



Università degli Studi di Padova

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN SCIENZA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

# **L'OSSIDO RAMEOSO NELLE APPLICAZIONI DI CELLE SOLARI AD EFFETTO FOTOVOLTAICO**

RELATORE

**PROF. V. PALMIERI**

LAUREANDO

**DE BASTIANI MICHELE**

matricola n° 545904-SM

Anno Accademico 2008/2009

# INDICE

## **CAPITOLO 1:** *Celle solari ad effetto fotovoltaico.*

*1.1 Introduzione all'effetto fotovoltaico.*

*1.2 Celle solari ad effetto fotovoltaico.*

*1.2.1 Celle fotovoltaiche inorganiche.*

*1.2.2 Celle fotovoltaiche organiche.*

## **CAPITOLO 2:** *Ossido rameoso, $\text{Cu}_2\text{O}$ .*

*2.1  $\text{Cu}_2\text{O}$ : Proprietà generali, struttura, proprietà specifiche*

*2.2 Metodi di preparazione e deposizione di  $\text{Cu}_2\text{O}$ .*

*2.2.1 Post-annealing di rame metallico mediante plasma atmosferico di  $\text{N}_2$ .*

*2.2.2 Elettrodeposizioni di film di  $\text{Cu}_2\text{O}$ .*

*2.2.3 Deposizioni di film sottili di  $\text{Cu}_2\text{O}$  tramite sputtering.*

*2.2.4 Deposizioni di film sottili di  $\text{Cu}_2\text{O}$  epitassiale tramite Pulsed Laser Ablation.*

## **CAPITOLO 3:** *Celle solari ad ossido rameoso.*

*3.1 Etero giunzioni in dispositivi fotovoltaici.*

*3.2 Drogaggio di film sottili di  $\text{Cu}_2\text{O}$  con Si.*

## **CONCLUSIONI**

## **BIBLIOGRAFIA**

# CAPITOLO 1: CELLE SOLARI AD EFFETTO FOTOVOLTAICO

In questi ultimi anni i problemi energetici e ambientali hanno favorito lo sviluppo di un nuovo settore della ricerca riguardo la produzione di energia pulita sfruttando fenomeni naturali. L'attenzione dei ricercatori è stata catturata dalla possibilità di convertire l'energia solare luminosa in energia elettrica. Questo processo di conversione, nato nella prima metà del XX secolo, permette di produrre correnti elettriche anche in piccola scala, senza la realizzazione di imponenti impianti industriali e soprattutto senza la produzione di scorie inquinanti. Sono nate così le prime celle solari a effetto fotovoltaico.

Gli sviluppi hanno portato a diversi risultati e al giorno d'oggi l'energia fotovoltaica ha ormai fatto il suo ingresso nella vita quotidiana. Sia i favori delle industrie, sia l'interesse dei privati cittadini, contribuiscono a espandere questo tipo di ricerca, ottenendo numerosi successi nell'aumento dell'efficienza di conversione energetica.

Dal punto di vista della scienza dei materiali la prima cosa che viene in mente pensando alle celle fotovoltaiche è il silicio. A tutti gli effetti la maggior parte delle celle sul commercio sono costituite da silicio policristallino, per le sue ottime qualità e proprietà di resa. Tuttavia esistono anche una moltitudine di altri composti, alcuni più recenti di altri, che sono ancora nell'occhio dei ricercatori, un esempio ne sono i recenti foto-materiali organici. Spesso però i costi di realizzazione sono alti per ottenere rese elevate, rendendo così proibitive le realizzazioni su impianti industriali.

L'ossido rameoso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) è stato uno dei capostipiti dei materiali utilizzati nelle celle fotovoltaiche. Fin dal suo primo utilizzo nel 1958 esso ha presentato le caratteristiche di semiconduttore necessarie alla realizzazione di impianti fotovoltaici. Rispetto ai suoi cugini più nobili, presenta delle efficienze minori, ma anche un costo decisamente più basso. Il rame infatti, da innumerevoli anni, è un elemento largamente sfruttato in tutti i campi dell'elettronica e non solo, e la realizzazione di ossidi specifici non comporta processi troppo complessi o costosi.

La ricerca nel campo dell'ossido rameoso è riuscita a migliorare le sue qualità all'interno del mondo fotovoltaico rendendo possibile la realizzazione di celle solari a costi contenuti.

Per questo motivo il  $\text{Cu}_2\text{O}$  è tutt'oggi un materiale in grado di competere nel moderno panorama della ricerca solare fotovoltaica.

## ***1.1 INTRODUZIONE ALL'EFFETTO FOTOVOLTAICO [1]***

### **Progresso della conversione dell'energia solare in energia elettrica.**

La considerazione sulla possibilità di convertire l'energia solare in energia elettrica deve iniziare con un'introduzione sull'efficienza delle celle fotovoltaiche.

Quando, agli inizi degli anni '50, molti scienziati iniziarono a lavorare sulla conversione dell'energia solare in energia elettrica, le rese erano inferiori a qualche punto percentuale. Zworkin e Ramberg nel 1949 calcolarono un'efficienza dello 0,5 % utilizzando una cella al selenio e radiazione luminosa solare. Tilkes costruì una cella di  $10 \text{ cm}^2$  che ricevendo una illuminazione di 0,7 W diede risultati sperimentali di una corrente di 1,8 mA e un'efficienza del 0,03 %. Preston (1950) per primo ottenne un'efficienza del 1% con una cella Se-CdO.

Efficienze così basse non erano nemmeno in grado di soddisfare le necessità e i consumi della società di allora. I costi di produzione inoltre erano molto elevati, così l'utilizzo diretto delle celle fotovoltaiche venne relegato ad aree isolate o scopi speciali. Inoltre, uno svantaggio minore era la produzione di corrente diretta tramite le celle, la quale successivamente sarebbe stata convertita mediante motori, in corrente alternata.

Problemi di carattere ingegneristico erano le difficoltà ad alte intensità luminose, minimizzate usando angoli acuti di incidenza della luce. Alcune celle avevano limitate sensibilità spettrali, risolte combinando vari tipi di celle come Se con parti di  $\text{Cu}_2\text{O}$  che coprivano il visibile e buona parte dell'infrarosso. Un incremento di efficienza al 5% era un risultato ottenibile e giustamente

aspettabile. Aumentando di un fattore dieci l'efficienza, era già possibile diminuire l'area della cella di dieci volte.

Al giorno d'oggi la ricerca nel campo della conversione dell'energia solare in energia elettrica ha ottenuto notevoli risultati. In quasi cinquant'anni di ricerca si sono ottenute rese difficilmente prevedibili all'inizio (il record ottenuto attualmente è maggiore al 40%). Il maggior contributo è stato l'introduzione del Si come materiale base per la realizzazione delle celle. In meno di vent'anni dall'applicazione di questo materiale si è arrivati a superare (nel 2004) il livello ideale di  $1\text{GW}_p$  [10] su larga scala di produzione. Il settore fotovoltaico (PV) ha subito una crescita annuale circa del 30% dal 1999 al 2003 e solo nel 2004 ha subito un'impennata al 60% come mostrato dal grafico in figura 1.

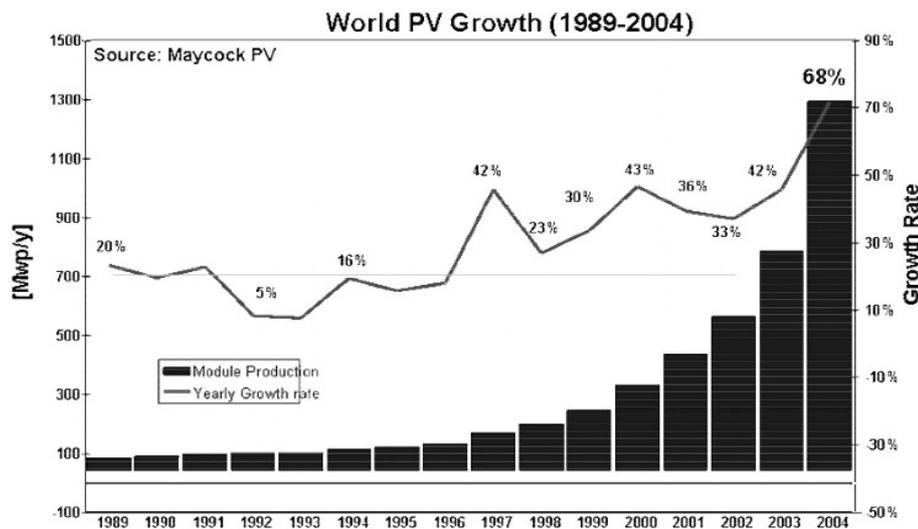


Figura 1: evoluzione annua dei moduli PV in termini di  $\text{MW}_p$

La produzione odierna di celle solari è principalmente basata su silicio cristallino: con il 36% su cristallo singolo e il 58% su silicio policristallino. Il resto si basa su tecnologie di film sottili (come ad esempio  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e nuovi tipi di celle organiche o ibride.

Purtroppo, nonostante questi progressi e il calo rapido dei costi di produzione (partendo da 5  $\$/\text{W}_p$  all'inizio degli anni novanta a 2,5  $\$/\text{W}_p$  nel 2004) il costo per  $\text{kW/h}$  è ancora troppo elevato per competere con altre fonti di energia elettrica. Per le celle che si basano sul Si il costo principale è la realizzazione di wafer di 250-300  $\mu\text{m}$  di spessore che copre oltre il 50% del costo totale.

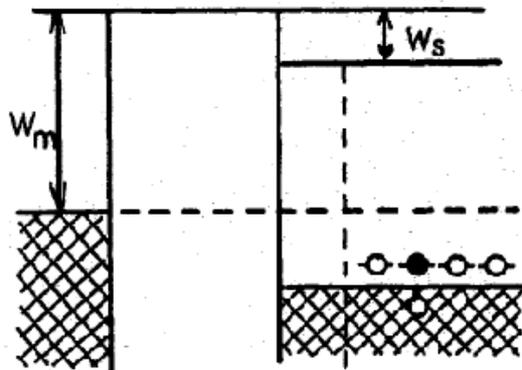
Un altro fattore importante sul ricavo di energia elettrica riguarda il periodo di pay-back che si riferisce al numero di anni in cui l'energia elettrica generata dal dispositivo uguaglia l'energia necessaria per produrlo. In questo campo le tecnologie a film sottile (tempi inferiori a un anno) sono migliori di quelle a silicio policristallino (2-3 anni) di un fattore due.

### Meccanismo dell'effetto fotovoltaico.

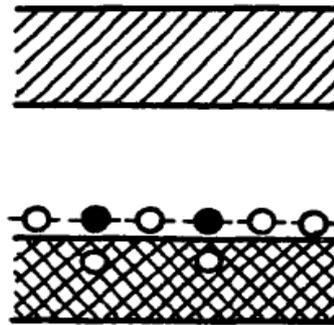
Il punto di partenza è un semiconduttore in deficit, come mostrato in figura 3, dove le sfere nere rappresentano gli elettroni, le sfere bianche le buche positive, la parte inferiore i livelli occupati e la parte superiore i livelli liberi.

Se si considera l'ossido rameoso, la realizzazione di un contatto tra semiconduttore e metallo si avvicina inizialmente alla condizione di figura 2, dove  $W_s$  rappresenta l'energia richiesta per promuovere gli elettroni dalla sommità della banda di conduzione allo spazio libero. Nel caso del contatto di un metallo con un semiconduttore tipo p, alcuni elettroni sono vincolati agli atomi accettori, in modo che le buche positive si creino nella precedente banda piena. Nei semiconduttori in deficit le buche possono essere viste come conduttori, al posto degli elettroni del semiconduttore in eccesso. Nei casi d'interesse gli elettroni sono inizialmente ad un livello energetico più basso rispetto a quelli del metallo, in modo che quando si stabilisce un contatto tra i due si ha un trasferimento di elettroni dal metallo al semiconduttore. A causa della differenza nei livelli di

energia tra metallo e semiconduttore si ha un trasferimento di elettroni che si verifica presso alcuni accettori del semiconduttore, oppure si possono considerare gli elettroni che cancellano alcune buche positive del semiconduttore.



**Before contact**



**Deficit  
semi-conductor**

Figura 2: semiconduttore in deficit prima del contatto.

Figura 3: semiconduttore in deficit.

In ogni caso, il risultato è che il semiconduttore si carica negativamente rispetto al metallo (che appare quindi positivo rispetto al semiconduttore), aumentando così i livelli degli elettroni del semiconduttore rispetto al metallo fino ad una situazione di equilibrio, in cui il livello di Fermi nel metallo cade circa a metà tra la band piena e i livelli accettori.

Quando un semiconduttore è illuminato, l'energia  $h\nu$  del quanto di luce può essere assorbita e usata per eccitare gli elettroni dai livelli di energia inferiori a quelli superiori. Per determinate frequenze luminose, che hanno quanti di energia sufficienti a promuovere gli elettroni da una banda piena al livello degli accettori, si ha un notevole aumento della conduttanza durante l'illuminazione a causa della formazione delle buche positive.

In un semiconduttore la luce, ad una determinata frequenza, può eccitare gli elettroni da una banda piena a una libera, come mostrato in figura 4. Questi elettroni ricadono velocemente ai livelli vuoti di accettore e in alcuni casi riempiono le bande cancellando le buche positive.

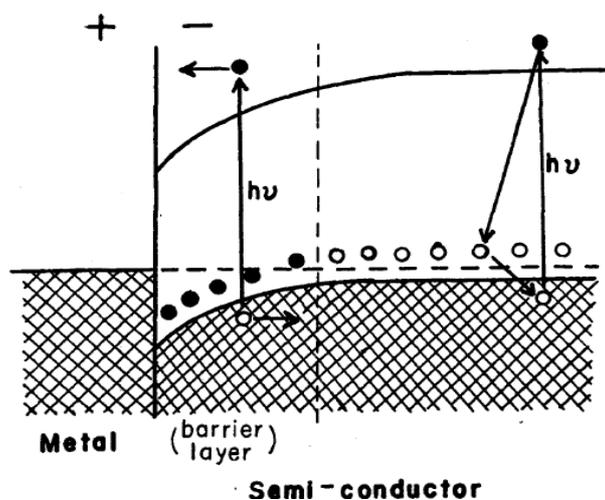


Figura 4: meccanismo dell'effetto fotovoltaico

In una cella fotovoltaica, in cui il semiconduttore è in contatto con un metallo, il livello di accettore nel semiconduttore è già pieno a causa del processo di carica necessario per il raggiungimento dell'equilibrio, quindi gli elettroni foto eccitati nelle vicinanze della giunzione non possono cadere nei livelli accettore, e il loro tempo di vita diventa maggiore rispetto a quelli interni (quelli di bulk).

A causa dello space-charge che esiste nella zona di contatto tra il semiconduttore negativo e il metallo, gli elettroni nella banda di conduzione fluiscono attraverso il metallo, generando una corrente. Se il circuito viene completato esternamente, la corrente di elettroni attraverso il metallo genera una migrazione delle buche positive nella direzione opposta all'interno del semiconduttore come effetto di bilanciamento.

Per un circuito aperto e alti livelli di illuminazione, i fotoelettroni che arrivano sul metallo riducono la carica positiva e diminuiscono la barriera di potenziale. Questo, a sua volta genererà una deriva delle buche positive attraverso il metallo e lo stato stazionario (in cui il numero di elettroni e lacune positive in arrivo sul metallo sono uguali) caratterizzando un certo foto potenziale a circuito aperto.

## **1.2 CELLE SOLARI AD EFFETTO FOTOVOLTAICO. [2]**

I risultati della ricerca sull'effetto fotovoltaico hanno portato alla realizzazione di dispositivi di conversione dell'energia solare sempre più efficienti. Le celle fotovoltaiche vengono generalmente divise in quattro generazioni: la generazione "zero" distingue i primi tipi di cella basate su Se, Se-CdO, Cu<sub>2</sub>O; la prima generazione riguarda principalmente l'utilizzo di silicio mono e policristallino come materiale base per la realizzazione delle celle; le celle di seconda generazione comprendono l'impiego di silicio amorfo, Cadmio-Tellurio e film sottili; la terza generazione si basa invece su materiali organici, realizzando celle polimeriche e celle fotochimiche DSSC.

### **1.2.1 CELLE FOTOVOLTAICHE INORGANICHE.**

Fanno parte della classe celle inorganiche tutte le celle appartenenti alle prime tre generazioni. Di interesse particolare sono le celle che si basano sulle tecnologie di film sottili: Si cristallino, Si amorfo e microcristallino, Cu-In-Ga-Se e tellurio di cadmio.

Per film sottili si intende un materiale creato *ab initio* da nucleazione casuale e processi di crescita individuali di condensazione/reazione di specie atomiche/ioniche/molecolari su di un substrato. Le proprietà strutturali, chimiche e metallurgiche sono fortemente legate ad un elevato numero di parametri di deposizione e alcune in particolare sono legate allo spessore. I film sottili possono comprendere un ampio range di spessori, variando da pochi nanometri a una decina di micrometri. Nei laboratori si possono ottenere materiali sottili (ma non film sottili) con svariate tecniche: deposizione di cluster di specie microscopiche, screen-printing, elettroforesi e slurry-spray. Per ottenere un film sottile sono necessarie delle tecniche più avanzate come sputtering, evaporazione, deposizione da fase liquida etc.; queste tecniche verranno discusse più dettagliatamente nel prossimo capitolo.

