Ilaria Bencistà
Gruppo di Elettrochimica
Dipartimento di Chimica
Università di Firenze.
ilaria.bencista@unifi.it

ELETTROCHIMICA E FOTOVOLTAICO

La sintesi elettrochimica di film sottili di solfuri a base di Cu, Sn, Zn, e Fe, elementi largamente disponibili ed a basso costo, sta ricevendo un interesse scientifico crescente per la possibilità di realizzare materiali fotovoltaici potenzialmente applicabili su larga scala.

Nuovi materiali fotovoltaici

Negli ultimi anni la necessità di soddisfare la crescente domanda di energia è stata affiancata dalla richiesta di uno sviluppo tecnologico maggiormente sostenibile. Per questo motivo la diffusione delle energie rinnovabili è diventata una priorità per le comunità scientifiche e per le politiche internazionali. Tra le varie fonti di energia pulita l'energia solare è attualmente la più abbondante: la potenza emanata dal Sole intercettata dalla Terra è circa $1{,}8\times10^{11}$ MW, valore decisamente maggiore rispetto al presente consumo energetico terrestre, e per questo motivo la tecnologia fotovoltaica è uno dei modi migliori per sfruttare l'energia solare [1]. Questo richiede da parte della ricerca un continuo sviluppo di nuove tecnologie finalizzate all'abbattimento dei costi e all'ecocompatibilità. Il mercato sta progressivamente accogliendo i più recenti dispositivi fotovoltaici realizzati secondo una tecnologia a film sottile, che garantisce l'utilizzo di una piccola quantità di materiale fotoattivo determinando perciò una riduzione di costi rispetto alle celle solari di prima generazione a base di silicio monocristallino e policristallino.

Le attuali celle solari a film sottile sono realizzate con CdTe e calcogenuri, quali $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) e $CuInS_2$, caratterizzati da un'elevata efficienza di conversione dell'energia, rispettivamente di 18,8% e 16,5% [2, 3]. Il problema di queste tecnologie è legato alla scarsa reperibilità delle materie prime, che fa lievitare i costi di produzione, compromettendone l'utilizzo su larga scala. Questo dato è confermato dall'andamento riportato in Fig. 1, dove viene mostrata l'abbondanza e il costo di alcuni elementi necessari per la realizzazione di moduli fotovoltaici a film sottile. È importante osservare che viene riportata una scala di valori logaritmica. La limitata disponibilità degli elementi che costituiscono le celle CdTe e CIGS è la causa principale dell'elevato costo di questi dipositivi. Esistono inoltre preoccupazioni in merito alla tossicità di Cd e quindi alla modalità di smaltimento dei componenti di CdTe [4].

