



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

Crescita e caratterizzazione di film sottili semiconduttori

$\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$

F. Biccari, C. Malerba^{}, P. Mangiapane, A. Mittiga, E. Salza, M. Valentini^{**},
G. Arabito, L. Mannarino^{***}*

Report RdS/2010/160

CRESCITA E CARATTERIZZAZIONE DI FILM SOTTILI SEMICONDUTTORI $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$

F. Biccari, C. Malerba^{*}, P. Mangiapane, A. Mittiga, E. Salza, M. Valentini^{**},
G. Arabito, L. Mannarino^{***}

ENEA, UTRINN-FVC, C.R. Casaccia

^{*} Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e Tecnologie Industriali, Università di Trento

^{**} Dipartimento di Fisica, Università di Roma, "Sapienza"

^{***} FN S.p.A

Settembre 2010

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Produzione e fonti energetiche

Tema: "Tecnologie innovative di generazione di energia elettrica da fonti rinnovabili"

Responsabile Tema: Paola Delli Veneri, ENEA

Introduzione

I dispositivi fotovoltaici a film sottile hanno il vantaggio fondamentale di usare piccoli quantitativi di materiale attivo e quello accessorio di prestarsi bene allo sviluppo di moduli monolitici di grandi dimensioni. Grazie a queste caratteristiche garantiscono una via sicura per la riduzione del costo in €/W dei moduli fotovoltaici e stanno lentamente conquistando quote di mercato.

La tecnologia a film sottile che ha raggiunto la migliore efficienza di conversione è quella basata su leghe CIGS (Copper Indium-Gallium Selenide). Le celle di piccola area basate sul CIGS ($\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ con $x = 0.3$) hanno raggiunto una efficienza record del 20.3%. Nel 2009 sono stati prodotti moduli in CIGS per circa 210 MW con efficienze tipiche intorno al 12%. Secondo dati presentati da ricercatori della Würth solar nel 2008, l'energy pay-back time dei moduli al CIS è di soli 1.5 anni mentre, per quanto riguarda i costi, sono previsti in calo a valori ben inferiori alla fatidica soglia di 1 \$/Wp. Di conseguenza il settore è in forte espansione, grazie ad investimenti superiori al miliardo di euro, e le capacità produttive saliranno a valori di alcuni GW/anno nei prossimi due/tre anni.

Sfortunatamente questa tecnologia non si può proporre come una soluzione primaria delle necessità energetiche perché l'intera produzione mondiale di indio permetterebbe, con le tecnologie attuali, di produrre moduli per un massimo di 10 GW/anno. Oltretutto l'indio è molto richiesto per la fabbricazione di flat-panel display e questo ha fatto già lievitare il suo costo di un fattore 10 in pochi anni: un ulteriore aumento della domanda potrebbe causare, in futuro, anche problemi di costi. È bene notare che limitazioni simili esistono anche per il Tellurio necessario alla fabbricazione di moduli fotovoltaici in CdTe.

Visti questi problemi, sono in corso in alcuni laboratori giapponesi ed europei, ricerche volte allo sviluppo di materiali simili al CIS ma in cui l'indio è sostituito da una coppia di metalli (II-IV). La loro composizione chimica è perciò $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$, dove "II" è un metallo divalente (Zn, Cd, Fe), "IV" è un elemento tetravalente (Sn, Ge, Si) e "VI" è un calcogeno (S, Se).

Dato lo stato preliminare delle ricerche e la varietà di materiali e di approcci a disposizione il campo è ancora abbastanza aperto e si è deciso di avviare in ENEA un progetto con l'obiettivo finale di arrivare alla fabbricazione di una cella fotovoltaica a film sottile basata su un composto della famiglia $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ di piccola area ma con una efficienza significativa (dell'ordine del 5%).

L'attività verrà centrata sul materiale che ha finora dato i migliori risultati, e cioè il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, ma con esplorazioni collaterali di altri candidati, se ritenuti promettenti.

Abbiamo anche cercato di effettuare uno studio per confrontare i vari componenti della famiglia $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ in base alle conoscenze attuali ma ci siamo resi conto che queste conoscenze sono veramente limitate: l'esplorazione di altri composti è perciò una impresa ad alto rischio che richiederebbe uno sforzo molto grande ma che potrebbe dare risultati del tutto originali.

Ovviamente la prima fase del progetto è la produzione di un film sottile di un composto $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ con proprietà optoelettroniche adatte alla costruzione della cella.

Si è deciso di utilizzare una tecnica di crescita a due step in cui inizialmente si deposita un film precursore contenente almeno gli elementi metallici nelle corrette proporzioni e poi lo si sottopone ad un trattamento a temperature dell'ordine di 500°C in ambiente gassoso contenente zolfo per cristallizzare il composto desiderato.

Tra le varie tecniche adatte alla deposizione di un film precursore contenente gli elementi nelle corrette proporzioni, si è utilizzata la deposizione sequenziale per evaporazione di ZnS, Sn e Cu. L'annealing del film precursore è stato per il momento effettuato usando la semplice polvere di zolfo e solo in caso di risultati insufficienti si passerà all'utilizzo del più pericoloso H_2S .

I materiali sono stati caratterizzati dal punto di vista strutturale (XRD e SEM), ottico (tramite riflettanza e trasmittanza per determinare il valore ed il tipo di gap e luminescenza per valutare i difetti) ed elettrico (conducibilità, mobilità da effetto Hall, fotoconducibilità ecc.)

Confronto tra i vari componenti della famiglia $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ in base alle conoscenze attuali

I semiconduttori $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ possono essere considerati una derivazione delle più semplici e conosciute calcopirite tramite il processo noto come *cross substitution* consistente nella sostituzione di un elemento con coppie appartenenti ad altri gruppi della tabella periodica mantenendo però costante il rapporto tra numero di atomi ed elettroni di valenza complessivi. In questo caso si tratta della sostituzione degli atomi con valenza III con coppie di atomi con valenza II e IV. La loro struttura cristallografica può essere quella della kesterite o della stannite che si differenziano solo per una diversa disposizione degli atomi dei gruppi I e II. Per esempio il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ adotta la struttura chiamata kesterite mentre il $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ adotta quella della stannite [1]. Dal punto di vista degli spettri di diffrazione di raggi X la differenza è sottile e si osserva solamente in un differente rapporto di intensità delle linee $I(211) : I(202)$. Le celle unitarie di queste strutture sono rappresentate in Figura 1.

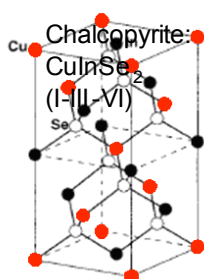


Figura 1. Rappresentazione schematica delle strutture cristalline della calcopirite, stannite e kesterite.

Quali semiconduttori $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ sono adatti per il fotovoltaico? Al momento i due composti più studiati sono il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (con una gap di circa 1.45 eV) e il $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (con una gap di circa 1 eV). È con un composto intermedio tra i due (con $E_g = 1.2$ eV) con cui la IBM ha realizzato la cella con l'efficienza record (9.66%) [2]. Questi materiali hanno l'ulteriore vantaggio di essere composti da elementi abbondanti e non tossici. Le alternative possibili sono in linea di principio molte e per valutare il loro interesse oltre ai problemi di costo, disponibilità e pericolosità dobbiamo almeno considerare il requisito di una gap non molto superiore ad 1.5 eV se si pensa a celle singole: materiali a gap maggiore possono ovviamente essere utili per le multigiunzioni.

Gli elementi che potrebbero essere usati nelle quattro posizioni sono:

valenza						
I	Cu	Ag				
II	Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd
IV	Si	Ge	Sn	Pb		
VI	O	S	Se	Te		

Un trend chimico generale dovrebbe essere quello di avere gap decrescenti al crescere delle masse atomiche dei costituenti. Questo trend è anche confermato da calcoli della gap di Penn di un gran numero di composti [3].

L'utilizzo di Cd e Pb potrebbe incontrare difficoltà di tipo legale connesse alla loro pericolosità mentre Ge e Te hanno gravi problemi di disponibilità delle materie prime.

Eliminando questi quattro elementi e l'ossigeno che probabilmente dà solo materiali con gap eccessiva, avremmo ancora 40 possibilità. Se il trend con la massa atomica fosse rispettato rigorosamente l'unico modo per avere gap inferiori a quella del CZTS sarebbe l'uso del selenio e/o dell'argento. Il costo di quest'ultimo elemento (circa 500 \$/kg) al momento è inferiore a quello dell'indio usato per i moduli in CIGS e non rappresenta un problema. Purtroppo, il valore della gap è noto approssimativamente solo per 5 di questi

composti (vedi Tabella 1 **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.**) e anche per il $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ per il $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ sono ancora in corso delle controversie [4, 5].

Tabella 1. Composti quaternari con struttura kesterite o stannite di cui si conosce il valore della gap.

	E_g	Rif.
$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$	1.0	[5]
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	1.43	[6]
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	2.33	[7]
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	3.25	[7]
$\text{Ag}_2\text{ZnSnS}_4$	2.0	[8]

Inoltre l'unico dato relativo alla sostituzione del rame con l'argento va in controtendenza rispetto alle attese.

Le restanti conoscenze attuali riguardano solo la struttura cristallina (stannite o kesterite) mentre il resto (valore e tipo (diretta/indiretta) della gap, masse efficaci, mobilità ecc.) è completamente ignoto.

Molto lavoro (sperimentale o da calcoli ab-initio) è necessario per la valutazione di questi nuovi semiconduttori.