#### **Celle solari a film sottile di silicio cristallino.**

Esiste una grande varietà di metodi per realizzare film sottili di Si cristallino. Il metodo forse più usato, nella produzione di Si cristallino per applicazioni in celle fotovoltaiche, è l'approccio epitassiale. L'idea alla base è la realizzazione di un film sottile di Si cristallino di ottime qualità elettriche su un substrato di Si a basso costo attraverso la crescita epitassiale, come mostrato in figura 5a. Alcuni ricercatori stanno anche valutando la possibilità di crescere i film per le celle su substrati diversi dal silicio. Il vetro non è utilizzabile a cause delle elevate temperature di deposizione (>600°), così la scelta si sta orientando su substrati ceramici a basso costo e grafite. Considerando substrati non conduttivi, le strutture della cella devono essere in contatto elettrico tra loro come mostra la figura 5b.

Lo strato di Si, depositato in cima ai substrati, può essere micro o policristallino con una dimensione dei grani determinata dalla temperatura di crescita durante la deposizione. E' difficile ottenere celle solari con buone capacità di conversione dell'energia se la dimensione dei grani è tra 1 e 10 µm. Su substrati ceramici (resistenti alle alte temperature) si applica spesso la ricristallizzazione da fase liquida per aumentare la dimensione finale dei grani.

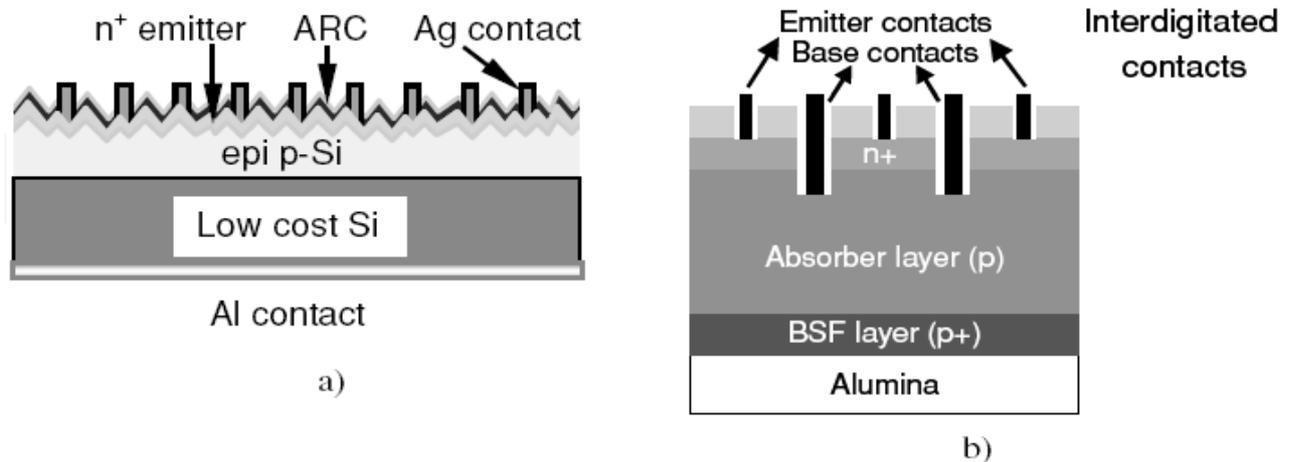


Figura 5: a) schema di una cella epitassiale su un substrato di Si a basso costo altamente drogato (ARC: anti reflective coating) b) cella solare su un substrato non conduttivo.

### Celle solari a film sottile di silicio amorfo e microcristallino.

Poiché un a-Si:H può essere drogato efficientemente in maniera  $p$  e  $n$ , il cuore della cella si basa su una omojunzione con una struttura  $p-i-n$ , dove uno strato intrinseco a-Si:H è compreso tra un layer sottile drogato  $p^+$  e  $n^+$ . A causa del basso drogaggio della parte intrinseca, il campo elettrico si propaga su tutto lo strato intrinseco. Le proprietà del materiale e della giunzione sono vincolate dai difetti metastabili creati dalla luce incidente. Con il passare del tempo esiste la possibilità che il fascio luminoso degradi il dispositivo, riducendo lo spessore dello strato a-Si:H e di conseguenza diminuisca il campo elettrico nella parte intrinseca della cella, in modo che i portatori foto generati abbiano un cammino minore prima di raggiungere l'elettrodo. La diminuzione di spessore genera anche una diminuzione dell'assorbimento luminoso, rendendo necessarie tecniche di confinamento ottico per assorbire i fotoni.

Dopo vari sviluppi e ricerche sulle tecniche di deposizione e struttura dei dispositivi, il miglior risultato sono dispositivi a singola giunzione e a multi giunzione, con un'alta efficienza e una sufficiente stabilità.

Una tipica struttura di una cella solare a multi giunzione a-Si:H è mostrata in figura 6a.

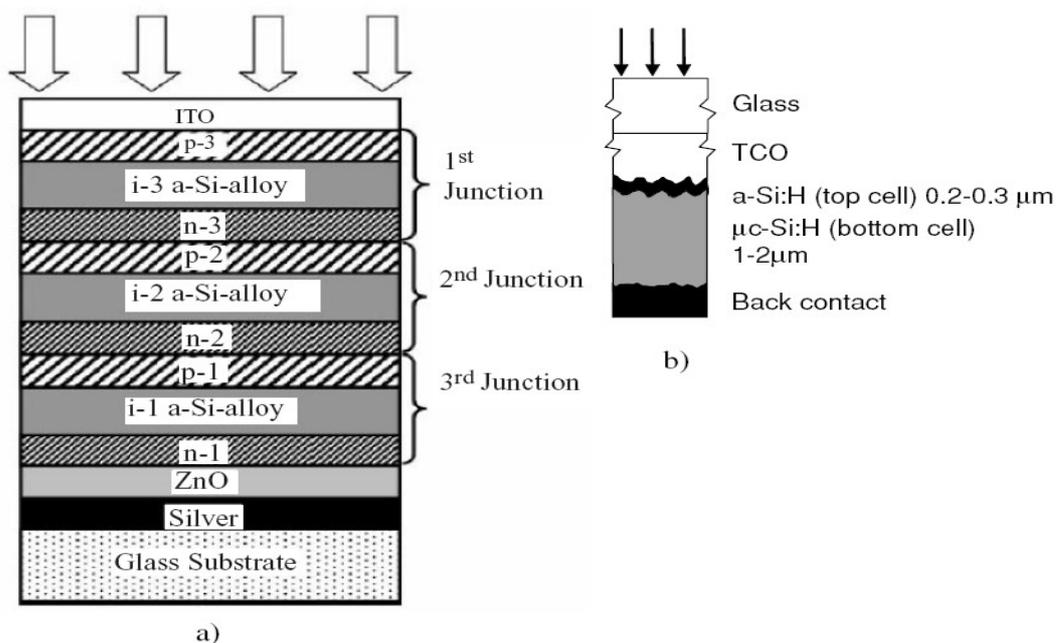


Figura 6: a) Sezione di una multigiunzione basata su a-Si:H. b) Cella micromorfa ottenuta sostituendo a-Si:H dello strato inferiore con silicio microcristallino.

Il concetto di cella “micromorfa” nasce dal tentativo di combinare una parte superiore della cella di a-Si:H con una parte inferiore di Si microcristallino, come mostrato in figura 6b.

### Celle solari a base di CIGS e tellurio di cadmio.

CuIn(Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS) è un materiale spesso usato per la realizzazione di substrati e superstrati nella fabbricazione di dispositivi fotovoltaici. Sia la crescita del film, l'interdiffusione e pure le proprietà del dispositivo vengono influenzate dalla struttura.

Le celle solari, basate su una struttura superstrato sono inferiori rispetto alle simili celle a substrato, a causa di interdiffusione di CdS per le alte temperature durante la crescita del film. La miglior efficienza di un dispositivo a superstrato è del 10,2 % mentre la miglior efficienza di un dispositivo a substrato, come quello mostrato in figura 7a, risulta del 19,2 %.

Dispositivi a tellurio di cadmio (figura 7b) sono realizzati preferibilmente nella configurazione a superstrato, in modo da esporre per contatto la superficie di CdTe. Durante la deposizione la diffusione di CdS in CdTe riduce il mismatch reticolare migliorando il contatto.

Le celle solari si realizzano usando vetri di borosilicato per deposizioni ad alte temperature (600 °C) e vetri soda lime per deposizioni a temperature inferiori (60-500 °C). Il tellurio di cadmio può anche essere depositato su sottili fogli metallici come acciaio inossidabile, Mo, Ni e Cu.

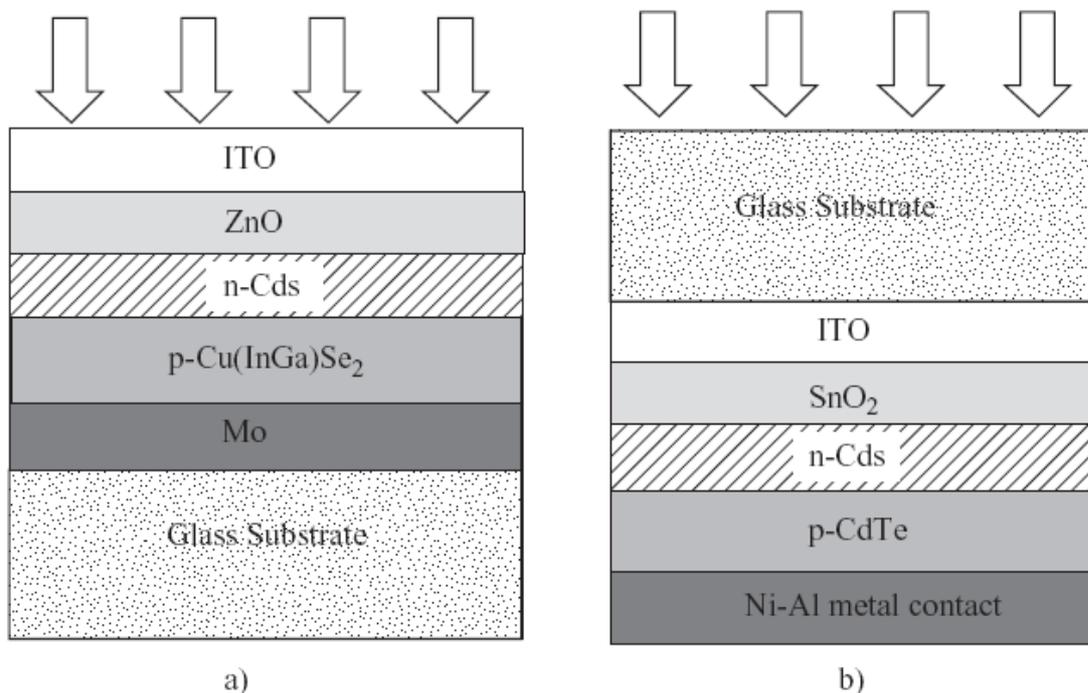


Figura 7: a) schema di una tipica cella a substrato CIGS b) schema di una cella a superstrato CdTe.

### 1.2.2 CELLE FOTOVOLTAICHE ORGANICHE.

Il termine “cella solare organica” deve essere correttamente definito. Il termine riguarda i dispositivi fotovoltaici dove il layer organico è una parte essenziale del processo fotovoltaico. I processi base nella conversione fotovoltaica riguardano l'assorbimento della luce, la generazione di portatori di carica, il trasporto dei portatori e l'estrazione/iniezione delle cariche attraverso contatti accessibili. Per definire una cella solare “organica” è necessario che i primi due processi siano realizzati da materiali organici. In questo modo il termine copre sia le celle totalmente organiche che i dispositivi ibridi.

I settori di ricerca e sviluppo hanno studiato le celle organiche per un lungo periodo a causa del costo contenuto del materiale attivo per i layers. Originariamente le attenzioni erano concentrate a

realizzare celle organiche basate essenzialmente sul concetto di un dispositivo a film sottile p-n o p-i-n. Il risultato è stata un'efficienza nella conversione dell'energia del 1% con la maggior limitazione generata dall'insufficiente dissociazione degli eccitoni. Uno sviluppo è stato considerare l'esistenza di una interfaccia bulk in grado di catturare i portatori eccitati e aumentare il tasso di dissociazione. La cella di Graetzel è un promettente esempio di quest'idea generica appartenente alla classe delle celle ibride. Su uno strato poroso di  $\text{TiO}_2$  viene fatto assorbire un monolayer organico fotosensibile come mostrato dalla figura 8. In seguito all'assorbimento di un fotone, gli elettroni eccitati vengono immediatamente trasferiti dal materiale organico alla banda di conduzione di  $\text{TiO}_2$ , dopodiché diffondono attraverso il network poroso fino al contatto. Le molecole fotosensibili si riducono allo stato originale recuperando elettroni attraverso i pori da un elettrolita liquido. Le celle basate su concetti ibridi come questo raggiungono efficienze del 11% per aree piccole. Spunti di ricerca per queste celle ibride riguardano la sostituzione del materiale fotosensibile con un materiale ad assorbimento maggiore nel vicino infrarosso; sostituire l'elettrolita liquido con un conduttore di buche a stato solido; migliorare la stabilità della cella.

La controparte, le celle "totalmente" organiche, sono le eterogiunzioni bulk donore-accettore (figura 9), le quali si basano su due materiali organici: uno con caratteristiche di donore, l'altro con quelle di accettore. In questo modo la dissociazione degli eccitoni è molto efficiente all'interfaccia tra le due fasi, e le cariche fluiscono dal donore verso l'accettore, fino ai contatti. Si registrano efficienze del 5% per questo tipo di celle che si basano su coppie donore-accettore P3HT/PCBM.

PCBM è spesso usato come accettore a causa della veloce dissociazione delle cariche, dell'ordine 100 fs. Altre tecniche prevedono la sostituzione di PCBM con altri polimeri accettori come coppie CN-PPV/MEH-PPV.

Per questo tipo di celle organiche gli sviluppi ricercati sono l'estensione dell'assorbimento dello strato attivo nella lunghezza d'onda del rosso e del vicino infrarosso, sfruttando l'utilizzo di poliotiofeni; l'uso di materiali con alte mobilità di cariche e comportamenti stabili.

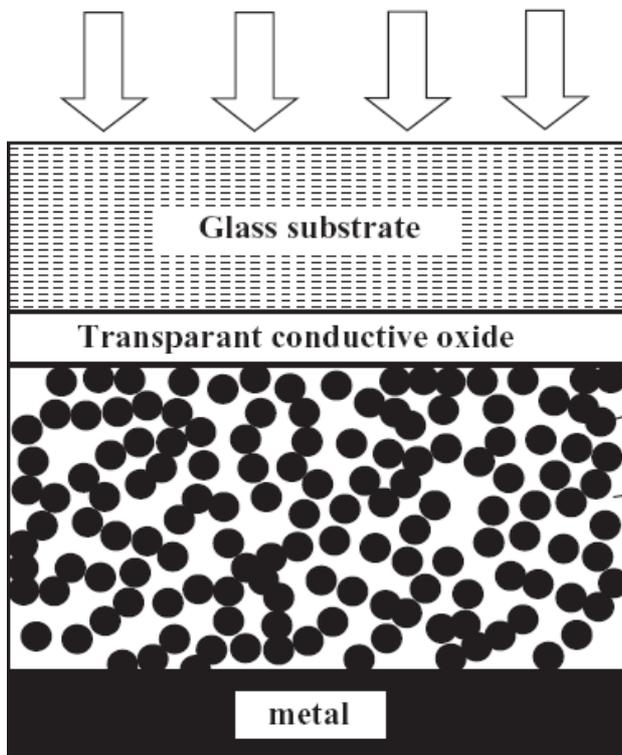


Figura 8: cella di Graetzel basata su  $\text{TiO}_2$  poroso nanocristallino.

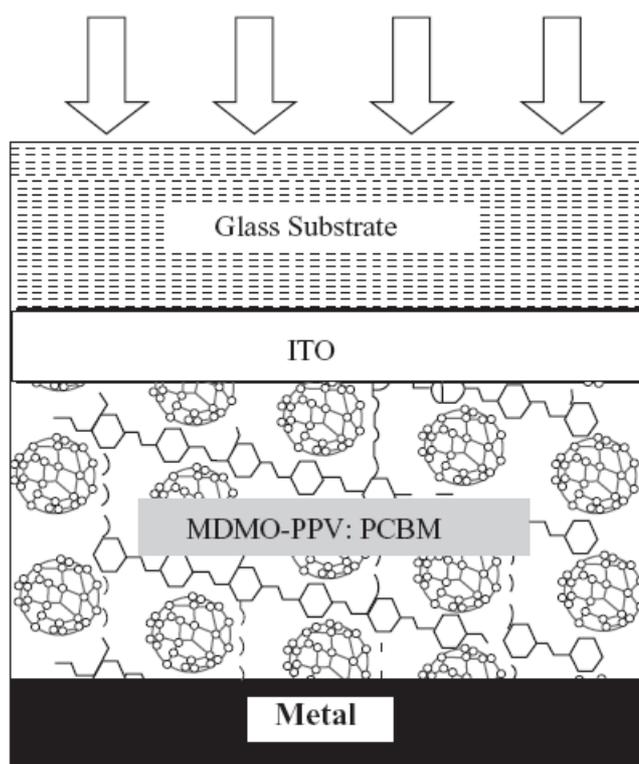


Figura 9: struttura di un'eterogiunzione organica bulk donore-accettore

## CAPITOLO 2: OSSIDO RAMEOSO

Il mercato odierno delle celle fotovoltaiche rivolge particolare attenzione al mondo del silicio, come materiale base per la realizzazione delle celle. Tuttavia esiste tutto un mondo che per anni ha sfruttato e ricercato le celle fotovoltaiche costituite dall'ossido di rame. Come già anticipato, le rese delle celle ad ossido di rame sono inferiori rispetto alle celle a base di silicio, ma anche i costi sono nettamente più bassi. Il rame può aumentare le sue potenzialità tramite drogaggi con altri elementi e compensare, con una maggior disponibilità nelle dimensioni, il gap di produzione di energia. In questo capitolo verranno presentate le principali proprietà del ossido di rame  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Verranno inoltre presentati alcuni metodi di produzione e preparazione dell'ossido di rame per le principali applicazioni nel campo fotovoltaico.

