

Candidato: Maria Vincenza Pagliaro

Relatore: Massimo Innocenti

Email: minnocenti@unifi.it

Correlatore: Francesco Di Benedetto

Email: francesco.dibenedetto@unifi.it

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato la realizzazione di film sottili di solfuri ternari di rame e zinco, preparati tramite l'uso della tecnica EC-ALD (ElectroChemical Atomic Layer Deposition), e la loro successiva caratterizzazione ottica, morfologica e strutturale, al fine di valutarne la possibile applicazione in campo fotovoltaico.

La tecnica EC-ALD è risultata determinante per la possibilità di depositare alternativamente uno strato di zolfo e uno strato di metallo fino alla realizzazione dello spessore voluto del film, permettendo inoltre di scegliere la sequenza di deposizione dei metalli variando il numero x di strati di Zn/S nella successione $Ag/S/[Cu/S/(Zn/S)_x]_n$ per diversi n cicli di deposizione. In questo modo, è possibile realizzare film di solfuri a diverso rapporto stechiometrico Zn/Cu non ottenibili per altra via. E' stata effettuata inizialmente una caratterizzazione elettrochimica, tramite la registrazione di voltammogrammi anodici e catodici, di composti con $x=1,2,3,4$ per $n=1,2,3,4,5$, per valutare l'effettiva formazione del composto ternario. Le misure elettrochimiche hanno evidenziato una crescita lineare della carica di stripping dei metalli contro il numero di strati di zolfo. Purtroppo per i primi cicli di deposizione si ha una bassa quantità di Zn depositato, che di fatto impedisce la formazione del composto ternario. In effetti si è riscontrato che solo aumentando i cicli x di ZnS rispetto a quelli di CuS, o aumentando il numero n di cicli di deposizione generale, si riescono ad ottenere quantità sufficienti di Zn deposto per la formazione del composto ternario. E' seguito uno studio sistematico, variando x da 1 a 9, per determinare sia la percentuale di rame e di zinco effettivamente depositata, sia le caratteristiche morfologiche dei composti e i valori di band gap. Le misure ICP, su depositi con $x=1,3,5$ ed $n=60$, hanno confermato come la tecnica EC-ALD riesca a depositare film a rapporto variabile Cu/Zn in un ampio intervallo. Altra importante analisi è risultata quella morfologica, condotta con misure SEM, che ha evidenziato la presenza di una struttura superficiale filiforme, su una struttura più compatta, che diminuisce all'aumentare dei cicli x di deposizione di ZnS fino a scomparire del tutto per x superiori a 7. Queste misure morfologiche sembrano quindi mostrare l'esistenza di due fasi per i solfuri ternari di Cu e Zn, ipotesi confermata anche da misure di spettroscopia di riflettanza (DRS). Infatti, dalla registrazione di spettri DRS si evidenziano due zone di linearità per ogni campione, corrispondenti a due differenti valori di band gap attribuibili alle due fasi. I valori di band gap ottenuti a più alta energia risultano in accordo con alcuni dati riportati in letteratura e relativi a composti del sistema CuZnS realizzati con altre tecniche di crescita; l'aumento progressivo dei valori ottenuti, passando da $x=1$ a $x=9$, è riconducibile alla presenza di una maggiore quantità di Zn e alla contemporanea diminuzione di rame che spinge il composto ad assumere dei valori di band gap più simili a quelli di ZnS.

Per lo studio della struttura di questi composti sono stati finanziati dalla Comunità Europea quattro esperimenti presso la linea ID03 (SI2501 e MA1716), BM25a (MA1783) e BM08 (08-01-939) del sincrotrone di Grenoble.