuzione quasi casuale di atomi di Cu e Zn nelle loro rispettive posizioni di Wyckoff $2c$ e $2d$ (vedi Figura 7). Un altro lavoro più recente, basato sull'analisi della larghezza delle righe NMR [6], mostrò poi 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 [2] propone 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 [7], 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 [7]. Visto che Q non sembra essere una funzione del solo disordine, è stato suggerito 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 sé [2].

È perciò fondamentale trovare delle conferme sperimentali relative alla dipendenza della banda proibita (E_g) dal livello di ordine e dalla stechiometria. La prima dimostrazione della correlazione tra E_g e livello di ordine 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 [8]. In tale campione si osserva una temperatura critica di 200°C, le misure spettrofotometriche mostrano che E_g varia da 1.06 eV nello stato ordinato a 0.95 eV nello stato disordinato mentre la fotoluminescenza non mostra cambiamenti significativi nella forma della banda di emissione.

Per il CZTS, invece, i dati riportati in letteratura fino all'anno scorso erano molto scarsi. Esisteva un lavoro sulla dipendenza della fotoluminescenza dal disordine [9] e qualche considerazione sulla dipendenza della banda proibita dal disordine era contenuta in [10]. E' però solo con la pubblicazione di un recente articolo da parte del nostro gruppo di ricerca [11] (sviluppato proprio nel corso di questo progetto) che si è avuta una prima misura quantitativa del cambiamento reversibile di E_g al variare del grado di disordine utilizzando misure spettrofotometriche dirette.

2 Effetti del disordine nei film di CZTS

2.1 Crescita del CZTS, misure spettrofotometriche e stima di E_g

I campioni di CZTS sono stati fabbricati utilizzando un metodo a due passi: il primo passaggio è la deposizione di precursori per co-sputtering dei target di ZnS, SnS e Cu (oppure CuS) su substrati di vetro soda-lime, e il secondo passaggio prevede il trattamento termico ad alta temperatura (550°C) del precursore in presenza di zolfo (solforizzazione) come descritto nello schema in Figura 2.

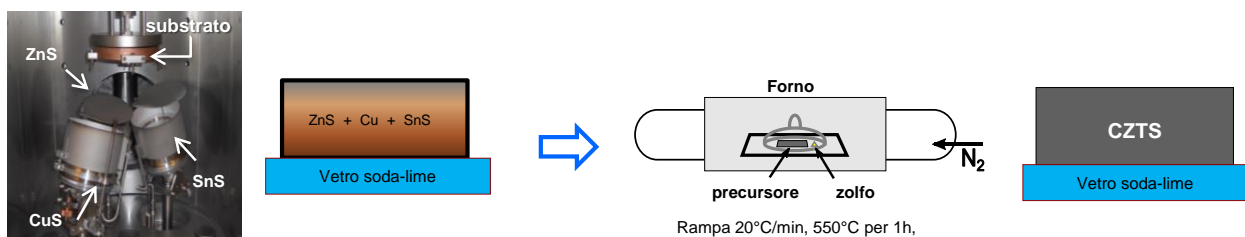


Figura 2: Rappresentazione del processo a due step per la crescita del CZTS: deposizione del precursore per co-sputtering e processo di solforizzazione

La caratterizzazione spettrofotometrica dei campioni di CZTS consiste nel misurare la trasmittanza (T) ad incidenza normale, e il complementare dell'assorbanza ($1-A=R+T$) inserendo il campione dentro una sfera integratrice nella cosiddetta configurazione di Edwards [12]. In questa configurazione si raccolgono contemporaneamente e completamente sia la luce trasmessa che quella riflessa ottenendo una misura indiretta dell'assorbanza. Inoltre ($1-A$) presenta frange di interferenza molto meno accentuate di quelle mostrate dalla trasmittanza e dalla riflettanza separatamente e consente quindi una stima più accurata del coefficiente di assorbimento (α) a basse energie (Figura 3a).

Il coefficiente di assorbimento è stato ricavato da T ed ($1-A$) tenendo conto delle riflessioni multiple all'interno del campione ma trascurando gli effetti di interferenza come descritto in [13] secondo la formula:

$$T = \frac{(1 - R_{fa})(1 - R_{fs})X}{1 - R_{fs}R_{fa}X^2}; \quad X = e^{-\alpha d}$$

dove d è lo spessore del film, R_{fa} e R_{fs} sono, rispettivamente, la riflettività dell'interfaccia film/aria e film/substrato. Infine il valore di E_g è stato derivato dall'usuale *grafico di Tauc* cioè estrapolando a zero una interpolazione lineare dei dati di $(\alpha E)^2$ verso E , come riportato in Figura 3b.

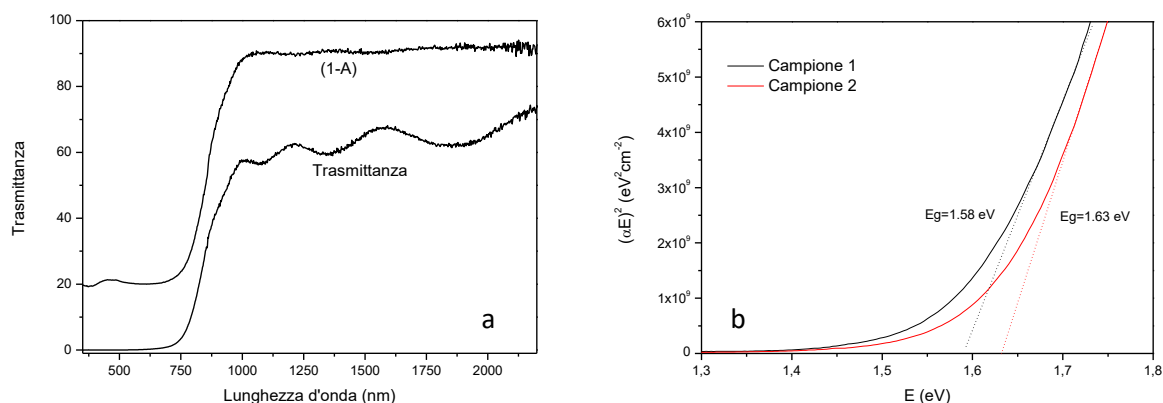


Figura 3: a) Spettri di Trasmissione e (1-A). b) Plot di Tauc per ricavare il valore di E_g

2.2 Esperimenti sulla correlazione tra ordinamento ed E_g

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 due campioni aventi una stechiometria lievemente diversa. Due diversi precursori, ottenuti per co-sputtering dei tre solfuri binari di CuS, SnS, e ZnS, in cui è stato cambiato il rapporto tra i metalli, sono stati sottoposti allo stesso trattamento termico di solforizzazione allo scopo di ottenere due campioni di kesterite con composizione diversa (vedi Tabella 1).

Tabella 1: Stechiometria dei campioni utilizzati

Sample	[Cu] at%	[Zn] at%	[Sn] at%	[S] at%
K465	20.9	15.1	12.0	52.0
K609	19.8	16.2	11.6	52.4

Nel corso della scorsa annualità è stato verificato come lo stato di ordine del materiale sia influenzato dal trattamento termico a cui vengono sottoposti i campioni e dalla velocità di raffreddamento. Al fine di condurre uno studio sistematico su questi due campioni, lo stato di ordine-disordine è stato modificato attraverso una serie di trattamenti termici, seguiti da un *quenching* in acqua che “congela” lo stato del materiale. Dopo ogni trattamento, il valore di E_g è stato determinato da misure spettrofotometriche. Lo scopo di questi esperimenti è di determinare il valore di E_g all’equilibrio nell’ intervallo di temperatura tra 160°C e 320°C, a cavallo quindi della temperatura critica di circa 260°C nota in letteratura [2].