Caratteristiche del CZTS

Diagramma di fase del sistema $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{ZnS}$

La formazione e gli effetti delle fasi spurie sono argomenti centrali nello sviluppo di un semiconduttore quaternario. Il sistema $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{ZnS}$ ha un diagramma di fase particolarmente complesso [9, 10]. Esaminandolo si vede che la regione di stabilità del $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ è abbastanza ridotta, e anche piccole deviazioni di stechiometria dell'ordine del 3 - 4% sono sufficienti a creare segregazione di fasi secondarie.

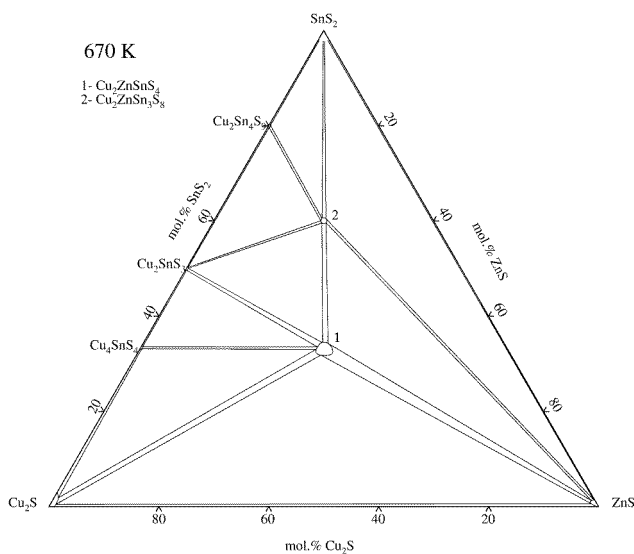
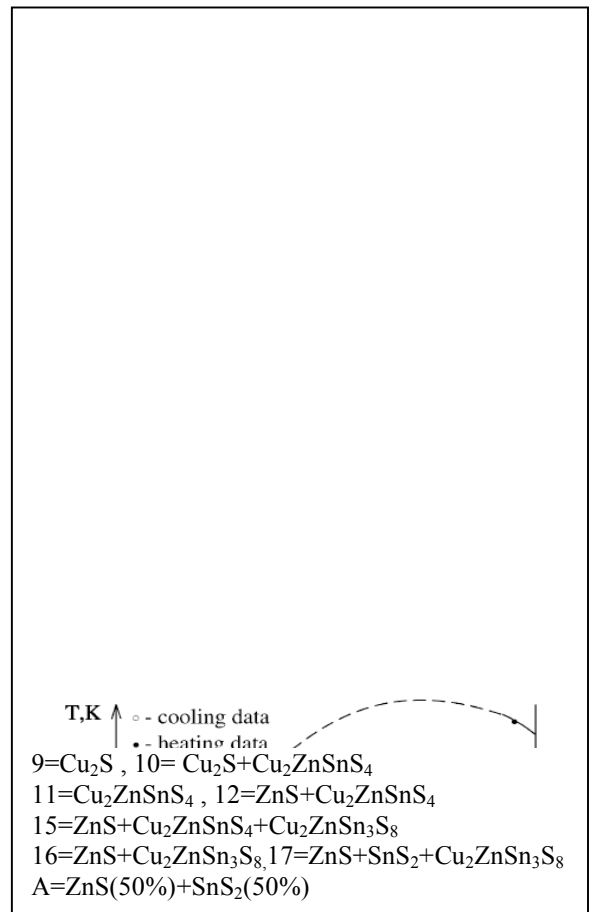


Figura 2. Sopra: sezione isoterma del sistema $\text{Cu}_2\text{S}-\text{SnS}_2-\text{ZnS}$ a 670 K. A fianco: Diagramma di fase $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnS}(50\%)+\text{SnS}_2(50\%)$. Entrambe le immagini sono prese da [10].



In particolare un eccesso di Cu crea Cu_xS (in film ricchi in Zn) o Cu_2SnS_3 (in film ricchi in Sn). Il Cu_2SnS_3 forma una soluzione solida con il CZTS riducendo la gap e aumentandone la sua conducibilità mentre il CuS è altamente conduttivo e genera basse resistenze di shunt nei dispositivi.

Nel caso del CIS questo effetto viene tollerato perché la presenza di Cu_xS favorisce la crescita dei grani. In questo materiale il Cu_xS segrega in superficie e può essere eliminato con un etching selettivo con KCN. Non è ancora chiaro se la stessa procedura può essere usata efficacemente anche nel CZTS.

Una deficienza di Cu invece porterebbe alla formazione di SnS in film ricchi in Sn. Questa fase ha pressione di vapore abbastanza alta anche a temperature intorno ai 400°C e quindi può rievaporazione in opportune condizioni. In effetti la deposizione di CZTS tramite co-evaporazione da quattro sorgenti di Cu, ZnS, S e di SnS_2 o Sn metallico comporta, a parità di flussi incidenti, una tendenza a perdere Sn all'aumentare della temperatura del substrato [9]. Usando SnS_2 la deposizione doveva essere effettuata su substrati mantenuti a temperature inferiori a 450°C per limitare la rievaporazione dello SnS_2 .

L'eccesso di Zn porta infine alla segregazione di ZnS che ha una gap molto alta e che potrebbe dare regioni di cella non efficienti in termini di prestazioni fotovoltaiche o un allargamento della gap del CZTS.

Le fasi spurie principali sono elencate in 2: alcune di queste compaiono come prodotti intermedi di reazione (a $T < 500^\circ\text{C}$), altre invece sono presenti anche nel film finale [11, 12].

Tabella 2. Principali fasi spurie che possono comparire durante la crescita del CZTS

Composto	Minerale	Stabilità	Struttura	E_g (eV)	Scheda XRD
CuS	Covellite (Cv)	$T < 507^\circ\text{C}$	esagonale	1.7	06-0464 75-2233
Cu ₂ S	Low-Chalcocite (α -Ch)	$0^\circ\text{C} < T < 104^\circ\text{C}$	ortorombica	1.18 Rif. [13]	23-0961 73-1138
Cu ₂ S	High-Chalcocite (β -Ch)	$90^\circ\text{C} < T < 435^\circ\text{C}$	esagonale		84-0206
Cu ₉ S ₅	Digenite (Dg)	$72^\circ\text{C} < T < 1130^\circ\text{C}$	romboedrica	1.8 Rif. [14]	47-1748 84-1770
Cu ₃₁ S ₁₆	Djurleite (Dj)	$T < 93^\circ\text{C}$	ortorombica	1.4	42-0564 83-1463
Cu ₇ S ₄	Anilite (An)	$T < 75^\circ\text{C}$	ortorombica		72-0617
2H-ZnS	Wurtzite		esagonale	3.91	79-2204
ZnS	Sphalerite		cubica	3.54	05-0566 71-5975
α -SnS	Herzenbergite	$T_{\text{melt}} < 605^\circ\text{C}$	ortorombica	1.3 Rif. [15]	83-1758
β -SnS		$T_{\text{melt}} > 605^\circ\text{C}$			73-1859
Sn ₂ S ₃	Ottemanite			1 Rif. [15]	75-2183
2H-SnS ₂	Berndtite	$T_{\text{melt}} = 870^\circ\text{C}$	esagonale	2.2 Rif. [15]	23-0677 83-1705
4H-SnS ₂					21-1231
Cu ₃ SnS ₄	Isostanite		ortorombica		36-0218
Cu ₂ ZnSnS ₄	Kesterite		tetragonale	1.45	26-0575

Proprietà elettroniche del Cu₂ZnSnS₄

Grazie alle sue applicazioni fotovoltaiche, le proprietà elettroniche del CZTS sono diventate un argomento di grande interesse. Nel 2010 sono stati pubblicati numerosi articoli riguardanti la previsione di queste proprietà a partire da calcoli ab-initio [16, 17, 18, 19, 20].

Il lavoro di Persson [16] dà informazioni molto interessanti sui valori di bandgap e di massa efficace degli elettroni. I suoi calcoli prevedono che il CZTS abbia una gap diretta al punto Γ con $E_g = 1.56$ eV (a $T = 0$ K). Questo dato è in accordo abbastanza buono con i due soli esperimenti [6,7] effettuati su cristalli singoli di CZTS mentre le numerose misure eseguite su film sottili policristallini danno risultati molto variabili a seconda della stechiometria del materiale e non permettono quindi di determinare in modo chiaro il valore della gap del semiconduttore privo di difetti. Un'analisi più dettagliata delle proprietà ottiche del CZTS è presente nella relazione dell'Università la "Sapienza" di Roma, redatta in parallelo a questo documento [21].

La massa efficace degli elettroni (che nel CZTS sono i portatori minoritari) è un altro parametro fondamentale per le applicazioni fotovoltaiche in quanto più basso è il suo valore più alta sarà la mobilità. I calcoli di Persson [16] predicano per l'elettrone una massa efficace isotropa $m_e^* = 0.18 m_0$ nel CZTS e un valore ben inferiore ($m_e^* = 0.07 m_0$) nel CZTSe (in cui lo zolfo è completamente sostituito dal selenio):

questo valori sono confrontabile con quelli che si hanno nei composti contenenti indio ($m_e^* \approx 0.2 m_0$ nel CIGS ed $m_e^* \approx 0.1 m_0$ nel CIGSe). La riduzione di massa efficace è probabilmente uno dei fattori (anche se non il principale) che spiega i migliori risultati ottenuti con i semiconduttori contenenti selenio.

