

**UNIVERSITÁ DEGLI
STUDI DI PADOVA**
Facoltà di Ingegneria
Facoltà di Scienze MM.FF.NN.

**ISTITUTO NAZIONALE DI
FISICA NUCLEARE**
Laboratori Nazionali di Legnaro

**Tesi di MASTER in
“Trattamenti di Superficie per l’Industria”**

**STUDIO DELL’OSSIDO DI RAME
PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE**

Relatore: Prof. Vincenzo Palmieri

Correlatore: Dott. Cristian Pira

Candidato: Ing. Carlo Crosato

N° di matricola: 934599

ANNO ACCADEMICO 2009-2010

A papà Ettore e mamma AnnaMaria

Sommario

INTRODUZIONE.....	7
Cap.1 Introduzione al fotovoltaico.....	11
1.1 Potenza solare disponibile.....	11
1.2 Aspetti economici, ambientali e tecnologici a favore di Cu ₂ O	13
1.3 Storia e mercato del fotovoltaico	16
Cap. 2 Principio di funzionamento di una cella solare fotovoltaica.....	27
2.1 Conduttori, semiconduttori, isolanti.....	27
2.2 Giunzioni metallo-semiconduttore e p-n.....	34
2.3 Effetto fotovoltaico nei semiconduttori	46
2.4 Celle fotovoltaiche metallo-semiconduttore, MIS, eterogiunzione	53
Cap. 3 Celle fotovoltaiche in commercio	57
3.1 Tipologie di celle fotovoltaiche	57
3.2 Celle fotovoltaiche al Silicio.....	60
3.3 Celle solari di nuova generazione	63
Cap.4 Proprietà di semiconduttore di Cu₂O.....	69
4.1 Struttura cristallina di Cu ₂ O.....	69
4.2 Proprietà elettriche di Cu ₂ O	71
Cap. 5 Metodi di deposizione di Cu₂O.....	73
5.1 Cu ₂ O ottenuto mediante Ossidazione Termica	73
5.2 Cu ₂ O ottenuto mediante Elettrodeposizione	79
5.3 Cu ₂ O ottenuto mediante Deposizione Chimica.....	91
5.4 Cu ₂ O ottenuto mediante Sputtering	93
5.5 Cu ₂ O ottenuto mediante Sol Gel.....	100
5.6 Cu ₂ O ottenuto mediante Infrared Light Irradiation.....	102
Cap. 6 Celle fotovoltaiche a base di Cu₂O	105
6.1 Celle a giunzione Metallo-Cu ₂ O	105
6.2 Celle a Eterogiunzione	109
Cap.7 Conclusioni.....	117
BIBLIOGRAFIA	119

INTRODUZIONE

Scopo del presente lavoro è raccogliere una serie di informazioni e studi pubblicati da autori vari riguardanti Cu_2O , con particolare riguardo sia alla produzione di Cu_2O sia al suo utilizzo in applicazioni fotovoltaiche. Gli studi e le applicazioni su questo particolare semiconduttore sono iniziati nel 1920 e hanno avuto un certo fervore fino al 1950. In questo periodo si sono studiate le proprietà di semiconduttore di tipo p di Cu_2O e si sono realizzati i primi diodi Schottky rettificanti. Con l'avvento degli studi e le applicazioni sul silicio, l'interesse su questo materiale è andato via via diminuendo e di conseguenza gli investimenti in ricerca. Le caratteristiche di Cu_2O sono però tali da renderlo un candidato autorevole nella produzione di celle fotovoltaiche.

Il bandgap diretto, pari a circa 2eV, lo rende in teoria adatto all'assorbimento di una parte considerevole dello spettro solare e con efficienze teoriche del 20%. In pratica, però, le celle fotovoltaiche basate su Cu_2O hanno mostrato efficienze inferiori al 2%. Questo soprattutto a causa di difettosità reticolari che però possono essere ridotte con opportuni trattamenti, lasciando intravedere quindi ampi spazi di miglioramento.

Rame e Ossigeno, utilizzati per la produzione di Cu_2O , sono particolarmente abbondanti ed economici e ovviamente non tossici, così come i vari processi tecnologici utilizzati per la produzione. Questo rende Cu_2O particolarmente attrattivo nella produzione di celle fotovoltaiche "low cost" seppur a bassa o media efficienza. Le nuove tecniche di deposizione via sputtering, anche su materiale flessibile in rotoli, può permettere la realizzazione di vaste aree attive e quindi una sufficiente corrente fotovoltaica totale. Da non sottovalutare poi la facilità d'integrazione architettonica.

Di conseguenza l'interesse su questo semiconduttore si è recentemente riaperto, ed è in corso un fermento di studi e di nuove pubblicazioni a riguardo. A seguito di questi nuovi studi sono stati anche prodotti campioni di celle che dimostrano aumenti di efficienza, seppur piccoli, che lasciando però indicare la possibilità di traguardi migliori e di avvicinarsi al limite teorico del 20%.

Considerando inoltre il crescente interesse dei governi verso forme di produzione energetica ecosostenibili, gli analisti prevedono che il mercato del fotovoltaico continuerà a svilupparsi con tassi di crescita in fatturato del 40% annui almeno fino al 2030, lasciando quindi spazio sia a celle fotovoltaiche multi giunzione di nuova generazione, ad alto rendimento anche se molto costose da utilizzarsi soprattutto in

ambito spaziale, sia a celle al silicio con buon rapporto efficienza/prezzo, sia a celle a basso rendimento purchè “very low cost” da utilizzarsi ad esempio in quelle zone dove siano possibili installazioni su vaste aree ben soleggiate durante tutto l’arco dell’anno.

Il contenuto dei vari capitoli vuole creare un percorso che parte dal concetto di potenza solare irradiata, passa attraverso la descrizione dell’effetto fotovoltaico e si snoda nella descrizione della teoria generale dei contatti metallo-semiconduttore e delle eterogiunzioni p-type/n-type. Una sezione viene dedicata ai risultati applicativi finora ottenuti con vari tipi di semiconduttore. La trattazione prosegue focalizzando l’attenzione su Cu_2O : dapprima sui vari metodi di produzione e infine sull’analisi di celle fotovoltaiche a base di Cu_2O .

In particolare:

Capitolo 1

In questo capitolo viene fatto il punto sull’attuale mercato del fotovoltaico, attraverso un percorso che elenca le scoperte scientifiche, i risultati sperimentali, i materiali studiati, i costi e le applicazioni più interessanti che hanno segnato la storia delle “celle solari fotovoltaiche”. Su di esse i governi di tutto il mondo stanno attualmente investendo molto per stimolare l’uso delle tecnologie esistenti e la ricerca di nuovi materiali in grado di produrre energia in modo ecosostenibile. In questo ambito il Cu_2O , da tempo noto agli studiosi come materiale semiconduttore ma poi trascurato coll’avvento del silicio, è tornato alla ribalta come materiale fotovoltaico “low cost”.

Capitolo 2

In questo capitolo viene riportata dapprima una breve ed esemplificata introduzione alla fisica e alla teoria a bande di energia, riferendosi inizialmente ai materiali isolati e poi facendo riferimento alle giunzioni metallo-semiconduttore e alle giunzioni p-n. Questo per poter meglio interpretare i principi fisici che stanno alla base dell’effetto fotovoltaico e quindi capire il perché degli elementi costitutivi tipici di una cella solare fotovoltaica. Viene inoltre introdotto il concetto fondamentale di efficienza di una cella solare e di come venga influenzata dai parametri costruttivi della cella stessa.