Come passaggio preliminare i campioni vengono portati al loro stato completamente disordinato, al termine di un trattamento termico a 320°C della durata di un’ora seguito da un quenching in acqua. Successivamente è stato aumentato il grado di ordine nel materiale ripetendo il trattamento termico a tre temperature inferiori a T_c : 235°C, 200°C e 160°C. Inoltre, per studiare la cinetica della transizione, i trattamenti termici sono stati fatti in più passaggi: per ogni temperatura di annealing infatti i campioni sono stati “congelati” e misurati a diversi intervalli di tempo, in maniera tale da avere un evoluzione del valore di E_g verso quello di equilibrio (confermato dalla saturazione di E_g).

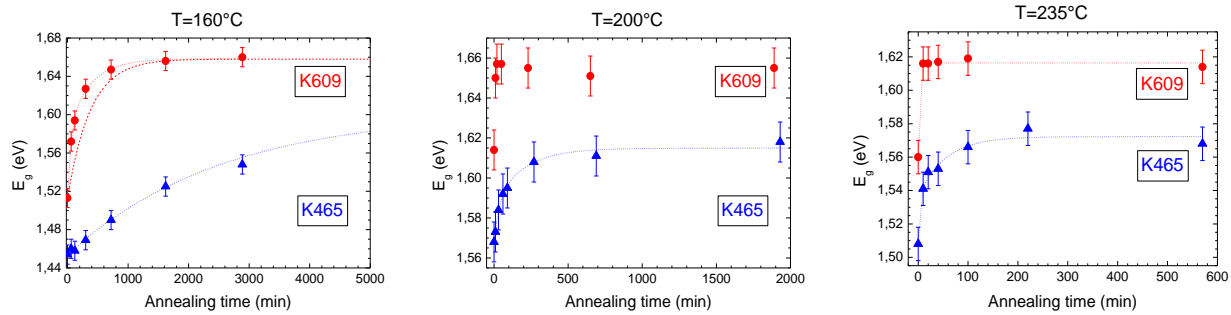


Figura 4: Cinetiche di ordinamento dei due campioni di CZTS a 160°C, 200°C e 235°C

I campioni sono stati infine portati a un elevato stato di ordine, tramite un annealing di 24 ore a 160°C, seguito da un raffreddamento molto lento con una rampa di discesa di 2°C/h, fino a temperatura ambiente. I valori di E_g così ottenuti sono $E_g=1.63$ eV per il campione K465 ed $E_g=1.69$ eV per il K609.

Dopo aver studiato la cinetica del processo ci siamo dedicati a determinare la curva di E_g in funzione di T all'equilibrio. La prima parte della curva di equilibrio è stata ottenuta partendo dalla situazione più ordinata e sottoponendo i campioni a processi di annealing a temperature crescenti fino a 270°C (ciclo di disordine). Per assicurare il raggiungimento dell'equilibrio i tempi di annealing per ogni temperatura sono stati sempre maggiori del tempo necessario per raggiungere lo stato di equilibrio in base agli studi sulla cinetica (vedi Tabella 2).

Tabella 2 Tempi di annealing utilizzati per ottenere la curva di equilibrio di E_g

	160°C	200°C	235°C	260°C	270°C	285°C	300°C	320°C
Ciclo di disordine	66h	72h	24h	6h	7h	-	-	-
Ciclo di ordine	-	-	-	-	2h	2h	2h	2h

Al fine di ottenere anche la seconda parte della curva di equilibrio (ciclo di ordine), i campioni sono stati portati ad uno stato di disordine completo attraverso un annealing a 320°C per due ore. L'ordinamento dei campioni è poi avvenuto diminuendo la temperatura di annealing fino a 27 °C. I risultati sono riportati in Figura 5. È interessante notare come la differenza di E_g tra la coppia di valori a 270°C, ottenuti nei due cicli, sia paragonabile all'errore di misura e quindi esclude possibili effetti di isteresi.

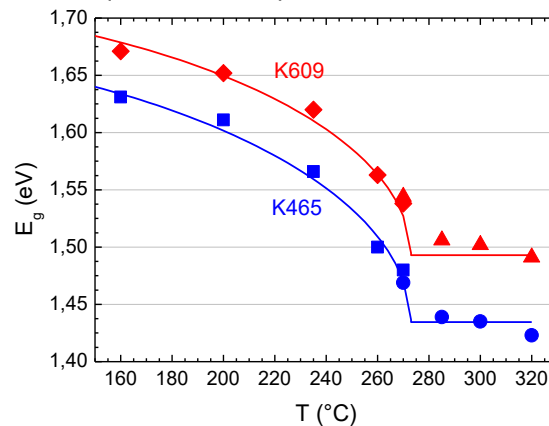


Figura 5: Valori di equilibrio di E_g a diverse temperature, misurati nei due campioni di CZTS. Le linee continue sono i fit ottenuti con il primo modello presentato nel seguito, vedi Eq. 8 ($g_{Cu}=g_{Zn}=1/2$, $T_C = 273^\circ\text{C}$, $E_{g0} = 1.59$ eV, $k = 0.3$ eV, $[A] = 0.33$ per il campione K465 e $[A] = 0.45$ per il campione K609)

Le curve mostrano una diminuzione di E_g all'aumentare della temperatura di annealing con una forma tipica delle transizioni al secondo ordine per entrambi i campioni. Nei prossimi paragrafi cercheremo di valutare se la differenza nel valore assoluto di E_g e nella cinetica di equilibrio per i due campioni possa essere attribuita alla differenza di stechiometria o se coinvolga altri fattori.

Sfruttando le misure fatte in assorbanza possiamo anche esaminare il comportamento del coefficiente di assorbimento per energie abbastanza inferiori ad E_g .

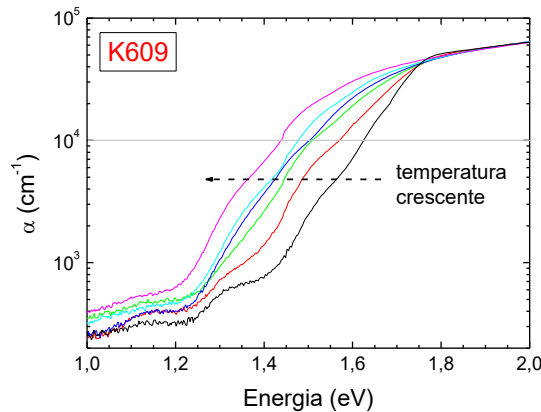


Figura 6: Andamento del coefficiente di assorbimento misurato in funzione dell'energia nel campione K 609 dopo annealing a temperature diverse

In Figura 6 vediamo così che lo spostamento di E_g non è accompagnato da una variazione dell'energia caratteristica della coda esponenziale (E_U) visibile al di sotto della soglia di assorbimento e normalmente attribuita al disordine cristallino del materiale ($E_U \approx 85$ meV nel K609, $E_U \approx 125$ meV nel K465).

