



Ricerca di Sistema elettrico

## Misure di fotoluminescenza su campioni di CZTS

A. Polimeni, M. De Luca, M. Valentini, A. Mittiga, M. Capizzi

## MISURE DI FOTOLUMINESCENZA SU CAMPIONI DI CZTS

A. Polimeni<sup>1</sup>, M. De Luca<sup>1</sup>, M. Valentini<sup>1,2</sup>, A. Mittiga<sup>2</sup>, M. Capizzi<sup>1</sup>

1. Sapienza - Università di Roma, Dipartimento di Fisica

2. ENEA

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

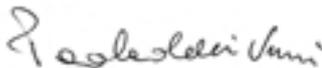
Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E PROTEZIONE DELL'AMBIENTE

Progetto B.1.3: ENERGIA ELETTRICA DA FONTE SOLARE – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

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

Responsabile del Progetto: Paola delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Caratterizzazione ottica e idrogenazione di film sottili per dispositivi fotovoltaici basati su semiconduttori  $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$* "

Responsabile scientifico ENEA: Alberto Mittiga



Responsabile scientifico Università di Roma: Mario Capizzi

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 MISURE SU FILM DI CZTS .....	5
2.1 INTERPRETAZIONE DELLE MISURE DI FOTOLUMINESCENZA SU FILM DI CZTS.....	9
3 MISURE SU DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI COMPLETI .....	13
4 CONCLUSIONI.....	15
5 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	15

## Sommario

Il presente rapporto descrive le misure di fotoluminescenza effettuate all'Università "Sapienza" di Roma su campioni di  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS).

L'obiettivo fondamentale di questa attività è quello di ottenere informazioni sui meccanismi di ricombinazione e sulla concentrazione e la posizione energetica dei difetti presenti nei film che possano servire come guida nel processo di ottimizzazione dei dispositivi fotovoltaici.

Il lavoro svolto ha portato a definire alcune caratteristiche fondamentali del nostro materiale. In particolare appare evidente che il CZTS è un semiconduttore fortemente compensato. Infatti la stima numerica della concentrazione di donori ed accettori ottenuta analizzando i dati di fotoluminescenza e di assorbimento ottico fornisce valori dell'ordine di grandezza di  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  da confrontarsi con una concentrazione di portatori liberi a temperatura ambiente di  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (ottenuta da misure di CV e di conducibilità). L'analisi dei nostri dati mostra anche l'esistenza di code di banda prodotte dalle fluttuazioni di potenziale generate da questa grande concentrazione di difetti carichi e suggerisce che le bande di fotoluminescenza siano legate alle transizioni tra questi stati di coda e i difetti. Sembra anche molto probabile che gli stati localizzati di queste code di banda possano essere i principali responsabili della diminuzione della efficienza delle celle. Questi risultati preliminari andranno approfonditi migliorando ed estendendo sia le tecniche sperimentali che i metodi di analisi dei dati.

Abbiamo inoltre cercato un metodo più semplice ed empirico per utilizzare la PL come tecnica di caratterizzazione del materiale assorbitore contenuto in dispositivi completi. E' stata infatti proposta in letteratura l'esistenza di una correlazione tra la posizione del massimo dello spettro di PL e l'efficienza di conversione fotovoltaica. Le misure effettuate sui nostri dispositivi non hanno ancora mostrato questa correlazione ed andranno ripetute su celle più efficienti e forse con un diverso tipo di eccitazione ottica.

## 1 Introduzione

L'obiettivo fondamentale di questa parte di attività dell'Università "Sapienza" di Roma è cercare di sviluppare un metodo per valutare la concentrazione e la posizione energetica dei difetti presenti nei film di  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  per poter usare poi queste informazioni nel processo di ottimizzazione dei dispositivi fotovoltaici.

Questo obiettivo è però particolarmente complesso. Un recente lavoro in letteratura ha suggerito che potrebbe invece esistere una correlazione empirica abbastanza diretta tra l'energia a cui lo spettro di PL ha un massimo e l'efficienza dei dispositivi. Un secondo obiettivo del lavoro è stato quindi quello di cercare una verifica di questa correlazione nei nostri dispositivi.

## 2 Misure su film di CZTS

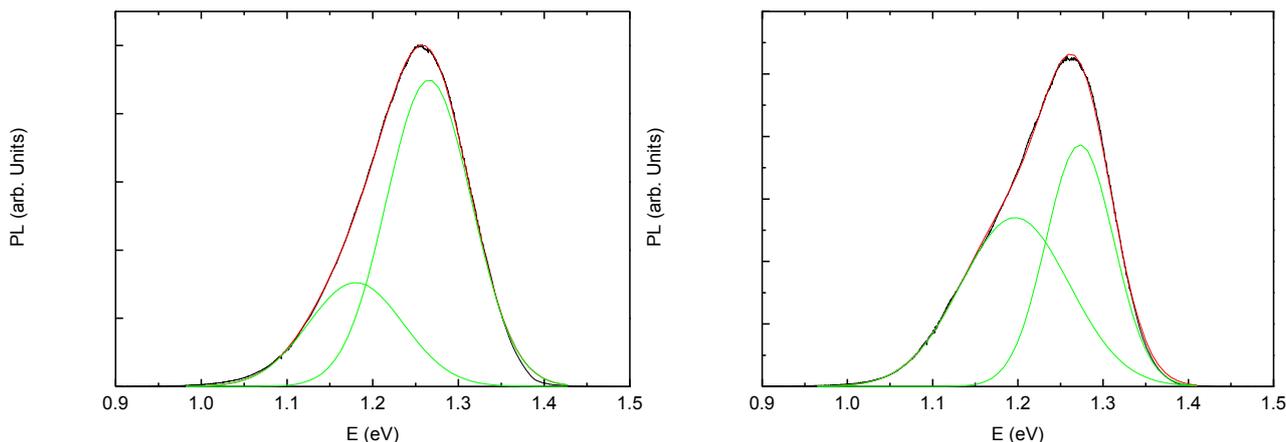
In questa sezione vengono presentate le misure effettuate su film di CZTS cresciuti su substrati di vetro ricoperti di molibdeno uguali a quelli utilizzati per la realizzazione delle celle solari. Le misure sono state effettuate su quattro campioni diversi per stechiometria e condizioni della superficie. Il precursore del campione K515b (SP100) è stato cresciuto a bassa pressione ( $3 \times 10^{-3}$  mbar) su di un substrato di vetro SLG/Molibdeno/ZnO con potenze  $P(\text{CuS})=107$  W,  $P(\text{ZnS})=160$  W,  $P(\text{SnS})=66$  W. In queste condizioni si ottengono film con composizione approssimativamente data da:  $[\text{Cu}]/([\text{Zn}]+[\text{Sn}])=0.66$ ,  $[\text{Cu}]/[\text{Sn}]=1.7$ ,  $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]=1.55$ . Questa composizione è simile a quella nota empiricamente come ottimale. In effetti il campione presenta grani grandi e le celle mostrano, sotto luce, alte correnti di cortocircuito. Con queste condizioni di crescita spesso l'adesione al molibdeno non è buona e per evitare questo problema si è ricoperto il molibdeno con un sottile strato di ZnO prima della deposizione del CZTS. Inoltre, la  $V_{oc}$  non è la più alta tra quelle osservate nelle nostre celle, forse a causa di qualche segregazione superficiale indesiderata.