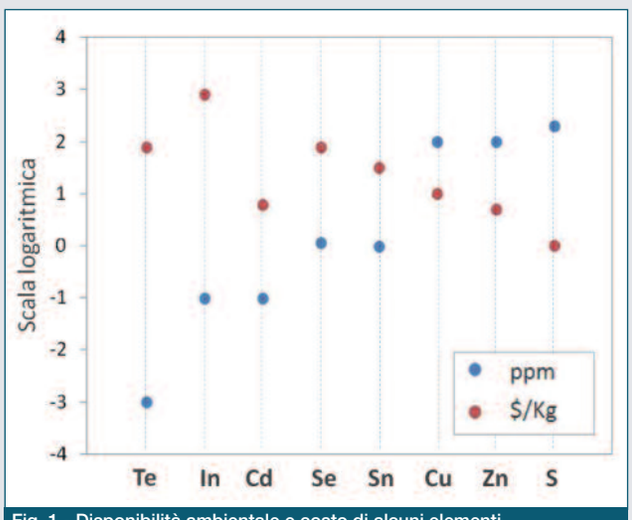

Fig. 1 - Disponibilità ambientale e costo di alcuni elementi

Per questi motivi la ricerca scientifica sta spostando l'attenzione verso altri materiali, soprattutto altri calcogenuri, da poter utilizzare come celle solari, svincolandosi da queste problematiche. Un materiale promettente, candidato a costituire celle solari a film sottile di nuova generazione, è rappresentato da Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) [5], solfuro quaternario con struttura cristallografica della kesterite e con proprietà elettroniche simili a quelle del CIGS, che include elementi come Cu, Sn, Zn, e S, decisamente più economici e a basso impatto ambientale (Fig. 1). Alcuni dispositivi sono già stati sviluppati dall'IBM fornendo buoni valori di efficienza energetica (circa 10%) [6]. L'attività di ricerca in corso presso il gruppo di Elettrochimica del Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze è finalizzata alla realizzazione di film sottili costituiti da semiconduttori di vario interesse tecnologico, considerando la composizione del CZTS come riferimento primario.

Elettrodeposizione di semiconduttori: la tecnica ECALE

I semiconduttori di interesse tecnologico sono generalmente sintetizzati tramite metodi di solidificazione ad alta temperatura, in fase vapore o tramite metodi in alto vuoto. La possibilità di produzione tramite metodi più facili e maggiormente economici, come ad esempio a partire da soluzioni acquose, è un aspetto da considerare. L'elettrochimica si rivela particolarmente adeguata a soddisfare queste nuove esigenze garantendo un costo minore grazie alla strumentazione piuttosto semplice, alle temperature di lavoro generalmente basse, e alla possibilità di controllare accuratamente i parametri sperimentali [7].

Quindi la sintesi e lo studio approfondito di nuovi composti semiconduttori si fonda anche su nuove tecnologie elettrochimiche e, a questo scopo, risulta particolarmente indicata la tecnica Electrochemical Atomic Layer Epitaxy (ECALE) [8]. Questo temine è riferito ad un metodo che determina una crescita epitassiale del composto rispetto al supporto, tramite deposizione di monostrati atomici. Limitare la deposizione a singoli strati atomici è possibile utilizzando tecniche di elettrodeposizione autolimitanti, ovvero limitate dalla superficie del substrato metallico usato come elettrodo. Allo scopo è possibile sfruttare un importante fenomeno elettrochimico, denominato Underpotential Deposition (UPD), che permette la deposizione di un elemento ad un potenziale che precede il valore di potenziale di Nernst o che comunque precede la deposizione massiva, che è la deposizione dell'elemento su se stesso.

Questo fenomeno si verifica quando l'elemento da depositare interagisce in maniera attrattiva con il substrato, così che la deposizione del primo strato a diretto contatto con il substrato è energeticamente favorita. Il fenomeno è limitato dalla superficie, in quanto una volta depositato il primo strato vengono a mancare i presupposti per la deposizione anticipata. Il risultato di una deposizione UPD è dunque la formazione di un monostrato atomico che tende a mantenere la morfologia del substrato. Se poi il substrato usato come elettrodo ha una struttura ben definita e ordinata, come nel caso in cui si utilizzi una particolare faccia di un monocristallo, il deposito ottenuto ne mantiene anche la struttura e la deposizione diventa anche epitassiale.

Le deposizioni UPD sono particolarmente utili per ottenere film sottili di composti. Infatti la formazione di un composto dai suoi costituenti è un processo energeticamente favorevole e quando si deposita un elemento su un secondo elemento con il quale tende a formare un composto si verificano le condizioni attrattive che determinano la deposizione UPD. Perciò, alternando le UPD di elementi che costituiscono un composto è possibile ottenere una crescita strato-per-strato.

Il principale vantaggio di questa tecnica risiede nella possibilità di scegliere il numero di cicli di deposizione in modo da esercitare un accurato controllo dello spessore, della composizione e della morfologia del film che si vuole ottenere, come spesso è richiesto nella preparazione di materiali nanostrutturati. Il metodo richiede la regolazione di molti parametri sperimentali come il pH, i reagenti, le concentrazioni, il tempo di deposizione, l'uso di agenti complessanti in modo da avere la possibilità di scegliere potenziali adeguati alla deposizione controllata del composto.