2.3 Teoria

Per analizzare i nostri dati vogliamo seguire una strada simile a quella usata in [2, 8] ma generalizzarla al caso di un materiale non-stechiometrico. Consideriamo quindi una struttura cristallina binaria Cu-Zn in cui sono presenti R_{Cu} siti per il rame ed R_{Zn} siti per lo zinco. Volendo trattare il caso non stechiometrico supponiamo che questi siti siano occupati in generale da N_{Cu} atomi di rame e N_{Zn} atomi di zinco. Definiamo quindi la frazione di siti $g_{Cu} = R_{Cu}/(R_{Cu} + R_{Zn})$, $g_{Zn} = R_{Zn}/(R_{Cu} + R_{Zn})$ e la frazione di atomi $f_{Cu} = N_{Cu}/(N_{Cu} + N_{Zn})$, $f_{Zn} = N_{Zn}/(N_{Cu} + N_{Zn})$. In tutti i campioni di CZTS utilizzati per i dispositivi si ha un deficit di Cu e quindi $f_{Cu} < g_{Cu}$.

Come abbiamo detto in prima approssimazione 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. Usando le grandezze appena definite il parametro d'ordine a lungo raggio S diventa quindi $S = (P(Cu_{Cu}) - f_{Cu}) / (1 - f_{Cu})$ dove $P(Cu_{Cu})$ è la probabilità di trovare un atomo Cu nel sito Cu. Nel caso di campioni non-stechiometrici l'ordine perfetto non può essere raggiunto e S è limitato al valore $S_{max} = (f_{Cu} / g_{Cu} - f_{Cu}) / (1 - f_{Cu}) = (f_{Cu} g_{Zn}) / (f_{Zn} g_{Cu})$.

Il valore all'equilibrio di S può essere ricavato in maniera abbastanza semplice ricorrendo a delle teorie cinetiche approssimate come quelle proposte da Dienes e Vineyard [3, 4]. Queste teorie trascurano però il fatto che sistemi come quelli in oggetto 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 così come fenomeni quali la nucleazione, la crescita e la coalescenza di domini di ordine.

Utilizzando lo stesso approccio riportato in [3] descriviamo quindi lo scambio Cu-Zn come fosse una reazione chimica:



da cui si ricava la seguente equazione

$$\frac{dP(Cu_{Cu})}{dt} = K_O P(Cu_{Zn}) P(Zn_{Cu}) - K_D P(Cu_{Cu}) P(Zn_{Zn}). \quad (2)$$

Essendo poi

$$P(Cu_{Zn}) = \frac{N_{Cu} - P(Cu_{Cu})}{R_{Zn}} = \frac{f_{Cu}}{g_{Zn}} - P(Cu_{Cu}) \frac{g_{Cu}}{g_{Zn}}$$

$$P(Zn_{Zn}) = 1 - P(Cu_{Zn}) = 1 - \frac{f_{Cu}}{g_{Zn}} - P(Cu_{Cu}) \frac{g_{Cu}}{g_{Zn}}$$

$$P(Zn_{Cu}) = 1 - P(Cu_{Cu}),$$

si ottiene

$$\frac{dP(Cu_{Cu})}{dt} = K_O \left[\frac{f_{Cu}}{g_{Zn}} - P(Cu_{Cu}) \frac{g_{Cu}}{g_{Zn}} \right] [1 - P(Cu_{Cu})] - K_D P(Cu_{Cu}) \left[1 - \frac{f_{Cu}}{g_{Zn}} - P(Cu_{Cu}) \frac{g_{Cu}}{g_{Zn}} \right]. \quad (3)$$

Infine, dato che $P(Cu_{Cu}) = f_{Zn} S + f_{Cu}$,

la cinetica del parametro d'ordine a lungo raggio può essere scritta come

$$g_{Zn} \frac{dS}{dt} = K_O (1 - S) (g_{Zn} f_{Cu} - f_{Zn} g_{Cu} S) - K_D (g_{Zn} (1 - S) + S) (1 - f_{Zn} (1 - S)). \quad (4)$$

Si può facilmente verificare che assumendo $f_{Zn} = g_{Zn}$ l'equazione 4 è equivalente all'equazione 16 della ref.[4] valida nel caso di composti stechiometrici.

Le velocità di ordinamento (K_O) e di disordinamento (K_D) sono date da

$$K_O = f \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \exp\left(\frac{V_0 S}{2kT}\right), \quad K_D = f \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \exp\left(-\frac{V_0 S}{2kT}\right).$$

Il valore di equilibrio di S per ogni temperatura inferiore a Tc può essere ricavato ponendo a zero la parte destra dell'equazione 4. In questo modo si ottiene la seguente equazione trascendente

$$\frac{(g_{Zn} (1 - S_{eq}) + S_{eq}) (1 - f_{Zn} (1 - S_{eq}))}{(1 - S_{eq}) (g_{Zn} f_{Cu} - f_{Zn} g_{Cu} S_{eq})} = \exp\left(\frac{V_0 S_{eq}}{kT}\right). \quad (5)$$

Per piccoli valori di S_{eq} si può approssimare l'esponenziale con una funzione lineare e risolvendo l'equazione per $S_{eq}=0$ si ottiene per la temperatura critica

$$T_c = \frac{V_0 f_{Zn} g_{Cu}}{k},$$

da cui segue

$$\frac{(g_{Zn}(1 - S_{eq}) + S_{eq})(1 - f_{Zn}(1 - S_{eq}))}{(1 - S_{eq})(g_{Zn}f_{Cu} - f_{Zn}g_{Cu}S_{eq})} = \exp\left(\frac{T_c S_{eq}}{f_{Zn}g_{Cu}T}\right). \quad (6)$$

Per un valore generico di $S_{eq}(T)$ la soluzione deve essere trovata numericamente ma, una volta fissati f_{Zn} e g_{Zn} , S_{eq} è una funzione solo di $x=T/T_c$. La curva può quindi essere semplicemente riscalata lungo le ascisse utilizzando il valore di T_c desiderato.

I valori possibili per g_{Zn} sono due: $1/3$ e $1/2$. Il primo $g_{Zn}=1/3$ corrisponde al caso in cui un atomo di zinco può scambiarsi con qualsiasi atomo di rame, sia nella posizione di Wyckoff $2a$ che $2c$ (vedi Figura 7). Il secondo ($g_{Zn}=1/2$) corrisponde al caso in cui lo zinco si può scambiare solo con il rame in posizione $2c$.

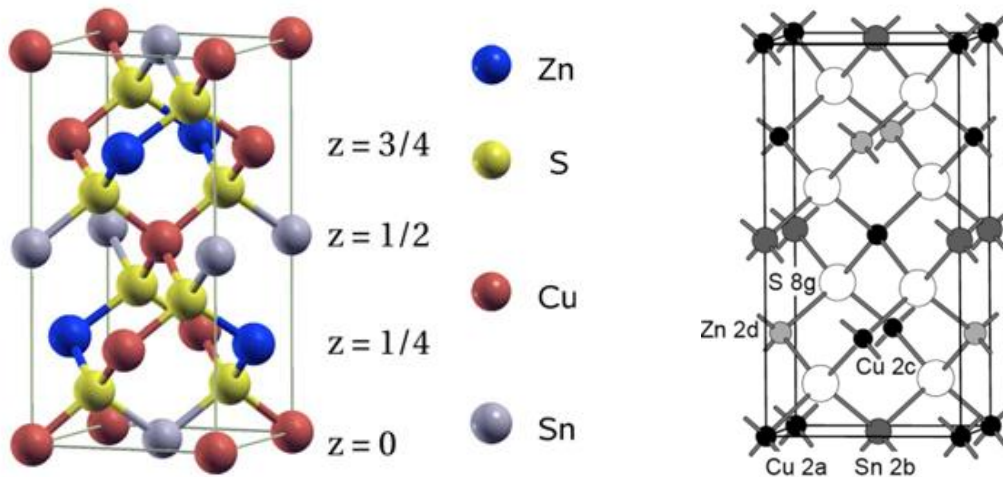


Figura 7: Struttura cristallografica del CZTS e notazione di Wyckoff dei vari siti reticolari