Capitolo 3

Il silicio sarà sicuramente il protagonista degli impianti fotovoltaici futuri. Il silicio cristallino, per la particolare tecnica di accrescimento e le successive fasi produttive, inizia ad essere particolarmente costoso. L'uso di silicio amorfo, depositato in forma di film sottile su nastri plastici flessibili, potrà permettere installazioni di grandi superfici fotovoltaiche integrate in modo perfetto all'architettura. In questo capitolo vengono però illustrate anche le altre tipologie di celle solari che troveranno ampio posizionamento sul mercato: da una parte le celle costruite con multistrati di semiconduttori innovativi che, pur costose, possono garantire elevata efficienza, dall'altra celle meno efficienti ma di basso costo, come quelle a Cu_2O , che possano essere usate su vaste aree.

Capitolo 4

Questo capitolo riassume brevemente le varie proprietà elettriche e cristallografiche di Cu_2O , in particolare quelle più interessanti dal punto di vista fotovoltaico e che troveranno spazio nelle trattazioni dei capitoli successivi dedicati dapprima alle tecniche di deposizione di Cu_2O e successivamente alle tecniche di costruzione di celle solari a base di Cu_2O sia a diodo Schottcky che a eterogiunzione.

Capitolo 5

In questo capitolo vengono rappresentate solo alcune delle molte tecniche utilizzate per la deposizione di Cu_2O , dalle più tradizionali come l'ossidazione termica, l'elettrodeposizione e la deposizione termica a quelle più innovative e sofisticate che permettono la realizzazione di film sottili come ad esempio lo sputtering, la tecnica sol gel e l'irradiazione infrarossa. La varietà di tecniche utilizzate dai vari autori degli studi pubblicati in letteratura per realizzare le deposizioni di Cu_2O , che portano a proprietà cristallografiche, elettriche ed ottiche anche molto diverse tra loro, dimostra come non esista ad oggi una tecnica consolidata e industrializzata per la deposizione. Comunque, i continui miglioramenti nelle caratteristiche di Cu_2O ottenuto e delle interfacce con altri materiali, fanno intravedere ampi margini di crescita.

Capitolo 6

In quest'ultimo capitolo vengono riportati i risultati di alcuni lavori pubblicati da vari autori a seguito della realizzazione di celle fotovoltaiche a base di Cu_2O depositato con una tra le tecniche viste nel capitolo precedente. In particolare viene riportato il lavoro di Olsen, pubblicato nel 1978, riguardante celle metallo/p- Cu_2O dove, pur variando il metallo, si è riusciti a ottenere solo efficienze molto basse e comprese tra lo 0.4% e lo

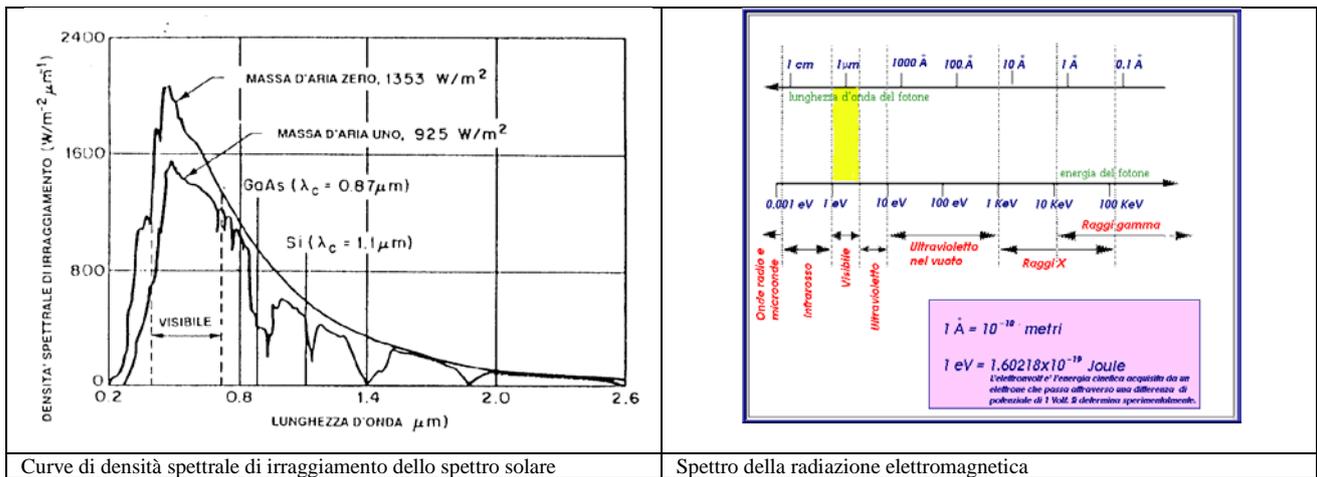
0.8%. Lo studio approfondito dell'interfaccia porta l'autore a concludere che le celle Schottky metallo/p-Cu₂O tendono a ossidarsi rapidamente e quindi a ridurre l'altezza di barriera con conseguente impossibilità di migliorare l'efficienza. Vengono poi riportati due interessanti studi di Mittiga, uno su celle ad eterogiunzione ZnO/Cu₂O ottenute mediante elettrodepositate, con efficienza 0.4% e un altro su celle ad eterogiunzione MgF₂/ITO/ZnO/Cu₂O/Au ottenute mediante sputtering che, grazie ad opportuni accorgimenti costruttivi hanno efficienza del 2%, uno dei massimi valori di rendimento finora ottenuti con Cu₂O.

Cap.1 Introduzione al fotovoltaico

In questo capitolo viene fatto il punto sull'attuale mercato del fotovoltaico, attraverso un percorso che elenca le scoperte scientifiche, i risultati sperimentali, i materiali studiati, i costi e le applicazioni più interessanti che hanno segnato la storia delle "celle solari fotovoltaiche". Su di esse i governi di tutto il mondo stanno attualmente investendo molto per stimolare l'uso delle tecnologie esistenti e la ricerca di nuovi materiali in grado di produrre energia in modo ecosostenibile. In questo ambito il Cu_2O , da tempo noto agli studiosi come materiale semiconduttore ma poi trascurato coll'avvento del silicio, è tornato alla ribalta come materiale fotovoltaico "low cost".

1.1 Potenza solare disponibile

L'energia irradiata dal sole deriva da una reazione di fusione nucleare. Ogni secondo $6 \cdot 10^{11} \text{Kg}$ di idrogeno sono trasformati in elio con una perdita di massa di circa $4 \cdot 10^3 \text{Kg}$ che vengono trasformati in $4 \cdot 10^{20} \text{J}$ di energia secondo la relazione di Einstein ($E=mc^2$). Questa energia viene emessa soprattutto come radiazione elettromagnetica nella banda che va dall'ultravioletto all'infrarosso (da $0.2 \mu\text{m}$ a $3 \mu\text{m}$).