Un altro argomento importante affrontato dai teorici è quello dei difetti e del loro effetto sul tipo di conducibilità del materiale. Il CZTS è infatti un semiconduttore spontaneamente di tipo p ed è importante capire se è possibile ottenere anche del CZTS di tipo n in quanto vicino ad una giunzione il livello di Fermi deve comunque essere in grado di avvicinarsi alla banda di conduzione. Il numero di difetti “di punto” in un materiale quaternario come il CZTS è ovviamente alto comprendendo le vacanze (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , V_S), gli interstiziali (Cu_i , Sn_i , Zn_i) e gli antisiti (Sn_{Cu} , Sn_{Zn} , Zn_{Cu} , Zn_{Sn} , Cu_{Zn} , Cu_{Sn}). Questi difetti possono essere divisi in accettori (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , Cu_{Zn} , Cu_{Sn} , Zn_{Sn}) e in donori (V_S , Cu_i , Sn_i , Zn_i , Sn_{Cu} , Zn_{Cu} , Sn_{Zn}). La conducibilità spontanea di tipo p deve essere evidentemente attribuita alla presenza di difetti intrinseci accettori con bassa energia di formazione. A differenza del CIS, in cui il livello accettore dominante è quello introdotto dalla vacanza di rame, V_{Cu} , i calcoli ab-initio [17, 20] mostrano che nel CZTS il difetto intrinseco dominante è l'antisito Cu_{Zn} che, nella regione di stabilità del composto, ha l'energia di formazione più bassa di tutti gli altri: uno degli articoli [20] la prevede essere negativa in ogni caso mentre l'altro prevede che diventi comunque negativa non appena si cerca di allontanare il livello di Fermi più di 0.12 eV dalla banda di valenza. Questo implicherebbe non solo l'impossibilità di drogare il CZTS di tipo n, ma anche delle difficoltà nell'ottenere l'inversione di tipo nelle vicinanze di una eterogiunzione con un semiconduttore n-type. La situazione è comunque ulteriormente complicata dalla facilità di formazione di difetti complessi come per esempio ($Cu_{Zn}^- + Zn_{Cu}^+$), ($V_{Cu}^- + Zn_{Cu}^+$), e ($Zn_{Sn}^{2-} + 2Zn_{Cu}^+$) e necessita di ulteriori approfondimenti.

I risultati sperimentali confermano che il CZTS tende spontaneamente ad avere una alta conducibilità di tipo p. I valori della conducibilità elettrica dei film di CZTS e della mobilità delle lacune riportati in letteratura dipendono ovviamente della tecnica di preparazione del campione e sono probabilmente affetti anche dalla presenza di fasi spurie.

Le mobilità variano da 5 a 12 $cm^2/(V s)$ nel caso di materiali ottenuti tramite solforizzazione di precursori metallici preparati per ion beam sputtering [22], mentre i valori scendono intorno a 6 - 7 $cm^2/(V s)$ nel caso in cui i precursori metallici vengano depositati per RF magnetron sputtering. La resistività elettrica di questi campioni è inferiore ad 1 Ωcm . La mobilità maggiore, circa 30 $cm^2/(V s)$, è stata ottenuta dal gruppo di Liu [23] su un film cresciuto per reactive co-sputtering dei tre metalli in un'atmosfera di H_2S . In questo caso il film presenta una resistività di 5.4 Ωcm . In tutti e tre i casi il valore della gap è di circa 1.52 eV. Valori di resistività intorno a 200 Ωcm sono stati ottenuti da Nakayama e Ito [24] su un film di CZTS ottenuto tramite annealing in atmosfera di H_2S di un precursore quaternario policristallino preparato per spray-deposition. Gli autori mostrano che la resistività del materiale scende rapidamente allontanandosi dalla regione di stechiometria, in particolare all'aumentare della concentrazione del rame rispetto a quella degli altri metalli. Lo stesso effetto è stato osservato più recentemente su film di CZTSe ottenuti per coevaporazione [25]. La resistività di questi campioni mostra infatti una variabilità da 0.02 Ωcm fino a 23 Ωcm , al diminuire del rapporto $Cu/(Sn+Zn)$ da 1.14 a 0.83. Non è chiaro se questa dipendenza della conducibilità dal contenuto di rame debba essere attribuita ad una maggiore concentrazione di difetti Cu_{Zn} oppure alla presenza della fase spuria CuS [26].

Questi valori di conducibilità e mobilità, ottenuti tramite misure di effetto Hall corrispondono ad una concentrazione di portatori liberi p molto elevata (dell'ordine di $5 \times 10^{18} cm^{-3}$).

La concentrazione di buche può essere però ottenuta anche da una misura della larghezza della regione di svuotamento in giunzioni CdS/CZTS. Analizzando misure di Quantum efficiency eseguite su celle fotovoltaiche di questo tipo sono stati trovati valori nettamente inferiori, nel range di $(0.5 - 5) \times 10^{16} cm^{-3}$ [27]. Anche altre stime, effettuate a partire da misure di capacità-tensione effettuate su celle solari di buona qualità [28], portano a concentrazioni di buche nel range $10^{16} - 10^{17} cm^{-3}$. Sembra quindi che il materiale necessario per realizzare dispositivi fotovoltaici funzionanti debba essere sufficientemente resistivo, probabilmente come indice di una bassa concentrazione di difetti.

Tecniche di crescita

Nel corso degli anni sono state sperimentate molte tecniche di crescita: “vapor phase by iodine transport” [29], deposizione per spray del precursore e successiva solforizzazione [24], co-evaporazione

reattiva [1, 30, 31], precursore per evaporazione e successiva solforizzazione [32, 33, 34, 35, 28], sputtering [36, 37, 26, 38, 22], co-sputtering [39], [40], spray pyrolysis [41], PLD [42], [43], sol-gel [44], [45] ed elettrodeposizione [46, 47, 48, 49, 50].

Tuttavia la procedura più utilizzata per ottenere il CZTS consiste in una tecnica a due step: con il primo step si ottiene un precursore contenente i tre metalli (Zn, Cu, Sn) in proporzioni opportune, e il secondo step consiste nel trattamento termico di tale precursore in presenza di zolfo.

Il precursore può essere ottenuto attraverso diverse tecniche:

- Co-sputtering dai metalli o dai solfuri separati (per esempio SnS, Cu₂S e ZnS) [39]
- Deposizione sequenziale (per evaporazione o sputtering) dei metalli o dei rispettivi solfuri metallici (per esempio SnS, Cu₂S e ZnS) [32, 37]
- Elettrodeposizione [50]
- *Spin coating* [2]

È con l'ultima tecnica che, molto recentemente, un gruppo di ricercatori dell'IBM ha realizzato celle con efficienza del 9.6% basate su Cu₂ZnSn(S,Se)₄ in cui il rapporto S/(S+Se) vale circa 0.4 [2]. Il materiale è stato ottenuto tramite *spin coating* di un inchiostro che usa come solvente l'idrazina e che contiene CuSe_{1-x}S_x, SnSe_{1-x}S_x e nanoparticelle di ZnSe. Il precursore ottenuto per spin coating viene poi convertito in un film cristallino di Cu₂ZnSn(S,Se)₄ con una ricottura a 540°C in presenza di vapori di zolfo. Lo stesso processo però sembra incapace di dare buone celle basate su CZTS puro.

Il trattamento termico in presenza di zolfo (solforizzazione) può essere eseguito utilizzando zolfo in polvere oppure un flusso di H₂S; sembra che quest'ultimo trattamento dia risultati migliori per quanto riguarda la cristallinità e le prestazioni fotovoltaiche del materiale.

In effetti il gruppo leader nella preparazione del CZTS (H. Katagiri, Dep. Electr. Electron. Syst. Eng., Nagaoka Natl. Coll. of Techn., Japan, che lavora in collaborazione con il Materials Department della Toyota Central R&D Lab.) ha realizzato la cella con l'attuale record di efficienza [40] usando un processo in cui il precursore (depositato per Co-sputtering di Cu, SnS e ZnS) viene solforizzato per 3 h a 580°C in un flusso di N₂/H₂S.

La curva *I-V* della cella record di Katagiri è riportata in Figura 3.

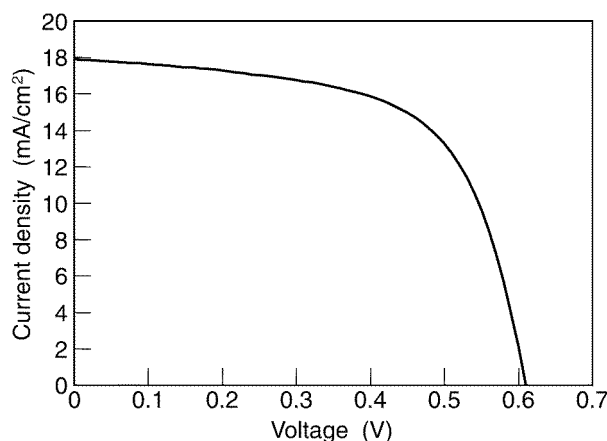


Figura 3. Caratteristica corrente-tensione sotto illuminazione standard AM1.5 della cella fotovoltaica basata su CZTS che detiene il record mondiale di efficienza ($Eff=6.77\%$). L'immagine è tratta da [40].

Un aspetto insoddisfacente del processo descritto da Katagiri è la durata eccessiva (3 ore) dello step di solforizzazione che lo renderebbe di difficile inserimento in un processo industriale. D'altra parte misure di XRD effettuate in-situ [51] durante il processo di solforizzazione hanno mostrato che la kesterite si forma in soli 10 minuti a $310^{\circ}\text{C} < T < 400^{\circ}\text{C}$ (vedi Figura 4). Si può ipotizzare che i lunghi tempi di solforizzazione servano a far evaporare alcune fasi spurie sufficientemente volatili.