La forma della funzione $S_{eq}(T/T_c)$ ottenuta usando $f_{Zn}=g_{Zn}=1/3$, $f_{Zn}=g_{Zn}=1/2$ e $f_{Zn}=0.6$, $g_{Zn}=0.5$ è mostrata in Figura 8. Si può notare che se $g_{Zn}=1/3$, l'andamento del parametro d'ordine mostra alla temperatura critica T_c una discontinuità netta tipica delle transizioni al primo ordine che non è compatibile con l'andamento della E_g osservato. Questo è in accordo con le precedenti osservazioni e assunzioni secondo le quali lo scambio tra Cu e Zn avviene più facilmente nei piani Cu-Zn ($g_{Zn}=1/2$), mentre sembra meno probabile che lo zinco entri nel piano Cu-Sn. La curva con $f_{Zn}=0.6$ e $g_{Zn}=0.5$ è un esempio del tipico eccesso di zinco presente nei film di CZTS che garantiscono buone prestazioni fotovoltaiche.

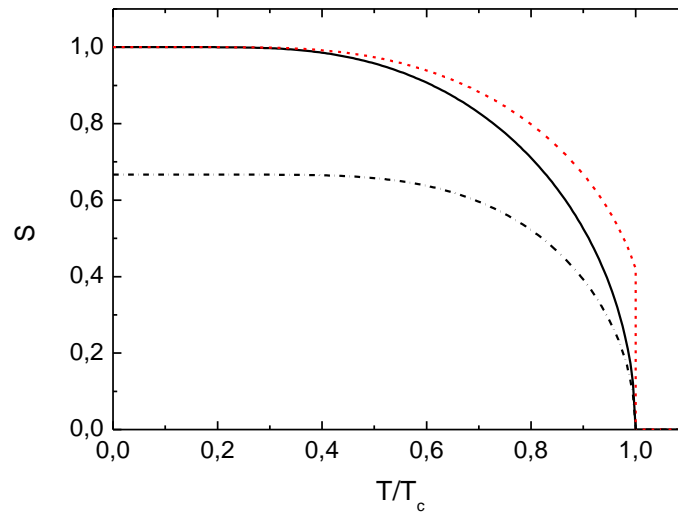


Figura 8: Parametro d'ordine S in funzione di T/T_c per $f_{zn}=g_{zn}=1/2$ (linea continua), per $f_{zn}=g_{zn}=1/3$ (linea punteggiata rossa) e per $f_{zn}=0.6, g_{zn}=0.5$ (linea tratteggiata)

2.4 Correlazione tra livello di ordine, stechiometria ed E_g

Partiamo dalla relazione tra le proprietà ottiche e il grado di ordine: non avendo misure indipendenti di S ed E_g in grado di stabilire la loro correlazione si è costretti a ricorrere a delle ipotesi o approssimazioni. La più semplice è quella di supporre una relazione lineare tra E_g e S del tipo $E_g(T) = E_{g0} - k(1-S(T))$ come fatto in [8]. Questa relazione prevede però che materiali con diverse stechiometrie convergano allo stesso valore di E_g al di sopra di T_c ma che abbiano valori diversi a bassa temperatura ($T < T_c$) (vedi Figura 8). Questo non è in accordo con i nostri primi dati sperimentali riportati in Figura 5 e ci suggerisce quindi di considerare anche l'effetto della non-stechiometria del materiale.

Una investigazione circa la dipendenza della banda proibita dalla stechiometria era stata già fatta, sempre nell'ambito di questo progetto, negli anni scorsi [13] e i dati sperimentali mostravano un dipendenza anomala della banda proibita dal rapporto $[Cu]/[Sn]$ (E_g scendeva bruscamente da 1.63 eV a 1.48 eV quando il rapporto $[Cu]/[Sn]$ diventava maggiore di 1.78). Questo studio era stato condotto senza però avere coscienza dei problemi connessi al livello di ordine e la questione deve quindi essere ripresa ora con strumenti concettuali molto migliori e avendo capito come controllare lo stato di ordine del materiale.

Notiamo innanzitutto che nel CZTS la deviazione dalla stechiometria è in massima parte accomodata tramite la creazione di un'alta concentrazione di difetti neutri. Infatti anche in materiali con deviazioni stechiometriche dell'ordine del percento, la densità di lacune dedotta dalle misure C-V rimane abbastanza bassa ($< 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). In un recente articolo [14] vengono descritte due possibilità di accomodare la tipica stechiometria ricca in zinco e povera in rame di questo materiale: nella prima la neutralità di carica viene mantenuta formando coppie di difetti antisito-vacanza di rame $[Zn_{Cu}^+ + V_{Cu}^-]$ (*A-type*), mentre nella seconda i difetti creati sono complessi di antisiti $[2Zn_{Cu}^+ + Zn_{Sn}^{2-}]$ (*B-type*). L'analisi XRD descritta in [14] suggerisce che nei difetti *A-type* la vacanza di rame si posiziona solo sul piano (Cu,Sn) nella posizione di Wyckoff Cu 2a, e l'antisito Zn_{Cu}^+ solo sul piano (Cu,Zn) nella posizione di Wyckoff Cu 2c. Per omogeneità di notazione definiamo inoltre la coppia di antisiti $[Zn_{Cu}^+ + Cu_{Zn}^-]$, che corrisponde allo scambio cationico nel piano (Cu,Zn), come un difetto unico che chiameremo *P-type*.

Seguendo quanto riportato in [15] esprimeremo la concentrazione di complessi come il numero medio contenuto in ogni cella unitaria di kesterite formata da 16 atomi. Per il CZTS stechiometrico in cui gli scambi avvengono solo nel piano (Cu,Zn) e quindi $f_{Zn}=g_{Zn}=1/2$, si ha che $[P]=1-S$ [15]. In questo caso si può raggiungere il completo disordine ($[P]=1$) che corrisponde ad una densità di difetti di $3.12 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Nel caso generale, visto che la cella unitaria convenzionale contiene 2 siti per gli atomi di Zn, abbiamo

$$[P] = 2P(\text{Cu}_{Zn}) = 2 \left(f_{Cu} - \frac{f_{Zn}}{g_{Zn}} g_{Cu} S \right). \quad (7)$$

È interessante notare che per $S = S_{\max} = (f_{Cu} g_{Zn}) / (f_{Zn} g_{Cu})$ abbiamo $[P] = 0$ e l'eccesso di atomi di Zn sarà dovuto solo a difetti di tipo A o B.

L'effetto di un alta concentrazione di questi tre tipi di difetti sulla E_g del materiale non è affatto chiaro. A tal proposito diversi gruppi hanno svolto simulazioni *ab-initio* per chiarire questo aspetto senza però giungere a conclusioni univoche [16, 17, 18, 15, 19]. Una conclusione comune è che i difetti *A-type* danno un aumento della E_g , i difetti *P-type* un restringimento, mentre i difetti *B-type* causano una diminuzione piccola o addirittura nulla di E_g . Inoltre, secondo quanto riportato in [17], la combinazione di un difetto di *A-type* con uno *P-type* neutralizza i loro effetti su E_g , che rimane invariata.