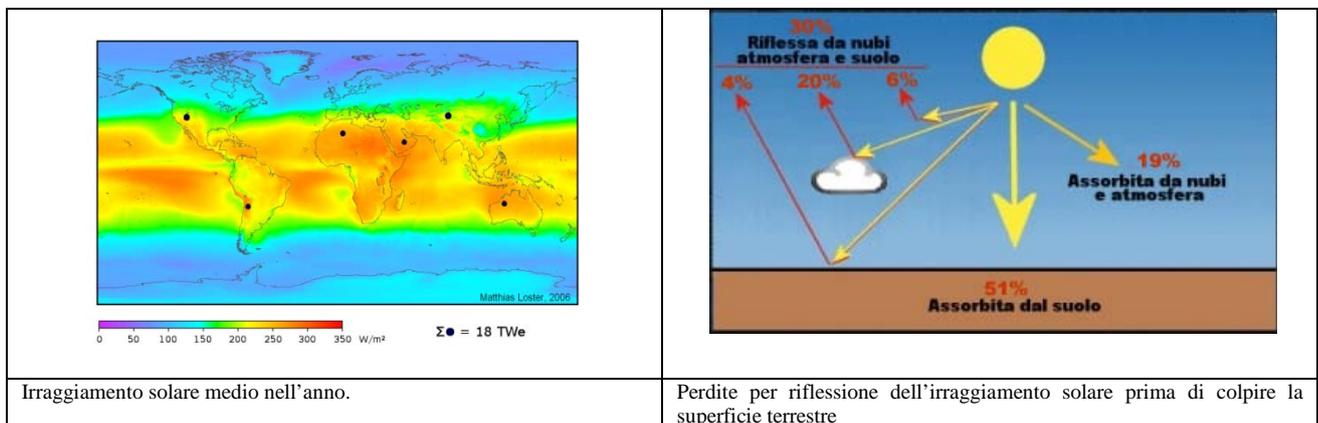


Curve di densità spettrale di irraggiamento dello spettro solare

Spettro della radiazione elettromagnetica

La massa stimata del sole ($2 \cdot 10^{30} \text{Kg}$) è poi così elevata da prevedere che esso avrà una vita di almeno 10^{10} anni. L'intensità della radiazione solare nello spazio libero alla distanza media della terra dal sole è definita come "costante solare" e vale 1353W/m^2 . La misura con cui l'atmosfera influenza la luce solare ricevuta dalla superficie terrestre è

definita come “massa d’aria” AM (air mass). La figura mostra due curve relative alla densità spettrale di irraggiamento del sole (ovvero la potenza ricevuta dalla terra per unità di superficie e di lunghezza d’onda). La curva superiore, che rappresenta lo spettro solare all’esterno dell’atmosfera terrestre, è la condizione di massa nulla ovvero AM0, che è utile per applicazioni su satelliti o veicoli spaziali che spesso sono dotati di celle solari fotovoltaiche. Lo spettro con massa d’aria AM1 rappresenta lo spettro alla superficie terrestre quando il sole è allo zenith , in questo caso la potenza incidente è 925W/m^2 . La differenza tra AM0 e AM1 è causata dall’attenuazione atmosferica della luce solare, dovuta principalmente all’assorbimento ultravioletto dell’ozono, all’assorbimento del vapore acqueo e allo scattering da parte di polveri disperse nell’atmosfera. Tuttavia nei vari punti della terra le radiazioni solari non vengono assorbite uniformemente e non 24 ore su 24. In Italia l’irraggiamento solare medio è di circa 200 watt/m^2 .



L’energia solare è pulita, inesauribile e ad impatto zero sull’ambiente. La conversione dell’energia solare nelle forme energetiche più consone all’utilizzo umano è uno dei metodi migliori per ottenere energia a basso costo e al contempo in grado di contribuire ad abbattere concretamente le emissioni inquinanti dell’anidride carbonica prodotta dalle tradizionali fonti di riscaldamento, corresponsabili dell’effetto serra e relativo riscaldamento del pianeta. Questo tuttavia senza rinunciare al benessere di un impianto efficiente, che sfrutta l’energia solare disponibile tutto l’anno, in qualsiasi condizione climatica. Due sono quindi i fondamentali vantaggi di tale scelta: rispettare l’ambiente e al contempo contribuire ad un risparmio economico. Le forme di sfruttamento dell’energia solare sono molteplici ma le due principali sono il solare termico e il solare fotovoltaico. La quantità di energia solare che arriva sul suolo terrestre è quindi enorme, circa diecimila volte superiore a tutta l’energia usata dall’umanità nel suo complesso. Essa è però poco concentrata, nel senso che è necessario raccogliere energia da aree molto

vaste per averne quantità significative, ed è piuttosto difficile da convertire in energia facilmente sfruttabile con efficienze accettabili. Per il suo sfruttamento occorrono prodotti in genere di costo ancora elevato che rendono l'energia solare notevolmente costosa rispetto ad altri metodi di generazione dell'energia. Lo sviluppo di tecnologie che possano rendere economico l'uso dell'energia solare è perciò un settore della ricerca molto attivo.

1.2 Aspetti economici, ambientali e tecnologici a favore di Cu₂O

Cu₂O è un materiale molto attrattivo per la conversione fotovoltaica dell'energia solare. Ha struttura cristallina cubica ed è stato uno dei primi materiali usati come diodo per rettificare la corrente alternata. Dato che è un cristallo ionico le sue caratteristiche elettriche sono fortemente dipendenti dal metodo utilizzato per il processo di accrescimento e dalla pressione parziale di ossigeno. La resistività varia tra 10^3 - 10^{13} Ωcm. Dopo il 1947, con il diffondersi dei semiconduttori silicio e germanio, il Cu₂O venne trascurato. Ora, anche grazie agli studi sui superconduttori, gli ossidi di rame CuO e Cu₂O sono tornati a risultare interessanti. In particolare il bandgap di tipo diretto e pari a circa 2eV è nel range accettabile per i materiali fotovoltaici. L'efficienza teorica di una cella solare a Cu₂O è del 20% irradiata sotto un'illuminazione solare AM1. Cu₂O è un ottimo candidato per celle solare low-cost dal momento che il rame è molto abbondante, e dal momento che con tecniche varie si possono ottenere grani di Cu₂O di grandi dimensioni. Anche se i primi rettificatori al Cu₂O sono stati studiati tra il 1920 e il 1940 poco sforzo è stato posto fino ad ora per approfondire l'uso di Cu₂O come materiale per celle solari. Recentemente si è visto che la capacità indotta da un fascio luminoso su una struttura a strati fornisce importanti informazioni sugli stati superficiali e profondi. Così si è sviluppata una nuova tecnica di spettroscopia detta "foto capacitiva". I materiali che hanno proprietà foto capacitiva non sono comuni e oltretutto poche pubblicazioni sono relative a questo argomento. Alcuni di questi materiali sono CdZn/CuInSe₂, GaAs/AlGaAs e su questi esiste qualche pubblicazione. Ma anche il Cu₂O ha proprietà foto capacitiva, anche se su questa proprietà di Cu₂O esistono pochissimi studi. In previsione dei severi impatti ecologici della produzione di energia da combustibili fossili, l'energia solare è presa in seria considerazione come alternativa. Lo sviluppo di nuovi convertitori di energia solare con maggior efficienza e minor costo richiedono nuovi approcci concentrati sull'uso di materiali economici e non tossici preparati mediante

processi che richiedono poca energia come l'elettrodeposizione. La possibilità di realizzare celle mediante elettrodeposizione con efficienza del 10% è testimoniata dalle celle a etero giunzione CdS/CdTe. Ma il Cadmio è tossico e questo rappresenta un ostacolo serio allo sviluppo di celle solari ottenute per elettrodeposizione. D'altra parte il Cu_2O è un materiale p-type, non tossico, abbondante, con E_{GAP} diretto = 2eV, facilmente producibile, con alto coefficiente assorbimento, processo produzione economico, con sufficiente lunghezza di diffusione dei portatori minoritari. Nonostante questo e nonostante l'efficienza limite teorica sia del 20%, non si sono finora ottenute celle fotovoltaiche a Cu_2O con efficienza superiore al 2%. Il maggior ostacolo all'ottimizzazione di Cu_2O è la difficoltà del processo di drogaggio. Cu_2O è normalmente un semiconduttore p-type e gli sforzi finora fatti per ottenere un'omogiunzione p-n hanno avuto scarso effetto. Il miglior approccio ad oggi disponibile è quindi quello di realizzare eterogiunzioni tra p-type Cu_2O e un ossido n-type. Tra tutte le varie combinazioni l'eterogiunzione $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ è la più favorevole grazie al miglior allineamento delle bande di conduzione. Il Fill Factor FF è però ancora molto limitato a causa della bassa dovuta al notevole spessore di Cu_2O . L'utilizzo di film sottili può sia risolvere questo problema, sia evitare l'uso di massicce quantità di rame puro.