### 2.1 $\text{Cu}_2\text{O}$ : PROPRIETA' GENERALI E PROPRIETA' SPECIFICHE. [3]

Il reticolo del  $\text{Cu}_2\text{O}$  è altamente simmetrico, presentando una struttura cubica del gruppo spaziale  $\text{Pn}3$ . Il reticolo ha sei atomi per cella unitaria, con l'ossigeno e gli atomi di rame che formano rispettivamente sub reticoli bcc e fcc, come mostrato nella figura 10.

Gli atomi di ossigeno occupano due degli otto siti tetragonali definiti dal sub reticolo di rame fcc. Da un punto di vista strutturale, il  $\text{Cu}_2\text{O}$  è molto interessante poiché possiede un inusuale legame lineare O-Cu-O.

Il valore sperimentale di entalpia di atomizzazione,  $E_0$ , è 1093 KJ/mol

e il band gap,  $E_g$ , è 2 – 2,2 eV. Sono stati compiuti moltissimi studi teorici e sperimentali sulla stabilità e sulle proprietà elettroniche e di struttura delle superfici di  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

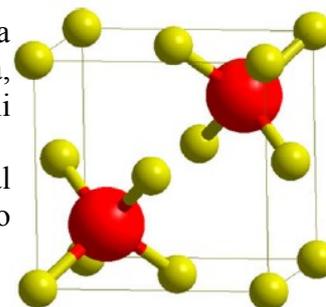


Figura 10: reticolo  $\text{Cu}_2\text{O}$

La via possibile per stabilizzare superfici polari di ossido, introducendo difetti stechiometrici o aggiungendo cariche, deriva dall'assorbimento di specie chimiche estranee generate dal ambiente.

#### Proprietà del $\text{Cu}_2\text{O}$ bulk.

I valori del parametro reticolare ( $a$ ), le distanze di legame Cu-O e Cu-Cu, l'energia di legame per unità di cella ( $E_u$ ) e il band gap ( $E_g$ ) sono presentati nella tabella 1, assieme ai valori sperimentali.

	Calculated (this study)	Experimental
$a$	4.312	4.27
Cu-O	1.87	1.85
Cu-Cu	3.05	3.01
$E_u$	-1103	-1093
$E_g$	0.70	2-2.2

Tabella 1: valori calcolati e sperimentali

Il parametro reticolare calcolato per il  $\text{Cu}_2\text{O}$  bulk è 4,31 Å che è sovrastimato solo del 1% rispetto al parametro sperimentale. In maniera simile anche le lunghezze di legame calcolate sono in accordo con i valori sperimentali. La deviazione del legame Cu-O calcolato è di soli 0,02 Å da quanto riscontrato sperimentalmente, mentre di soli 0,04 Å per il legame Cu-Cu.

L'energia di coesione per unità di cella ( $E_u$ ) è calcolata normalizzando la differenza tra l'energia totale del sistema periodico e l'energia degli atomi liberi nel loro stato base, trascurando il contributo dell'energia di punto zero. L'energia  $E_u$  è -1103 KJ/mol il che è in ottimo accordo con i valori degli esperimenti che la riportano a -1093 KJ/mol.

Sono state studiate le proprietà elettroniche del  $\text{Cu}_2\text{O}$  calcolando la densità elettronica degli stati (DOS). La figura 11 mostra la densità degli stati rispetto le configurazioni atomiche.

Si nota che ci sono due regioni principali nella banda di conduzione. La prima regione è inferiore al livello di Fermi (posto a 0 eV nella figura) ed è formata dagli elettroni del Cu  $3d$ . La seconda

regione della banda inizia a -4,4 eV ed è principalmente composta dagli stati dell'ossigeno  $2p$ . I due picchi osservati a -5,7 e -7,2 eV sono in accordo con i picchi sperimentali dell'ossigeno (posti a -5,9 e -7,3). Si osservano nella banda O  $2p$  caratteri di Cu  $3d$ , il che mostra chiaramente l'ibridizzazione O  $2p$ -Cu  $3d$ . La banda di conduzione è altrettanto composta da stati Cu  $3d$  e O  $2p$ . La parte inferiore della banda di conduzione è composta da stati Cu  $3d$ .

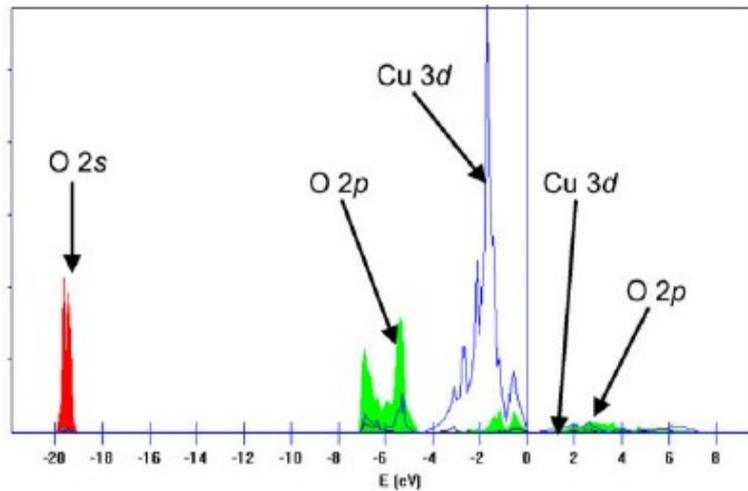


Figura 11: DOS rispetto le configurazioni atomiche

### Proprietà del $\text{Cu}_2\text{O}$ di superficie.

Come per gli altri cristalli cubici, una superficie ideale di  $\text{Cu}_2\text{O}$  (1 1 1) possiede una simmetria di tipo esagonale. Non ci sono singoli strati paralleli alla superficie (1 1 1) che contengano sia cationi rame che anioni ossigeno. I piani di rame paralleli alla superficie (1 1 1) contengono quattro cationi  $\text{Cu}^+$  per unità di cella superficiale. Ogni piano contenente rame è compreso tra due piani costituiti da anioni ossigeno, uno per ogni unità di cella superficiale. Questa struttura a tre strati è necessaria per soddisfare la stechiometria e i criteri di neutralità di carica.

Considerazioni sull'energia superficiale determinano che la terminazione di una superficie ideale non sia polare. Per questo motivo una superficie ideale deve terminare con un piano di anioni ossigeno verso l'esterno, un secondo piano formato da cationi rame e un terzo piano di anioni ossigeno (vedi figura 12). La configurazione formata da uno strato terminale di cationi rame seguito da due strati di anioni ossigeno, risulta polarizzata (vedi figura 13).

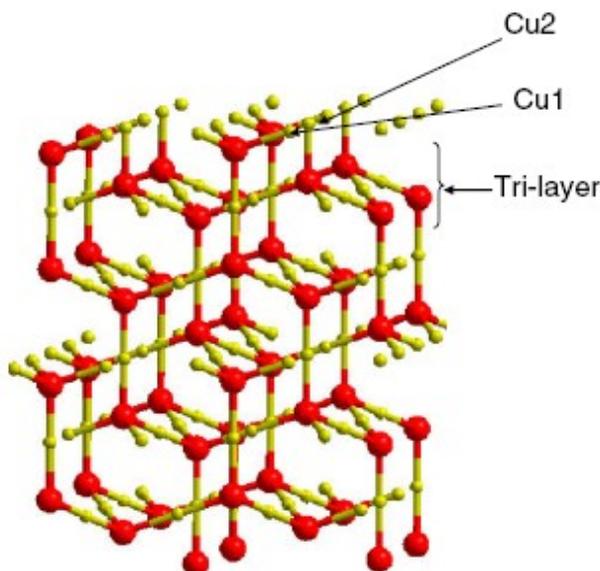


Figura 12: struttura polare

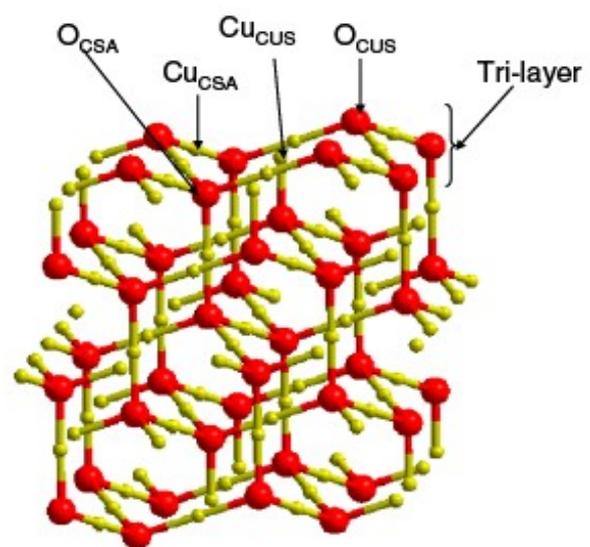


Figura 13: struttura non polare

## Proprietà elettroniche e distribuzione di carica.

Sono state studiate le proprietà elettroniche delle superfici terminanti con ossigeno e rame mediante il calcolo della densità degli stati (DOS), per gli strati contenenti 15 e 18 layers atomici. Figura 14 mostra la densità degli stati totale e quella proiettata per le due superfici.

Lo studio compiuto sul DOS totale (figura (a) e (c)) rivela che entrambe le superfici mostrano la presenza di stati superficiali nella band gap, con l'indicazione di forti eccitoni superficiali in entrambi i casi.

La densità degli stati, proiettati della superficie O-terminante, mostra che gli stati occupati appena al di sopra della banda di valenza sono composti da elettroni  $O_{CUS} 2s$  e  $O_{CSA} 2p$ , con un contributo degli elettroni  $Cu_{CSA} 3d$  (vedi figura (b)). Gli stati superficiali non occupati sono costituiti da orbitali  $O_{CUS} 2p$  e  $Cu_{CSA} 3d$ .

Lo studio del DOS, proiettato della superficie Cu-terminante (figura (d)), mostra che gli stati superficiali appena oltre il livello di Fermi sono principalmente composti da elettroni  $Cu1 3d$  e  $O 2p$ . Così dovrebbe essere presente un'ibridizzazione  $Cu 3d-O 2p$ , come osservato nella banda di valenza del  $Cu_2O$  bulk. Gli stati superficiali non occupati nella band gap derivano dagli orbitali  $Cu1 3d$ .

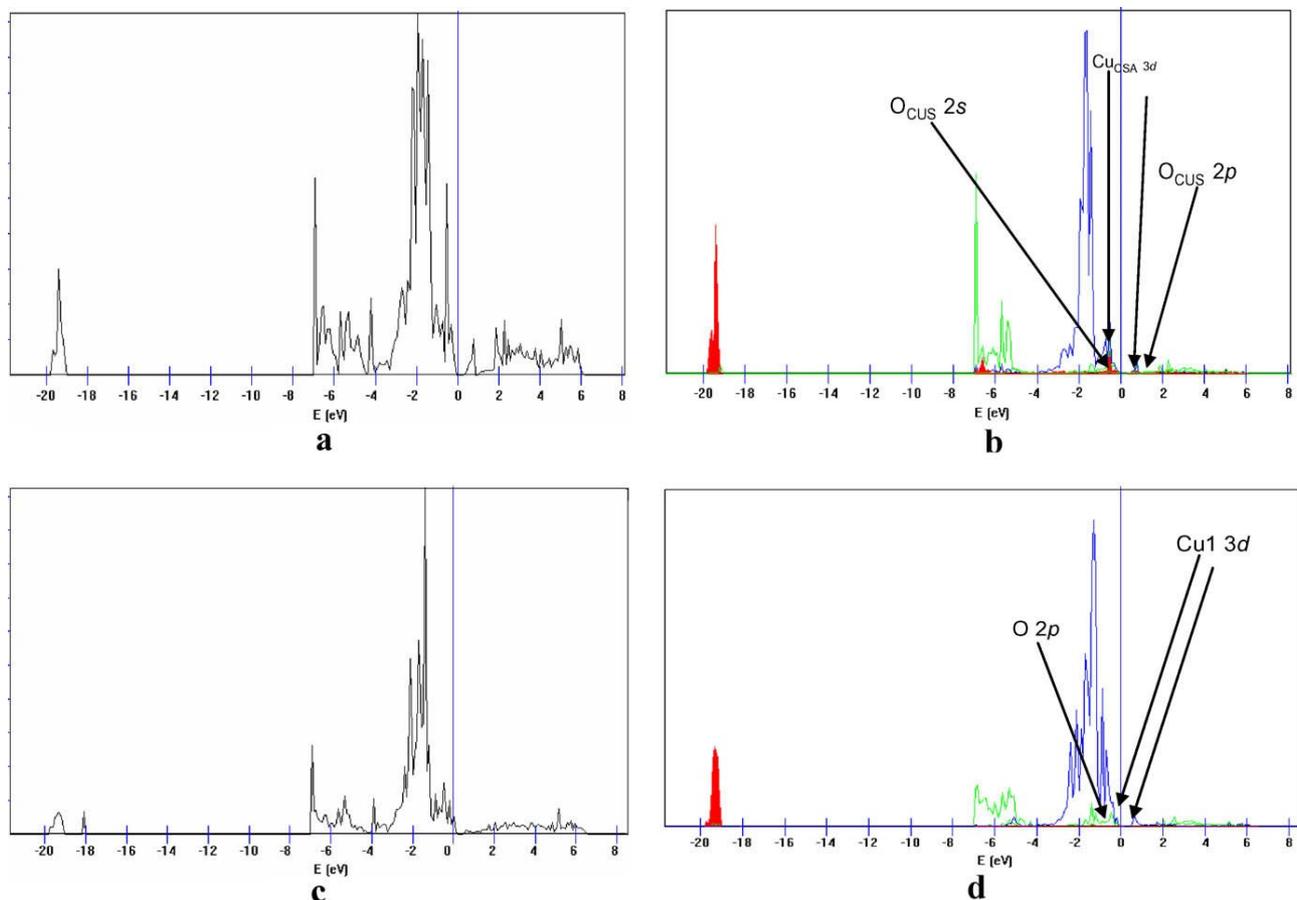


Figura 14: DOS di  $Cu_2O(1 1 1)$  O-terminante (a e b) e Cu-terminante (c e d)

La distribuzione di carica sugli atomi di bulk e sulla superficie (1 1 1) di  $Cu_2O$  è studiata tramite l'analisi topologica di Bader. Le cariche atomiche possono essere calcolate usando la decomposizione della densità di carica elettronica in contributi atomici, dividendo lo spazio in regioni atomiche con superfici ad un minimo nella densità di carica. In figura 15 le distribuzioni di carica sulla superficie (1 1 1) sono comparate con quelle del  $Cu_2O$  bulk. Gli autori dell'articolo [8] hanno confermato che le cariche di Bader sono di  $+0,53e^-$  sul Cu e  $-1,05e^-$  su O in bulk (vedi figura (a)), quindi il  $Cu_2O$  bulk non è puramente ionico. Il che è in buon accordo con un recente studio alle alte energie di sincrotrone sulla densità di carica del  $Cu_2O$ , che ha riscontrato un range di carica da  $+0,84e^-$  a  $+0,57e^-$  per gli atomi Cu, e da  $-1,68e^-$  a  $-1,14e^-$  per gli atomi di O. Come si aspettavano gli

autori, la superficie ideale O-terminante possiede la neutralità di carica (figura (b)). Per l'intera cella, i centri di gravità della carica negativa (sfera viola) e della carica positiva (sfera azzurra) sono collocati nello stesso piano lungo la direzione z. Quindi ne deriva che non è presente momento di dipolo lungo la normale alla superficie e che questa quindi non è polare.