Fig. 2 - Composti realizzati dal gruppo di Elettrochimica tramite ECALE e corrispondenti riferimenti bibliografici

La ricerca del gruppo di Elettrochimica dell'Università degli studi di Firenze da anni è rivolta allo sviluppo di materiali nanostrutturati con la tecnica ECALE [9-14] che ha permesso di ottenere superfici modificate con nanostrutture di diverso tipo come monostrati atomici, film sottili e clusters da impiegare in vari campi tecnologici. In particolare sono già stati preparati dal nostro gruppo solfuri o seleniuri binari di molti metalli come quelli riportati in Fig. 2. Nonostante la preparazione di film sottili di solfuri metallici per elettrodeposizione sia antitetica all'usuale tecnica di crescita da fase gassosa, i risultati di caratterizzazione morfologica e strutturale dei semiconduttori ottenuti hanno mostrato un basso livello di contaminazione e una struttura costante e definita a partire dai primi strati atomici depositati.

In particolare misure elettrochimiche e strutturali con SXRD condotte su diversi composti studiati presso il sincrotrone di Grenoble hanno proprio evidenziato come la tecnica di deposizione ECALE permetta la crescita di film con struttura continua e regolare. Per questo motivo si è pensato di ottenere composti ternari e quaternari come la kuramite (Cu_3SnS_4) e la kesterite (Cu_2ZnSnS_4), tramite la deposizione sequenziale dei solfuri binari di base, come mostrato dalla rappresentazione di Fig. 3.

La crescita dei solfuri metallici è stata realizzata sfruttando un sistema di deposizione completamente automatizzato e computerizzato, realizzato presso i laboratori del Dipartimento di Chimica dell'Università di Firenze,

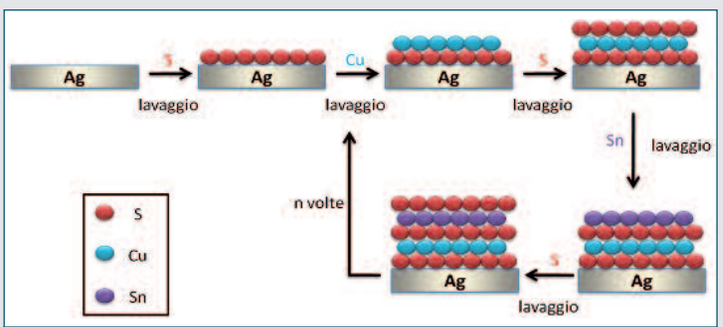

Fig. 3 - Rappresentazione schematica della sequenza di deposizione ECALE degli elementi S, Cu, e Sn per ottenere la crescita di film sottili del composto ternario $Cu_xSn_yS_z$ su Ag(111)

che permette di controllare l'ingresso delle soluzioni contenenti gli elementi da depositare e il loro tempo di permanenza nella cella, l'ingresso di una soluzione di lavaggio tra due deposizioni successive e la variazione del potenziale applicato all'elettrodo di lavoro. L'apparato strumentale comprende una serie di bottiglie di vetro pyrex contenenti le soluzioni, collegate ad un sistema di distribuzione e ad una serie di elettrovalvole che permettono di controllare il trasferimento delle soluzioni ad una cella elettrochimica a flusso a tre elettrodi. L'elettrodo di lavoro è un monocristallo di Ag(111), l'elettrodo di riferimento è Ag/AgCl saturo e il controelettrodo è costituito da una lamina di Au. Il sistema è connesso ad un computer che gestisce l'apertura e la chiusura delle valvole tramite un sistema pneumatico e che controlla l'applicazione dei potenziali voluti secondo protocolli operativi gestiti da software appositamente sviluppato (Fig. 4).

Studio del comportamento elettrochimico degli elementi S, Cu, Sn, Zn

Il metodo ECALE prevede di alternare deposizioni UPD dei singoli componenti di un composto da depositare. La preparazione dei solfuri binari e ternari di Cu, Sn e Zn rappresenta una fase preliminare importante per lo studio della crescita degli elementi su Ag(111) per poi raggiungere l'obiettivo finale di sintetizzare il composto quaternario di riferimento CZTS. Nella fase iniziale si rivela quindi necessario uno studio approfondito del comportamento elettrochimico delle soluzioni contenenti gli elementi precursori del composto.