Considerando che:

$$E_{\text{fotone}} = h\nu$$

$$c = \lambda\nu$$

dove:

$$h = 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

$$c = \lambda\nu = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

$$1\text{eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

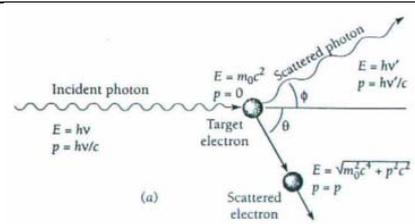
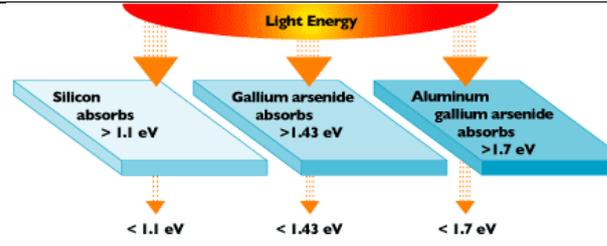
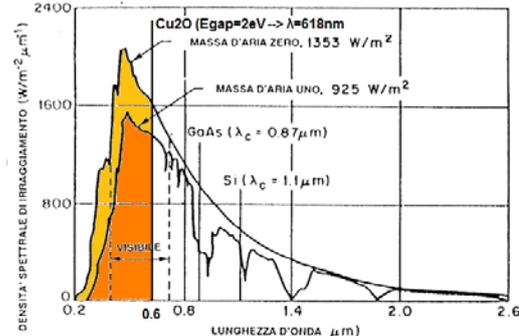
Come si vedrà, per avere effetto fotovoltaico deve essere $E_{\text{fotone}} > E_{\text{gap}}$ e quindi si ha che

$$h\nu = hc/\lambda > E_{\text{gap}} \rightarrow \lambda < hc/E_{\text{gap}} \rightarrow \lambda < 6.6 \cdot 10^{-34} * 3 \cdot 10^8 \text{ Jm} / E_{\text{gap}}$$

$$\text{per il Silicio } E_{\text{GAP}} = 1.1\text{eV} = 1.76 \cdot 10^{-19} \text{ J} \rightarrow \lambda < 6.6 \cdot 10^{-34} * 3 \cdot 10^8 \text{ Jm} / 1.76 \cdot 10^{-19} \text{ J} \rightarrow \lambda < 11.25 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 1.125 \mu\text{m}$$

$$\text{per il } \text{Cu}_2\text{O } E_{\text{GAP}} = 2\text{eV} = 3.2 \cdot 10^{-19} \text{ J} \rightarrow \lambda < 6.6 \cdot 10^{-34} * 3 \cdot 10^8 \text{ Jm} / 3.2 \cdot 10^{-19} \text{ J} \rightarrow \lambda < 6.18 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0.618 \mu\text{m} = 618 \text{ nm}$$

1.2 Aspetti economici, ambientali e tecnologici a favore di Cu₂O

 <p>(a)</p>	
<p>Effetto dell'energia di un fotone che collide con elettrone</p>	<p>Assorbimento dello spettro solare da parte dei vari semiconduttori dipende dal loro E_{GAP}</p>
	
<p>Cu₂O, avendo $E_{GAP} = 2eV$ è in grado di assorbire buona parte dello spettro solare e quindi è un buon candidato per la realizzazione di celle fotovoltaiche</p>	

1.3 Storia e mercato del fotovoltaico

Cenni storici

All'inizio della rivoluzione industriale (1850) i combustibili fossili erano considerati come praticamente inesauribili. Ma già dagli inizi del 1900 sono aumentati gli sforzi per progettare e costruire dispositivi per la produzione di energia rinnovabile in sostituzione del petrolio. Oggigiorno viene messa profondamente in discussione la pratica di un'economia industriale basata su energie non rinnovabili, sia per una ormai diffusa sensibilità rispetto ai problemi ambientali e al cosiddetto riscaldamento globale, sia per l'approssimarsi dell'esaurimento delle riserve di combustibili fossili presenti sul pianeta.

La tecnologia fotovoltaica consente di trasformare direttamente in energia elettrica l'energia associata alla radiazione solare. Essa sfrutta l'effetto fotovoltaico, basato sulle proprietà di alcuni materiali semiconduttori (fra cui il silicio) che, opportunamente trattati ed interfacciati, sono in grado di generare elettricità una volta colpiti dalla radiazione solare. Quindi, senza l'impiego di nessun tipo di combustibile.

Di seguito alcune tra le tappe fondamentali del fotovoltaico:

- **1839**

Lo scienziato francese Edmond Becquerel scopre l'effetto fotoelettrico in elettroliti liquidi, osservando che, se una cella elettrolitica fatta con due elettrodi metallici, posta in una soluzione conduttrice, viene esposta alla luce solare, la generazione di elettricità aumenta.

- **1873**

Willoughby Smith scopre la fotoconduttività del Selenio.

- **1883**

L'americano Charles Fritts produce la prima cella solare fatta con wafers di Selenio. L'efficienza è di circa 2%.

- **1904**

Wilhelm Hallwachs costruisce la prima cella solare a semiconduttore con rame e ossido di rame.

- **1921**

Albert Einstein vince il premio Nobel per aver descritto l'effetto fotoelettrico.

- **1932**

Audobert and Stora scoprono l'effetto fotoelettrico nel solfuro di Cadmio (CdS).

- **1954**

Daryl Chapin, Calvin Fuller, e Gerald Pearson sviluppano nei laboratori della Bell Telephone una cella solare fotovoltaica a base di Silicio. È la prima cella fotovoltaica in grado di convertire energia solare in energia elettrica in quantità sufficiente ad alimentare una strumentazione elettrica. L'efficienza di conversione è di circa il 4%. Nel 1956, una cella costava circa **300 \$/W**, contro i 50 cents\$/W di altre tipologie di impianti in commercio. Si trattava quindi di un costo proibitivo e assolutamente fuori mercato. Nel 1956 le celle solari trovarono la loro prima applicazione a bordo del satellite Vanguard, per sostituire nella radio di bordo le batterie convenzionali che si esaurivano in circa una settimana. Un anno dopo, l'Explorer III, il Vanguard II, e lo Sputnik-3 vennero lanciati in orbita con un sistema fotovoltaico a bordo.

- **1960**

La Hoffman Electronic riuscì a raggiungere un'efficienza per le celle fotovoltaiche del 14% ed il satellite Explorer VI venne lanciato con un apparato di 9600 celle fotovoltaiche (1x2cm ognuna).

Nel 1962 la società Bell Telephone Laboratories introdusse sul mercato la prima telecomunicazione satellitare, Telstar (potenza iniziale 14 W), seguita l'anno successivo dalla Sharp Corporation con i primi moduli fotovoltaici commerciali. Lo stesso anno il Giappone installò la più potente apparecchiatura fotovoltaica al mondo (242 W), presso un faro.