Abbiamo quindi proposto un **primo modello** riportato in [11] che prevede la seguente relazione semplificata tra la concentrazione di complessi ed E_g :

$$E_g = E_{g0} + k([A] - [P]) \quad (8)$$

I dati sperimentali si possono fittare utilizzando le equazioni 7 e 8 e assegnando dei valori ragionevoli ad $[A]$, g_{Zn} e f_{Zn} . Il cambiamento graduale di E_g permette di assumere che $g_{Zn}=1/2$ (creazione e annichilimento di difetti *P-type* avviene solo nel piano Cu-Zn). È molto più difficile invece assegnare valori ragionevoli a f_{Zn} ed $[A]$.

Nota la concentrazione di difetti $[A]$ e $[B]$ nel materiale, la frazione di atomi di zinco presenti nel piano (Cu,Zn) può essere dedotta tenendo conto della sistemazione preferenziale delle vacanze di rame nei piani Cu-Sn e dell'eccesso di zinco nei piani Cu-Zn per i difetti di tipo $[A]$

$$f_{Zn} = \frac{[Zn_{2d}]}{[Zn_{2d}] + [Cu_{2c}]} = \frac{2 + [A] + [B]}{2 + [A] + [B] + 2 - [A] - [B]} = \frac{1}{2} + \frac{[A] + [B]}{4}. \quad (9)$$

In una prima fase del lavoro, eseguita sui due campioni K465 e K609, abbiamo ritenuto poco accurato ricavare i valori esatti di $[A]$ e $[B]$ dalle misure di composizione EDX visto il grande errore tipico di queste misure e la presenza di fasi spurie (soprattutto ZnS). Ci siamo perciò limitati a fittare i dati di E_g riportati in Figura 5 usando $[A]$ come uno dei parametri liberi e supponendo che la non-stechiometria del materiale fosse dovuta solo a difetti *A-type*. Usando $g_{Cu}=g_{Zn}=1/2$, $T_c=273^\circ\text{C}$, $E_{g0}=1.595 \text{ eV}$ e $k=0.3 \text{ eV}$ si ottiene un buon accordo assumendo $[A]=0.33$ (che corrisponde a $f_{Zn}=0.582$) per il campione K465 e $[A]=0.44$ ($f_{Zn}=0.61$) per il K609. Questi valori di $[A]$ corrispondono ai valori di stechiometria riportati in Tabella 3, a loro volta in buon accordo, all'interno dell'errore di misura, con quelli misurati con l'EDX e riportati in Tabella 1.

Tabella 3: Valori di stechiometria dedotti dai valori di $[A]$ ottenuti dal fit di E_g

Sample	[Cu] at%	[Zn] at%	[Sn] at%	[S] at%
K465	21.2	15.0	12.8	51.0
K609	20.0	15.7	12.9	51.4

Avevamo anche preso in considerazione un **secondo modello**, basato sull'equazione più semplice

$$E_g = E_{g0} - k[P] . \quad (10)$$

Esso dava un fit della stessa qualità usando $g_{Cu}=g_{Zn}=1/2$, $T_c=273^\circ\text{C}$, $E_{g0}=1.73$ eV, $k=0.3$ eV e $[A]=0$ (corrispondente a $f_{Zn}=0.5$) per il campione K465 e $[A]=0.44$ (corrispondente a $f_{Zn}=0.61$) per il campione K609. Il grande valore della E_g del materiale perfetto (rispetto ai risultati delle simulazioni *ab-initio*) e la necessità di assumere una stechiometria perfetta per il campione K465 ci avevano indotto a preferire il primo modello.

Lo studio della banda proibita di una serie di campioni completamente ordinati potrebbe in teoria discriminare tra questi due modelli, visto che il secondo prevede una loro convergenza ad $E_{g0}=1.73$ eV mentre il primo modello prevede che rimanga una differenza sostanziale in funzione della stechiometria. Tuttavia questo approccio sembra molto difficile visti i lunghi tempi necessari per ordinare i materiali e le differenze nella cinetica di ordinamento che verranno descritte in seguito.

Un approccio più ragionevole sembra invece quello dello studio della banda proibita nel caso di campioni completamente disordinati. In questo caso, secondo l'equazione 7, il massimo valore di $[P]$ si ottiene quando $S=0$ e vale $[P]_{\max}=2f_{Cu}=1-([A]+[B])/2$. Perciò il primo modello prevede

$$E_g^{\min} = E_{g0} + k([A] + ([A] + [B]) / 2 - 1) , \quad (11)$$

mentre il secondo prevede

$$E_g^{\min} = E_{g0} + k(([A] + [B]) / 2 - 1) . \quad (12)$$

Per verificare quindi l'andamento di E_g^{\min} , e più in generale per approfondire gli effetti della stechiometria sulla relazione tra E_g e lo stato di ordine del materiale, abbiamo utilizzato 5 nuovi campioni con stechiometria variabile (compresa comunque nell'intervallo di composizione ottimale per i dispositivi) (vedi Figura 9) e ne abbiamo misurato la banda proibita in diversi stati di ordinamento:

- nello stato *as-grown*, ossia dopo il processo termico di solforizzazione necessario per la crescita del materiale
- nello stato completamente disordinato, ottenuto freddando bruscamente in acqua i campioni dopo un trattamento termico di 1 ora a 320°C
- in un primo stato ordinato, a seguito di un trattamento a 160°C per 24 ore, seguito da un raffreddamento molto lento con una rampa di $1^\circ\text{C}/\text{h}$
- in uno stato ulteriormente ordinato, dopo altre 48 ore a 160°C (totale 72 ore) seguito dal medesimo raffreddamento lento ($1^\circ\text{C}/\text{h}$).

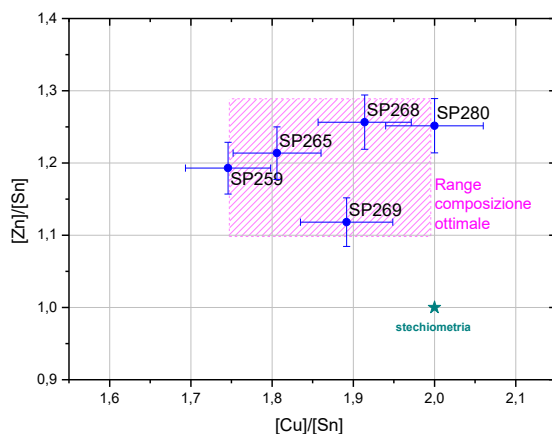


Figura 9: Composizione dei precursori utilizzati

Per questo nuovo set di campioni le analisi di composizione EDX sono state svolte sui precursori in quanto la loro omogeneità lungo lo spessore (derivante dal co-sputtering) e la loro morfologia liscia e compatta consentivano una misura più accurata. Il fatto che il trattamento termico dei precursori avvenga in un volume chiuso ci garantisce che tra campione e precursore non ci sia una variazione sostanziale del rapporto tra i metalli. I valori di E_g ottenuti nei diversi stati di ordinamento per diversi campioni in funzione del rapporto $[Cu]/[Sn]$ sono mostrati in Figura 10, e riportati in Tabella 4. I valori di [A] e [B] sono stati dedotti dal rapporto tra i metalli, considerando la forma generica $Cu_{4-2[B]-2[A]}Zn_{2+3[B]+[A]}Sn_{2-[B]}S_8$ riferita a una cella unitaria a 16 atomi come riportato in [15].