Il precursore del campione K516b (SP101) è stato invece cresciuto a pressione più alta ( $10^{-2}$  mbar) su di un substrato di vetro SLG/Molibdeno con potenze  $P(\text{CuS})=107$  W,  $P(\text{ZnS})=200$  W,  $P(\text{SnS})=85$  W. In queste condizioni di sputtering si ottiene un film con una migliore adesione al molibdeno, ma il materiale mostra grani più piccoli e le correnti di cortocircuito delle celle sono inferiori.

Entrambi i campioni misurati sono stati ricoperti con uno strato di CdS, spesso circa 100 nm e identico a quello utilizzato per i dispositivi fotovoltaici, al fine di ridurre o rallentare il processo di ossidazione della superficie del campione.

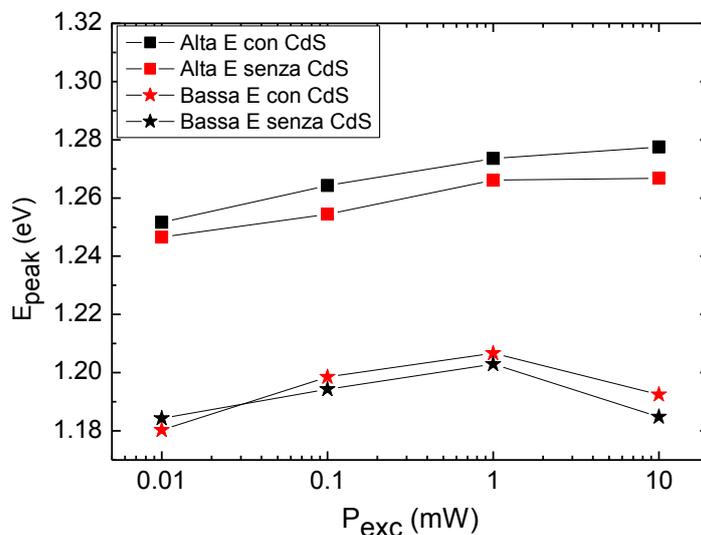
Le misure di fotoluminescenza sono state ottenute eccitando i campioni con un laser Nd:YVO<sub>4</sub> duplicato in energia ( $\lambda_{ecc}=532$  nm), con un diametro del fascio incidente sul campione di circa 200 micron. La luce emessa è stata dispersa da un monocromatore da 0.75 m e rivelata da una CCD in Si raffreddata ad azoto liquido.

Gli spettri di luminescenza di questi film presentano un unico picco abbastanza largo ed asimmetrico con il massimo a circa 1.25 eV, come esemplificato in Figura 1.



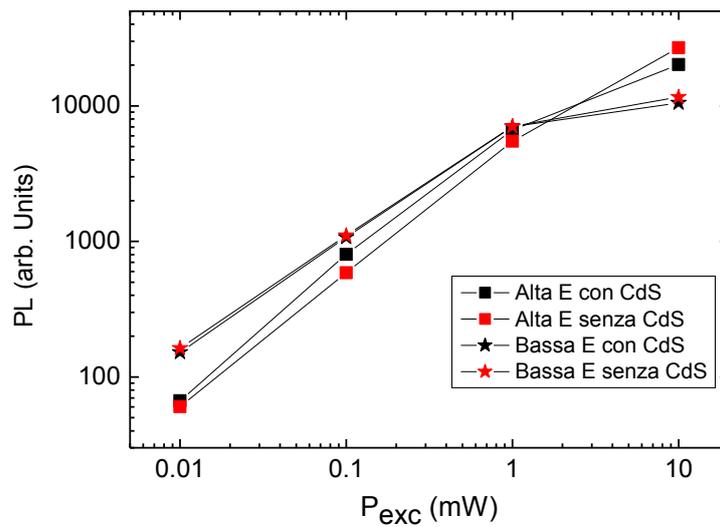
**Figura 1 Spettro PL del campione K515b (a sinistra) e del campione K516b (a destra) a 10 K (potenza di eccitazione P=10 mW a 532 nm).**

La forma del picco è ben riprodotta dalla sovrapposizione di due gaussiane. Data la migliore qualità ottica del campione K515b e delle celle fotovoltaiche realizzate a partire da esso, riportiamo nel seguito solo i dati relativi a questo campione. La dipendenza dell'energia media delle due componenti gaussiane della banda di PL dalla densità di potenza di eccitazione è mostrata in Fig. 2. Il blue-shift della componente ad energia maggiore è abbastanza accentuato (circa 10 meV per decade). La componente ad energia minore mostra un blue-shift confrontabile, meno che alla massima potenza dove la differenza di energia tra le due componenti tende a crescere passando da ~ 65 a ~90 meV.