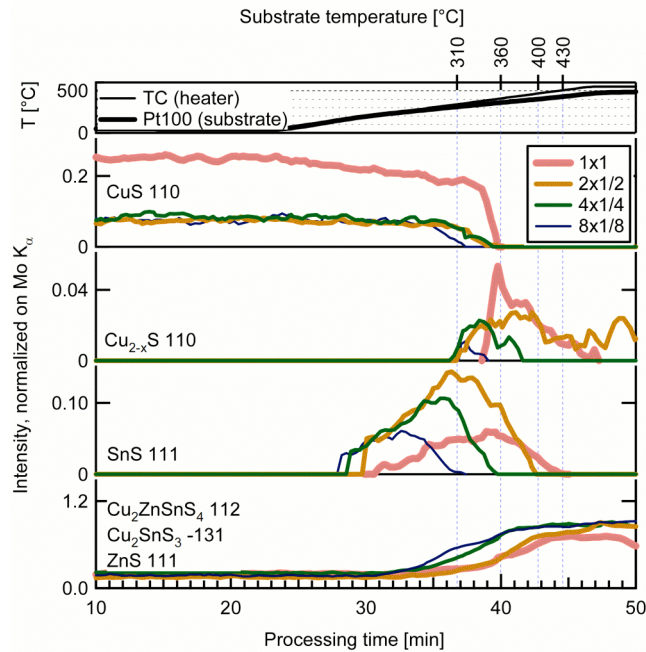


Figura 4. Per ogni fase che compare durante il processo di solforizzazione è riportata l'intensità del picco XRD più intenso in funzione del tempo trascorso dall'inizio del processo. I diversi colori delle curve indicano diversi tipi di precursori. Le linee verticali tratteggiate indicano il momento in cui scompare la fase SnS. Per ulteriori informazioni si rimanda all'articolo originale [51] da cui è stata tratta l'immagine.

In effetti gli esperimenti riportati in letteratura finora mostrano che la stechiometria del CZTS ottenuto dopo il processo di solforizzazione non è la stessa di quella dei precursori metallici. Per esempio in un lavoro del gruppo di Katagiri, un precursore con $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.73$ e $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.51$ dà origine, dopo la solforizzazione, a un film con $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.84$ e $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.16$. Queste variazioni sono facilmente spiegabili considerando l'alta volatilità di molti solfuri metallici.

Un'altra osservazione è che la composizione del materiale usato per realizzare la cella record di Katagiri ($\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn}) = 0.85$, $\text{Zn}/\text{Sn} = 1.25$) è molto diversa da quella stechiometrica ed è al di fuori della regione di stabilità del CZTS. È quindi probabile che il materiale sia contaminato da fasi spurie. Secondo Katagiri questo non è un problema grave finché si rimane in una regione opportuna del diagramma di fase. Questa regione ottimale è quella subito sotto (difetto di rame) alla linea ZnS - CZTS. Vedi Figura 5.

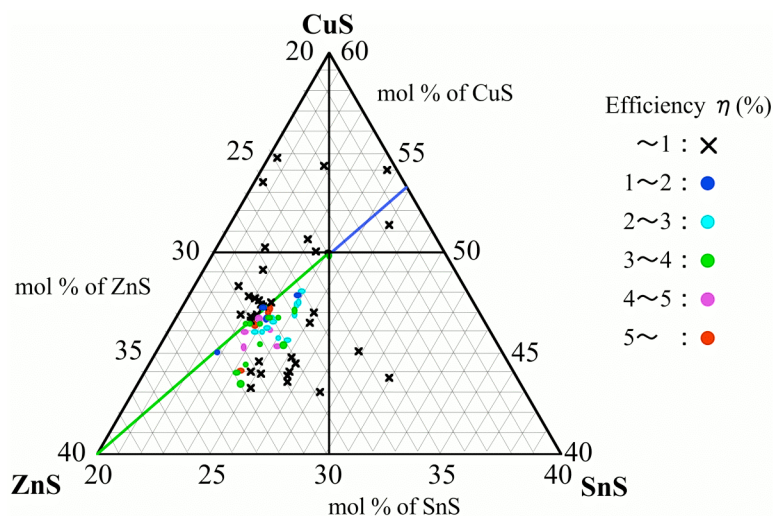
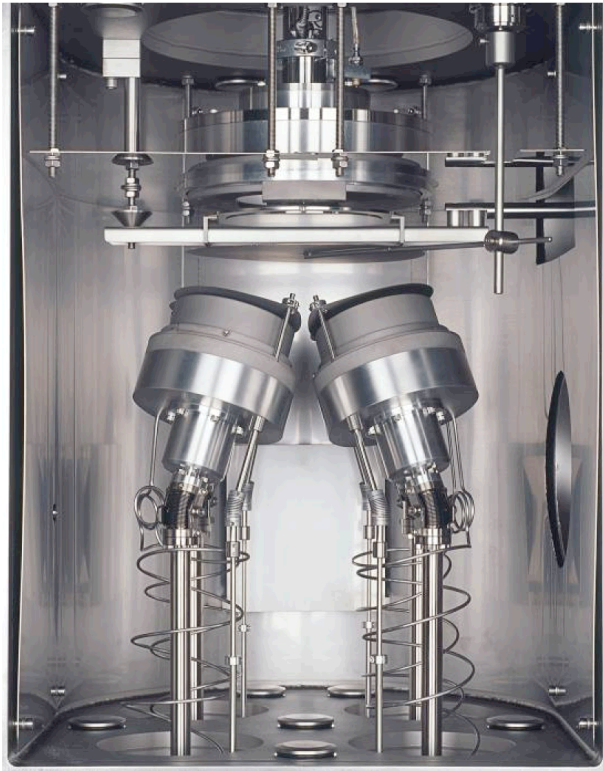


Figura 5. Diagramma ternario usato da Katagiri per rappresentare la correlazione tra l'efficienza delle celle fotovoltaiche basate su CZTS e la composizione di quest'ultimo. Tratto da [52].

Il lavoro svolto in ENEA

Scelta, acquisizione e installazione di apparati per la crescita di film di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$



La prima attività è stata quella di definire le specifiche tecniche per un apparato di sputtering utile alla deposizione dei materiali necessari per il progetto e di svolgere la relativa gara per il suo acquisto. Si è scelto un sistema con tre sorgenti magnetron sputtering per target da 4 pollici montate in configurazione confocale e cioè puntate tutte e tre verso un portacampioni rotante capace di ospitare substrati da $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$. Con questa configurazione è possibile depositare dei precursori anche per co-sputtering. A causa delle limitazioni di budget si è potuto però acquistare un solo generatore RF e l'uso del cosputtering è rimandato ad un eventuale upgrade della macchina.

Bisogna tenere presente che i vapori di zolfo e di selenio possono porre dei problemi ai sistemi di deposizione in quanto sono gas corrosivi capaci di attaccare per esempio l'alluminio dei rotori e degli statori o il metallo dei cuscinetti delle pompe turbomolecolari. La corrosione determina all'inizio un deterioramento del livello di vuoto e, alla lunga, la rottura della pompa. Il sistema selezionato ha perciò una pompa turbo molecolari priva di cuscinetti (a levitazione magnetica) e ha le palette rivestite con un

coating ceramico (KEPLA-COAT) resistente alla corrosione. L'aggiudicazione della fornitura è stata effettuata il 25 marzo 2010 e l'ordine è stato emesso il 9 aprile 2010. Il sistema verrà consegnato a breve.

Non avendo a disposizione il sistema di sputtering si è deciso di riparare ed utilizzare per la deposizione dei precursori un sistema di evaporazione e-beam (Balzer BAK640) già presente nei nostri laboratori. Si tratta di un sistema di ottimo livello ma molto datato: il vuoto viene fatto da una criopompa ad elio e la camera contiene un grande planetario in rotazione che assicura una ottima omogeneità anche su campioni di aree superiori a $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$. Tutti i processi sono controllati da un vecchio VAX Digital con un software complesso e non modificabile.

Il primo passo della riparazione è stata la sostituzione del compressore dell'elio (UCC 064S) della criopompa (Cryopump RCP 401Z) che era fuori uso a causa della rottura del motore elettrico. Una volta sostituito il compressore però l'evaporatore ha iniziato ad evidenziare due tipi di problemi. Il primo era l'incapacità della criopompa a rimanere alle basse temperature (minori di 25 K) necessarie a mantenere il corretto livello di vuoto nel sistema. La risalita della temperatura portava quasi sempre alla interruzione dei processi di deposizione. Il secondo problema era l'apparizione casuale di messaggi di errore dal software apparentemente dovuti ad interruzioni nell'alimentazione del sistema che però non sembravano interessare altri dispositivi connessi alle stesse alimentazioni. Anche questi errori portavano spesso all'interruzione di processi di crescita.

Dopo molte consultazioni con colleghi più esperti e con i tecnici svizzeri della Balzers si è affrontato il primo problema purificando l'elio del circuito chiuso pompa-compressore. Dopo due cicli di purificazione la criopompa ha ripreso un funzionamento regolare.

Durante queste attività si sono evidenziati problemi al disco rigido del VAX. Per la sostituzione se ne è recuperato uno compatibile da un VAX dismesso, ci si è trasferita l'immagine di quello in uso per

ripristinare il sistema operativo e si è re-installato il software di controllo della Balzers dai dischetti originali. Questo intervento non ha comunque risolto del tutto i problemi software e alla fine si è intervenuti identificando e disattivando un sistema automatico di controllo delle alimentazioni che probabilmente si era starato nel corso degli anni. Da quel momento (2 agosto 2010) l'evaporatore ha ripreso a funzionare in maniera regolare.