In Fig. 5 si riportano i voltammogrammi ciclici delle soluzioni contenenti gli elementi S, Cu, Sn e Zn. Sfruttando la deposizione UPD, è possibile ottenere la crescita di un monostrato di S su Ag(111) applicando un potenziale di -0,68 V per 60 s in una soluzione di Na_2S in tampone ammoniacale a pH 9,6 [10]. Procedendo verso valori di potenziale più positivi di -0,68 V la deposizione di S diventa massiva. Per quanto riguarda il comportamento elettrochimico dei precursori metallici, sono state analizzate tre soluzioni in tampone ammoniacale pH 9,6, rispettivamente contenenti 0,5 mM $CuCl_2$, 0,5 mM $SnCl_2$ + 1 mM Na_2EDTA, e 0,5 mM $ZnSO_4$. I voltammogrammi riportati sono stati ottenuti tramite scansione lineare di potenziali di ogni soluzione su il substrato di Ag(111) precedentemente coperto da un monostrato atomico di S. È stato quindi possibile depositare una quantità controllata di ogni metallo sul supporto in esame, selezionando in maniera opportuna il potenziale (che sarà quindi più positivo rispetto all'inizio della deposizione massiva dell'elemento) in modo da garantire condizioni di deposizione UPD [10, 15].

Sintesi e caratterizzazione dei composti

Una volta definite le condizioni ottimali di deposizione degli elementi, è stata realizzata la crescita di composti binari e ternari sotto forma di film sottili tramite deposizione alternata dei singoli strati atomici, variando il numero di cicli di deposizione per ottenere film di spessore variabile.

L'interesse è stato inizialmente esteso anche alla crescita di composti binari come CuS, ZnS e SnS, che sono semiconduttori di elevato interesse tecnologico. ZnS è un semiconduttore di tipo n con bandgap di 3,7 eV. Questo materiale sta richiamando un grande interesse scientifico a causa delle sue proprietà che permettono di ipotizzare potenziali applicazioni nello sviluppo tecnologico di celle solari, sensori, display e catalizzatori [16]. Anche Cu_xS è un materiale noto per le sue proprietà opto-elettroniche [17]. Strati sottili di Cu_xS presentano trasmittanza nel campo dell'infrarosso, bassa riflettanza (<10%) nella regione del visibile e relativamente alta riflettanza (>15%) nella regione dell'infrarosso [18]. La crescita di entrambi i composti binari sulla superficie di Ag è stata effettuata tramite ripetizioni di n cicli di deposizione degli elementi Zn/S e Cu/S a partire dalle loro soluzioni. Dalla misura della carica coinvolta nel processo di stripping ossidativo dei metalli e di stripping riduttivo di S, è stata misurata la quantità di carica coinvolta nel processo e, conseguentemente, la quantità di materiale precedentemente depositato all'elettrodo. I calcoli sulla carica coinvolta nella fase di stripping al variare di n, indicano un andamento lineare che conferma una crescita strato per strato di entrambi i composti e un rapporto Zn/S e Cu/S pari a uno [10, 15]. Per quanto riguarda Cu_xS, è importante la valutazione stechiometrica del composto, a causa del cambiamento delle sue proprietà a seconda del valore numerico di x [19-22]. Misure XPS condotte su campioni di Cu_xS depositato su Ag(111) hanno confermato il risultato ottenuto tramite misure elettrochimiche evidenziando la presenza della fase covellite e quindi compro-