Tabella 4: Lista dei campioni/precursori con diversa stechiometria e relativi valori di E_g nei vari stati di ordinamento

Campione-precursore	[Cu]/[Sn]	[Zn]/[Sn]	E_g As-Grown	E_g Disordinato	E_g Ordinato	E_g Ordinato II	[A]	[B]
K686-SP259	1,75	1.19	1,631 eV	1,488 eV	1,559 eV	1,585 eV	0,25	0,03
K704-SP265	1,81	1.21	1,646 eV	1,482 eV	1,597 eV	1,622 eV	0,19	0,06
K712-SP269	1,89	1.12	1,653 eV	1,472 eV	1,626 eV	1,646 eV	0,11	0,03
K711-SP268	1,91	1.26	1,660 eV	1,481 eV	1,632 eV	1,652 eV	0,08	0,10
K748-SP280	2,0	1.25	1,622 eV	1.466 eV	1,580 eV	x	0	0,12

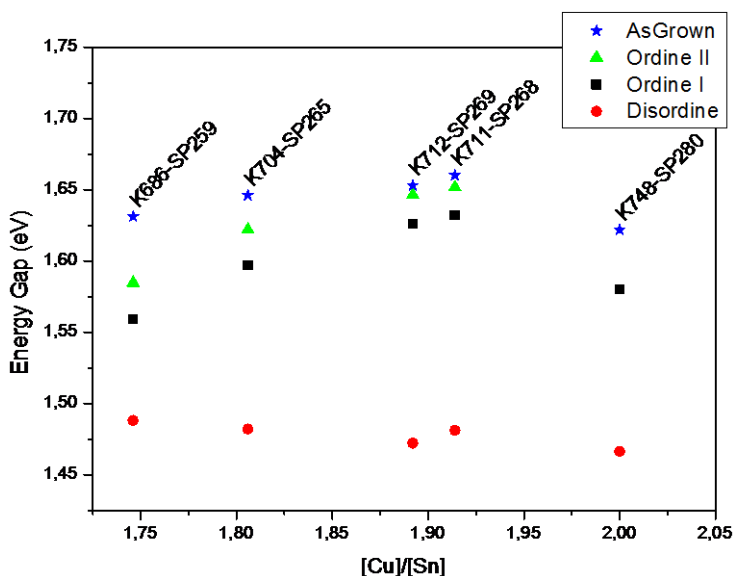


Figura 10: E_g nei diversi stati di ordinamento per i campioni a stechiometria variabile in funzione del rapporto $[Cu]/[Sn]$

Questi valori vanno confrontati con i due modelli precedentemente esposti:

- usando $E_{g0}=1.595$ eV e $k=0.3$ vediamo che il primo modello (eq. 7) non è in buon accordo con i dati dei cinque nuovi campioni, infatti per il K748 con $[Cu]/[Sn]=2$ esso prevedrebbe $E_g^{min}=1.29$ eV e cioè un valore molto più basso di quello misurato (1.47 eV). Più in generale la massima variazione di E_{gmin} osservata con le nostre variazioni di stechiometria è di soli 22 meV ed è nettamente inferiore a quella prevista dal modello (110 meV), con i valori di [A] e [B] dedotti dalle misure EDX.
- il secondo modello (eq. 10) con $E_{g0}=1.73$ eV e $k=0.3$ prevedrebbe per un campione perfettamente stechiometrico $E_g^{min}=1.43$ eV che è in migliore accordo con i dati sperimentali. Anche la variazione di E_g^{min} con la stechiometria è più compatibile con i dati sperimentali in quanto il modello prevede una variazione di circa 27 meV, in ragionevole accordo con i 22 meV osservati.

Alla luce di queste nuove evidenze sperimentali sembra che il primo modello, inizialmente utilizzato per spiegare il comportamento dei campioni K465 e K609, sia meno plausibile rispetto al secondo.

Il primo modello era stato adottato perché consentiva di interpretare l'andamento di due campioni con proprietà ottiche molto diverse, ma in realtà la differenza nel valore di E_g non può essere attribuita solo alla variazione di stechiometria nei due campioni. Ci siamo dunque convinti che il campione K465, che mostra proprietà ottiche anomale (alto valore del coefficiente di assorbimento per $E < E_g$ e basso valore di E_g nonostante un basso valore di $[Cu]/[Sn]$), dovesse essere escluso dal nuovo set di campioni per l'analisi dei dati, a differenza del K609 che è invece consistente con i nuovi campioni a stechiometria variabile (come riportato in seguito in Figura 12). È molto probabile che la stechiometria non sia l'unico fattore rilevante e che bisognerà in futuro considerarne altri: stress meccanico, contenuto di sodio, dimensione dei cristalliti etc.

Utilizziamo quindi i valori di E_g del campione K609 all'equilibrio già mostrati in Figura 5 per ricavare i nuovi parametri di fit relativi al secondo modello, come riportato in Figura 11.

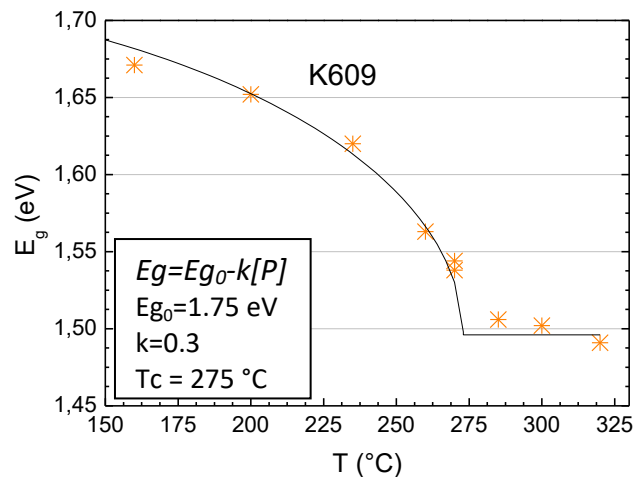


Figura 11: Valori di equilibrio di E_g a diverse temperature per il campione K609, con i parametri di fit ottenuti utilizzando il secondo modello

Inoltre per tenere in considerazione sia i difetti di tipo [A] che di tipo [B] utilizziamo la frazione di atomi di Cu nel piano (Cu,Zn) dedotta dall'equazione 9 come variabile indipendente per la relazione tra stechiometria ed E_g

$$f_{Cu} = (1 - f_{Zn}) = \frac{1}{2} - \frac{[A] + [B]}{4}. \quad (13)$$

I valori di E_g dei campioni a diverso stato di ordinamento vengono riportati quindi in funzione di f_{Cu} come mostrato in Figura 12, insieme al campione K609.