- **1964**

La NASA lancia il primo satellite alimentato con moduli fotovoltaici (470 W). L'anno successivo viene lanciato il primo Orbiting Astronomical Observatory, alimentato con moduli fotovoltaici (1 kW). L'impiego delle celle solari nelle missioni spaziali diveniva via via più intenso, visto che il loro costo elevato era ampiamente ripagato da efficienza, durata, scarsa necessità di manutenzione e dimensioni ridotte. Diversamente per le applicazioni terrestri, nelle quali il principale criterio commerciale era il costo per kilowattora, il loro uso restava ancora proibitivo.

- **1970**

Le celle solari cominciano a diventare commercialmente competitive **20 \$/W**, seppure in un mercato di nicchia: luci di emergenza per stazioni offshore, fari, passaggi a livello. Applicazioni possibili sono quelle in zone isolate, dove la connessione alla rete elettrica risulterebbe troppo costosa.

In quegli stessi anni David Carlson e Christopher Wronski, dei laboratori RCA, fabbricano la prima cella fotovoltaica in Silicio amorfo, meno costoso del Silicio cristallino.

- **1980**

Si diffondono gli impianti nelle parti rurali del pianeta: l'isola di Tahiti, alcune zone di Kenia, Messico, America centrale. Nella riserva Indiana dei Papago, nel Sud dell'Arizona nasce il primo villaggio fotovoltaico (progetto della Lewis Research Center della Nasa). L'energia prodotta è sufficiente per i bisogni delle 15 abitazioni della comunità. All'Università del Delaware, viene prodotta la prima cella solare a film sottile. Il materiale usato è Solfuro di Rame e solfuro di Cadmio, e l'efficienza è pari al 10%.

- **1982**

In Australia nasce la prima automobile alimentata a celle solare, la Quiet Achiever. La massima velocità è di 72 km/h. In 20 giorni percorre circa 5000 Km tra la città di Sydney e quella di Perth.

La potenza fotovoltaica totale mondiale supera i **21.3 MW**.

- **1985**

Ricercatori all'Università del Galles del sud, Australia, riescono a produrre celle solari al Silicio con un'efficienza del 20%.

- **1992**

Prodotta cella fotovoltaica di Tellururo di Cadmio sottile come un film, con un'efficienza del 15%.

- **1994**

La National Renewable Energy Laboratory (NREL) sviluppa una cella solare al Fosforo di Gallio ed Indio e Gallio ed Arsenio (GaInP/GaAs) che raggiunge un'efficienza di conversione pari al 30%.

- **1997**

Sojourner inizia l'esplorazione di Marte. Le celle fotovoltaiche ad alta efficienza montate sulla parte alta del piccolo veicolo producono 16 watt di potenza, energia sufficiente a portare a termine la missione.

- **1999**

Spectrolab, Inc. ed il National Renewable Energy Laboratory sviluppano una cella solare con il 32% di efficienza, frutto della combinazione, in una sola cella, di tre strati di materiale fotovoltaico. La cella ha il massimo rendimento quando la radiazione solare è concentrata: per questo è montata su un'apparecchiatura con lenti che focalizzano la radiazione e che mantengono la cella sempre nella direzione di massima esposizione al Sole. Il National Renewable Energy Laboratory raggiunge un record di efficienza per celle a film sottile: 18,8%.

La potenza mondiale fotovoltaica installata raggiunge i **1000 MW**.

- **2003**

Sanyo introduce un modulo chiamato HIT (Heterojunction with thin Intrinsic layer) con un'efficienza pari al 19,5%.

La Spectrolab presenta una cella a concentrazione con un'efficienza pari al 39%. I costi sono crollati a circa **4,8 \$/W**.

Paese leader è il Giappone che, insieme alla Germania, è quello che presenta il più elevato tasso di crescita annuale. Molto meno marcato, anche se positivo, appare il trend di crescita negli Stati Uniti, paese tra i primi a sviluppare questo settore di applicazioni.

Molto contenuto il trend di crescita in Italia che, a partire dal 2001, risulta inferiore alla pur bassa media europea.

La potenza fotovoltaica installata a livello mondiale supera i **2.200 MW**

- **2004-2008**

In Italia, si raggiunge nel 2004 la potenza totale installata di 31 MW. Il mercato mondiale dell'energia solare fotovoltaica continua ad espandersi rapidamente. Leader mondiale nella produzione di celle è il Giappone (Sharp e Kyocera) con una quota di oltre il 50%. In Europa leader incontrastata è la Germania con il 25,8%; gli Stati Uniti hanno una quota pari al 11,5%.

L'installazione di celle fotovoltaiche, anche grazie ad incentivi statali, cresce oggi ad un ritmo notevole.

Mercato del fotovoltaico

Il mercato fotovoltaico (PV) mondiale continua a crescere a ritmi del 40% ormai da oltre 5 anni e si sta velocemente diffondendo anche in Europa. Questo fenomeno non è casuale: l'Europa si è fortemente impegnata nel settore e i prossimi anni saranno decisivi per lo sviluppo di questa tecnologia che, oltre ai benefici di tipo energetico e ambientale, presenta un elevato potenziale tecnologico in grado di trascinare l'economia. L'Unione Europea, sin dalla fine degli anni 70, ha promosso attività di ricerca e sviluppo nel fotovoltaico allo scopo di rendere tale opzione una reale risorsa energetica e un'opportunità di crescita socio economica. Visti i notevoli risultati ottenuti nell'arco di oltre 20 anni, il Consiglio Europeo ha promosso nel 2003 l'istituzione di una Piattaforma Tecnologica Europea di settore per contribuire ad un rapido sviluppo del fotovoltaico europeo a livello mondiale per la produzione sostenibile di elettricità. Il suo ruolo è di definizione, supporto e accompagnamento per la realizzazione di un piano strategico coerente che prevede di assicurare la leadership all'industria fotovoltaica europea. Complessivamente l'impegno europeo in termini di finanziamenti alla R&D è prevalentemente rappresentato dalla somma dei finanziamenti e delle attività che ciascun governo autonomamente decide di destinare. Pertanto detto impegno, al momento, non implica un'azione coordinata tra i diversi Stati membri. La Direttiva sulla “ produzione di energia da Fonti Rinnovabili” ha l'obiettivo di portare il contributo delle rinnovabili per la produzione di elettricità dal 14% al 22% entro il 2010. L'obiettivo di produrre, entro il 2010, il 22% dell'elettricità da fonte rinnovabile, candida l'Europa quale maggior produttore di energia fotovoltaica. La situazione tra i diversi stati membri dell'Unione Europea è molto differenziata ed eterogenea. Le attività di R&S vengono per lo più svolte da enti pubblici di ricerca e università e in parte cofinanziate dai Programmi Quadro della UE. Gli stati membri che attualmente contribuiscono maggiormente al programma Europeo di installazione sono la Germania e la Spagna. La Germania, in particolare, è riuscita a dimostrare la sostenibilità di una scelta di questo tipo traendone benefici di tipo ambientale, energetico e sociale nonché un ruolo di leader tecnologico all'avanguardia nel settore. La Germania ha avviato programmi di ricerca sul fotovoltaico già dalla seconda metà degli anni 70 creando laboratori pubblici su attività fortemente innovative. Il programma di incentivazione “100.000 tetti fotovoltaici”, avviato nel 1999, mostrava un'industria nazionale allineata con quella italiana. Nel 2005, a conclusione del programma “100.000 tetti fotovoltaici” e all'avvio del nuovo