Infine si è approntato un sistema di annealing in vapori di zolfo utilizzando un forno a tubo aperto già disponibile in laboratorio. Lo zolfo viene semplicemente inserito nel lato del tubo da cui entra il flusso di azoto utilizzato ad evitare la formazione di anidride solforosa e l'ossidazione del precursore. Un grammo di zolfo è sufficiente per avere una pressione di vapore sufficiente alla completa solforizzazione di campioni di molti centimetri quadri.

Per evitare che il flusso di gas in uscita possa a contatto con l'aria generare SO₂ e/o SO₃ (che sono gas pericolosi con un IDLH = 100 ppm) si è deciso di far passare l'azoto contenente i vapori residui di zolfo dentro una soluzione contenente soda in maniera da trasformare lo zolfo in solfito di sodio (NaSO₃).

Messa a punto del processo di crescita

Nonostante le difficoltà tecniche incontrate sono stati prodotti molti precursori che sono stati poi solforizzati per ottenere film sottili di CZTS. In questo rapporto tecnico discuteremo i risultati ottenuti sui primi 26 campioni di CZTS cresciuti nel nostro laboratorio: le loro caratteristiche fondamentali sono riportate nella seguente tabella.

Tabella 3. Per ogni campione di CZTS vengono riportati: l'ordine dei layer nel precursore con accanto il loro spessore nominale in nm, la rugosità Δd , le eventuali fasi spurie rilevate dal XRD e dal Raman, la composizione misurata con l'EDX e la resistività misurata con il metodo di van der Pauw.

#	Struttura precursore (nm)	Δd (nm)	XRD Fasi spurie	Raman Fasi spurie	Composizione			ρ (Ω cm)
					Cu (%)	Zn (%)	Sn (%)	
1	ZnS330/Sn150/Cu120	35	SnS	nd	23.9	10.7	14.2	3.0
2	ZnS330/Sn150/Cu120	77	SnS	nd	25.5	13.7	13.1	2010
4	ZnS330/Sn150/Cu120	35	SnS	nd				O.R.
5	ZnS330/Sn150/Cu120	30	SnS *	Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃ + SnS				1394
6	ZnS330/Sn150/Cu120	66	Cu _{2-x} S *	Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃				1.0
7	ZnS330/Sn150/Cu120	100		Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃				3.2
8	ZnS330/Sn150/Cu120	100		nd				1.9
9	ZnS330/Sn150/Cu120	95	*	Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃				1.8
10	ZnS330/Sn150/Cu120	90		Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃				5.6
11	(ZnS330/Sn150/Cu120) × 2	55		Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃				26.4
12	(ZnS330/Sn150/Cu120) × 2	70	*	Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃				22.2
14	ZnS330/Cu120/Sn150	100		Cu _{2-x} S + Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃				0.39
15	ZnS330/Cu120/Sn150	110		Cu _{2-x} S + Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃				0.36
16	ZnS330/Cu120/Sn150	115	Cu _{2-x} S *	Cu _{2-x} S + Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃				0.21
17	ZnS330/Cu120/Sn150	100	Cu _{2-x} S	Cu _{2-x} S + Sn _x S _y + Cu ₂ SnS ₃	27.0	19.2	9.1	0.24
18	ZnS330/Cu120/Sn150	40	nd	nd	25.0	23.5	9.1	0.02
20	ZnS330/Cu60/Sn150/Cu60	45	Cu _{2-x} S *	nd				0.10
21	ZnS330/Cu60/Sn150/Cu60	40	Cu _{2-x} S	nd				0.09
22	ZnS330/Cu60/Sn150/Cu60	100	Cu _{2-x} S	nd	31.8	15.3	5.9	0.36
24	ZnS165/Cu60/Sn75/ZnS165/Sn75/Cu60	80	Cu _{2-x} S	nd	24.2	22.8	6.7	0.23

25	ZnS165/Cu60/Sn75/ZnS165/Sn75/Cu60	90	Cu _{2-x} S	nd	22.2	15.8	7.6	0.54
----	-----------------------------------	----	---------------------	----	------	------	-----	------

* campioni su cui sono state effettuate misure di XRD di alta precisione all'Università di Trento.

Tutti i campioni sono stati ottenuti tramite solforizzazione in forno di precursori evaporati su vetro ed, in alcuni casi, su molibdeno. A parte i primi due precursori che sono stati realizzati con un piccolo evaporatore Edwards, gli altri sono stati tutti depositati nell'evaporatore Balzers BAK640. I film sono stati caratterizzati tramite misure di diffrazione X (effettuate anche in collaborazione con l'Università di Trento), misure ottiche (trasmissione, riflettanza e spettroscopia Raman effettuate in collaborazione con l'Università di Roma la "Sapienza") e delle proprietà elettriche (conduttività e mobilità). I risultati delle misure di mobilità (effettuate usando un Bio-Rad HL5900 Hall profiler) non sono riportate in tabella in quanto i valori ottenuti erano sempre minori di $1 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ed erano affetti da una grave mancanza di riproducibilità anche tra due misure consecutive sullo stesso campione.

Sarebbe stato utilissimo avere anche, in parallelo, delle misure di composizione dei campioni e speravamo di poterci avvalere a questo scopo di misure di Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) eseguite da FN S.p.A. Purtroppo i malfunzionamenti delle nostre apparecchiature di deposizione e il trasferimento del loro SEM-EDX nella nuova sede di FN hanno fatto sì che le misure EDX fossero disponibili solo all'inizio e alla fine della nostra campagna di prove e solo per 7 campioni. Grazie alla disponibilità dei colleghi M. De Francesco, C. Seccaroni e P. Moiola, su alcuni campioni sono state effettuate anche misure di X-Ray Fluorescence (XRF) che però sono risultate difficili da analizzare per ottenere stime quantitative delle concentrazioni dei vari elementi. I risultati non sono quindi inclusi nella tabella anche se sono stati molto utili per stimolare ulteriori controlli.

Le misure di EDX disponibili sono riassunte nel grafico di Figura 6. La linea verde rappresenta materiali composti da CZTS + ZnS. È stata riportata perché secondo Katagiri [52] le celle con alta efficienza sono costituite da materiali con composizioni poco al di sotto di tale linea. Per conferma riportiamo la composizione del CZTS usato nella cella record di Katagiri.

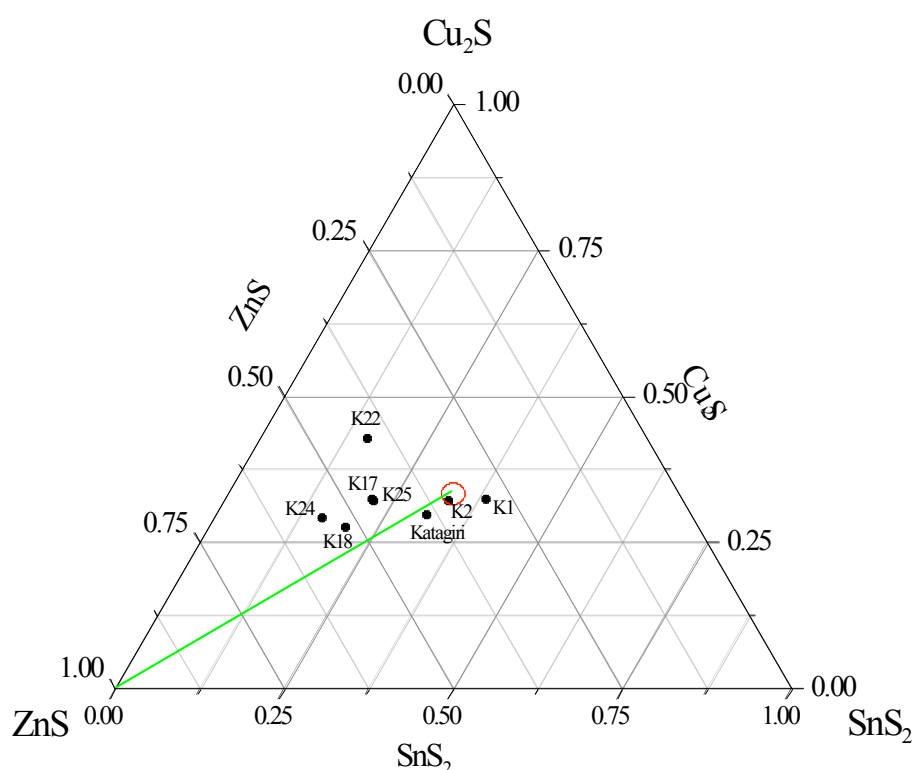


Figura 6. Rappresentazione della composizione dei nostri campioni di CZTS in un diagramma ternario. Per confronto è riportata anche la composizione del substrato di CZTS usato da Katagiri per realizzare la cella record.

Come già indicato nella Tabella 33, su 6 campioni sono state effettuate, all'Università di Trento, misure di XRD di alta precisione. Oltre alle righe attribuibili alla kesterite sono state rilevate un certo numero di altre righe: a parte la riga a $2\theta = 31.99^\circ$ del campione K5 (che è la più intensa del suo spettro) si tratta sempre di righe abbastanza deboli visto che l'ordine di grandezza dei conteggi sul picco principale della kesterite (la [112] a 28.53°) ha una intensità che va da 20000 a 80000 conteggi.

Il numero di conteggi e le attribuzioni più probabili di queste righe sono riportati in Tabella .