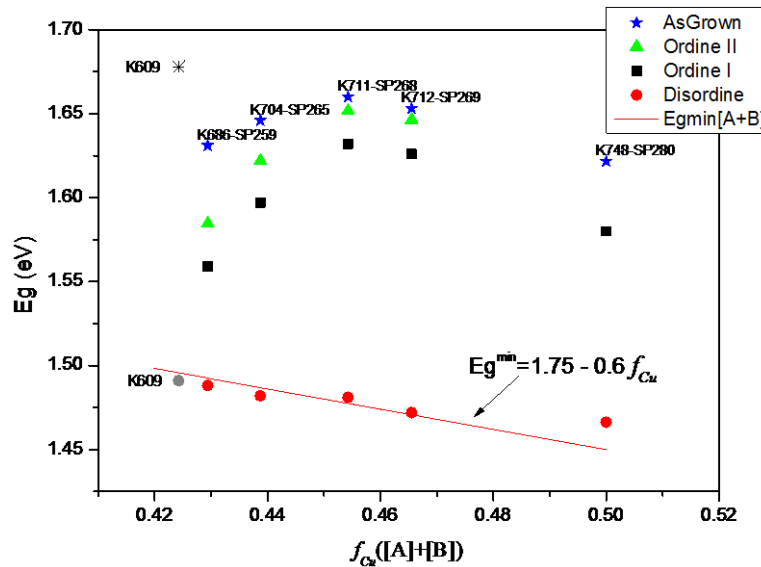


Figura 12: E_g nei diversi stati di ordinamento per i campioni a stechiometria variabile in funzione di f_{Cu} . Il campione K609 è stato aggiunto al nuovo set di dati

Il valore di E_g nei materiali disordinati (E_g^{min}) ha una dipendenza dalla stechiometria che è in buon accordo con il modello teorico presentato. Lo stato completamente ordinato invece non è facilmente raggiungibile per i nostri campioni ed è dunque impossibile verificarne la convergenza al valore $E_{g0}=1.73$ eV. Il campione K609, pur appartenendo ad un diverso set di campioni, ha un valore della banda proibita nello stato disordinato in perfetto accordo con quanto previsto per la sua stechiometria, mentre mostra un valore lievemente maggiore di quello degli altri campioni nello stato ordinato. Questo è semplicemente dovuto alla serie di trattamenti termici di ordinamento che ha subito e che ne ha determinato uno stato di ordine maggiore.

2.5 Considerazioni sulla cinetica del processo di ordinamento del CZTS

L'interpretazione dei dati di cinetica si è rivelata essere molto complicata. Un primo risultato è che la forma di $S(t)$ predetta dall'equazione 4 ha una forma a sigmoide con $d^2S/dt^2 > 0$ finché S non raggiunge circa la metà del suo valore asintotico (Figura 13). I dati sperimentali si presentano invece molto diversi e mostrano un veloce aumento iniziale seguito da un lento approccio al valore di equilibrio. Questo disaccordo potrebbe essere dovuto al fatto che gli effetti dell'ordine a corto raggio sono stati trascurati (par. 2 in ref. [4]).

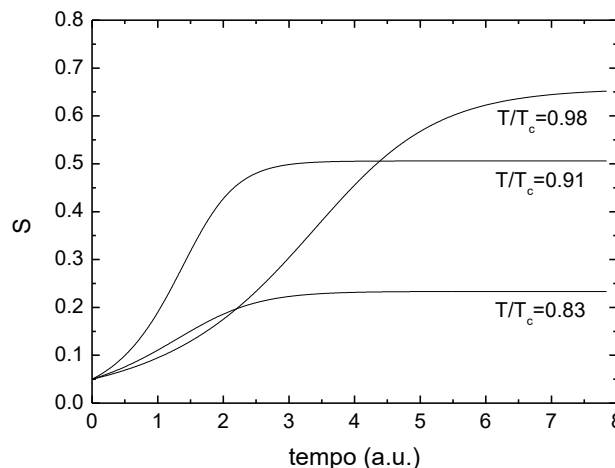


Figura 13: Andamento della funzione $S(t)$ per $f_{zn}=g_{zn}=1/2$ per diversi valori di T/T_c

Questa approssimazione, che è giustificata per $S > 0.5$, perde progressivamente validità negli stati più disordinati. I dati relativi all'annealing a 160°C del campione K609 mostrano chiaramente questo comportamento e non possono essere fittati dalla soluzione dell'equazione 4. Pertanto la curva di transiente è stata fittata approssimativamente usando un esponenziale, come riportato in Figura 14.

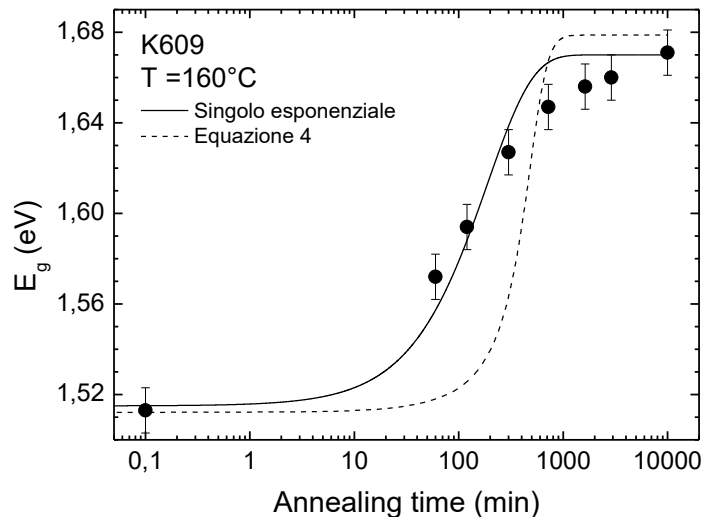


Figura 14: Possibili fit dei dati di transiente del campione K609 a 160°C

Dal fit esponenziale e attraverso un plot di Arrhenius $\tau_{ord} = \tau_0 \exp(-E_A / kT)$ sono state comunque ricavate le costanti τ_{ord} , l'energia di attivazione E_A e τ_0 , come riportato in Tabella 5.

Tabella 5: τ_{ord} , energia di attivazione E_A e τ_0 ottenuti dal fit a singolo esponenziale per i transienti di ordinamento

Sample	$\tau_{ord}(160^\circ\text{C})$ (min)	$\tau_{ord}(200^\circ\text{C})$ (min)	$\tau_{ord}(235^\circ\text{C})$ (min)	E_A (eV)	τ_0 (sec)
K465	3276	89	17	1.34	$4.1 \cdot 10^{-11}$
K609	188	4	<2	-	-

Per il campione K609 a 235°C la cinetica è troppo veloce per permettere un fit sensato e di conseguenza anche il *plot di Arrhenius* perde di significato. Nonostante la rozzezza dell'approccio il valore dell'energia di attivazione così ottenuto per il campione K465 è perfettamente ragionevole per una barriera di energia che governi lo scambio Cu-Zn.

I dati ottenuti sui nuovi 5 campioni permettono di valutare una possibile relazione tra la cinetica di ordinamento e la stechiometria del campione. Osservando gli stati di ordinamento "intermedio" si vede che in effetti la cinetica di ordinamento sembra avere una dipendenza dalla stechiometria (vedi Figura 12) e più precisamente dal rapporto [Cu]/[Sn]. Infatti il rapporto [Zn]/[Sn] volutamente cambiato in modo considerevole nei campioni K711 e K712 non influenza la cinetica di ordinamento e i due campioni mostrano alla fine degli stessi trattamenti termici valori di E_g molto simili, come riportato in Tabella 6.

Tabella 6: E_g in diversi stati di ordine dei campioni K711 e K712 che differiscono solo per il contenuto di Zn

Campione-precursore	Zn/Sn	Energy gap As-Grown	Energy gap Disordinato	Energy gap Ordinato	Energy gap Ordinato II
K712-SP269	1,12	1,65 eV	1,47 eV	1,63 eV	1,65 eV
K711-SP268	1,26	1,66 eV	1,48 eV	1,63 eV	1,65 eV

Tuttavia questa dipendenza dalla stechiometria non è in grado di spiegare la differenza di cinetica di ordinamento tra i campioni K465 e K609 (così come non è in grado di spiegare il basso valore della gap del campione K465).