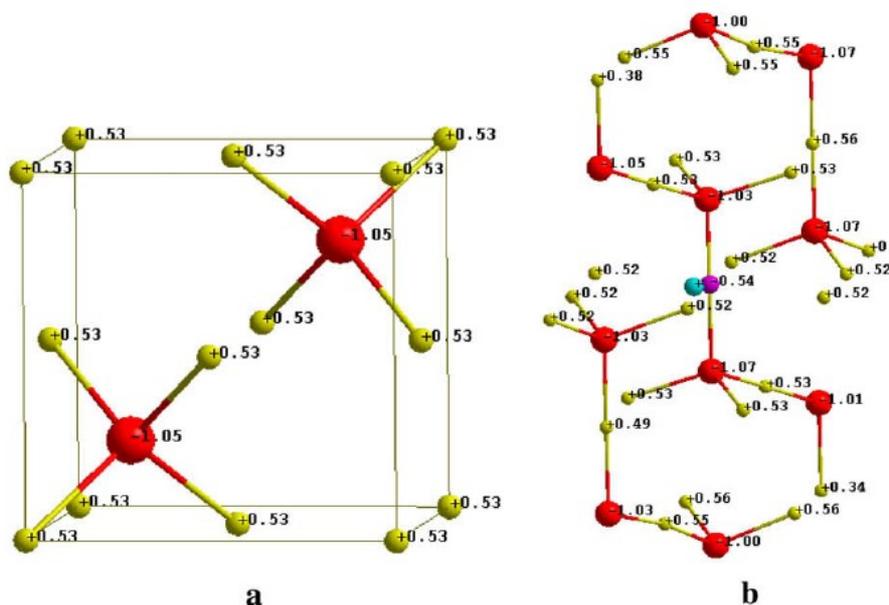


Figura 15: distribuzione della carica di Bader in bulk (a) e superficie O-terminante Cu<sub>2</sub>O(1 1 1)

## 2.2 METODI DI PREPARAZIONE E DEPOSIZIONE DI Cu<sub>2</sub>O.

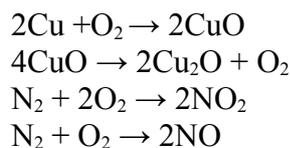
In questo paragrafo sono brevemente discussi alcuni metodi di preparazione e deposizione dell'ossido di rame: post-annealing, elettrodeposizione, sputtering (in DC, radiofrequenza e magnetron sputtering). Infine sono brevemente accennate altre tecniche come la PLA (pulsed laser ablation) per orientare superfici create mediante metodi epitassiali.

### 2.2.1 POST-ANNEALING DI RAME METALLICO MEDIANTE PLASMA ATMOSFERICO DI AZOTO . [4]

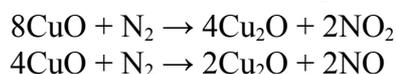
#### Procedura.

Un film di rame metallico (spessore circa 500 nm) viene depositato su un substrato di vetro mediante magnetron sputtering. Il film viene sottoposto ad un processo di annealing in aria a 500 °C per 12 ore. Successivamente il film viene trattato usando una torcia al plasma (800 W) di N<sub>2</sub> a pressione atmosferica. Per ottenere un plasma stabile con abbondanti ioni di azoto, il flusso assiale di N<sub>2</sub> viene mescolato con il flusso swirling in un rapporto di 1:11. Il tasso di flusso del gas assiale e di quello swirling sono posti a 12 lpm in modo che la fiamma del plasma arrivi circa al centro della fornace (lunga 20 cm).

Le reazioni di base sono:



che combinate insieme danno le due reazioni che governano il processo:



## Caratterizzazioni.

L'illustrazione 16 mostra tre immagini della microstruttura. La prima figura mostra le dimensioni dei grani (circa 50 nm) del film di rame ricotto in aria. Il trattamento con plasma di N<sub>2</sub> ad alta temperatura favorisce la crescita dei grani (circa 450 nm) come mostrano chiaramente le seconde due immagini.

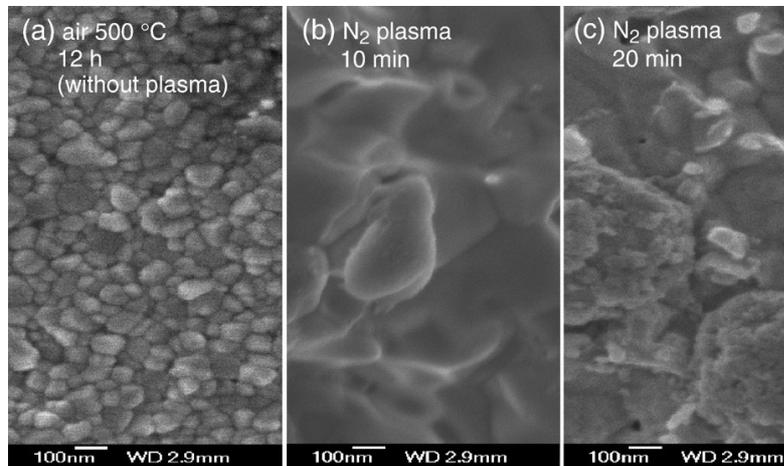


Figura 16: immagine SEM microstruttura

Se si analizza lo spettro di trasmittanza (figura 17) si nota che le forme delle curve per i film trattati col plasma indicano che i film sono lisci e omogenei, le curve diminuiscono gradualmente da 1100 nm fino a 500 nm. La curva per il film ricotto in aria invece (CuO) crolla da 900 nm a 600 nm. E' stato determinato il gap della banda ottica ( $E_g$ ) tramite misure di trasmissione UV-Vis ottenendo i dati mostrati in tabella 2. La resistività elettrica del CuO è un ordine di grandezza maggiore rispetto agli altri campioni.

Gap ottico ( $E_g$ )			
	Rame ricotto	Plasma N <sub>2</sub> 10 minuti	Plasma N <sub>2</sub> 20 minuti
	2,10 eV	2,41 eV	2,44 eV
Resistività elettrica			
	CuO	Cu <sub>2</sub> O (plasma 10 min)	Cu <sub>2</sub> O (plasma 20 min)
	16,7 Ωcm	2,08 Ωcm	1,8 Ωcm

Tabella 2: Gap ottico e resistività

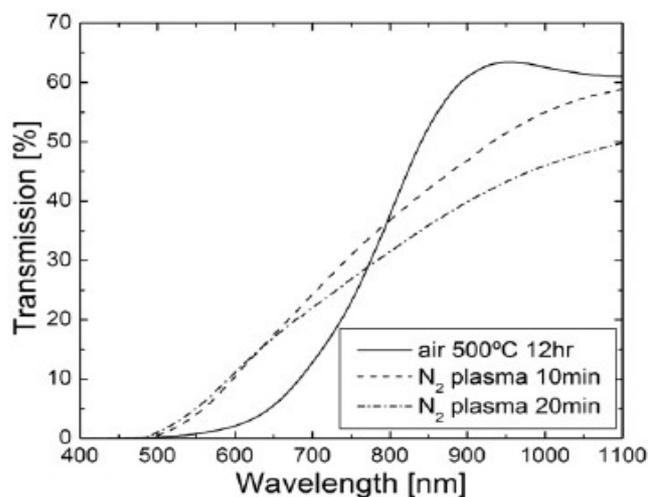


Figura 17: spettro di trasmittanza

Osservando i colori dei film si nota che il film di rame ricotto in aria presenta un colore nero (tipico

del CuO) mentre i due film trattati con il plasma presentano un colore bruno-rossastro. Questo metodo di realizzazione di film di Cu<sub>2</sub>O ha i seguenti vantaggi: può essere effettuato a pressione atmosferica, quindi non necessita di dispendiosi sistemi da vuoto; la temperatura può essere aumentata velocemente, riducendo il tempo della reazione; il processo supporta la produzione di massa, diminuendo notevolmente i costi se applicato all'industria.

### 2.2.2 ELETTRRODEPOSIZIONI DI FILM DI Cu<sub>2</sub>O. [5]

#### Procedura.

La tecnica di elettrodeposizione è una tecnica molto semplice da realizzare che richiede un apparato sperimentale piuttosto rudimentale. Un apparato modello consiste in un potenziostato, un elettrodo di riferimento, un contro elettrodo in platino ad immersione e le soluzioni di deposizione. La distanza tra i vari elettrodi è dell'ordine dei centimetri. La temperatura della soluzione si aggira sui 70-80 °C. Si deve prestare attenzione al sostegno del campione che non deve entrare in contatto con il bagno. Generalmente le elettrodeposizioni avvengono in condizioni potenziostatiche, ovvero si imposta un potenziale fisso tra contro elettrodo ed elettrodo e si va a misurare la corrente di circuito. I potenziali devono essere dell'ordine di -300 mV circa per le deposizioni di ossidi p e -250 mV per le deposizioni di ossidi n. Il tempo di trattamento è subordinato alla velocità di deposizione, quest'ultima varia molto con i parametri di impostazione dell'esperimento. L'influenza più grande sulla velocità di deposizione è data dal pH della soluzione. Questo tipo di tecnica genera spesso una deposizione maggiore di ossido sul pelo dell'acqua a causa di fattori resistivi: la corrente è trasportata dagli ioni che a loro volta si depositano e formano l'ossido. Gli ioni scelgono sempre la strada più comoda ovvero meno resistiva. Quindi si vanno a depositare preferibilmente nella zona più vicina al pelo dell'acqua.

Un aspetto importante dell'elettrodeposizione di Cu<sub>2</sub>O riguarda la realizzazione di film sottili su substrati ITO (indium tin oxide) [6] che offrono la possibilità di realizzare gli strati superiori e inferiori nelle celle solari. Essenziale in questo caso è la pulizia dei campioni, poiché impurezze come impronte digitali o altro sporco, influenzerebbero grandemente la morfologia del film. Le lamine di rame devono essere pulite con una fine carta smerigliata e successivamente immerse in acido cloridrico, lavate con un detergente liquido e acqua. I substrati ITO vengono puliti con un detergente liquido e immersi in una soluzione di idrossido di sodio per un'ora, dopodiché vengono risciacquati con acqua distillata. I film sottili di Cu<sub>2</sub>O sono elettro depositati per riduzione catodica da una soluzione alcalina di lattato di rame a 600 °C su vetri rivestiti con ITO. La deposizione si svolge sotto una densità di corrente costante. I migliori film per celle solari ITO/Cu<sub>2</sub>O sono stati ottenuti secondo le seguenti condizioni: densità di corrente  $j = 0,57 \text{ mA/cm}^2$ , voltaggio tra gli elettrodi compreso fra 1,1 e 1,05 V, tempo di deposizione 135 min. I film depositati devono essere di un colore che va dal rossastro al grigio-rossastro.

#### Caratterizzazioni. [5]

L'immagine 18 mostra la morfologia della superficie del film. Lo spessore del film di Cu<sub>2</sub>O depositato su ITO è di 4-6 μm. La fotografia mostra una struttura policristallina con dei grani molto simili tra loro per forma e dimensione. La superficie dei grani è circa 1 μm.

La trasmissione ottica del film è stata studiata con uno spettrofotometro nel range di 350-800 nm di lunghezza d'onda. Lo spettro di trasmissione di un film spesso 0,9 μm è riportato nell'immagine 19. Dallo spettro è possibile determinare il band-gap  $E_g$  secondo la relazione:

$ahv = A(hv - E_g)^{n/2}$  con  $n = 1$  che corrisponde ad una transizione diretta banda banda.

Facendo un grafico di  $(ahv)^2$  rispetto  $hv$  si trova l'intersezione della retta con le ascisse che determina un valore di  $E_g$  in questo caso di 2,38 eV.

L'utilizzo di un substrato di ITO per l'elettrodeposizione di celle solari di Cu<sub>2</sub>O permette l'ottenimento di prestazioni più elevate.

Rispetto alle deposizioni termiche, le elettrodeposizioni offrono il vantaggio di poter decidere se deporre strati di ossido p oppure n su superfici conduttive, mentre l'ossidazione termica può solamente realizzare uno strato di ossido p su un substrato di rame. Dal punto di vista dell'efficienza però le elettrodeposizioni di  $\text{Cu}_2\text{O}$  hanno un rendimento del 0,5% circa, parecchio minore rispetto alle celle ottenute per via termica (2%).

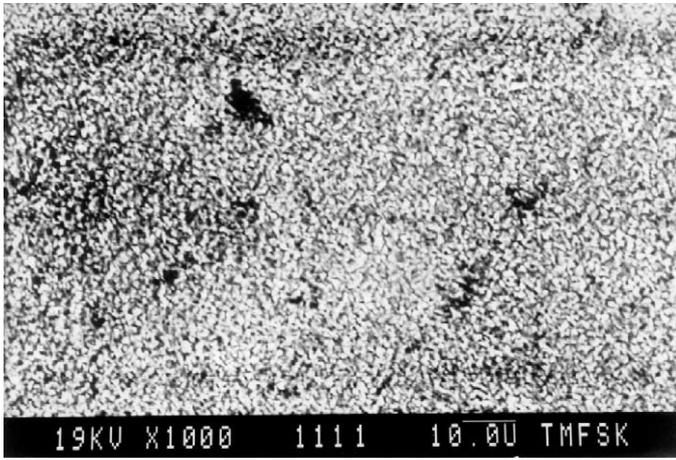


Figura 18: scansione SEM della superficie

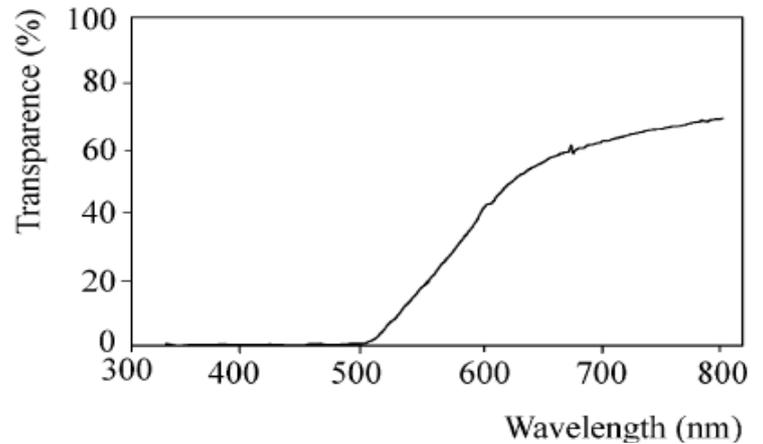


Figura 19: Spettro di trasmissione

### 2.2.3 DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI DI $\text{Cu}_2\text{O}$ TRAMITE SPUTTERING.

Il metodo del magnetron sputtering in DC è uno dei metodi più promettenti per la preparazione di film sottili di  $\text{Cu}_2\text{O}$  poiché i parametri di deposizione sono facilmente controllabili, il tasso di deposizione è relativamente elevato e il substrato non si scalda in maniera eccessiva. I principali parametri che regolano il processo sono la pressione in camera e la potenza usata; tuttavia anche i valori delle pressioni parziali, la natura del substrato, la qualità del vuoto, il tempo e la temperatura di deposizione, influenzano le proprietà del film. Infine l'applicazione di un bias negativo al substrato gioca un ruolo fondamentale.

#### L'influenza della pressione parziale. [7]

E' stata effettuata un'analisi su dei campioni ottenuti per sputtering reattivo utilizzando varie pressioni parziali di ossigeno nella camera.

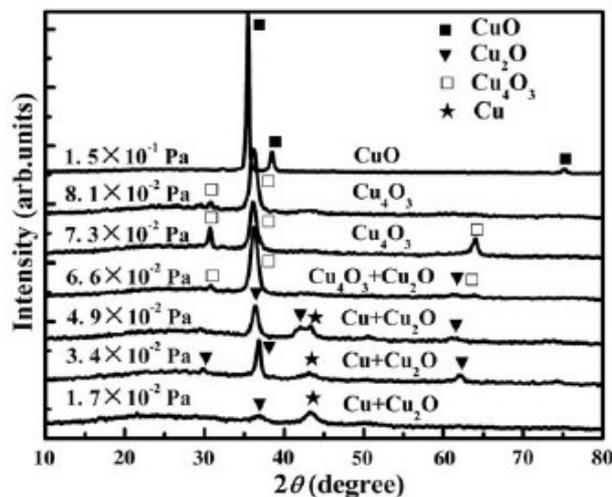


Figura 20: Patterns XRD

L'immagine 20 mostra i patterns XRD dei campioni per le varie pressioni di ossigeno. I film consistono di singole fasi o multi fasi di  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{Cu}$  in base alle condizioni di preparazione. I films di  $\text{Cu}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  sono stati osservati per una pressione parziale di ossigeno compresa tra  $1,7 \cdot 10^{-2}$  e  $4,9 \cdot 10^{-2}$  Pa. Alla pressione parziale dell'ossigeno di  $6,6 \cdot 10^{-2}$  Pa i films sono principalmente composti da  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  con qualche traccia di  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Portando la pressione da  $7,3 \cdot 10^{-2}$  Pa a  $8,1 \cdot 10^{-2}$  Pa si ottiene una singola fase di  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  mentre per pressioni maggiori di ossigeno (fino a  $1,5 \cdot 10^{-1}$  Pa) si ottiene la formazione di  $\text{CuO}$ . Si comprende dunque l'importanza della pressione parziale dell'ossigeno poiché da essa dipende la natura dell'ossido che si forma. E' difficile ottenere un perfetto film di  $\text{Cu}_2\text{O}$  poiché anche in sistemi molto sofisticati, vi è la presenza di altri tipi di ossido, seppur in concentrazioni molto basse.

### **L'influenza della pressione totale.**

La pressione totale della camera è un fattore altrettanto importante da considerare nello sputtering. Variando la pressione è possibile modificare molte caratteristiche di un film come la velocità di deposizione, il parametro reticolare, gli stress interni, la crescita dei grani e la trasmittanza.