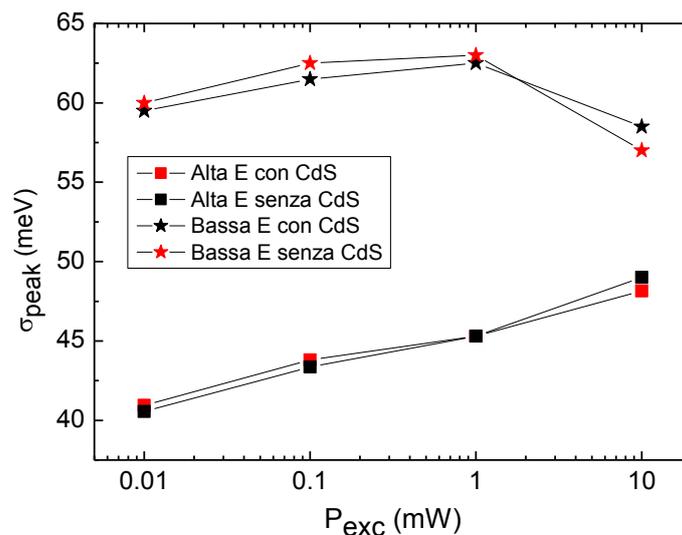
**Fig. 2. Dipendenza dell'energia della componente del picco di fotoluminescenza ad alta energia e a bassa energia dall'intensità di eccitazione**

L'intensità integrata di entrambe le componenti della banda di PL dipende linearmente dall'eccitazione fino a circa 1 mW, poi inizia a saturare, come mostrato in Figura 3, più velocemente nel caso della componente di bassa energia.



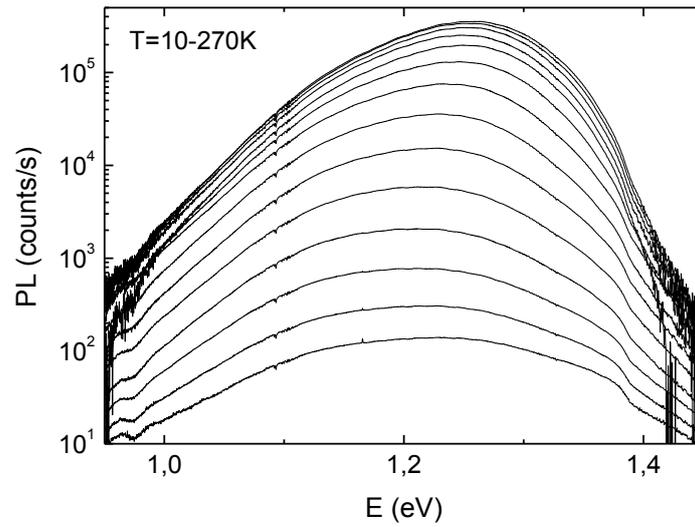
**Figura 3** Dipendenza dell'area della componente del picco di fotoluminescenza ad alta energia e a bassa energia dall'intensità di eccitazione

Le deviazioni standard delle due gaussiane usate per il fit sono riportate in Figura 4. La componente di bassa energia ha un allargamento maggiore, che, sorprendentemente diminuisce alla massima potenza.



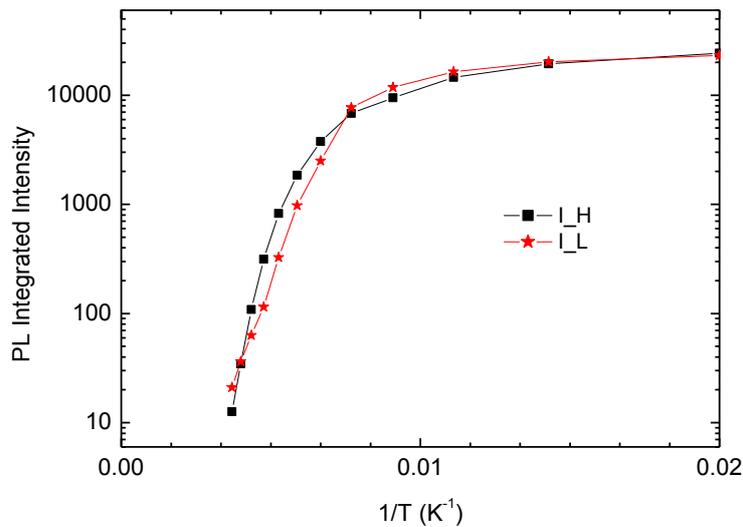
**Figura 4** Dipendenza della deviazione standard delle componenti del picco di fotoluminescenza ad alta energia e a bassa energia dall'intensità di eccitazione.

La presenza o meno del rivestimento di CdS non sembra influenzare molto i vari andamenti. Abbiamo perciò ulteriormente approfondito il comportamento al variare della temperatura della fotoluminescenza del campione senza CdS, come mostrato in Fig. 5.



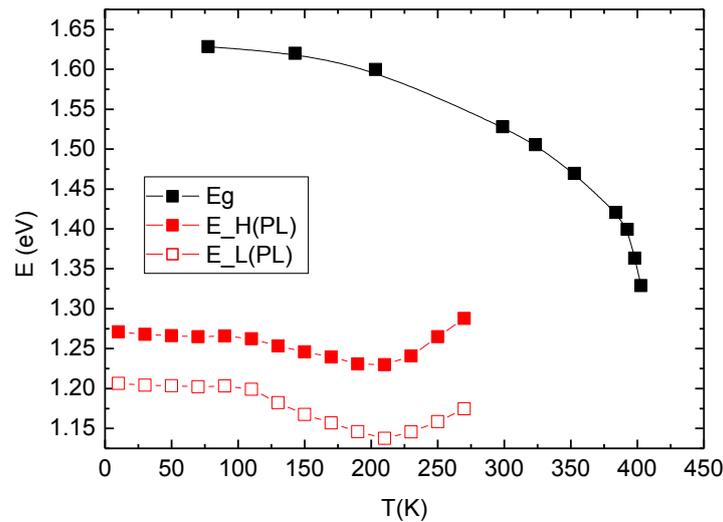
**Fig. 5. Spettri di PL del campione K515b senza CdS al variare della temperatura da 10 K a 270 K ( $P_{exc}=10$  mW).**

Nella Fig. 6 è riportato l'andamento dell'integrale delle due componenti della banda di PL in funzione di  $1/T$ . L'intensità dipende poco da T alle basse temperature mentre diminuisce con un comportamento attivato a temperature più alte (al di sopra dei 170 K).