programma di incentivazione in conto energia, le imprese nel settore erano circa 3500 con 23.000 occupati. Gli analisti di settore e lo stesso governo tedesco prevedono per i prossimi 5 anni una crescita analoga, con ritmi sempre molto sostenuti (30-40%/anno). Il governo giapponese ha portato avanti negli ultimi quindici anni una politica di lungo termine che include ricerca e sviluppo, dimostrazione, creazione e sostegno del mercato e promozione. Il programma di ricerca e sviluppo è articolato in tre principali obiettivi, tutti finalizzati all'ottenimento della competitività con i costi di produzione elettrica convenzionale: al 2010 la competitività per le utenze domestiche, al 2020 per le utenze commerciali e al 2030 per quelle industriali. Attualmente anche in assenza di incentivazione economica statale il mercato continua a crescere ad un tasso di oltre il 20% l'anno. Negli Stati Uniti il DOE (Department Of Energy) gestisce, attraverso l'NREL (National Renewable Energy Laboratory), il programma nazionale di ricerca. Obiettivo prioritario del programma è la formazione di partnership tra industrie, laboratori pubblici e Università. Anche gli Stati Uniti, dopo un lungo periodo di stasi, stanno aumentando consistentemente il budget di ricerca sulla tecnologia. La tecnologia del silicio cristallino è oggi la tecnologia dominante nelle applicazioni commerciali. Tutti gli analisti, inoltre, concordano nel ritenere che tale materiale dominerà il mercato per i prossimi dieci anni e, pur essendo una tecnologia consolidata da molti anni, è ancora passibile di miglioramenti che dovrebbero aumentarne l'efficienza (fino al 20%) e diminuirne i costi. La quota di mercato delle tecnologie a film sottile di tipo commerciale è molto contenuta (7%) anche se tali tecnologie hanno in linea di principio le potenzialità per un impiego del fotovoltaico su vasta scala. Sebbene da anni siano state proposte soluzioni alternative al silicio cristallino nell'ottica di utilizzare materiali più economici e processi più semplici, il silicio cristallino rimane la tecnologia che ancora attira il maggior interesse dei ricercatori. Circa il 60% dei fondi dedicati alla ricerca sul fotovoltaico sono impiegati, a livello internazionale, in attività sul silicio cristallino. Il quadro delle tecnologie commerciali è completato dalla tecnologia della concentrazione che utilizza piccole celle ad altissima efficienza con concentratori ottici di grande superficie e poco costosi. Gli alti costi di sistema (ottica, inseguimento, raffreddamento) sono compensati dall'alta efficienza. A livello di laboratorio esistono diverse nuove tecnologie emergenti, sostanzialmente basate o sul concetto di basso costo oppure di alta efficienza o di una combinazione delle due.

Le istanze energetico-ambientali nate agli inizi degli anni 70 hanno dato l'avvio, a livello mondiale, alle attività di R&S nel settore. Nella prima metà degli anni 80 anche l'Italia,

seppure in ritardo rispetto alle altre realtà internazionali, decideva di impegnarsi in attività che si presentavano molto attraenti sia in termini di diversificazione energetica che di impatto ambientale. In considerazione del carattere di ricerca energetica applicata, l'ENEA (Ente nazionale Energie Alternative) è l'Ente pubblico di ricerca preposto allo sviluppo delle nuove tecnologie energetiche.

Notevoli investimenti pubblici tra la fine degli anni 80 e la prima metà degli anni 90 hanno consentito lo sviluppo di competenze ad ampio spettro e la messa a punto di laboratori attrezzati con impianti di deposizione e caratterizzazione utili alle diverse esigenze sperimentali. Nella seconda metà degli anni 90 si assiste ad un rapido cambiamento delle strategie di promozione del mercato passando da investimenti per realizzare impianti dimostrativi di media-grande taglia a investimenti rivolti alla generazione distribuita, con lo scopo di stimolare con continuità il mercato. Anche in Italia si è avviato il programma "Tetti fotovoltaici", e ha garantito la realizzazione di circa 20 MW nel periodo 2002-2005. Nel settembre 2005 il Ministero delle Attività Produttive lancia il primo bando per la realizzazione di impianti PV che ha un forte successo di pubblico. A partire dal 2001 viene avviato un ambizioso programma di ricerca finalizzato allo sviluppo di un sistema fotovoltaico a concentrazione, tecnologia passibile di rapidi miglioramenti tecnologici soprattutto in un periodo in cui la produzione di silicio non copre le esigenze delle linee di produzione e i miglioramenti in efficienza delle celle al silicio cristallino fanno ritenere possibile il loro impiego per la concentrazione.

A riprova dell'importanza attribuita a queste attività, fu deciso di realizzare il Centro di Portici (nato come CRIF: Centro Ricerche Fotovoltaiche), divenuto operativo nel 1990. Sono state sviluppate e studiate tre tecnologie commerciali che possono essere ottimizzate e migliorate in termini di costi e prestazioni. In particolare:

Silicio cristallino

Le attività svolte in questo campo sono finalizzate ad incrementare l'efficienza di conversione di celle al silicio cristallino mediante l'individuazione e la sperimentazione di nuove tecnologie e nuovi processi e/o step di processo suscettibili di essere impiegati in produzione con significative riduzioni dei costi. Il laboratorio del Centro Ricerche ENEA della Casaccia viene attrezzato con tutte le più importanti facilities tecnologiche e di caratterizzazione, che consentono di processare la cella in modo completo, dal wafer al dispositivo, dispone anche di una piccola linea di produzione prepilota in grado di operare sulle celle commerciali, e di una "clean room" per celle ad alta efficienza.

Film sottili

Le due grandi famiglie di materiali impiegabili nei moduli a film sottile sono il silicio e i semiconduttori composti policristallini, in particolare CdTe e CIS (o CIGS). Le attività sul silicio amorfo sono svolte nei laboratori del Centro Ricerche ENEA di Portici e hanno compreso l'allestimento e la messa in opera di molte apparecchiature ed impianti sperimentali, sia di deposizione e caratterizzazione dei vari strati sottili che compongono una cella su diversi tipi di substrato che di realizzazione e caratterizzazione di celle e moduli integrati. Sono state poi studiate, progettate, realizzate ed ottimizzate numerose celle solari, tenendo conto della vasta gamma di opzioni tecnologiche disponibili per questo tipo di dispositivi: deposizione di leghe di silicio amorfo di differente tipo (SiN, SiC, SiGe ecc.), sia drogate che non, e di altri materiali, sempre in forma di film sottile, necessari alla realizzazione di celle e moduli, come ossidi trasparenti e conduttori (TCO) e metalli. Nella tecnologia delle celle solari a film sottile l'ossido trasparente e conduttivo (TCO) è usato come elettrodo frontale del dispositivo. L'ossido deve avere tre importanti qualità per assicurare il più efficace intrappolamento della luce all'interno del dispositivo: buona conducibilità elettrica, buona trasmissione ottica ed una appropriata rugosità superficiale in grado di scatterare la luce che entra nella cella. Queste proprietà del TCO influenzano in maniera cruciale le performance del dispositivo. Il recente sviluppo di celle solari a base di silicio microcristallino ha portato l'attenzione internazionale su TCO a base di ZnO, per la sua alta stabilità e la relativamente bassa temperatura di deposizione. La messa a punto dei parametri di deposizione ha consentito l'ottimizzazione delle proprietà del materiale su larga area sia in termini di uniformità che di rugosità del materiale. Le eccellenti proprietà di scattering della luce mostrate lo rendono idoneo all'uso come elettrodo frontale trasparente e conduttivo di dispositivi ad alta efficienza. Inoltre sono state realizzate celle solari con eterogiunzioni silicio amorfo-silicio cristallino che hanno mostrato un'efficienza dell'ordine del 16% su piccola area e del 13% su 50 cm².