Tabella 4. Elenco dei campioni di CZTS analizzati dall'Università di Trento. Sono riportati la posizione e l'intensità dei picchi delle fasi spurie rilevate. Sotto il valore 2θ delle righe sono riportate le possibili attribuzioni.

#	Sulfuriz. Time (min)	15.89 SnS	31.99 SnS	66.70 SnS	27.00 Stacking Faults?	31.75 CuS	67.3 CuS	28.00 Cu ₂ S ? Cu ₉ S ₅ ?	32.47 Cu ₂ S ? Cu ₉ S ₅ ?	46.50 Cu ₂ S ? Cu ₉ S ₅ ?	55.10 Cu ₂ S ? Cu ₉ S ₅ ?
5	60	200	67000	1900							
6	60					200	100			100	
9	120										
12	120				350						
16	10							200		750	
20	60							1000	500	1400	100

Le righe a 31.99° , 66.70° e 15.89° sono probabilmente dovute ad una fase spuria tipo SnS (Scheda 83-1758) molto orientato.

Le righe a 31.75° e 67.30° , in ordine di intensità, sono molto probabilmente dovute al CuS (Scheda 06-0464).

Le righe a 46.50° , 28.00° , 32.47° , 55.10° (in ordine di intensità) compaiono al diminuire dello stagno presente nei precursori. Sono da attribuirsi al Cu₂S (calcocite low, la fase più stabile del Cu₂S, scheda 23-0961) o al Cu₉S₅ (Scheda 47-1748).

Nei campioni solforizzati per 2 ore (K9 e K12) i picchi spuri sono quasi assenti. Se ne può individuare solo uno per il K12 (27.00°) forse dovuto a stacking faults come riportato nella relazione tecnica dell'Università di Trento [53] redatta in parallelo a questo documento.

Queste misure ad alta precisione sono state usate come punto di riferimento nell'analisi e identificazione dei picchi osservati con le misure di XRD effettuate nel nostro laboratorio su tutti i campioni ma con un diffrattometro molto meno raffinato.

Interpretazione dei risultati sperimentali

I campioni prodotti possono essere divisi sostanzialmente in due gruppi.

Il primo gruppo comprende i primi 5 campioni, dal K1 al K5. Questi campioni derivano da precursori in cui le percentuali dei metalli evaporati sono state controllate basandosi semplicemente sulle masse misurate dalla bilancia al quarzo installata nell'evaporatore senza tentare di tarare i *tooling factors* della bilancia mediante misure di spessore dei film evaporati. I campioni ottenuti in questo modo mostrano ai raggi X, oltre ai picchi corrispondenti alla struttura voluta del Cu₂ZnSnS₄, altri due picchi molto evidenti (31.99° , 66.70°). Come già detto l'interpretazione più probabile di questi due picchi è che sia presente una fase spuria tipo SnS molto orientato. La presenza di SnS è confermata dal Raman nel campione K5 in maniera particolarmente evidente (vedi Figura 7).

Tuttavia le misure di EDX danno per uno di questi campioni una composizione abbastanza vicina a quella stechiometrica e anche le misure ottiche danno buoni risultati (la trasmittanza mostra un valore sufficientemente alto ad energie inferiori alla gap e la presenza di frange di interferenza).

Le misure di resistività su questi campioni forniscono valori dell'ordine di $1000 \Omega \text{ cm}$ o superiore. Anche questo valore relativamente alto suggerisce una composizione vicina a quella stechiometrica. Unica eccezione il K1, che invece mostra una resistività di $3 \Omega \text{ cm}$.

Vediamo che quindi c'è un'apparente contraddizione tra le misure XRD e Raman, che suggeriscono un eccesso di stagno, e le altre che invece indurrebbero a ritenere soddisfacente la stechiometria di questi materiali.

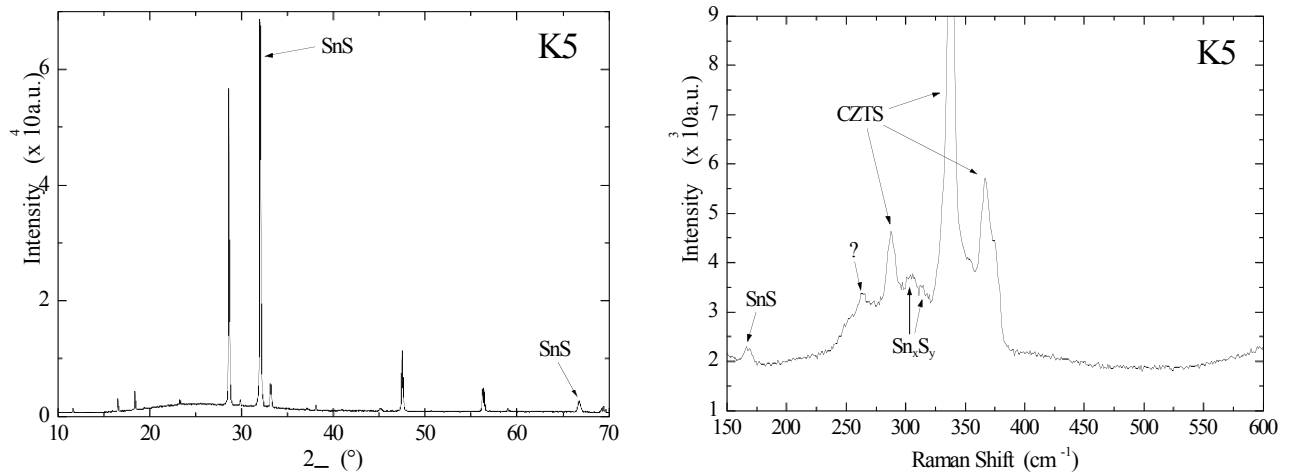


Figura 7. Spettro XRD e Raman del campione K5. È evidente la presenza di SnS.

In realtà le misure di XRD e Raman non sono in grado di quantificare la concentrazione di SnS che potrebbe essere relativamente piccola e quindi compatibile con il fatto di non aver osservato particolari effetti sulle altre misure.

La presenza dell'SnS ci ha però indotto a cercare di migliorare la situazione tarando i tooling factors per avere un miglior controllo delle quantità di metalli depositate nei precursori. Come risultato nei campioni successivi i picchi del SnS sono scomparsi dai raggi X e dal Raman ma sono comparsi i picchi relativi alla presenza di Cu_{2-x}S (vedi Figura 8). Questi campioni non mostrano più frange di interferenza e mostrano un notevole calo della trasmittanza sotto gap. Inoltre hanno una resistività nettamente più bassa dei precedenti ($0.1 - 30 \Omega \text{ cm}$). In effetti tutti i vari solfuri Cu_{2-x}S (dalla calcocite con $x < 0.01$ fino alla covellite con $x = 1$) hanno tipicamente una concentrazione di difetti e di buche libere così alte da indurre un forte assorbimento ottico anche nell'infrarosso spiegando in questo modo i risultati delle misure ottiche ed elettriche.

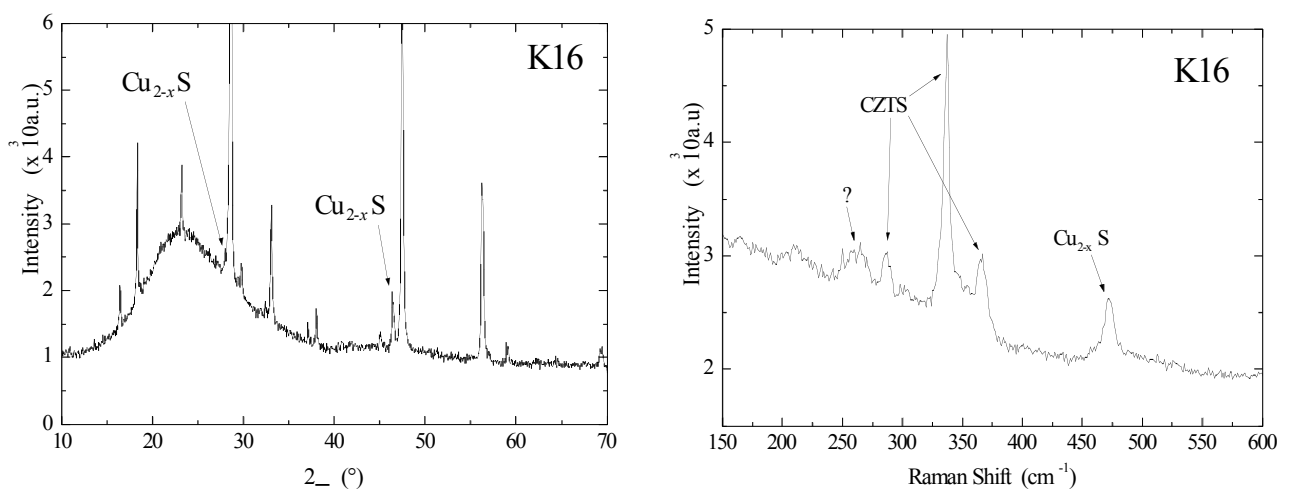


Figura 8. Spettro XRD e Raman del campione K5. È evidente la presenza di Cu_{2-x}S .

Solo recentemente è stato possibile avere alcune misure di composizione EDX effettuate sui questo secondo gruppo di campioni. Esse mostrano un notevole deficit di Stagno, un eccesso di zinco ed in molti casi anche un eccesso di rame.