**Fig. 6. Andamento con  $1/T$  dell'intensità integrata delle due componenti dello spettro della PL misurato in questo lavoro.  $I_H$  (quadrati neri) indica quella a più alta energia e  $I_L$  (stella rossa) quella ad energia più bassa.**

In Fig. 7, la dipendenza della posizione del picco di PL dalla temperatura è riportata e messa a confronto con l'analoga dipendenza dell'energia della banda proibita, come misurata in [1].



**Fig. 7. Andamento con la temperatura della gap del CZTS e del picco delle due componenti dello spettro della PL misurato in questo lavoro.**

Fino a 200 K lo spostamento del picco di PL segue fedelmente quello della banda proibita del materiale, per poi cominciare a crescere in energia assoluta per temperature superiori a 200 K. Lo stesso comportamento viene riportato in [2] per campioni che, come i nostri, sono ricchi in stagno e hanno  $[Cu]/[Sn] < 2$ . Questo comportamento potrebbe indicare un inizio di ionizzazione delle impurezze responsabili delle bande di PL osservate sin qui, con incremento di transizioni dovute a portatori liberi. Misure a densità di potenza maggiori, da eseguire o in micro-PL o in impulsata, per evitare fenomeni di riscaldamento del reticolo, verranno effettuate per chiarire questo punto.

### 2.1 Interpretazione delle misure di fotoluminescenza su film di CZTS

La banda di bassa energia mostra una serie di anomalie nella dipendenza dalla potenza dell'energia di picco, della larghezza e intensità di banda che potrebbero indicare come questa stessa banda sia dovuta al contributo di due componenti, ma i dati in nostro possesso non ci permettono di dare maggiore sostanza a questa ipotesi.

La banda a 1.25 eV è stata già vista da parecchi altri gruppi impegnati nello studio del CZTS. Vista l'energia significativamente minore della gap del materiale è evidente che essa non può essere attribuita a una ricombinazione tra elettrone e lacuna liberi. Non è stato ancora chiarito, invece, se essa vada attribuita a transizioni donore-accettore (DAP, o donor-acceptor pairs) o a transizioni tra livelli di difetto e portatori presenti in una delle due bande o in un continuo di stati al di sotto degli estremi della banda di conduzione e/o di valenza. Queste code di banda possono derivare sia dalle fluttuazioni di potenziale indotte dalla presenza di donori e accettori carichi o da fluttuazioni nella composizione, fenomeno più che probabile in un quaternario. In molti articoli si cerca di distinguere tra questi due meccanismi basandosi sulla dipendenza della banda di PL dalla temperatura e dalla potenza di eccitazione.

Nel caso della ricombinazione DAP l'energia di emissione  $E_{em}$  è data da

$$E_{em} = E_G - E_d - E_a + e^2 / (4\pi\epsilon R_{ad}),$$

dove  $E_d$  ed  $E_a$  sono, rispettivamente, le energie di legame dell'elettrone e della lacuna al donore e all'accettore,  $\epsilon$  è la costante dielettrica, e  $R_{ad}$  è la distanza media fra accettore e donore. Pertanto, l'energia del massimo della banda di PL aumenta con la potenza di eccitazione (pochi meV per decade). Infatti, ad alte intensità di eccitazione, la densità di donori ed accettori neutri cresce, mentre diminuisce la loro distanza media e aumenta l'energia di interazione colombiana. La dipendenza dalla temperatura è invece più complessa, in quanto deriva da più effetti in competizione fra loro. In primo luogo, a temperature più alte, cresce la probabilità che i donori, tipicamente con energie di legame inferiori agli accettori, riemettano

il loro elettrone in banda di conduzione. Questi elettroni liberi possono ricombinarsi non-radiativamente (producendo l'osservato quenching della PL) ma anche dare un nuovo picco di PL (o un spostamento di quello esistente in caso di sovrapposizione) ad energie maggiori dovuto alla ricombinazione di un elettrone (in banda di conduzione) con una lacuna (ancora legata all'accettore). Inoltre c'è un aumento dell'energia d'interazione Coulombiana derivante dal fatto che a temperature più alte le coppie che possono più facilmente rimettere i portatori in banda sono quelle più distanti (con energia d'interazione minore) a causa dei loro tempi di decadimento più lunghi [3]. Infine, si deve tenere conto anche della diminuzione dell'energia della banda proibita all'aumentare della temperatura, particolarmente accentuata a partire da circa 70 K. La somma di questi tre effetti, che dipendono dal composto in esame e dalla sua purezza, determina la variazione della energia della banda di PL con la temperatura.