Uno studio di A. S. Reddy et al. ha trovato che un aumento della pressione provoca una diminuzione progressiva della velocità di deposizione. L'articolo studia le proprietà di film di  $\text{Cu}_2\text{O}$  depositati tramite DC magnetron sputtering a differenti pressioni. Il flusso dei gas ( $\text{O}_2$  e  $\text{Ar}$ ) entranti nella camera è stato regolato tramite due mass flow controllers separati. L'ossigeno è stato inizialmente introdotto ad una pressione di  $2 \cdot 10^{-2}$  Pa, successivamente l'argon è stato fatto fluire fino ad ottenere la pressione totale di sputtering. Uno dei risultati ottenuti (figura 21) riporta come la velocità di deposizione diminuisca all'aumentare della pressione. Il tasso di  $41 \text{ nm/min}$  è stato osservato per film depositati alla pressione di  $1,5 \text{ Pa}$ . Quando la pressione in camera è aumentata a  $8 \text{ Pa}$  la velocità è decresciuta a  $18 \text{ nm/min}$ . Nei film che si formano ad alta pressione il numero di collisioni che si hanno tra il target e il substrato fra le particelle aumenta, come conseguenza si ha una diminuzione di particelle viaggianti e un libero cammino medio inferiore. Sul substrato giungono meno particelle a causa di riflessioni e un maggior numero di urti, come si può notare dalla diminuzione del tasso di crescita. Un'altra caratteristica legata all'incremento della pressione è la diminuzione del potenziale del catodo per il target di rame (figura 22). Aumentando la pressione da  $1,5$  a  $8 \text{ Pa}$  il potenziale diminuisce da  $470$  a  $400 \text{ V}$ , con corrente costante di  $200 \text{ mA}$  e temperatura del substrato di  $473 \text{ K}$  (pressione parziale dell'ossigeno  $2 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ ). Nello sputtering a diodo il potenziale richiesto al catodo è circa a  $1 \text{ kV}$  per mantenere la stessa corrente di scarica. Nel caso di magnetron sputtering il potenziale del catodo è minore a causa della presenza del campo magnetico che migliora le condizioni del plasma, aumentandone il confinamento.

Un fattore importante sempre legato alla pressione è la variazione del parametro reticolare (figura 23). Per un film di  $\text{Cu}_2\text{O}$  si osserva un aumento del parametro reticolare da  $0,4256 \text{ nm}$  a  $0,4286 \text{ nm}$  con l'incremento della pressione da  $1,5$  a  $6 \text{ Pa}$ .

La variazione dei parametri con la pressione deriva dagli stress che si formano nel film. Il parametro reticolare che si forma a  $4 \text{ Pa}$  è  $0,4275 \text{ nm}$  è in accordo con i dati teorici e i risultati ottenuti per film elettro depositati. Gli stress che si formano nel film vengono calcolati dai dati della

diffrazione a raggi X utilizzando la relazione: 
$$\sigma = \frac{-E(a - a_0)}{\nu a_0}$$
 dove  $E$  è il modulo di Young del

$\text{Cu}_2\text{O}$  ( $30 \text{ GPa}$ ),  $a$  il parametro del reticolo del materiale bulk,  $a_0$  la misura del parametro del film e  $\nu$  è il rapporto di Poisson per il  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $0,455$ ). L'informazione che riporta lo sviluppo e l'evolversi degli stress all'interno dei film si ricava dallo spostamento della distanza interplanare che a sua volta deriva dal cambiamento del parametro reticolare.

A basse pressioni ( $2,5 \text{ Pa}$ ) i film hanno uno stress di compressione, mentre quando si formano a pressioni maggiori di  $2,5 \text{ Pa}$  presentano uno stress di trazione. Il tipo di tensione quindi si modifica all'aumentare della pressione. Comportamenti simili sono stati notati in film di  $\text{NbN}$  depositati per sputtering a radiofrequenze.

Anche la dimensione dei grani è un fattore dipendente dalla pressione (figura 24). Si nota infatti che i film formati a pressioni di sputtering di 1,5 Pa mostrano una dimensione dei grani di 18 nm, incrementando la pressione a 4 Pa i grani del film aumentano a 42 nm, ciò può essere dovuto al miglioramento della cristallinità del film; mentre se la pressione aumenta ancora (fino a 6 Pa) la dimensione dei grani diminuisce a 8 nm.

La grandezza dei grani ( $L$ ) dei film è stata calcolata dall'intensità dei picchi di diffrazione a raggi-X presa FWHM usando la relazione di Scherrer:  $L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$  dove  $k$  è una costante che per il target di Cu vale 0,89 e  $\beta$  è FWHM del picco misurato in radianti.

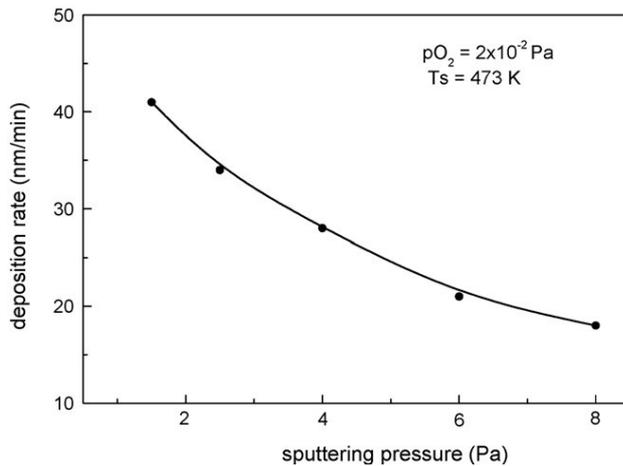


Figura 21: variazione della velocità con la pressione

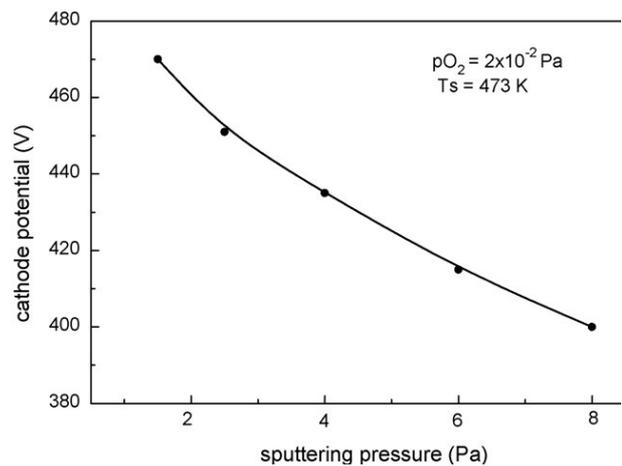


Figura 22: dipendenza del potenziale dalla pressione

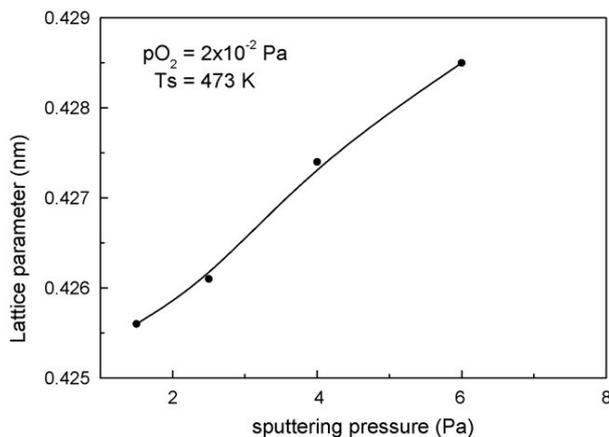


Figura 23: variazione del parametro reticolare con la pressione

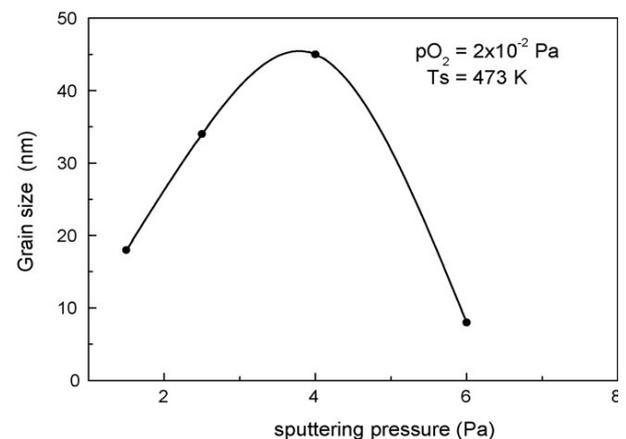


Figura 24: variazione dei grani rispetto alla pressione

Un'indagine SEM (figura 25) dei film formati 2,5 4 e 8 Pa mostra che per i primi ci sono delle piccole strutture irregolari, indice che la cristallizzazione non è completamente orientata; mentre alla pressione di 4 Pa i film mostrano la struttura regolare. Le immagini riportano anche quanto è stato appena affermato: si nota che i campioni ottenuti alle pressioni di 8 Pa e 2,5 Pa hanno grani più fini rispetto a quello ottenuto a 4 Pa. Una conferma ulteriore è data dai risultati della diffrazione a raggi-X.

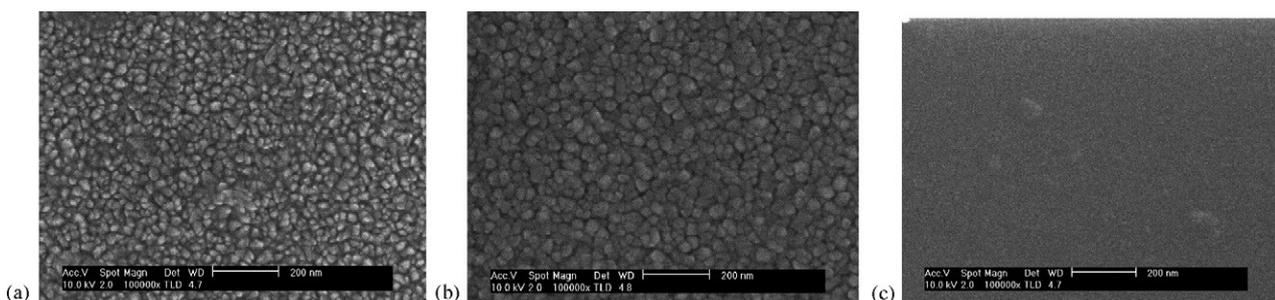


Figura 25: microscopia SEM dei campioni ottenuti per diverse pressioni

L'influenza della pressione agisce anche su determinate proprietà ottiche come la trasmittanza dei film di  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Il grafico (figura 26) mostra lo spettro di trasmittanza dei vari campioni ottenuti alle pressioni di 2,5; 4; 6 e 8 A.

La trasmittanza aumenta da 69% a 88% con l'incremento della pressione da (2,5 a 8 A) a causa dei centri di difetto presenti a basse pressioni che disperdono la luce e diminuiscono il valore di trasmittanza. Aumentando la pressione, la densità dei difetti diminuisce riportando un incremento del valore di trasmissione. Un comportamento simile è stato osservato anche in film di  $\text{ZnO}$  sputterati in DC.

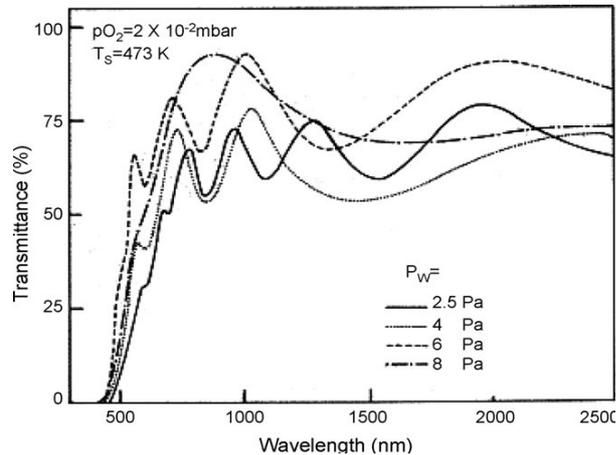


Figura 26: Spettro di trasmissione dei campioni

Il gap ottico dei campioni aumenta da 1,92 eV fino a 2,24 eV portando la pressione da 1,5 a 8 Pa. Per il campione depositato a 4 Pa è stato valutato un gap di 2,04 eV in accordo con i valori ottenuti con sputtering RF e campioni di bulk. L'indice di rifrazione dei film aumenta da 2,41 a 2,62 con l'incremento della pressione da 1,5 Pa a 8 Pa.

La trasmittanza è una proprietà che può essere condizionata in maniera più efficiente utilizzando film depositati tramite magnetron sputtering in radiofrequenze [8]. E' stato trovato infatti che la trasmittanza mostra una forte dipendenza nei confronti della potenza della radiofrequenza applicata durante la deposizione. L'immagine 27 mostra la trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda per tre campioni a diverse potenze. Si nota come la trasmittanza sia minore per i campioni depositati rispettivamente a una potenza di rf di 800 e 600 W, mentre aumenta notevolmente diminuendo la radiofrequenza a 200 W.

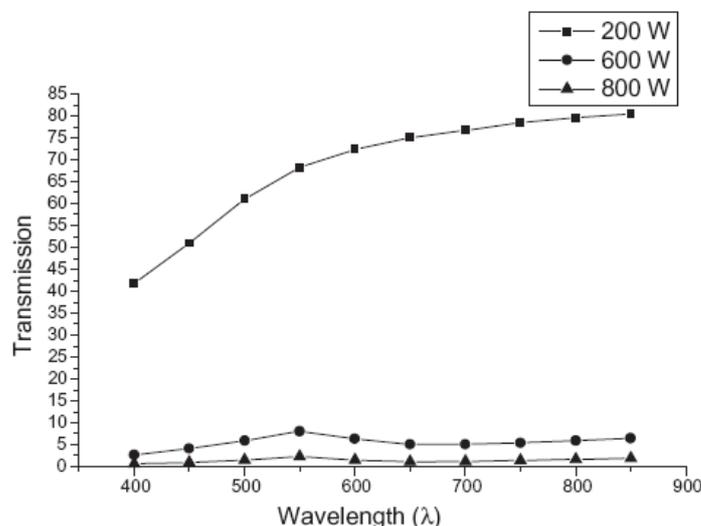


Illustrazione 27: trasmittanza in funzione di  $\lambda$

Infine il grafico (figura 28) riassume l'influenza della pressione e delle rf come un unico effetto combinato sulla trasmittanza, suggerendo quali siano i parametri migliori per la deposizione.

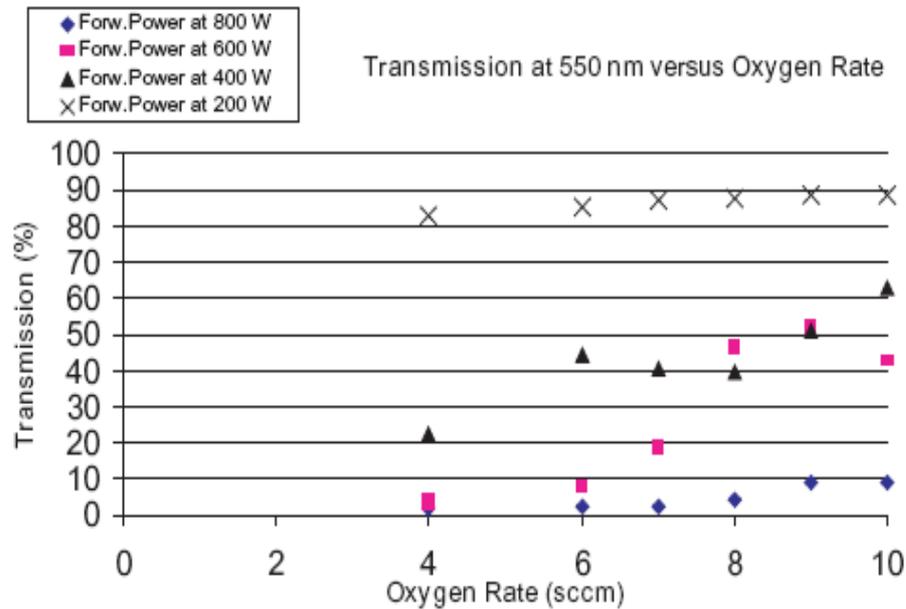


Figura 28: influenza pressione e rf sulla trasmittanza

### L'influenza di un bias negativo. [9]

Le proprietà di un film sottile di  $\text{Cu}_2\text{O}$  possono essere modificate e controllate anche applicando un bias al sistema di deposizione. Variando questo parametro si possono influenzare il tasso di deposizione, i parametri reticolari, lo stress e la dimensione dei grani e le proprietà elettriche e ottiche come la resistività e la trasmittanza. Uno studio completo di A. S. Reddy et altri ha mostrato per un set di sei campioni come tutte le proprietà sopracitate siano influenzate dalla presenza di un bias negativo durante il magnetron sputtering.

La velocità di deposizione aumenta da 32 a 38 nm/min portando il voltaggio del bias da 0 a -45 V, aumentando oltre si ha invece una diminuzione del tasso di sputtering rate. L'andamento è riportato nella figura 29. L'iniziale incremento della velocità può essere dovuto all'attrazione delle molecole cariche positivamente e dei cluster nel plasma il quale aumenta il materiale sputterato in arrivo sulla superficie del substrato. Quando il voltaggio del bias supera i -45 V il bombardamento provoca un re-sputtering che rimuove le molecole dal film che si traduce in una diminuzione del tasso di crescita. La dipendenza del parametro reticolare dall'applicazione del bias al substrato è mostrato in figura 30 e ha una dipendenza analoga a quella della velocità di deposizione.