Un'ulteriore conferma della presenza di grandi differenze di cinetica tra campioni diversi proviene dal riesame delle variazioni di E_g (circa 150 meV) che avevamo precedentemente riportato in [13] attribuendole alla semplice variazione di stechiometria.

Sottoponendo i vecchi campioni esaminati in quel lavoro a processi di ordinamento e disordinamento controllati, abbiamo infatti verificato che tali variazioni devono essere attribuite alla diversa velocità con cui questi campioni si ordinavano durante il processo di raffreddamento.

In altre parole abbiamo verificato che i campioni con $[Cu]/[Sn]>1.78$ che mostravano una E_g piccola (circa 1.48 eV) hanno una cinetica di ordinamento così lenta che la banda proibita rimaneva quella dello stato disordinato anche dopo il lento raffreddamento con cui terminava il processo di crescita. La dipendenza della velocità di ordinamento dal rapporto $[Cu]/[Sn]$ di questo set di campioni è perciò opposta a quella della nuova serie di campioni mostrata in Figura 10.

Dobbiamo quindi dedurre che le differenze nelle velocità di ordinamento non dipendono solo dalla stechiometria e che altri fattori possono essere ancora più importanti. Come suggerito anche per il valore assoluto di E_g , fattori plausibili sono lo stress, il contenuto di sodio e la microstruttura dei film. Una correlazione visibile nel vecchio set di campioni è quella che i materiali "lenti" hanno dimensioni medie dei cristalliti nettamente più piccole dei materiali "veloci".

Tuttavia questo è solo un primo indizio e per ottenere una spiegazione convincente di queste differenze saranno necessari ulteriori approfondimenti sperimentali e teorici.

3 Conclusioni

In questa annualità si è esteso il lavoro dell'anno precedente riguardante gli effetti del disordine cationico sulle proprietà ottiche del CZTS. Dal punto di vista sperimentale abbiamo misurato in due campioni diversi il valore di equilibrio della banda proibita (E_g) del materiale a temperature intorno alla temperatura critica di transizione, acquisendo anche alcuni dati sperimentali sulla cinetica di ordinamento. Inoltre per valutare meglio l'effetto della stechiometria sulla relazione tra proprietà ottiche e grado di ordinamento del CZTS, abbiamo esaminato in maniera meno approfondita anche un altro set di campioni in cui la composizione è stata cambiata in modo sostanziale e controllato.

Per interpretare questi dati abbiamo sviluppato i modelli teorici a disposizione che descrivono cinetica ed equilibrio del parametro d'ordine S estendendoli anche al caso di materiali non-stechiometrici.

Utilizzando questo modello migliorato abbiamo valutato due possibili relazioni lineari tra E_g , livello di ordine e stechiometria del materiale. Il risultato di questa analisi è abbastanza sorprendente in quanto suggerisce per il CZTS perfettamente ordinato e stechiometrico una banda proibita di circa 1.73 eV e cioè un valore sensibilmente più alto di quello comunemente accettato e di quello previsto dalle simulazioni *ab-initio*. Questo valore si riduce a soli 1.43 eV nel materiale completamente disordinato.

Ancora più complessa si è rivelata l'interpretazione della cinetica del processo di ordinamento. Essa non sembra seguire i modelli analitici disponibili e mostra enormi differenze anche tra campioni abbastanza simili. Questo deve indurre ad una notevole cautela nell'analisi dei dati sperimentali e richiederà ulteriori indagini per chiarire l'origine di queste diversità di comportamento.

4 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*, vol. 145, p. 699, 1934.
- [2] 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.*, vol. 104, p. 041911, 2014.
- [3] G. J. Dienes, "Kinetics of order-disorder transformations," *Acta Metallurgica*, vol. 3, p. 549, 1955.
- [4] G. H. Vineyard, "Theory of order-disorder kinetics," *Phys. Rev.*, vol. 102, p. 981, 1956.
- [5] S. Schorr, "The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study," *Sol. En. Mater. Sol. Cells*, vol. 95, pp. 1482–1488, 2011.
- [6] L. Choubrac, M. Paris, A. Lafond, C. 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.*, vol. 15, p. 10722, 2013.
- [7] 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.*, vol. 53, p. 8646, 2014.
- [8] 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.*, vol. 105, p. 112106, 2014.
- [9] 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*, vol. 14, p. 1424, 2014.
- [10] 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.*, vol. 54, p. 015503, 2015.
- [11] M. Valentini, C. Malerba, F. Menchini, D. Tedeschi, A. Polimeni, M. Capizzi, and A. Mittiga, "Effect of the order-disorder transition on the optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Applied Physics Letters*, vol. 108, p. 211909, 2016.
- [12] G. Owen, "Suppression of interference effects in spectroscopy using an integrating sphere," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, p. 1369, 1997.
- [13] 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.*, vol. 582, pp. 528–534, 2014.
- [14] A. Lafond, L. Choubrac, C. Guillot-Deudon, P. Deniard, and S. Jobic, "Crystal structures of photovoltaic chalcogenides, an intricate puzzle to solve: the cases of CIGSe and CZTS materials," *Z. anorg. allg. Chem.*, vol. 638, pp. 2571–2577, 2012.
- [15] J. J. S. Scragg, J. K. Larsen, M. Kumar, C. Persson, J. Sendler, S. Siebentritt, and C. Platzer-Bjorkman, "Cu-Zn disorder and band gap fluctuations in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$: Theoretical and experimental investigations," *Phys. Status Solidi B*, vol. 253, pp. 247–254, 2016.
- [16] J. Paier, R. Asahi, A. Nagoya, and G. Kresse, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as a potential photovoltaic material: A hybrid Hartree-Fock density functional theory study," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 115126, 2009.
- [17] D. Huang and C. Persson, "Band gap change induced by defect complexes in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Thin Solid Films*, vol. 535, p. 265, 2013.
- [18] S. Chen, A. Walsh, X. Gong, and S. 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.*, vol. 25, pp. 1522–1539, 2013.
- [19] W. Xiao, J. Wang, X. Zhao, J. Wang, G. Huang, L. Cheng, L. Jiang, and L. Wang, "Intrinsic defects and Na doping in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$: A density-functional theory study," *Solar Energy*, vol. 116, p. 125, 2015.

Curriculum scientifico del gruppo della Sapienza - Università di Roma

Il gruppo di ricerca dell'Università di Roma la Sapienza è guidato dal Prof. Antonio Polimeni, Associato di "Fisica della Materia Condensata" al Dipartimento di Fisica. Il Prof. Polimeni è autore, con i suoi collaboratori, di oltre 190 articoli su riviste internazionali nei seguenti settori:

- Effetti del disordine sulla fotoluminescenza di eterostrutture, quantum wells e quantum dots.
- Effetti dell' idrogeno sulle proprietà elettroniche e strutturali di materiali III-N-V.
- "Band gap engineering" di nitruri diluiti tramite idrogenazione post-crescita.
- Proprietà elettroniche di nanofili di GaAs, (InGa)As, e InP.
- Osservazione del confinamento quantistico degli eccitoni in barriere quantistiche.
- Studio delle proprietà elettroniche di quantum dots di semiconduttori.
- Realizzazione e ottimizzazione di lasers basati su quantum dots .
- Magneto-tunneling spectroscopy applicata a dispositivi contenenti quantum dots.
- Proprietà elettroniche di nitruri diluiti sottoposti a campi magnetici e pressione idrostatica.