Questi andamenti sono tipici dei materiali con concentrazioni di difetti abbastanza basse ( $N \ll 1/a_B$ , dove  $a_B$  è il raggio di Bohr dei difetti) da poter considerare predominanti le interazioni tra primi vicini [3]. Se però la concentrazione di difetti è più alta, sperimentalmente la situazione cambia: la banda di PL diventa più larga (rendendo invisibili le repliche fononiche) e soprattutto il blue-shift con la potenza di eccitazione sale da qualche meV/decade a valori superiori a 10 meV/decade. Anche la dipendenza dalla temperatura cambia mostrando un red-shift più accentuato all'aumentare della temperatura. Queste bande di PL vengono a volte chiamate Quasi-DAP [4] e le differenze vengono attribuite alla formazione di code di banda dovute alle fluttuazioni di potenziale indotte dagli accettori e donori carichi presenti in un materiale fortemente compensato [4]. La maggiore entità del blue-shift con l'aumentare dell'eccitazione viene attribuita a due meccanismi [3]. Il primo è l'occupazione di stati localizzati nella coda di energia sempre più alta e il secondo è il restringimento di queste code prodotto dallo schermaggio dei campi elettrostatici dovuto all'aumento dei portatori liberi. L'andamento con la temperatura è dovuto agli stessi meccanismi descritti prima per le transizioni DAP normali ma ad essi si deve aggiungere la riemissione termica dagli stati di coda che all'aumentare della temperatura svuota gli stati più vicini alle bande e abbassa quindi l'energia della radiazione emessa (red shift). E' comunque evidente che con tanti meccanismi coinvolti, ognuno dei quali dipende a sua volta da diversi parametri specifici del materiale, è difficilissimo fare previsioni generali ed è anche incauto estrapolare direttamente l'interpretazione degli andamenti da un materiale ad un altro.

Cerchiamo ora di estrarre informazioni quantitative dai nostri dati di PL sulla base di alcuni modelli interpretativi presenti in letteratura. I due obiettivi possibili di questo tipo di analisi sono la valutazione approssimativa della densità dei difetti e la valutazione dell'energia dei loro livelli elettronici.

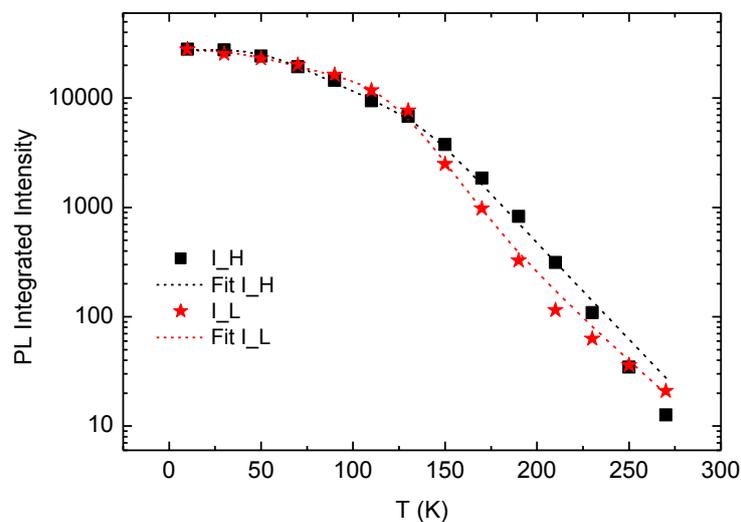
In un recente articolo sul CZTS pubblicato dai ricercatori dell'IBM, si cerca di stimare la densità dei difetti a partire dalla differenza tra l'energia del picco di PL misurato a bassa eccitazione e quella misurata ad eccitazioni così alte da ritenere che tutti i donori e gli accettori siano passati allo stato neutro [5]. La saturazione dei difetti viene raggiunta eccitando la luminescenza con un laser impulsato capace di generare fino a  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  portatori in un singolo impulso da 1 nsec. Lo shift totale osservato è di 64 meV (da 1.142 eV a 1.206 eV). Supponendo che la luminescenza sia dovuta alle DAP, quegli autori uguagliano lo shift totale a  $e^2/(4\pi\epsilon R_{ad})$  e ottengono così  $R_{ad}=3.3 \text{ nm}$  e  $N_D=3/(4\pi r^3)=6.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  per  $\epsilon_r=6.7$ . Nelle nostre misure lo shift massimo osservato è di 20 meV e questo può sembrare sorprendente visto che variamo la potenza di eccitazione di tre ordini di grandezza, come in Ref. [5]. In quel caso, però, l'eccitazione persiste per un tempo molto minore del tempo di decadimento della PL e ogni difetto viene eccitato con pari probabilità per poi decadere una volta sola, tra un impulso e l'altro (67  $\mu\text{s}$ ), con il proprio tempo caratteristico. Nel nostro caso di eccitazione in continua, invece, gli stati con tempi di decadimento più brevi, e quindi con energia emessa più alta, possono essere ripopolati più volte mentre quelli con tempi di decadimento più lunghi rimangono nello stato eccitato. Questo peso maggiore degli stati più veloci diminuisce nelle nostre misure il tasso di spostamento con la potenza del picco di PL.

Cerchiamo ora di determinare la posizione dei livelli energetici dei difetti a partire dalla dipendenza della intensità della PL dalla temperatura mostrata in Fig. 6. Una interpretazione accurata di questi dati richiederebbe molte informazioni che non sono a noi disponibili e relative, per esempio, all'andamento con la temperatura delle sezioni di cattura dei portatori da parte di accettori e donori e all'esistenza e tipo di

eventuali altri canali di ricombinazione non radiativa. Tuttavia si può tentare di interpretare i dati usando la seguente espressione semplificata:

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

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



**Figura 8** Andamento con  $T$  dell'intensità integrata delle due componenti dello spettro della PL misurato in questo lavoro.  $I_H$  (quadrati neri) indica quella a più alta energia e  $I_L$  (stella rossa) quella ad energia più bassa. Le curve tratteggiate rappresentano il fit ottenuto con l'espressione discussa nel testo

I parametri usati per tracciare le curve interpolanti riportate in Figura 8 sono elencati nella Tabella 1 .