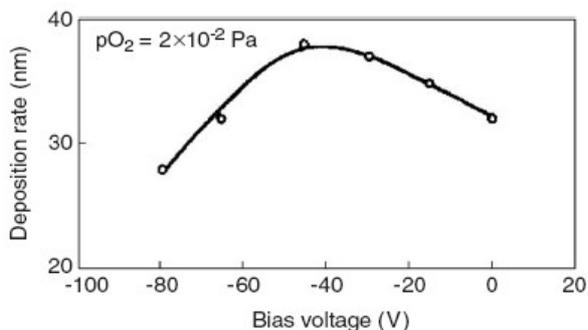


Figura 29: Effetto del bias sulla velocità

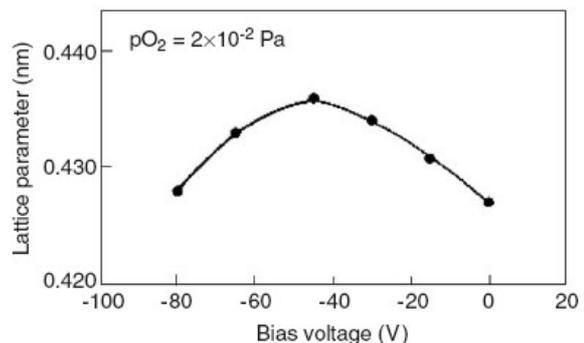


Figura 30: Effetto del bias sul parametro reticolare

I parametri reticolari aumentano da 0,427 a 0,436 nm portando il bias da 0 a -45 V. Un ulteriore aumento a -80 V crea una leggera diminuzione dei parametri a 0,428 nm. Le variazioni del parametro reticolare, con l'applicazione del bias, sono dovute alle sollecitazioni sviluppate nel film. La sollecitazione nei film aumenta a 0,69 GPa portando il voltaggio a -45 V, mentre decresce a 0,08 GPa aumentando ulteriormente a -80 V. Lo sviluppo delle tensioni nei campioni è causato dall'esistenza di microscopici vuoti incorporati nel film durante la condensazione. Questi vuoti si creano principalmente per l'uso di un'alta pressione di sputtering.

Anche la grandezza dei grani è un parametro che può essere condizionato dall'applicazione di un bias al substrato del film (figura 31).

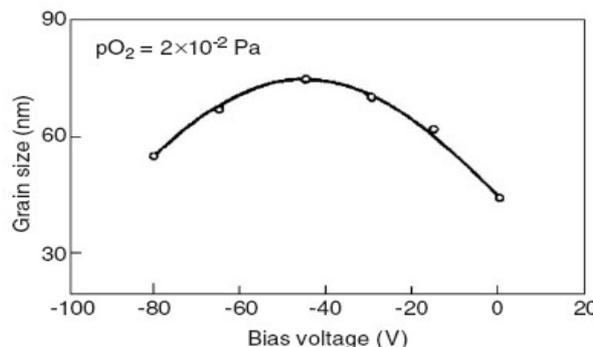


Figura 31: variazione grandezza grani

I grani aumentano da 45 a 75 nm portando il bias da 0 a -45 V, successivamente decrescono a 55 nm per un ulteriore incremento del voltaggio a -80 V. Questo comportamento può essere spiegato considerando che il bombardamento ionico provoca una maggiore mobilità superficiale degli atomi e dei cristalliti, in seguito all'accelerazione della nucleazione e della coalescenza dei nuclei; come conseguenza si ha un aumento della dimensione dei grani parallelamente ad un incremento del voltaggio del bias.

Anche le proprietà elettriche dei film sono altamente influenzate dall'applicazione di un bias al substrato. La figura 32 mostra la dipendenza della resistività elettrica dal voltaggio del bias. La resistività dei film diminuisce da  $4,6 \cdot 10^1$  a  $1,0 \cdot 10^1 \Omega\text{cm}$  con un aumento del bias da 0 a -45 V, successivamente aumenta a  $1,6 \cdot 10^1 \Omega\text{cm}$  per un bias di -80 V. Il bombardamento ionico durante la preparazione dei film influenza la crescita rimuovendo per anti-sputtering contaminazioni come tracce di ossigeno, questo causa una modifica delle proprietà del film, eliminando i vuoti presenti. Conseguentemente la resistività diminuisce.

Anche la trasmittanza ottica è un parametro che si può controllare applicando un bias ai substrati. Si può notare dalla figura 33 che la trasmittanza (circa 700 nm) diminuisce dal 82% al 73% aumentando il voltaggio del bias da 0 a -80 V. Un comportamento analogo è stato osservato anche in film sottili di ITO amorfo depositati tramite magnetron sputtering.

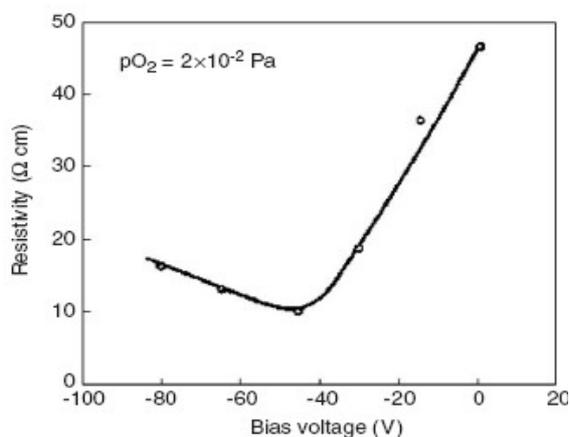


Figura 32: Resistività rispetto al bias

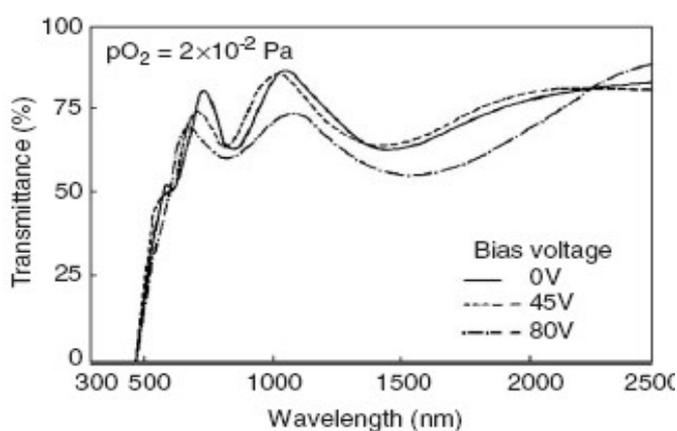


Figura 33: effetto bias sulla trasmittanza

Alzando il bias, il margine di assorbimento ottico dei film si sposta a valori di lunghezze d'onda più elevati, mentre il band gap ottico, ricavato dai dati di trasmittanza, diminuisce da 2,04 a 1,95 eV.

### 2.2.4 DEPOSIZIONI DI FILM SOTTILI DI $\text{Cu}_2\text{O}$ EPITASSIALE MEDIANTE PULSED LASER ABLATION. [10]

La crescita di film epitassiali di ossido di rame è un aspetto importante nella realizzazione di strutture fotovoltaiche e formazione di etero contatti. L'ossido rameoso è un naturale cation-deficiente e portatore di buche, grazie ai suoi vari numeri di ossidazione positivi; da ciò ne deriva che l'energia di formazione delle lacune di Cu nel  $\text{Cu}_2\text{O}$  è molto bassa. La densità dei portatori può arrivare a  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a temperatura ambiente. Al diminuire della densità delle lacune la fase di  $\text{Cu}_2\text{O}$  muta in CuO, ossido semiconduttore con un gap di 1,4 eV e una struttura monoclinica.

Un'altra importante considerazione per la realizzazione di buone interfacce nelle etero giunture è la crescita epitassiale su un singolo substrato cristallino, comunemente usato per la crescita di substrati di ossidi perovskite. Film bi-dimensionali di  $\text{Cu}_2\text{O}$  (1 1 0) vengono depositati su  $\text{MgO}$  (1 1 0) e attraverso la Pulsed Laser Ablation orientati (0 0 1). In alcuni casi, con la PLA, è fondamentale l'utilizzo di substrati di  $\text{MgO}$  (0 0 1) puliti meccanicamente e lavati con acido fosforico. La crescita di self-assembled nanodots (diametro 10 nm) di  $\text{Cu}_2\text{O}$  è stata osservata su substrati di  $\text{SrTiO}_3$  (0 0 1), ma dopo uno stadio iniziale del processo di crescita i nanodots tendono ad aggregarsi in grani più grandi.

I film sottili di  $\text{Cu}_2\text{O}$  vengono depositati tramite PLA usando un laser con una  $\lambda = 248 \text{ nm}$  e una densità di energia di  $1,2 \text{ J/cm}^2$  su substrati di  $\text{MgO}$  (0 0 1) e  $\text{SrTiO}_3$  (0 0 1). La distanza tra il target e il substrato è di 5-6 cm mentre la temperatura viene mantenuta fra 650 e 750 °C. Si ottengono dei film con uno spessore che va dai 20 a 60 nm.

#### Crescita su substrati di $\text{MgO}$ (0 0 1).

Lo studio sistematico dei parametri di crescita ha mostrato, per i campioni depositati alla pressione parziale di ossigeno di  $5 \cdot 10^{-4} \text{ Torr}$  o minore, una singola fase di  $\text{Cu}_2\text{O}$  orientata (1 1 0). Con la pressione di  $10^{-3} \text{ Torr}$  è presente una piccola parte di CuO policristallino senza una direzione preferenziale rispetto a una fase predominante di  $\text{Cu}_2\text{O}$  orientata (1 1 0). Aumentando oltre la pressione di ossigeno, aumenta significativamente la fase di CuO policristallino rispetto quella di  $\text{Cu}_2\text{O}$ . La fase di  $\text{Cu}_2\text{O}$  (1 1 0) cresce ruotata di  $45^\circ$  sul piano della cella cubica del substrato, come dimostrato dal  $\Phi$ -scan (figura 34).

Il lato della cella cubica di  $\text{Cu}_2\text{O}$  si ripete quattro volte lungo tre diagonali della faccia della cella di  $\text{MgO}$ , ottenendo un mismatch tensile del 3,94% sul film di  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Nella direzione ortogonale del piano, il lato della faccia della cella  $\text{Cu}_2\text{O}$  coincide con la diagonale del cella di  $\text{MgO}$ , ottenendo uno stress di compressione del 1,95% sul film di  $\text{Cu}_2\text{O}$  (figura 35).

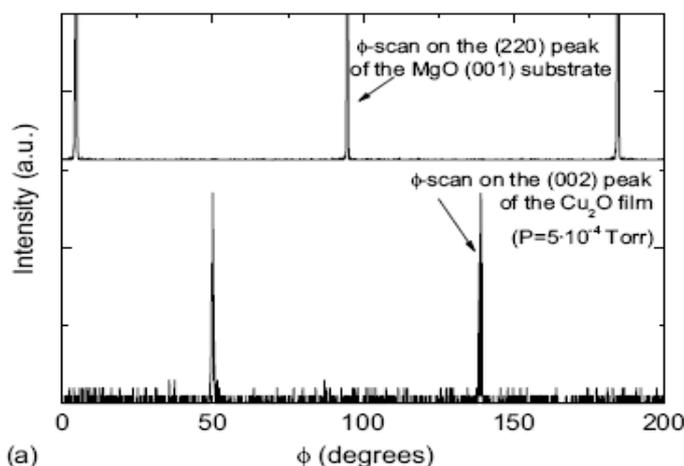


Figura 34:  $\Phi$ -scan sul picco 0 0 2 di  $\text{Cu}_2\text{O}$  (1 1 0)

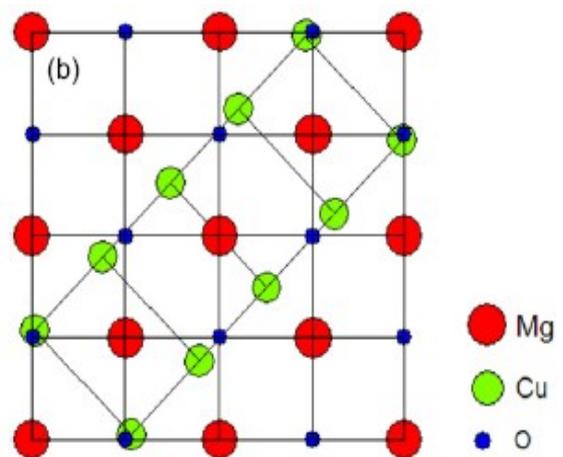


Figura 35: rappresentazione schematica della struttura del film

La resistività, determinata dalle buche associate alle lacune di rame, dei campioni depositati a pressione minore è molto elevata (superiore a  $10^5 \Omega\text{cm}$ ). Questo valore dipende dalla tecnica di deposizione e non è in contrasto con i risultati della letteratura, che prevedono un valore compreso tra  $10^2$  e  $10^6 \Omega\text{cm}$ . Tuttavia è un valore molto maggiore di quello di  $\text{Cu}_2\text{O}$  in bulk (circa  $10^2 - 10^3 \Omega\text{cm}$ ). Il motivo di un valore così elevato è dovuto alla connettività dei grani nel film. I campioni depositati a pressioni maggiori, riportando la presenza di una fase di  $\text{CuO}$ , hanno mostrato resistività più basse (intorno a  $5 \cdot 10^5 \Omega\text{cm}$ ).

### Crescita su substrati di $\text{SrTiO}_3$ (0 0 1).

$\text{SrTiO}_3$  con una costante reticolare di  $3,905 \text{ \AA}$  può sembrare a priori una scelta sbagliata per crescere film di  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Tuttavia questo processo è stato studiato in funzione di integrare  $\text{Cu}_2\text{O}$  in etero strutture di ossidi di perovskite che presentano un parametro reticolare simile. Nonostante il largo mismatch (sforzo compressivo del 9,5%) è stata ottenuta una crescita cubo-su-cubo  $c$ -orientata. Un mismatch dell'ordine del 1% si ottiene considerando supercelle di circa 10 elementi, che presentando una grande periodicità. La fase di  $\text{Cu}_2\text{O}$  (0 0 1) è dominante fino a pressioni parziali di deposizione dell'ossigeno di  $10^{-2}$  Torr, dove nelle stesse condizioni i film cresciuti su  $\text{MgO}$  erano policristallini e bifasici. In altre parole l'epitassia favorisce la formazione di fasi di  $\text{Cu}_2\text{O}$  in favore di quelle di  $\text{CuO}$ .

I picchi del  $\Phi$ -scan sono riportati nell'immagine 36. I picchi sono abbastanza larghi, tuttavia la loro posizione agli stessi angoli del substrato conferma una crescita di tipo cubo-su-cubo.

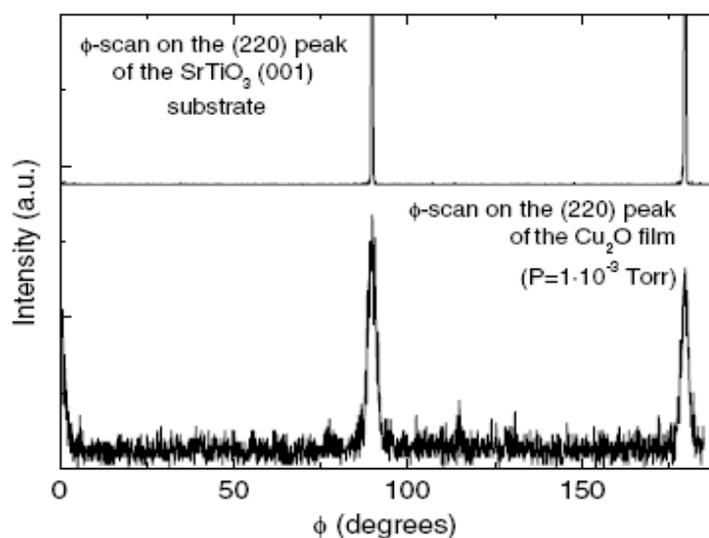


Figura 36:  $\Phi$ -scan sul picco 2 2 0 di  $\text{Cu}_2\text{O}$  (0 0 1)

La resistività dei campioni depositati con uno spessore inferiore a 40 nm, in maniera simile a quelli depositati su  $\text{MgO}$ , è molto elevata e non misurabile con un normale apparato. Invece se lo spessore è maggiore di 40 nm la resistività ha valori simili a quelli del bulk, compresi fra  $0,5 \cdot 10^2$  e  $2 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$ . Per i campioni depositati alle pressioni di ossigeno più alte ( $5 \cdot 10^{-2}$  Torr), composti di una quantità significativa di  $\text{CuO}$ , si sono riscontrate resistività di  $5 \cdot 10^2 \Omega\text{cm}$ . Anche in questo caso la connettività dei grani e la possibilità di un drogaggio di buche per le lacune del rame, hanno giocato un ruolo principale.

Infine si riportano le immagini AFM del campione cresciuto su  $\text{MgO}$  (figura 37) e di quello cresciuto su  $\text{SrTiO}_3$  (figura 38), nelle condizioni di  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  a una pressione parziale di ossigeno di  $10^{-2}$  Torr.