I campioni dal K7 al K10 sono stati utilizzati per investigare l'effetto di diversi profili di solforizzazione sulla formazione del film di kesterite. Questi quattro campioni sono stati cresciuti a partire dallo stesso precursore. I campioni K7, K9 e K10 hanno subito un processo di solforizzazione costituito da un singolo annealing a 550°C per tre tempi diversi: 1h, 2h, 3h. Il processo di solforizzazione del K8 conteneva invece in più uno step di un'ora a 200°C. La motivazione per questo tentativo risiede nel fatto che lo zolfo fonde a 115.2 °C e bolle a pressione atmosferica a 444.6 °C. Volevamo perciò mantenere più a lungo una sostanziale pressione di vapore di zolfo evitando che il flusso di azoto lo disperdesse velocemente durante la rampa di salita della temperatura verso i 550 °C.

Le caratteristiche elettriche sono però praticamente uguali per tutti e quattro i campioni. Anche la rugosità del film non sembra dipendere dalla durata del processo di solforizzazione. Un'immagine SEM della superficie del campione K9 è riportata in Figura 9.

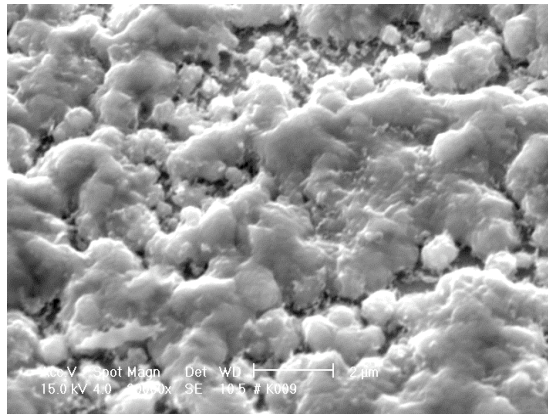


Figura 9. Immagine SEM della superficie del campione K9.

Lo stesso esperimento sull'influenza del profilo di solforizzazione è stato ripetuto usando un precursore con gli stessi spessori ma in cui lo strato di stagno è messo per ultimo, sopra il rame. Volevamo controllare se la rugosità dei campioni di kesterite fosse legata alla rugosità del film iniziale. Il motivo è che lo stagno sopra lo ZnS tende a fare delle goccioline che potrebbero essere all'origine della notevole rugosità dei film di kesterite. In Figura 10 riportiamo il confronto al SEM di un precursore ZnS/Sn/Cu rispetto a un precursore ZnS/Cu/Sn. Il secondo mostra una rugosità molto minore.

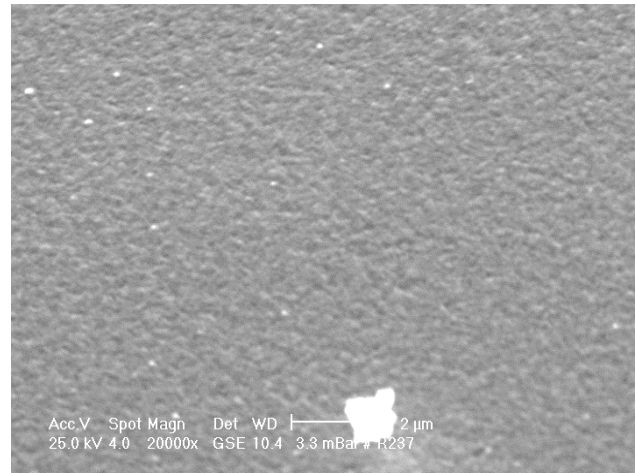
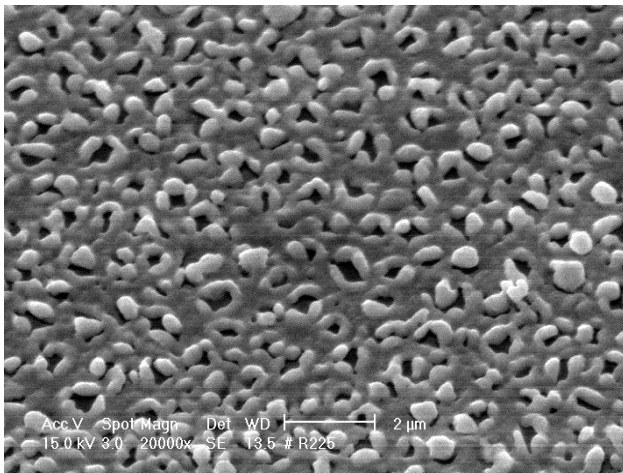


Figura 10. Immagini SEM della superficie di due precursori. A sinistra con struttura ZnS/Sn/Cu e a destra con struttura ZnS/Cu/Sn. Nel secondo caso si nota una superficie molto meno rugosa.

In effetti abbiamo visto che, depositando lo stagno sopra il rame, il precursore ha una superficie a specchio con un livello di rugosità molto più basso del solito, compreso nell'errore di misura dello strumento (minore di 3 nm).

I campioni prodotti con questo precursore sono quattro. Il K17 con uno step a temperatura poco sopra quella di ebollizione dello zolfo e gli altri con il singolo step ad alta temperatura ma con tre tempi diversi: 10 minuti (K16), 1 h (K14), 2 h (K15).

Tutti questi campioni hanno mostrato una rugosità praticamente uguale a quella dei campioni precedenti e praticamente uguale tra di loro (circa 100 nm). Questo significa che la rugosità della kesterite è determinata principalmente dalla modalità di crescita dei suoi grani e non dalla morfologia del precursore.

Le caratteristiche elettriche sono pessime come al solito: eccessiva conducibilità e bassissima mobilità.

In questi campioni sono particolarmente evidenti gli effetti dovuti alla presenza di Cu_{2-x}S : comparsa dei suoi picchi caratteristici nei raggi X e nel Raman, resistività particolarmente ridotta ($< 1 \Omega \text{ cm}$), basso valore della trasmittanza sotto gap. Probabilmente la posizione dello stagno come ultimo layer ha aumentato la probabilità di rievaporazione dello SnS durante i processi di solforizzazione.

Nei quattro campioni successivi, K18, K20, K21 e K22 in seguito a un ulteriore cambiamento dei *tooling factor* si è avuta un'ulteriore riduzione del contenuto di stagno con conseguente ulteriore diminuzione della resistività dei campioni.

L'ultima coppia di campioni è stata usata per controllare se l'introduzione di una pressione parziale di idrogeno durante la solforizzazione fosse in grado di produrre campioni di qualità migliore. Questa idea nasce per verificare se la supposta superiorità dei campioni ottenuti solforizzando con H_2S anziché con vapori di zolfo potesse essere dovuta al carattere riducente dell'atmosfera di solforizzazione. Purtroppo il K25 solforizzato usando forming gas ha proprietà praticamente identiche al K24 che è stato solforizzato azoto puro. L'esperimento andrà comunque ripetuto su campioni con una stechiometria meno lontana da quella voluta.

Rimane infine da citare il fatto che abbiamo provato a realizzare delle giunzioni Schottky su un campione simile al K11 ma depositato su un film di molibdeno che notoriamente forma un buon contatto ohmico con il CZTS. Le giunzioni sono state realizzate evaporando piccoli dot di rame e di alluminio sulla superficie del CZTS. Purtroppo in nessuno dei due casi si è ottenuta la formazione di una giunzione con buone proprietà rettificanti. Il risultato negativo di questa prima prova era comunque abbastanza prevedibile vista l'eccessiva conducibilità del film utilizzato.

Conclusioni

Il lavoro svolto in questo primo anno di attività è stato in gran parte dedicato alla acquisizione e alla messa a punto delle attrezzature per la deposizione dei film di $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Nonostante le difficoltà incontrate in questo compito sono stati cresciuti un certo numero di campioni e si è iniziato ad affrontare i problemi specifici relativi alla loro caratterizzazione. Le misure effettuate sui film cresciuti fino ad ora mostrano che essi sono in gran parte costituiti da $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ ma che non si è ancora raggiunto il necessario controllo della stechiometria del film essendo presenti fasi spurie in concentrazioni significative.

Questo difetto nella stechiometria è probabilmente la causa delle cattive proprietà elettriche ottenute dalle misure di effetto Hall e dalle prime prove di realizzazione di giunzioni Schottky. L'ottimizzazione dei processi di crescita è comunque appena iniziata e, avendo ormai a disposizione i mezzi necessari, si spera di ottenere buoni risultati in breve tempo.

Appena ottenuto un materiale di qualità sufficiente si inizierà a realizzare le celle fotovoltaiche complete.