**Tabella 1** parametri usati per il fit dell'andamento dell'intensità delle due componenti del picco di PL con la temperatura

componente	$\alpha_D$	$E_D$ (meV)	$\alpha_A$	$E_A$ (meV)	$I_0$
H	$6.48 \cdot 10^{-3}$	13	232	161	27670
L	$1.59 \cdot 10^{-3}$	5.2	74.5	127	27289

In questa tabella abbiamo seguito l'interpretazione più ovvia e tipica di questi dati [6] attribuendo l'energia di attivazione più bassa alla riemissione da parte dei donori e quella più alta agli accettori. Utilizzando l'equazione  $E_{em} = E_G - E_d - E_a + e^2/(4\pi\epsilon R_{ad})$  già introdotta per la ricombinazione tramite DAP ed utilizzando  $E_G=1.5$  si avrebbe per la componente a più alta energia (con  $E_{em}=1.28$  eV), un'energia di interazione coulombiana media di circa 46 meV, ovvero un valore perfettamente ragionevole. Tuttavia lo stesso calcolo eseguito per la componente a più bassa energia dà un valore molto meno plausibile (circa 88 meV). Inoltre il valore di  $\alpha_D$ , molto minore di quello di  $\alpha_A$ , è anomalo, anche se viene comunemente ottenuto in questo tipo di fit [6]. Stiamo valutando come modificare il modello per ottenere risultati fisicamente più robusti. Una prima modifica potrebbe essere l'introduzione della dipendenza delle sezioni d'urto di cattura dalla

temperatura (come in [6]). Un'altra possibilità è quella di considerare la presenza contemporanea di due accettori (che potrebbero essere correlati alle due componenti del picco della PL) introducendo la possibilità che il più profondo possa riemettere la lacuna non solo nella banda di valenza ma anche nel livello accettore più shallow [7].

Entrambe queste modifiche potrebbero anche aiutare a sviluppare una visione diversa dei dati, in cui la luminescenza deriva da transizioni tra una coda di banda e due difetti. Questo cambiamento di schema interpretativo è anche sostenuto dal fatto che sia il valore così alto della densità di difetti, sia le caratteristiche empiriche dello spettro della PL (larghezza del picco ed entità del blue-shift) portano a ritenere poco ragionevole usare la semplice espressione dell'energia di interazione coulombiana tra una singola coppia di difetti accettore-donore: come detto in precedenza, ad alte concentrazioni di difetti ogni centro si trova immerso in fluttuazioni di potenziale derivanti dall'interazione con molti altri difetti carichi e non solo col primo vicino. Proprio per questi motivi, in altri lavori il picco della PL viene attribuito a processi di ricombinazione radiativa banda-coda o difetti-coda. In particolare un lavoro in cui si riportano misure di PL su film sottili di CZTS ottenuti dalla solforizzazione di precursori metallici, mostra delle bande di PL simili alle nostre per molte caratteristiche ma con una larghezza molto maggiore, descrivibile da una Gaussiana con una deviazione standard di ben 170 meV [8]. Gli autori identificano questa distribuzione di energia con quella delle code di banda.

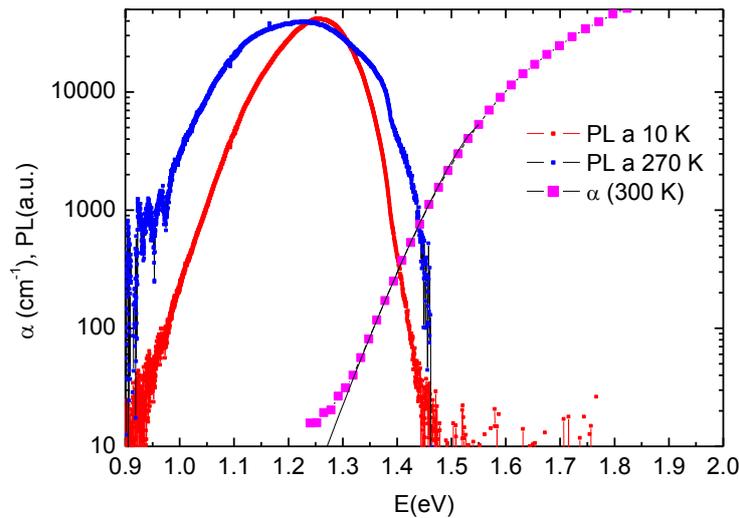
Code così larghe devono essere visibili anche in assorbimento e, in effetti, la loro larghezza è stata valutata in altri materiali con tecniche sperimentali diverse. Il coefficiente di assorbimento del  $\text{Cu}_2\text{In}(\text{Ga})\text{Se}_2$  (CIGSe) è stato misurato a 4.2 K con uno spettrofotometro [3]. Il coefficiente di assorbimento del CZTSe, un materiale simile al nostro in cui lo zolfo è sostituito dal selenio, viene dedotto da misure di risposta spettrale su dispositivi fotovoltaici che usano il CZTSe come materiale assorbitore [9]. In entrambi questi lavori i dati vengono analizzati sulla base di un modello teorico per semiconduttori fortemente drogati e compensati che descrive gli effetti delle fluttuazioni di potenziale indotte dai difetti. Tale modello prevede che la densità degli stati vicino al bordo delle bande sia data da una distribuzione Gaussiana, caratterizzata da una deviazione standard  $\gamma/\sqrt{2}$ , legata alla densità dei difetti  $N_t$  e alla massa efficace ridotta  $m_r$ , dall'equazione

$$\gamma^5 = \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^4 \frac{N_t^2 \hbar^2}{m_e m_r}.$$

Questa densità degli stati non dà origine ad un coefficiente di assorbimento di forma Gaussiana, essendo

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp\left[ -\frac{2}{5\sqrt{\pi}} \left( \frac{E_g - \hbar\omega}{\gamma/2} \right)^{5/4} \right].$$

Adattando questa espressione ai dati sperimentali si trovano per il CIGSe (che ha dato celle con efficienze superiori al 20%) valori di  $\gamma$  compresi tra 10 e 20 meV e valori di  $N_t$  compresi tra  $10^{18}$  e  $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Nel caso del CZTSe (che ha dato celle con efficienze superiori al 12%) è stato trovato un valore di  $\gamma$  di 34 meV corrispondente ad un valore di  $N_t$  di  $9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  (i valori che riportiamo per il CZTSe sono diversi da quelli presentati sull'articolo pubblicato, che derivano da un'analisi dati errata, come confermato da uno degli autori di quel lavoro). Abbiamo quindi misurato la risposta spettrale di una cella realizzata con il materiale K515b deducendone il coefficiente di assorbimento, riportato in Fig. 9 insieme alla banda di PL (sia a 10 K che a 270 K).