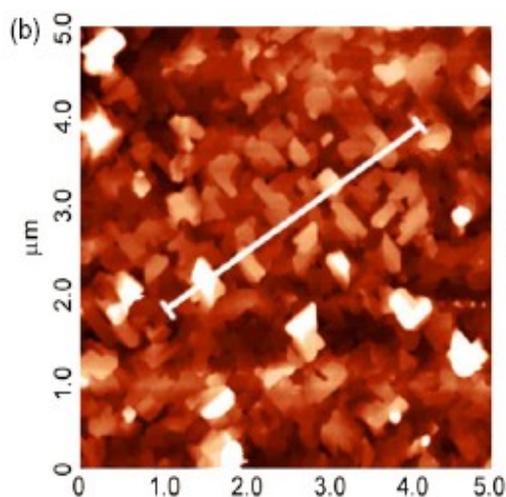


Figura 37: AFM del campione su MgO

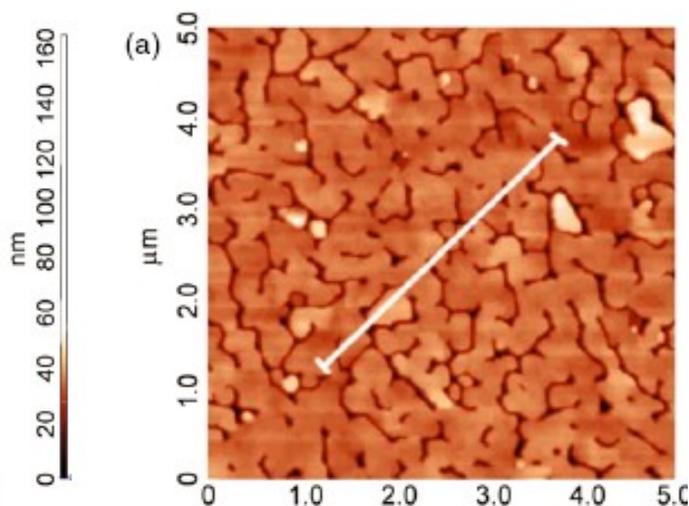


Figura 38: AFM del campione su SrTiO<sub>3</sub>

Di seguito è riportato uno schema che riassume i principali vantaggi e svantaggi delle tecniche accennate in questo capitolo.

Metodo di deposizione	Vantaggi	Svantaggi
Annealing da rame metallico	Tecnica semplice, non necessita di macchinari sofisticati. Si basa sull'ossidazione del rame in presenza di ossigeno ad alte temperature. Economica.	Tecnica poco precisa. Si formano vari tipi di ossido che devono essere rimossi mediante altre tecniche.
Elettrodeposizioni	Tecnica semplice che sfrutta la deposizione elettrolitica. Economica.	Richiede la presenza di grandi vasche su scala industriale. Tempi operativi abbastanza lunghi.
Sputtering	Tecnica molto precisa nella deposizione di film sottili. Migliore tecnica in fatto qualitativo. Numerosi parametri di controllo.	Richiede UHV. Macchinari costosi e ingombranti su scala industriale.
Crescita epitassiale	Crescita da substrati cristallini. Tecnica relativamente semplice. I film cresciuti possono essere orientati mediante PLA.	Poco adatta all'applicazione industriale su larga scala.

## CAPITOLO 3: CELLE SOLARI AD OSSIDO DI RAME

In letteratura [11] ci sono svariati articoli su celle solari che usano un layer attivo di ossido rameoso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). L'ossido è un semiconduttore che presenta caratteristiche adatte alla produzione di celle solari grazie al suo costo contenuto, l'essere non-tossico, una buona mobilità dei portatori e un energy gap diretta. Nonostante il limite teorico di conversione dell'energia sia del 20% (considerando ricombinazione radiativa), la più alta efficienza ottenibile è circa del 2%. Ciò è dovuto, negli ultimi anni, ad una parziale perdita di interesse negli studi e nei lavori su questo semiconduttore. L'ottimizzazione di celle solari  $\text{Cu}_2\text{O}$  è rallentata dalla mancanza di chiarimenti e informazioni sulle proprietà elettroniche e termodinamiche dei difetti di punto intrinseci e dalla difficoltà nei processi di drogaggio dei film.

$\text{Cu}_2\text{O}$  è un semiconduttore  $p$  naturale e nonostante vari tipi di drogaggio non si è riusciti ad ottenere una conduttività tipo  $n$ . Possibili spiegazioni sono il meccanismo di auto-compensazione o la bassa solubilità delle impurezze droganti provate finora.

Tuttavia il drogaggio tipo  $p$  (con N, Cl, Si) riporta risultati positivi, promuovendo un incremento della conducibilità, anche se i meccanismi fisici non sono del tutto chiari.

Non esistendo la possibilità di fare un omo giunzione p-n, i dispositivi fotovoltaici ad efficienze più elevate sono le celle solari Schottky metallo- $\text{Cu}_2\text{O}$ . Altri dispositivi sono etero giunzioni di ossidi trasparenti conduttivi (TCO)/ $\text{Cu}_2\text{O}$  a base di  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  e  $\text{CdO}$ . Ad oggi l'efficienza maggiore raggiunta da un etero giunzione di questo tipo è del 1,52% ottenuta su una giunzione  $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  di  $0,03 \text{ cm}^2$ .

Un dispositivo classico di cella solare ad ossido di rame è schematizzato in figura 39 da un etero giunzione p- $\text{Cu}_2\text{O}/i\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$  su un substrato di vetro.

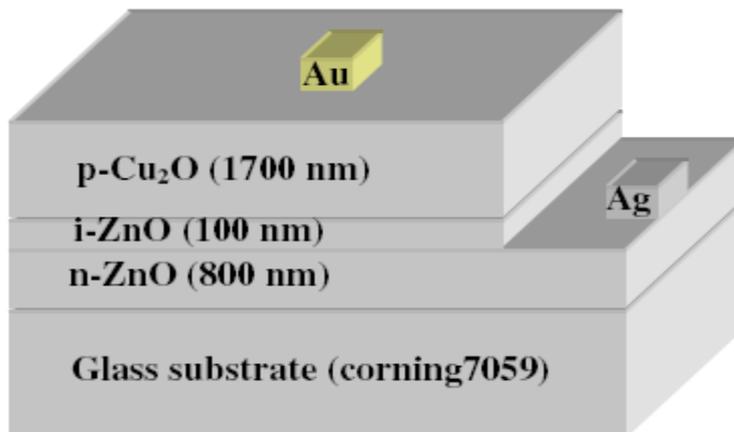


Figura 39: schema di una cella fotovoltaica con un eterogiunzione p- $\text{Cu}_2\text{O}/i\text{-ZnO}/n\text{-ZnO}$

In questo capitolo verranno presentate la realizzazione di etero giunture tramite il processo di ossidazione del rame e le tecnologie di deposizione TCO. Inoltre verranno esposti alcuni metodi di drogaggio tramite Si di film sottili di  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### 3.1 ETEROGIUNZIONI IN DISPOSITIVI FOTOVOLTAICI. [11]

Il gruppo di ricerca di A. Mittiga a ENEA ha compiuto uno studio sulla realizzazione di etero giunture in dispositivi fotovoltaici su substrati di  $\text{Cu}_2\text{O}$  attraverso un processo ossidativo e una deposizione TCO.

Nel loro lavoro sono preparati substrati di  $\text{Cu}_2\text{O}$  ossidando fogli di  $100 \mu\text{m}$  di rame puro al 99,999% in una fornace a tubo con una miscela di gas  $\text{N}_2/\text{O}_2$ . Le proprietà di  $\text{Cu}_2\text{O}$  dipendono fortemente dai dettagli del processo di ossidazione, in particolare si ricerca un substrato con grani grandi, alta

mobilità e bassa resistività. Per ottenere questi risultati il processo di ossidazione è diviso in due fasi. La prima parte riguarda l'annealing per 60 min a temperature elevate ( $T > 1100^\circ\text{C}$ ) alla pressione parziale di  $\text{O}_2$  di 0,27 Torr. Senza estrarre il campione dalla fornace, la prima parte è seguita da un secondo annealing a temperature inferiori ( $800^\circ\text{C}$ ) alla pressione parziale di  $\text{O}_2$  di 0,01 Torr. La prima fase è necessaria per ottenere grani con le dimensioni dell'ordine di  $1 \text{ mm}^2$ , la seconda per ottenere un equilibrio parziale del campione ad una minore densità dei difetti. La mobilità finale a temperatura ambiente è circa  $100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . Per substrati raffreddati lentamente a temperatura ambiente si misura una resistività superiore a  $22000 \text{ }\Omega\text{cm}$ . Per diminuire questo valore i ricercatori hanno provato a drogare il  $\text{Cu}_2\text{O}$  introducendo impurità come F, P, N, Cl, In, Mg, Si e Na. Una riduzione significativa della resistività è ottenuta solo con il Cl, a scapito di una forte riduzione della lunghezza di diffusione. Per diminuire la resistività quindi sono stati tentati altri approcci.

Il processo di ossidazione è terminato con un "quenched", estraendo il campione dal forno alla temperatura di  $450^\circ\text{C}$  e rapidamente raffreddato a temperatura ambiente attraverso l'immersione in acqua deionizzata. La resistività risultante è leggermente al di sopra i  $1000 \text{ }\Omega\text{cm}$ .

Successivamente, per rimuovere qualunque traccia di  $\text{CuO}$  dalla superficie, è stato fatto un wet-etching per 50 s in una soluzione 1:1  $\text{HNO}_3(65\%)/\text{H}_2\text{O}$ .

L'etero giuntura si forma depositando un film TCO sulla faccia superiore del substrato di  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

L'articolo descrive due diversi film TCO:  $\text{In}_2\text{O}_3$  (drogato con indium tin oxide-ITO) e  $\text{ZnO}$ . Entrambi sono ottenuti tramite sputtering da fascio ionico (IBS) a temperatura ambiente e le rispettive resistività sono circa  $10^{-3}$  e  $4 \cdot 10^{-3} \text{ }\Omega\text{cm}$ .

Sono realizzati due tipi diversi di cella: la prima è una semplice etero giunzione tra il substrato di  $\text{Cu}_2\text{O}$  e lo strato ITO di 300 nm, mentre nella seconda viene introdotto un layer di 50 nm di  $\text{ZnO}$  in mezzo al film di ITO e il substrato di  $\text{Cu}_2\text{O}$ . L'area del contatto TCO è  $0,5 \text{ cm}^2$ . Per aumentare la corrente di estrazione una griglia di rame (fattore d'ombra 11%) è evaporata attraverso una maschera sul TCO e successivamente l'intero contatto superiore della cella viene fatto ricoprire con uno strato antiriflesso di  $\text{MgF}_2$  evaporato. Infine una evaporazione d'oro assicura un buon contatto Ohmico sul lato posteriore dello strato di  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Le celle solari sono state caratterizzate misurando la corrente di tensione (J-V) (sia in condizioni di oscurità che sotto una luce AM1.5G) e misurando l'efficienza quantica esterna (EQE). In figura 40 è riportato l'andamento J-V (sotto la stessa luce) dei campioni con e senza strato  $\text{ZnO}$ .

I parametri fotovoltaici delle celle sono riassunti in tabella 3.

	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF (%)	Eff (%)	$J_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	n	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )
$\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{Cu}_2\text{O}$	419	6,04	42,3	1,07	$2 \cdot 10^{-6}$	2,37	40	2094
$\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$	595	6,78	50	2,01	$4,8 \cdot 10^{-7}$	3,02	34	6880

Tabella 3: parametri fotovoltaici ( $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , fill factor (FF) efficienza) sotto una luce AM1.5G e parametri di oscurità (n,  $J_0$ ,  $R_s$  e  $R_{sh}$ ) ottenuti per le eterostrutture delle celle solari  $\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ .

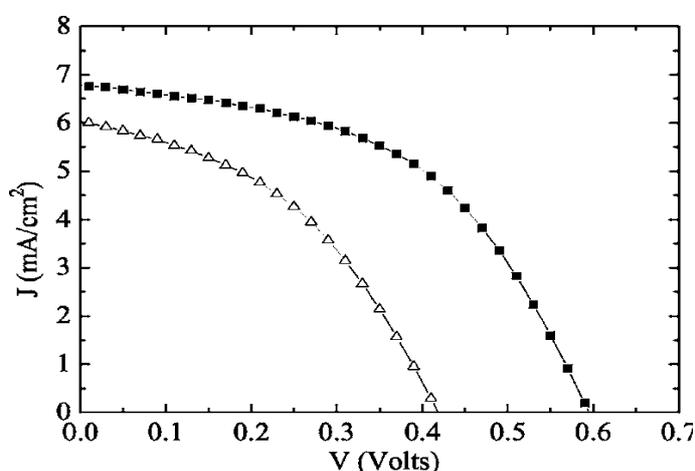


Figura 40: andamento J-V per le strutture  $\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (triangoli) e  $\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  (rettangoli).

In figura 41 sono mostrati gli andamenti J-V, misurati a temperatura ambiente, dei campioni in condizioni di oscurità. Dal grafico si ricava il fattore di idealità ( $n$ ), la densità di corrente di saturazione inversa ( $J_0$ ), resistenza ( $R_s$ ) e resistenza shunt ( $R_{sh}$ ). Riportate in tabella 3.

I valori riportati dai calcoli EQE, riferiti alle misure di  $J_{sc}$ , sono riassunti nel grafico di figura 42.

E' evidente l'effetto di interferenza per lo spessore dello strato TCO; l'effetto può essere ridotto depositando un appropriato strato antiriflesso, nelle celle ITO/Cu<sub>2</sub>O lo strato inserito di MgF<sub>2</sub> è dello spessore di 142 nm, mentre nelle celle ITO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O lo spessore è ridotto a 80 nm con risultati migliori.

Avendo un energy gap intorno ai 2 eV si riescono ad ottenere celle solari con alti valori di  $V_{oc}$ , tuttavia i bassi potenziali "built-in", la presenza di difetti sulla superficie e impurezze locali, in genere producono alte  $J_0$  e bassi valori di  $R_{sh}$ , riducendo il potenziale  $V_{oc}$ .

Il lavoro del gruppo del prof. Mittiga mostra che l'introduzione di uno strato ZnO porta un notevole miglioramento su  $J_0$  e  $R_{sh}$  nella cella ITO/Cu<sub>2</sub>O risultando in un dispositivo con un potenziale  $V_{oc}$  più alto. E' possibile che il miglioramento sia dovuto all'alto potenziale "built-in" dato che l'affinità elettronica nell'ossido di stagno è minore che nel ITO.

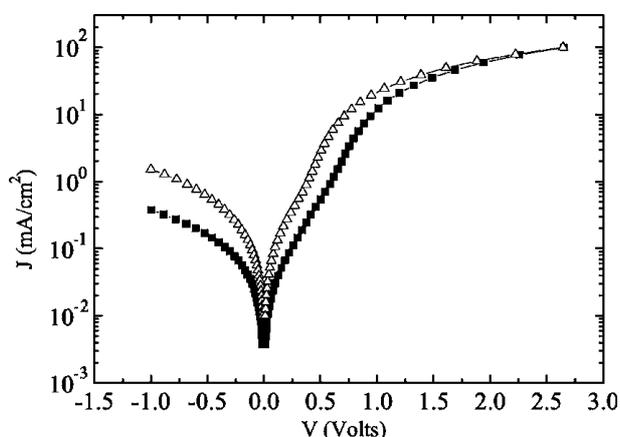


Figura 41: grafico J-V in assenza di luce per MgF<sub>2</sub>/ITO/Cu<sub>2</sub>O (triangoli) e MgF<sub>2</sub>/ITO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O (rettangoli).

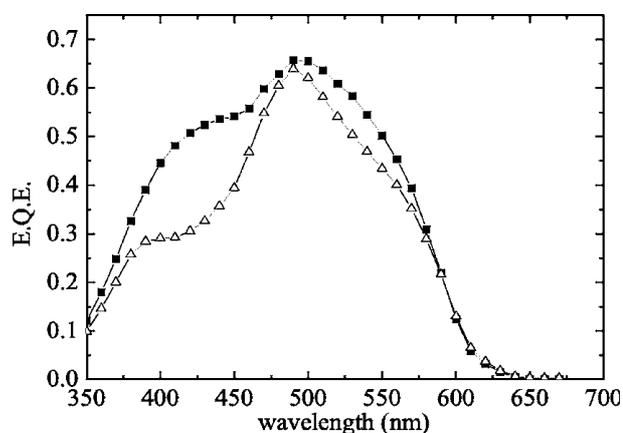


Figura 42: external quantum efficiency per MgF<sub>2</sub>/ITO/Cu<sub>2</sub>O (triangoli) e MgF<sub>2</sub>/ITO/ZnO/Cu<sub>2</sub>O (rettangoli).

### 3.2 DROGAGGIO DI FILM SOTTILI DI Cu<sub>2</sub>O CON Si. [12]

Per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici a base di ossido rameoso è necessario che le proprietà elettriche del materiale siano stabili. L'ossido è di natura un buon materiale assorbente e questo facilita la possibilità di inserire droganti al suo interno per migliorarne le caratteristiche. La selezione del tipo di drogante è un concetto fondamentale per le proprietà elettriche, ad esempio l'inserimento di droganti tipo-p come Cd e In in Cu<sub>2</sub>O bulk, riportano valori di resistività molto bassi (9 Ωcm) tuttavia il controllo dei portatori non si riesce a definire e il meccanismo globale non risulta chiaro. Nel caso di film sottili i progressi della ricerca sono seguiti con un interesse maggiore.