Bibliografia

- [1] T. M. Friedlmeier, H. Dittrich, and H.-W. Schock, "Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications," in *Institute of Physics Conference Series*, vol. 152, Section B, pp. 345–348, 1998. Paper presented at the 11th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds, ICTMC-11, Salford, 8–12 September 1997.
- [2] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, "High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 20, pp. E156–E159, 2010.
- [3] P. Grima Gallardo, M. Quintero, A. Barreto, and J. Ruíz, "Looking for a trend in the crystal structures of $\text{A}^I_2\text{-B}^{II}\text{-C}^{IV}\text{-D}^{VI}_4$ compounds," *Advanced Materials Science & Technology*, vol. 1, no. 3, pp. 1–12, 1998.
- [4] T. Todorov, M. Kita, J. Carda, and P. Escribano, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films deposited by a soft-chemistry method," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2541–2544, Feb. 2009.
- [5] S. Ahn, S. Jung, J. Gwak, A. Cho, K. Shin, K. Yoon, D. Park, H. Cheong, and J. H. Yun, "Determination of band gap energy (E_g) of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films: On the discrepancies of reported band gap values," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 2, p. 021905, 2010.
- [6] K. Hönes, E. Zscherpel, J. Scragg, and S. Siebentritt, "Shallow defects in $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 404, pp. 4949–4952, Dec. 2009.
- [7] H. Matsushita, T. Ichikawa, and A. Katsui, "Structural, thermodynamical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ quaternary compounds," *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 2003–2005, Apr. 2005.
- [8] I. Tsuji, Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, and A. Kudo, "Novel stannite-type complex sulfide photocatalysts $\text{A}^I_2\text{-Zn-A}^{IV}\text{-S}_4$ ($\text{A}^I = \text{Cu}$ and Ag ; $\text{A}^{IV} = \text{Sn}$ and Ge) for hydrogen evolution under visible-light irradiation," *Chemistry of Materials*, vol. 22, pp. 1402–1409, 2010.
- [9] T. A. M. Friedlmeier, *Multinary Compounds and Alloys for Thin-Film Solar Cells: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and Cu(In,Ga)(S,Se)_2* . PhD thesis, Stuttgart University, Institut für Physikalische Elektronik, 2001.
- [10] I. D. Olekseyuk, I. V. Dudchak, and L. V. Piskach, "Phase equilibria in the $\text{Cu}_2\text{S-ZnS-SnS}_2$ system," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 368, pp. 135–143, Apr. 2004.

- [11] A. Weber, *Wachstum von Dünnschichten des Materialsystems Cu-Zn-Sn-S*. PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2009.
- [12] S. Jost, *The formation of CuInSe₂-based thin-film solar cell absorbers from alternative low-cost precursors*. PhD thesis, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2008.
- [13] P. S. McLeod, L. D. Partain, D. E. Sawyer, and T. M. Peterson, "Photoconductivity of sputtered Cu₃S films," *Applied Physics Letters*, vol. 45, pp. 472–474, 1984.
- [14] P. Lukashev, W. R. L. Lambrecht, T. Kotani, and M. van Schilfgaarde, "Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S: Full-potential electronic structure calculations," *Physical Review B*, vol. 76, p. 195202, Nov. 2007.
- [15] A. Sanchez-Juarez and A. Ortiz, "Effects of precursor concentration on the optical and electrical properties of Sn_xS_y thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapour deposition," *Semiconductor Science Technology*, vol. 17, pp. 931–937, Sept. 2002.
- [16] C. Persson, "Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 053710, Mar. 2010.
- [17] S. Chen, J.-H. Yang, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu₂ZnSnS₄," *Physical Review B*, vol. 81, p. 245204, June 2010.
- [18] S. Chen, X. G. Gong, A. Walsh, and S.-H. Wei, "Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu₂ZnSnS₄," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 2, p. 021902, 2010.
- [19] K. Biswas, S. Lany, and A. Zunger, "The electronic consequences of multivalent elements in inorganic solar absorbers: Multivalency of Sn in Cu₂ZnSnS₄," *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 20, p. 201902, 2010.
- [20] A. Nagoya, R. Asahi, R. Wahl, and G. Kresse, "Defect formation and phase stability of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic material," *Physical Review B*, vol. 81, p. 113202, Mar. 2010.
- [21] M. Capizzi, A. Polimeni, and M. Valentini, "Caratterizzazione ottica di film di Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)," tech. rep., Sapienza – Università di Roma, 2010.
- [22] J. Zhang and L. Shao, "Cu₂ZnSnS₄ thin films prepared by sulfurizing different multilayer metal precursors," *Science in China Series E: Technological Sciences*, vol. 52, pp. 269–272, Jan. 2009.
- [23] F. Liu, Y. Li, K. Zhang, B. Wang, C. Yan, Y. Lai, Z. Zhang, J. Li, and Y. Liu, "In situ growth of Cu₂ZnSnS₄ thin films by reactive magnetron co-sputtering," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. In Press, Corrected Proof, 2010.
- [24] N. Nakayama and K. Ito, "Sprayed films of stannite Cu₂ZnSnS₄," *Applied Surface Science*, vol. 92, pp. 171–175, Feb. 1996.
- [25] G. Suresh Babu, Y. B. Kishore Kumar, P. Uday Bhaskar, and V. Sundara Raja, "Effect of post-deposition annealing on the growth of Cu₂ZnSnSe₄ thin films for a solar cell absorber layer," *Semiconductor Science Technology*, vol. 23, p. 085023, Aug. 2008.
- [26] T. Tanaka, T. Nagatomo, D. Kawasaki, M. Nishio, Q. Guo, A. Wakahara, A. Yoshida, and H. Ogawa, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by hybrid sputtering," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, pp. 1978–1981, Nov. 2005.
- [27] J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter, G. Zoppi, and I. Forbes, "New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu₂ZnSnS₄ as an alternative absorber material," *Physica Status Solidi B Basic Research*, vol. 245, pp. 1772–1778, Sept. 2008.
- [28] H. Katagiri, "Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 480–481, pp. 426–432, June 2005.

- [29] R. Nitsche, D. F. Sargent, and P. Wild, "Crystal growth of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ chalcogenides by iodine vapor transport," *Journal of Crystal Growth*, vol. 1, pp. 52–53, Jan. 1967.
- [30] K. Tanaka, Y. Miyamoto, H. Uchiki, K. Nakazawa, and H. Araki, "Donor-acceptor pair recombination luminescence from $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bulk single crystals," *Physica status solidi (a)*, vol. 203, no. 11, pp. 2891–2896, 2006.
- [31] K. Oishi, G. Saito, K. Ebina, M. Nagahashi, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi, "Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films on Si (100) substrates by multisource evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1449–1452, Dec. 2008.
- [32] H. Araki, A. Mikaduki, Y. Kubo, T. Sato, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, and A. Takeuchi, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of stacked metallic layers," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 1457–1460, Dec. 2008.
- [33] H. Katagiri, N. Ishigaki, T. Ishida, and K. Saito, "Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by vapor phase sulfurization," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. Part 1, No. 2A, pp. 500–504, 2001.
- [34] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, and S. Miyajima, "Development of thin film solar cell based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 65, pp. 141–148, Jan. 2001.
- [35] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, and K. Tsuchida, "Solar cell without environmental pollution by using CZTS thin film," in *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 2003*, vol. 3, pp. 2874–2879, 2003.
- [36] J.-S. Seol, S.-Y. Lee, J.-C. Lee, H.-D. Nam, and K.-H. Kim, "Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 75, pp. 155–162, Jan. 2003.
- [37] R. A. Wibowo, W. S. Kim, E. S. Lee, B. Munir, and K. H. Kim, "Single step preparation of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films by RF magnetron sputtering from binary chalcogenide targets," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 68, pp. 1908–1913, Oct. 2007.
- [38] J. Zhang, L. Shao, Y. Fu, and E. Xie, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sulfurization of ion beam sputtered precursor and their electrical and optical properties," *Rare Metals*, vol. 25, pp. 315–319, Oct. 2006.
- [39] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, and H. Katagiri, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -type thin film solar cells using abundant materials," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5997–5999, May 2007.
- [40] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fukano, T. Ito, and T. Motohiro, "Enhanced conversion efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin film solar cells by using preferential etching technique," *Applied Physics Express*, vol. 1, no. 4, p. 041201, 2008.
- [41] N. Kamoun, H. Bouzouita, and B. Rezig, "Fabrication and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films deposited by spray pyrolysis technique," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5949–5952, May 2007.
- [42] K. Moriya, K. Tanaka, and H. Uchiki, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell prepared by pulsed laser deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 9A, pp. 5780–5781, 2007.
- [43] K. Moriya, K. Tanaka, and H. Uchiki, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films annealed in H_2S atmosphere for solar cell absorber prepared by pulsed laser deposition," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 602–604, 2008.
- [44] K. Tanaka, N. Moritake, and H. Uchiki, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1199–1201, Aug. 2007.
- [45] Y. Miyamoto, K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, and H. Uchiki, "Optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by sol-gel and sulfurization method," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1, pp. 596–597, 2008.

- [46] J. J. Scragg, P. J. Dale, and L. M. Peter, "Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Electrochemistry Communications*, vol. 10, pp. 639–642, Apr. 2008.
- [47] H. Araki, Y. Kubo, K. Jimbo, W. S. Maw, H. Katagiri, M. Yamazaki, K. Oishi, and A. Takeuchi, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors," *Physica Status Solidi (c)*, vol. 6, no. 5, pp. 1266–1268, 2009.
- [48] A. Ennaoui, M. Lux-Steiner, A. Weber, D. Abou-Ras, I. Kötschau, H.-W. Schock, R. Schurr, A. Hölzing, S. Jost, R. Hock, T. Voß, J. Schulze, and A. Kirbs, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells from electroplated precursors: Novel low-cost perspective," *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2511–2514, Feb. 2009.
- [49] C. P. Chan, H. Lam, and C. Surya, "Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, pp. 207–211, Feb. 2010.
- [50] J. J. Scragg, D. M. Berg, and P. J. Dale, "A 3.2% efficient kesterite device from electrodeposited stacked elemental layers," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. In Press, Corrected Proof, pp. –, 2010.
- [51] A. Weber, R. Mainz, T. Unold, S. Schorr, and H.-W. Schock, "In-situ XRD on formation reactions of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Physica Status Solidi (c)*, vol. 6, no. 5, pp. 1245–1248, 2009.
- [52] 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*, vol. 1165, pp. M04–01, 2009.
- [53] C. Azanza, M. D’Incau, M. Leoni, and P. Scardi, " $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films characterization by XRD," tech. rep., Università di Trento, 2010.