**Fig. 9. Confronto tra gli spettri di fotoluminescenza e di assorbimento di un film di CZTS (K515). La linea continua nera rappresenta il fit dei dati di assorbimento ottico secondo le equazioni riportate nel testo usando  $\gamma=39$  meV.**

Il fit con l'equazione precedente è ottimo e fornisce  $\gamma=39$  meV.

Usando l'espressione per il raggio di Bohr delle impurezze

$$a_D = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar^2}{m_e m_r e^2} = a_B \frac{\epsilon_r}{m_r},$$

si può riscrivere la relazione tra  $N_t$  e  $\gamma$  come

$$N_t = \left( \frac{m_e m_r \gamma}{\hbar^2} \right)^{5/2} a_D^2.$$

Nel caso del CZTS abbiamo  $\epsilon_r=6.7$ ,  $m_e^*=m_r=0.186$ ,  $a_0=19$  Å e con questi numeri e  $\gamma=39$  meV otteniamo  $N_t=10^{19}$  cm<sup>-3</sup> difetti.

Notiamo che la deviazione standard delle fluttuazioni gaussiane necessarie per spiegare la coda del coefficiente di assorbimento è confrontabile con quella necessaria per interpretare le componenti del picco della PL. E' quindi plausibile interpretare i nostri spettri di fotoluminescenza in base a due transizioni coda-difetto. Anche la diminuzione dell'efficienza delle celle al crescere della concentrazione di impurezze, potrebbe trovare una diversa interpretazione. In effetti impurezze poco profonde potrebbero essere relativamente poco dannose come centri di ricombinazione ed esplicare invece maggiormente un influsso negativo sulle prestazioni dei dispositivi attraverso il loro contributo alla formazione di code di banda. Tutte queste ipotesi andranno approfondite nel prosieguo del lavoro.

### 3 Misure su dispositivi fotovoltaici completi

In questa sezione, vengono presentate e discusse misure effettuate su di un array di dispositivi fotovoltaici caratterizzati da stechiometrie diverse. Questa matrice di dispositivi è stata realizzata in ENEA a partire da film sottili a composizione variabile su un ampio intervallo del diagramma di fase CuS-ZnS-SnS. In genere si cerca di crescere dei film più omogenei possibile depositando CuS, SnS, e ZnS per sputtering simultaneo su un substrato rotante. I film qui studiati sono stati invece cresciuti bloccando la rotazione del substrato: in questo modo si ottengono facilmente dei film con composizione graduale conseguente all'arricchimento vicino ad ogni target del metallo corrispondente come riportato in Fig. 10.

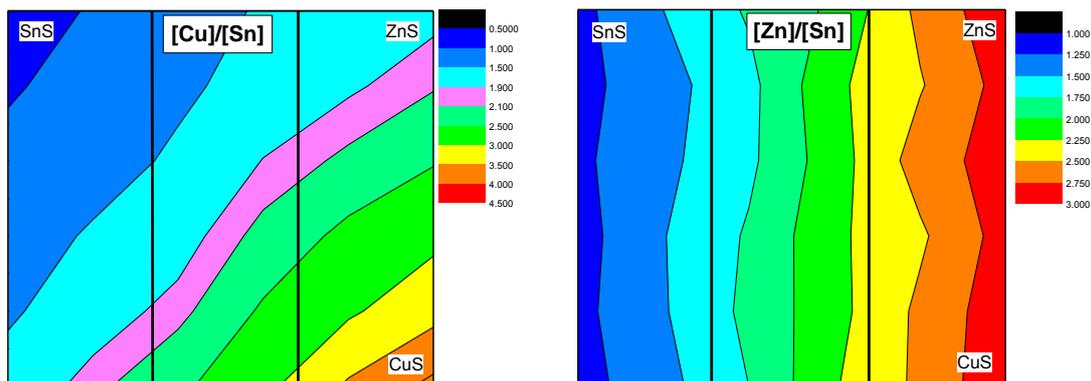


Fig. 10: Mappe di composizione del precursore depositato con substrato fermo. A sinistra il rapporto [Cu]/[Sn], a destra [Zn]/[Sn]

Questi film a composizione variabile sono stati processati in maniera da ottenere una matrice di dispositivi fotovoltaici di piccola area di stechiometria diversa. Su parecchi di questi dispositivi sono state effettuate delle misure di PL per verificare una correlazione recentemente suggerita [10] tra la posizione in energia del picco principale dello spettro e le prestazioni del dispositivo. Secondo questi ricercatori del gruppo dell’IBM, l’energia del picco diminuisce (da circa 1.23 eV a 1.18 eV) all’aumentare dell’efficienza della cella (da circa il 5% fino al 7.5%). Poiché lo spostamento è più evidente per le celle con maggiore efficienza, abbiamo selezionato alcune delle celle migliori posizionate nelle vicinanze della striscia quasi-stechiometrica ed abbiamo misurato lo spettro della PL. I risultati ottenuti a 10 K usando una densità di potenza di eccitazione di 0.4 W/cm<sup>2</sup> sono mostrati in Fig. 9, dove si osserva una sostanziale mancanza di correlazione: tutti i dispositivi mostrano il picco nella stessa posizione (circa 1.23 eV) con la sola eccezione di un dispositivo molto cattivo, con composizione ricca in rame.