Uno studio del prof. Ishizuka, dell'università di Tsukuba, ha riportato l'effetto del drogaggio di Si all'interno di film sottili di Cu<sub>2</sub>O sulle proprietà elettriche e di struttura. E' interessante l'effetto del drogaggio di Si poiché viene a crearsi della silice in forma locale nell'ossido rameoso, andando a modificare le proprietà elettriche.

Lo studio è compiuto drogando dei film sottili di Cu<sub>2</sub>O depositati tramite magnetron sputtering.

Il drogante viene inserito tramite un wafer di Si posizionato sul target di Cu, variando le dimensioni del wafer è possibile controllare la quantità di Si inserita. Le misure sono eseguite con un electron-probe microanalyzer (EPMA). Lo spessore dei film e la velocità di deposizione sono, tipicamente, 2 μm e 3 μm/h determinate dalla microscopia a scansione elettronica (SEM). Le caratteristiche del legame chimico tra Si e Cu<sub>2</sub>O sono analizzate tramite uno spettro a infrarosso a trasformata di Fourier (FTIR).

La figura 43 (a, b, c) mostra rispettivamente la densità delle buche, la resistività e la mobilità di Hall per film sottili di  $\text{Cu}_2\text{O}$  con Si, come funzione della quantità di Si inserita, misurata a temperatura ambiente. Come si può notare dalle immagini *a* e *b* si ha un incremento lineare della densità delle buche da  $10^{15}$  a  $10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  per l'innalzamento del contenuto di Si da 0 a 2,1 at.%. La resistività diminuisce da 152 a 12  $\Omega\text{cm}$  riportando il valore più basso registrato per un film sottile.

Da questi risultati il Si, all'interno dell'ossido rameoso, sembra comportarsi come accettore sebbene l'efficienza di attivazione sia minore di  $10^{-3}$ . La figura *c* mostra che la mobilità di Hall è inversamente proporzionale all'aumento della quantità di drogante nel film. Questo risultato si spiega con lo scattering tra portatori e ioni accettori.

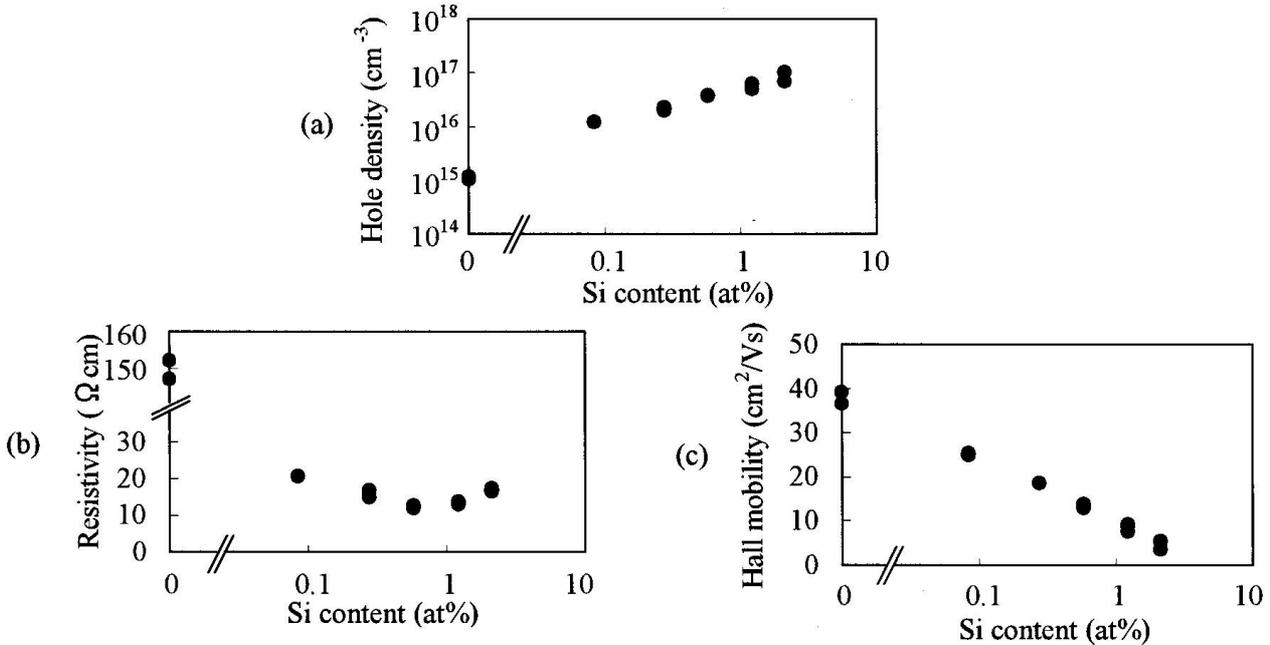


Figura 43: Densità delle buche (a), resistività (b), e mobilità di hall (c) misurati a temperatura ambiente per film sottili di  $\text{Cu}_2\text{O}$  drogati con Si

La dipendenza della densità delle buche dalla temperatura è mostrata in figura 6. La dipendenza,  $P$ , è data dalla relazione:

$$P = \frac{N_a - N_d}{2N_d} N_v \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (1)$$

dove  $N_v$  è la densità dello stato effettiva nella banda di valenza data da  $2(2\pi m_h^* kT/h)^{3/2}$ ;  $N_a$ ,  $N_d$ ,  $E_a$ ,  $k$ , e  $T$  sono rispettivamente la densità degli accettori, la densità dei donori, l'energia di attivazione del livello accettore, la costante di Boltzmann e la temperatura. L'energia di attivazione del livello degli accettori può essere determinata usando l'equazione (1) e i dati ricavati dalla figura 44 per estrapolazione lineare, ottenendo un valore di 0,19 eV per Si-in- $\text{Cu}_2\text{O}$ .

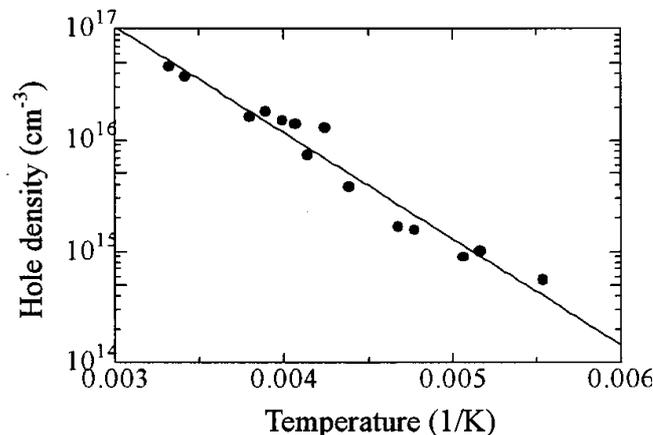


Figura 44: variazione della densità delle buche con l'inverso della temperatura. Si 0,58 at.%.

Con il calcolo teorico, basato sull'approssimazione di massa, per determinare l'energia del livello accettore si ottiene un valore di 0,16 eV. La differenza di energia può essere dovuta alla differenza in elettronegatività. Il fattore di compensazione,  $N_a/N_d$ , in  $\text{Cu}_2\text{O}$  drogato Si con una densità di buche di  $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  è di 10,9. Questo valore è maggiore di quello per  $\text{Cu}_2\text{O}$  non-drogato, il cui valore è 5,5. In genere il fattore di compensazione diminuisce con l'aumentare della densità dei portatori a cause della formazione di difetti. Nel caso si Si-in- $\text{Cu}_2\text{O}$  il fattore di compensazione è aumentato dal drogaggio, il che suggerisce che il Si abbia come effetto secondario l'eliminazione dei difetti.

Di notevole interesse è chiarire il motivo per cui il Si si comporti come accettore in  $\text{Cu}_2\text{O}$ , attraverso la rilevazione di spettri FTIR. I risultati sono mostrati in figura 45 assieme ai riferimenti "puri" di  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{SiO}_2$ . Tutte le analisi sono compiute su substrati di GaAs per evitare la detenzione di segnali Si-O dal substrato. La struttura ondulata osservata in *a* e *b* è dovuta all'interferenza di molteplici scattering nel film. Sono comunque osservabili tre picchi di assorbimento in Si-in- $\text{Cu}_2\text{O}$  a 820, 976 e 1119  $\text{cm}^{-1}$  (figura a). Questi picchi non vengono rilevati nello spettro di riferimento per il  $\text{Cu}_2\text{O}$  (figura b) poiché relativi al Si come mostrano i picchi simili presi nello spettro di  $\text{SiO}_2$  policristallino (figura c). Le posizioni dei picchi di assorbimento della silice sono 817, 1070 e 1182  $\text{cm}^{-1}$  i quali sono assegnati alle vibrazioni di stretching Si-O. Dalla letteratura si ha che i picchi di vibrazione Si-O vengono osservati in un range compreso tra 800 e 1200  $\text{cm}^{-1}$  in base al numero di coordinazione dell'ossigeno e alle specie chimiche che sono legate a O o Si. I tre picchi di assorbimento osservati in Si-in- $\text{Cu}_2\text{O}$  sono circa gli stessi della silice. E' dunque ragionevole considerare che il Si, all'interno dell'ossido rameoso, sia coordinato a quattro atomi di ossigeno in maniera simile alla struttura  $\text{SiO}_2$ . E' un'informazione nota che la struttura della silice sia generalmente espressa come  $x\text{M}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$  con il rapporto di  $x/y$  di 1 o 2, per cui è ragionevole considerare che Si-in- $\text{Cu}_2\text{O}$  formi un cristallo "misto" composto da  $\text{Cu}_2\text{O}$  e  $\text{SiO}_2$ .

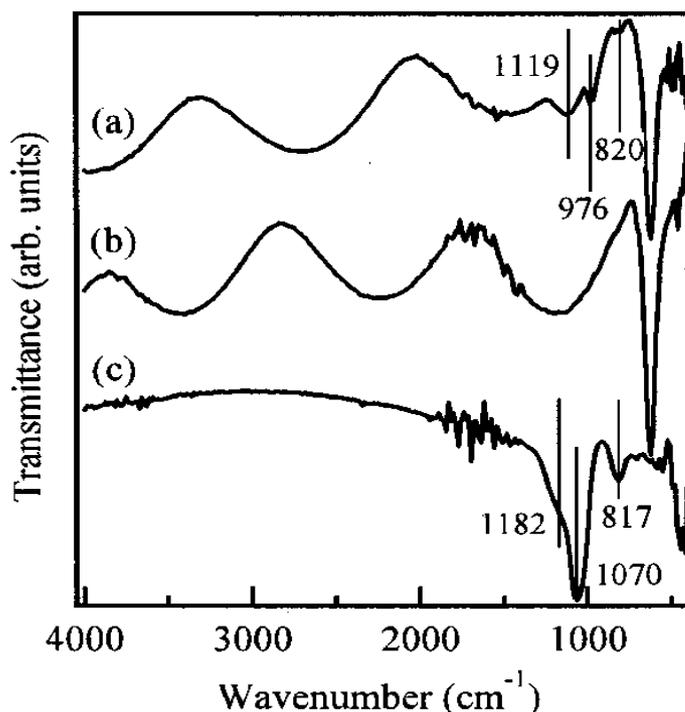


Figura 45: spettro FTIR di Si-in- $\text{Cu}_2\text{O}$  (a),  $\text{Cu}_2\text{O}$  non drogato (b),  $\text{SiO}_2$  (c)

## CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro è stato mostrare le proprietà dell'ossido rameoso finalizzate all'applicazione nel campo della conversione dell'energia solare in energia elettrica. Sono state mostrate le caratteristiche di bulk e superficiali del  $\text{Cu}_2\text{O}$ , è stata descritta la natura di semiconduttore dell'ossido e di come sia possibile farne un'applicazione su scala industriale che, grazie ad un costo contenuto, possa essere facilmente inserita nei mercati contemporanei.

I metodi di produzione proposti si riferiscono a tecniche di deposizione sia fisiche che chimiche, con particolare attenzione ai film sottili, tecnologia sfruttata nelle eterogiunzioni dei dispositivi fotovoltaici.

Tra i metodi considerati è stata prestata particolare attenzione allo sputtering, tecnica che meglio si presta nella deposizione di questo materiale, anche su scala industriale. Di fatto questo metodo può essere eseguito su grandi impianti, cosa che viene già comunemente eseguita per altri materiali, con tempi di realizzazione brevi e sprechi di materie prime molto bassi. Ad esempio si possono realizzare in questo modo grandi foto-strutture destinate ad essere utilizzate su grandi complessi immobiliari, palazzi e chiese. Le celle ad ossido rameoso, a differenza di quelle a base di silicio, hanno un impatto ottico sull'ambiente molto minore e confondendosi con le strutture potrebbero nascondersi facilmente. In questo modo si potrebbero trasformare palazzi e cattedrali in generatori di corrente, senza danneggiare le strutture storiche o creare zone "esteticamente" brutte da vedere. Il rame metallico è un materiale che viene utilizzato nel settore edile da lungo tempo e a causa degli agenti atmosferici è soggetto ad ossidazione; utilizzarlo con l'ossido rameoso, all'interno di dispositivi fotovoltaici, diventerebbe un modo naturale ed efficiente di produrre energia elettrica "low cost".

La ricerca scientifica sull'ossido rameoso per la realizzazione di celle solari è stata un po' trascurata negli ultimi anni, a causa della bassa efficienza prodotta dai dispositivi. Tuttavia è stato riscontrato come sia possibile tramite opportuni drogaggi migliorare le prestazioni di quest'ossido, rendendolo un potenziale competitore delle più moderne tecnologie basate sul silicio, ma con un costo di gran lunga inferiore.

In questo campo il  $\text{Cu}_2\text{O}$  lascia spazio a nuove aree di ricerca, che dovrebbero essere riprese in considerazione in particolare dalle industrie, le quali troverebbero in questo materiale un interesse tecnologico, ma soprattutto economico.

La grande abbondanza del rame, il costo contenuto e la non tossicità dell'ossido rameoso, fanno tutte parte di una serie di qualità che rendono questo materiale merito di nuovi interessi, nell'attesa di ottenere un metodo per aumentare l'efficienza di conversione dell'energia.

Le applicazioni dell'ossido rameoso nelle celle solari descritte in questo lavoro sono solo una parte delle possibili applicazioni in cui questo materiale può essere impiegato; esistono delle pubblicazioni che descrivono strutture foto-catalitiche basate su  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , nanocubi di ossido rameoso fluorescenti e fotovoltaici e vari tentativi di realizzare celle solari ad effetto fotovoltaico.

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Photovoltaic cells and their possible use as power converters for solar energy.  
Trivinch, D. *The Ohio Journal of Science* **1953**, 53.
- 2) Thin Film Solar Cells. Fabrication, Characterization and applications.  
Poortmans, J.; Arkhipov, V. *Wiley, Ltd* **2006**.
- 3) Bulk and surface proprieties of Cu<sub>2</sub>O: A first-principles investigation.  
Mazharul, M. I.; Boubakar, D.; Vincent, M.; Philippe, M. *Journal of molecular structure: THEOCHEM* **2009** 903, 41-48.
- 4) Characterization of cuprous oxide films prepared by post-annealing of cupric oxide using an atmospheric nitrogen pressure plasma torch.  
Sheng, H.; Hong-Ying, C.; Lien-Teng, K.; Cheng-Hsien, T. *Thin solid films* **2008**, 517, 1195-1199.
- 5) Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications.  
Georgieva, V.; Ristov, M. *Solar energy materials & solar cells* **2002**, 73, 67-73.
- 6) Ossido di rame Cu<sub>2</sub>O elettrodepositato su vetri ITO.  
Lutterotti, L.; Ligabò, A.; Bolognino, T.; Tessarollo, R. *Relazione del corso di laboratorio di scienza e tecnologia dei materiali*.
- 7) Proprieties of dc magnetron sputtered Cu<sub>2</sub>O films prepared at different sputtering pressures  
Reddy, A. S.; Uthanna, S.; Reddy P. S. *Applied surface science* **2006**, 253, 5287-5292.
- 8) The influence of rf power and oxygen flow rate during depositio on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering.  
Ogwu, A. A.; Bouquerel, E.; Ademosu, O.; Moth, S.; Crossan, E.; Placido, F. *Appl. Phys* **2006**, 38, 266-271.
- 9) Influence of substrate bias voltage on the proprieties of magnetron sputtered Cu<sub>2</sub>O films.  
Reddy, A. S.; Rao V. G.; Uthanna, S.; Reddy P. S. *Physica B* **2005**, 370, 29-34.
- 10) Epitaxial copper oxide thin films deposited on cubic oxide substrates.  
Pallecchi, I.; Bellingeri, E.; Bernini, C.; Pellegrino, L.; Siri, A. S.; Marré, D. *Appl. Phys.* **2008**, 125407, 7 pp.
- 11) Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu<sub>2</sub>O substrate.  
Mittiga, A.; Salza, E.; Sarto, F.; Tucci, M.; Vasanthi, R. *Applied physics letters* **2006**, 88, 163502.
- 12) Control of hole carrier density of polycrystalline Cu<sub>2</sub>O thin films by Si doping.  
Ishizuka, S.; Kato, S.; Okamoto, Y.; Akimoto, K. *Applied physics letters* **2002**, 80, 6.