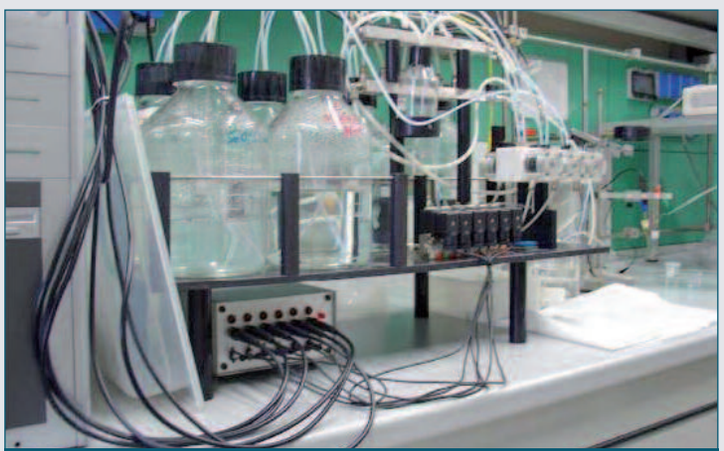

Fig. 4 - Sistema automatizzato di deposizione del Dipartimento di Chimica (Università degli Studi di Firenze)

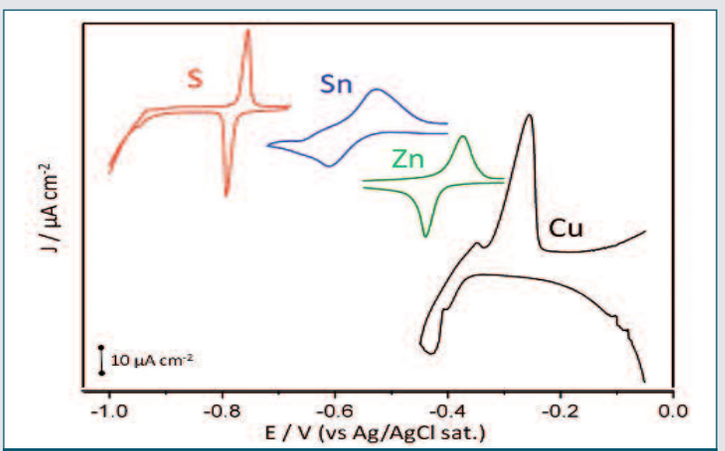

Fig. 5 - Voltammogrammi ciclici delle soluzioni contenenti gli elementi S, Sn, Zn e Cu

vando l'ottenimento di CuS [23]. Il solfuro di stagno SnS ha suscitato particolare interesse come fotoconduttore a bassa tossicità [24] per la fabbricazione di apparecchi per la conversione dell'energia fotoelettrica e materiali di rivelazione del vicino-infrarosso. I bandgap per film di SnS sono vicini al valore di 1,35 eV che è ideale per l'assorbimento dello spettro di radiazione solare in celle solari a singola giunzione [25]. Il nostro gruppo ha condotto uno studio elettrochimico che ha permesso di arrivare alla definizione delle condizioni sperimentali di crescita ECALE dei primi strati di Sn_xS_y. In seguito allo studio dei comportamenti elettrochimici delle soluzioni contenenti S, Cu e Sn, sono state combinate le informazioni sulle condizioni di elettrodeposizione degli elementi per ottenere un film sottile di solfuro ternario $Cu_xSn_yS_z$ (Fig. 6). Anche in questo caso è possibile definire una crescita strato per strato del composto ternario. Tramite misure di spettroscopia di riflettenza diffusa è stato possibile calcolare il bandgap del film, che oscilla tra 2,12 e 2,43 eV, con valori che dipendono dal rapporto Cu/Sn e dallo spessore del film. In particolare, all'aumentare dello spessore del film, il valore del bandgap diminuisce. Questa proprietà è considerata come una conseguenza di effetti quantici: infatti, le proprietà dei materiali variano radicalmente quando lo spessore del film è di dimensione nanometrica. Su tutti i depositi ottenuti sono state effettuate misure di microscopia a forza atomica, che hanno evidenziato immagini topografiche molto simili a quelle del supporto di Ag(111), dimostrando come la tecnica ECALE permetta di ottenere depositi superficiali che mantengono la stessa morfologia della superficie sottostante [15, 23].