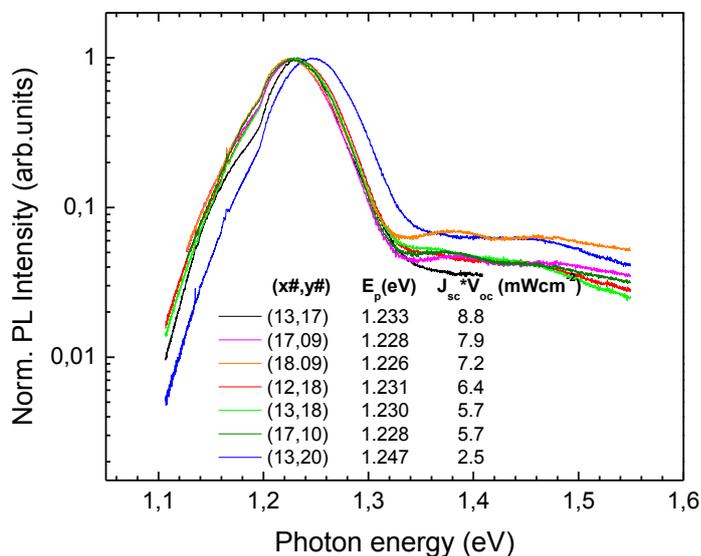


Fig. 11. Spettro di fotoluminescenza di sette celle con differenti prodotti Voc ×Jsc. Le celle misurate sono approssimativamente posizionate all’interno dei due cerchi rossi mostrati sulla foto del campione.

Una possibile spiegazione della differenza tra i nostri risultati e quelli del gruppo dell’IBM potrebbe essere legata all’uso da parte di quegli autori di una eccitazione impulsata, tipicamente corrispondente a densità di potenza molto superiori a quelle che si possono usare in continua senza produrre un riscaldamento del campione.

In alternativa, l’efficienza delle nostre celle è ancora troppo bassa per mostrare chiaramente l’effetto.

## 4 Conclusioni

Il lavoro svolto sulle misure di fotoluminescenza effettuate sui campioni CZTS ha portato a definire alcune caratteristiche fondamentali del nostro materiale. In particolare appare evidente che il CZTS è un semiconduttore fortemente compensato. Infatti la stima numerica della concentrazione di donori ed accettori ottenuta analizzando i dati di fotoluminescenza e di assorbimento ottico fornisce valori dell'ordine di grandezza di  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  da confrontarsi con una concentrazione di portatori liberi a temperatura ambiente di  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (ottenuta da misure di CV e di conducibilità). Anche se si devono trovare ulteriori conferme sperimentali, l'analisi dei nostri dati e di quelli presenti in letteratura, ci porta a supporre che le bande di fotoluminescenza siano legate alle code di banda prodotte dalle fluttuazioni di potenziale generate da questa grande concentrazione di difetti carichi. Sembra anche molto probabile che gli stati localizzati di queste code di banda possano essere i principali responsabili della diminuzione della efficienza delle celle. Questo risultato preliminare andrà approfondito migliorando ed estendendo sia le tecniche sperimentali che i metodi di analisi dei dati.

Abbiamo inoltre cercato un metodo più semplice ed empirico per utilizzare la PL come tecnica di caratterizzazione del materiale assorbitore contenuto in dispositivi completi. È stata infatti proposta in letteratura l'esistenza di una correlazione tra la posizione del massimo dello spettro di PL e l'efficienza di conversione fotovoltaica. Le misure effettuate sui nostri dispositivi non hanno ancora mostrato questa correlazione ed andranno ripetute su celle più efficienti e forse con un diverso tipo di eccitazione ottica.

## 5 Riferimenti bibliografici

- [1] P. K. Sarswat and M. L. Free, "A study of energy band gap versus temperature for  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films," *Physica B Condensed Matter*, vol. 407, pp. 108–111, Jan. 2012.
- [2] K. Tanaka, T. Shinji, and H. Uchiki, "Photoluminescence from  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films with different compositions fabricated by a sputtering-sulfurization method," *Sol. En. Mat.Sol. Cells*, vol. 126, p. 143, 2014.
- [3] I. Dirnstorfer, M. Wagner, D. Hofmann, M. Lampert, F. Karg, and B. Meyer, "Characterization of  $\text{CuIn}(\text{Ga})\text{Se}_2$  thin films," *phys. stat. sol. (a)*, vol. 168, p. 163, 1998.
- [4] A. Bauknecht, S. Siebentritt, J. Albert, and M. C. Lux-Steiner, "Radiative recombination via intrinsic defects in  $\text{Cu}_x\text{Ga}_y\text{Se}_2$ ," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, p. 4391, 2001.
- [5] T. Gershon, B. Shin, N. Bojarczuk, T. Gokmen, and S. Lu, S. and Guha, "Photoluminescence characterization of a high-efficiency  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  device," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, p. 154905, 2013.
- [6] J. Krustok, H. Collan, and K. Hjelt, "Does the low-temperature arrhenius plot of the photoluminescence intensity in cdte point towards an erroneous activation energy?," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, p. 1442, 1997.
- [7] H. L. Cotal, A. C. Lewandowski, B. G. Markey, S. W. S. McKeever, E. Cantwell, and J. Aldridge, "1.4 ev photoluminescence and thermally stimulated conductivity in cadmium telluride," *J. Appl. Phys.*, vol. 67, p. 975, 1990.
- [8] J. P. Leitão, N. M. Santos, P. A. Fernandes, P. M. P. Salome', A. F. da Cunha, J. C. Gonzalez, G. M. Ribeiro, and F. M. Matinaga, "Photoluminescence and electrical study of fluctuating potentials in  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ -based thin films," *Physical Review B*, vol. 84, p. 024120, July 2011.
- [9] T. Gokmen, O. Gunawan, T. Todorov, and D. Mitzi, "Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 103506, 2013.
- [10] T. Gershon, B. Shin, T. Gokmen, S. Lu, N. Bojarczuk, and S. Guha, "Relationship between  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  quasi donor-acceptor pair density and solar cell efficiency," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, p. 193903, 2013.

## Curriculum scientifico del gruppo della Sapienza - Università di Roma

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

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