Se il modulo fotovoltaico viene equipaggiato con un concentratore prismatico ad esempio di 100 soli, consente di raggiungere valori di efficienza dell'ordine del 16%. L'ottimizzazione di un sistema fotovoltaico a concentrazione richiede, inoltre, lo sviluppo di componenti specifici quali l'inseguitore solare. Il fotovoltaico a concentrazione di tipo integrato richiede, infatti, l'uso di strutture in grado di inseguire il sole sui due assi mediante sistema di controllo e movimentazione a basso costo e con

un'accuratezza nel puntamento di $\pm 0,2^\circ$. La prima unità prototipale mostra un'efficienza operativa di sistema dell'ordine del 14%.

ENEA ha realizzato l'area sperimentale di Monte Aquilone (Foggia) dove è stato realizzato nel '90 il primo grande impianto PV italiano da 600 kW, Delphos, connesso a rete e destinato allo studio e all'analisi delle problematiche di interconnessione su rete nazionale. Negli ultimi anni l'impegno ENEA ha riguardato il caso dell'integrazione del fotovoltaico nell'edilizia, ritenuto un connubio molto interessante da diversi paesi per la possibilità di realizzare facciate, tetti e pensiline "fotovoltaiche". Inoltre l'ENEA ha contribuito alla gestione tecnica del Programma "Tetti fotovoltaici" svolgendo un piano di attività di accompagnamento e supporto al Programma stesso.

E' stata sviluppata la tecnologia di fabbricazione delle celle fotovoltaiche a base di silicio microcristallino su substrati di vetro, destinati all'integrazione negli edifici. Tale tecnologia è prossima alla commercializzazione in Giappone. Il silicio microcristallino è un materiale che, rispetto al silicio amorfo, ha caratteristiche strutturali tali da consentire la realizzazione di dispositivi fotovoltaici con un'efficienza stabile più elevata, conservando i vantaggi economici e tecnologici del silicio amorfo: produzioni di massa a basso costo, disponibilità delle materie prime, buona compatibilità ambientale. Sono state ottenute celle con un'efficienza dell'11,3 %. I dispositivi sviluppati hanno dimostrato una buona stabilità all'esposizione alla luce. Infine, sono state recentemente avviate attività relative all'ossido rameoso (Cu_2O) in quanto materiale di basso costo e buona efficienza. Il processo di preparazione dei substrati di Cu_2O è sufficientemente ben sviluppato da permettere di indagare le problematiche connesse ai dispositivi. Si è raggiunto ormai un buon livello di conoscenza sulle celle solari di tipo Schottky metallo- Cu_2O . Tuttavia non sembra particolarmente utile insistere sul miglioramento della loro efficienza che presenta dei limiti intrinseci apparentemente invalicabili. Le celle solari a Cu_2O del futuro dovranno essere realizzate con eterogiunzioni e/o omogiunzioni p-n e sono il vero banco di prova del Cu_2O . Gli esperimenti finora condotti mostrano efficienze fino al 2% realizzato depositando ZnO a temperatura ambiente su Cu_2O .

Il fotovoltaico ha aspettative di crescita del 35% all'anno fino al 2030. Tutti gli analisti economici, l'Unione Europea, il Department of Energy USA e le corporation dell'energia concordano su questa stima di crescita ininterrotta. Nel 2030 la capacità produttiva globale di elettricità stimata è di 10.000 Gigawatt, con una crescita di 250 Gw all'anno. 70 Gw all'anno si stima possa essere allora la produzione annuale di moduli fotovoltaici CIGS, in base alle disponibilità annuali dei metalli rari impiegati al posto del silicio in

questa tecnologia, metalli rari che sono scarti dell'industria mineraria, i quali verrebbero così tutti riciclati. Circa 800.000 nuovi posti di lavoro permanenti a livello globale saranno uno dei risultati previsti di un tale sviluppo della tecnologia a film sottile CIGS.

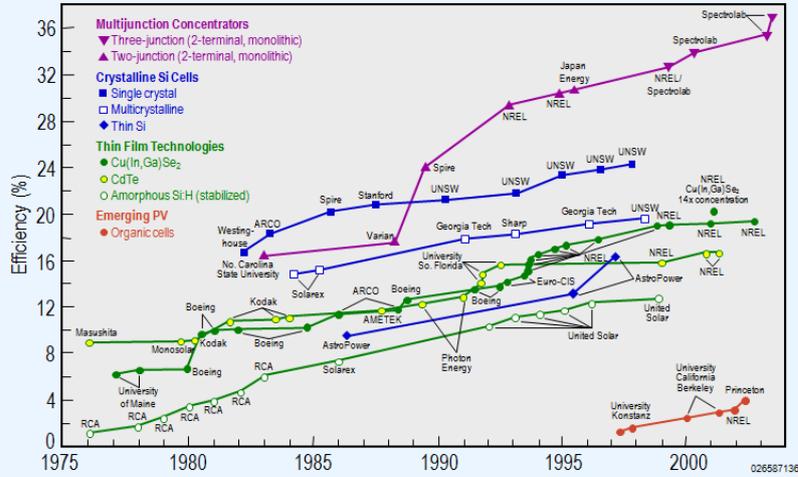
Europa e Giappone hanno fatto enormi investimenti nel silicio cristallino, perché era l'unica tecnologia che garantiva efficienza e durata. La grande quantità di energia necessaria ad ottenere silicio con grado di purezza elettronico, porta il suo prezzo finale al valore di quello dei combustibili fossili. L'industria di base che produce il silicio ha saturato a livello globale la sua capacità produttiva ed è riluttante a fare importanti investimenti pluriennali. E' quindi iniziata una crisi di disponibilità della principale materia prima dell'attuale industria fotovoltaica: il silicio cristallino.

Anche le aziende che producono celle di silicio prevedono che il fotovoltaico a film sottile, che oggi rappresenta l'1,5% del mercato, arriverà ad una quota di mercato del 30% nel 2010: è destinato quindi a superare le altre rinnovabili e a competere anche senza incentivi.

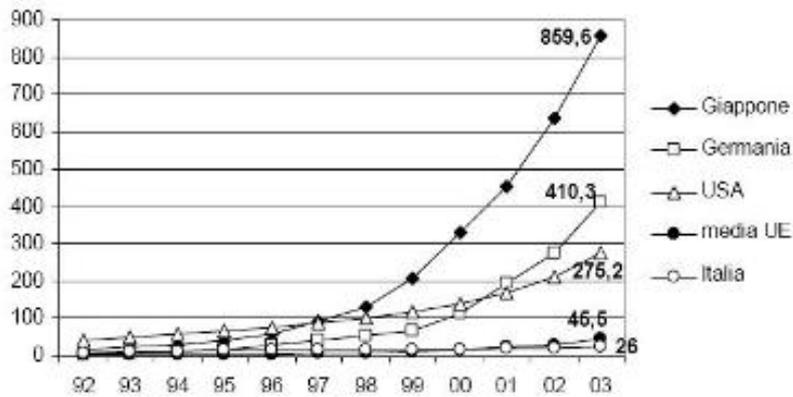
In Italia le prospettive di crescita del fotovoltaico sono comunque le maggiori in Europa, in quanto solo la Spagna e la Grecia hanno pari livelli di disponibilità di ore annuali di sole, mentre il prelievo su tutti i consumi elettrici in favore delle fonti rinnovabili è in atto da 15 anni in Italia ad un livello doppio di quello della Germania. Il ritardo italiano nel fotovoltaico può essere quindi una grande opportunità, in quanto il non aver puntato sulla prima generazione del fotovoltaico <il silicio cristallino> consente di puntare senza ostacoli alla seconda generazione <il film sottile>, molto più conveniente.