Fig. 6 - Film sottile di $Cu_xSn_yS_z$ su Ag(111)

Conclusioni e prospettive future

Il risultato principale di questo studio è che ECALE consente di modificare opportunamente la sequenza di deposizione e il numero di cicli per ottenere film sottili di $Cu_xSn_yS_z$ con diversa composizione e spessore, modificando con precisione il bandgap in base al dispositivo di destinazione. Gli studi attualmente in corso sono finalizzati all'ottenimento del composto di riferimento CZTS sotto forma di film sottile su Ag(111), con l'obiettivo di studiarne le caratteristiche ottiche in maniera tale da individuare la possibile composizione ottimale per ottenere la massima efficienza di conversione dell'energia. Gli sviluppi futuri saranno incentrati sulla realizzazione di questi composti su substrati diversi come ad esempio vetri conduttivi trasparenti, in modo da realizzare dei prototipi di celle solari, che verranno conseguentemente studiati per definire i principali parametri di cella.

Ringraziamenti: Si ringrazia la Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana e la Photo Analytical Srl per il premio di laurea attribuito a questo lavoro di tesi, la Bluclad Srl e la Gabbrielly Technology Srl per il finanziamento alla ricerca.

Bibliografia

[1] B. Parida *et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 2011, **15**, 1625.
[2] H.S. Ullal *et al.,* in Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New Orleans, USA , 2002, 472.
[3] "Solar Cell Efficiency Tables", *Progr. Photovolt. Res. Appl.,* published biannually.
[4] L.D. Partin, Solar Cells and Their Applications, Wiley-Interscience, New York, 1996.
[5] Photoelectrochemical Materials and Energy Conversion Processes, R.C. Alkire *et al.* (Eds), vol. 12, Wiley-VCH.
[6] T. Todorov *et al., Advanced materials,* 2010, **22**, 1.
[7] D. Lincot, *Thin Solid Films,* 2005, **487**, 40.
[8] B.W. Gregory, J.L. Stickney, *J. Electroanal. Chem.,* 1991, **300**, 543.
[9] M.L. Foresti *et al., J. Phys. Chem. B,* 1998, **102**(38), 7413.
[10] M. Innocenti *et al., J. Electrochem. Soc.,* 2001, **148**, C357.
[11] F. Loglio *et al., J. Electroanal. Chem.,* 2010, **638**, 15.
[12] F. Loglio *et al., J. Electroanal. Chem.,* 2004, **562**, 117.
[13] M. Innocenti *et al., Electrochimica Acta,* 2004, **49**, 1327.
[14] M. Innocenti *et al., Langmuir,* 2011, **27**, 11704.
[15] M. Innocenti *et al., Electrochimica Acta,* 2011, **58**, 599.
[16] M.L. Hassana, A.F. Alib, *Journal of Crystal Growth,* 2008, **310**, 5252.
[17] M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.,* 1989, **4**, 191.
[18] S.D. Sartale, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.,* 2000, **65**, 63.
[19] R. Blachnik, A. Müller, *Thermochim. Acta,* 2001, **366**, 47.
[20] N.C. Becktan *et al., Polymer,* 1999, **40**, 2537.
[21] T. Pauporte, J. Vedel, *Solid State Ionics,* 1998, **109**, 125.
[22] S. Dhar, S. Chakraborti, *J. Appl. Phys.,* 1997, **82**, 655.
[23] I. Bencistà *et al., European Journal of Mineralogy,* 2012, **24**, 879.
[24] G.H. Yue *et al., Journal of Alloys and Compounds,* 2009, **474**, 445.
[25] P.A. Nwofe *et al., Physics Procedia,* 2012, **25**, 150.

ABSTRACT

Electrochemistry and photovoltaic

Cu_2SnZnS_4-type compounds have attracted interest from worldwide researchers as low cost and high conversion efficiency solar cell devices. In fact, bandgap energy and absorption coefficient exhibited by these materials make them appropriate for photovoltaic applications. We exploited alternated electrodeposition of Cu, Sn, Zn and S by ECALE to obtain sulfide thin films on silver substrate, controlling the growth of the structures at the nanometric level.