

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Università di Firenze

Corso di Laurea in Chimica

Riassunto della tesi di Laurea di **Silvia Frizzera**

Sintesi e caratterizzazione di analoghi nanodimensionati del minerale kuramite,
 Cu_3SnS_4 , per applicazioni fotovoltaiche

Relatore: prof. Maurizio Romanelli, maurizio.romanelli@unifi.it

I Correlatore: dott. Francesco Di Benedetto, francesco.dibenedetto@unifi.it

II Correlatore: dott. Herbert Dittrich, herbert.dittrich@sbg.ac.at

Oggetto della tesi è lo studio eseguito su alcuni solfuri semiconduttori nanodimensionati, finalizzato alla realizzazione di materiali innovativi per l'industria fotovoltaica. Sono stati sintetizzati e caratterizzati degli analoghi del minerale kuramite, sia puri che contenenti Ferro. Le sintesi sono state eseguite mediante il metodo solvotermale, che ha permesso l'ottenimento di nanopolveri, su cui sono state eseguite una serie di analisi per la caratterizzazione. Per ottenere il maggior numero possibile di informazioni sulla composizione chimica e sulla morfologia, sono state utilizzate consolidate tecniche di indagine minero-chimica quali la diffrazione di raggi X e la microscopia SEM; alcune misure con quest'ultima tecnica sono state eseguite presso l' FB-Materialforschung und Physik dell'Università di Salisburgo (Prof. H. Dittrich). La caratterizzazione magnetica è stata eseguita con spettroscopia EPR e con misure magnetiche dirette, usando un magnetometro SQUID. L'indagine strutturale è stata condotta servendosi della spettroscopia XAS, eseguita al centro ESRF di Grenoble (Beamline BM08 'GILDA').

Dalla microanalisi sono stati ottenuti due dati molto importanti: il primo, mai riportato prima per solfuri quaternari di questo tipo, riguarda l'inclusione di ioni Cloro nella struttura cristallina dei prodotti di sintesi, dato confermato dalla struttura della prima *shell* registrata dagli spettri XAS. Il secondo dato concerne la distribuzione non omogenea di Ferro e Rame all'interno dei campioni; a seconda della morfologia degli aggregati che compongono le nanopolveri, infatti, varia il rapporto dei due cationi metallici. E' stato infatti possibile dimostrare che gli ioni Cl e Fe sono antagonisti rispetto all'ingresso nella struttura della kuramite.

Dalle indagini magnetiche sono state ottenute informazioni riguardo gli stati di valenza degli ioni metallici contenuti nei solfuri: da una parte è stata confermata la presenza di Cu(II), seppur in quantità molto bassa; dall'altra, l'assenza di segnale attribuibile a Fe(III) negli spettri EPR ha portato alla conclusione che il Fe(II) è la specie paramagnetica presente nel campione. Infine, il modello usato per descrivere i dati sperimentali XRPD e XAS ha confermato che tutti i siti tetraedrici dei cationi sono equivalenti, e dunque che gli ioni Cu(I), Cu(II), Sn e Fe sono distribuiti in modo totalmente casuale.