Il costo di produzione dei moduli CIGS (C=cadmio + I=indio + G=gallio + S=selenio) è circa un terzo di quello dei moduli che utilizzano il silicio cristallino, a parità di resa elettrica, grazie alla possibilità di depositare mediante tecnologia rotativa sotto vuoto (rotative vacuum sputtering) ampie superfici e in un unico passaggio strati di pochi micron, ma estremamente omogenei, dei 4 metalli.

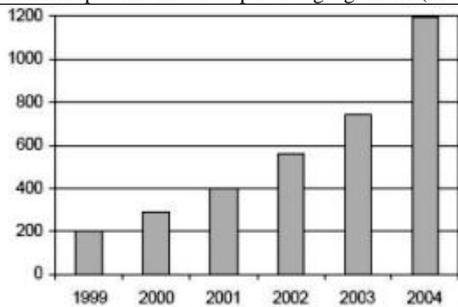
Best Research-Cell Efficiencies



Crescita dell'efficienza ottenuta da celle solari costruite nel tempo con vari materiali e tecnologie



Andamento della potenza installata per aree geografiche (MW). Anni 1992-2003. (Fonte: elaborazione su dati IEA PVPS - Annual Report 2004).



Produzione mondiale di celle fotovoltaiche (MWp). Anni 1999-2004. (Fonte: elaborazioni su dati EuroObserver).



Crescita occupazionale prevista negli Usa a seguito della diffusione della tecnologia fotovoltaica

Cap. 2 Principio di funzionamento di una cella solare fotovoltaica

In questo capitolo viene riportata dapprima una breve ed esemplificata introduzione alla fisica e alla teoria a bande di energia, riferendosi inizialmente ai materiali isolati e poi facendo riferimento alle giunzioni metallo-semiconduttore e alle giunzioni p-n. Questo per poter meglio interpretare i principi fisici che stanno alla base dell'effetto fotovoltaico e quindi capire il perché degli elementi costitutivi tipici di una cella solare fotovoltaica. Viene inoltre introdotto il concetto fondamentale di efficienza di una cella solare e di come venga influenzata dai parametri costruttivi della cella stessa.

2.1 Conduttori, semiconduttori, isolanti

Una descrizione fisica del comportamento degli elettroni nei solidi si può ottenere a partire dalle proprietà del sistema di elettroni in un atomo isolato.

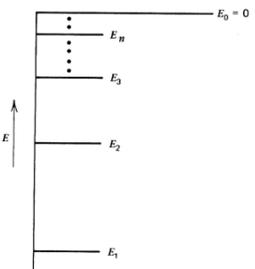
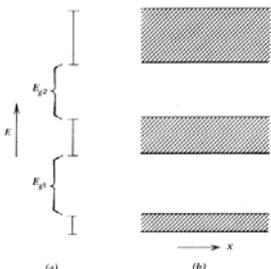
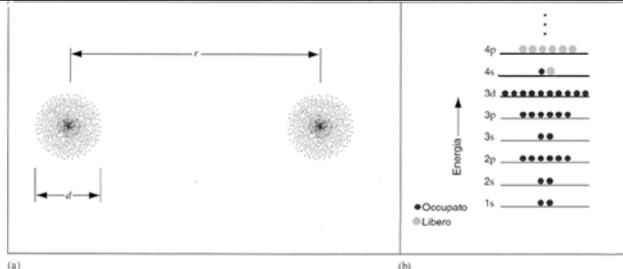
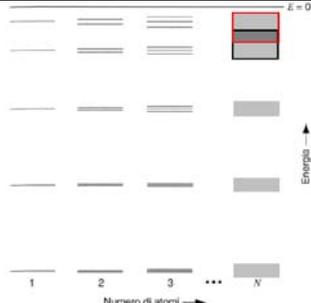
Prima si esamineranno i livelli di energia permessi di un elettrone nel campo prodotto da un unico nucleo atomico, quindi si studierà l'effetto che si produce quando si portino altri atomi in prossimità di quello già considerato, in modo che il nucleo di ciascun atomo estenda la sua influenza sugli degli altri atomi, come succede nei materiali solidi. Infine si esaminerà l'effetto sugli elettroni prodotto da un campo elettrico applicato al materiale. E' noto che l'energia di un elettrone è caratterizzata da un insieme di valori consentiti. In particolare l'energia di un elettrone può assumere solo uno dei valori

$$E_n = \frac{-Z^2 m_0 q^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

Al di sotto di un'energia di riferimento E_0 .

Si considera ora solo l'elettrone che occupa il livello di energia più elevato, tralasciando gli altri. Quando due atomi sono separati da una distanza molto elevata, gli elettroni esterni di ciascun atomo possiedono un'energia E_n . Se tale distanza diminuisce il primo elettrone sarà soggetto ad una forza dovuta anche al secondo nucleo atomico. Il potenziale che determina i livelli di energia dell'elettrone risulta quindi modificato e così pure lo spettro dei possibili valori di energia. La descrizione del sistema biatomico richiede peraltro l'introduzione del principio di esclusione di Pauli. Per ciascun atomo

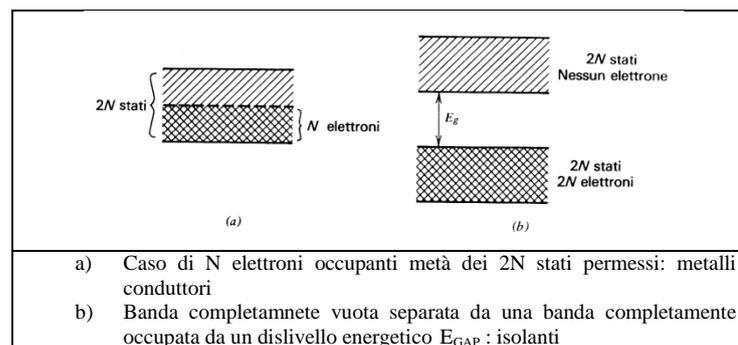
isolato un livello di energia E_n compete al più a due elettroni di spin opposto. Quindi i due atomi a elevata distanza possono in realtà possedere ciascuno due elettroni sul livello E_n e gli elettroni devono avere spin opposto. Quando questi due atomi vengono avvicinati così da formare un solo sistema, si hanno quattro elettroni esterni ma il livello di energia E_n può competere al più a soli due elettroni di spin opposto. Pertanto il livello permesso di energia E_n si sdoppierà in due livelli di energia leggermente differente al fine di garantire la coesistenza di quattro elettroni. Raggruppando più atomi in una struttura cristallina i valori di energia sono ulteriormente modificati: se il sistema consiste di N atomi il livello originario E_n si scinde in N livelli permessi costituenti una banda di N livelli di energia che contiene al più $2N$ elettroni (in virtù della degenerazione associata allo spin). Poiché il numero di elettroni in un cristallo è generalmente molto grande ($10^{22}/\text{cm}^3$) e l'estensione della banda di energia è dell'ordine di pochi eV, gli N livelli distinti che compongono la banda sono separati da intervalli di energia assai più piccola dell'energia termica di un elettrone a temperatura ambiente, e quindi l'elettrone può agevolmente effettuare transizioni tra i livelli: si può quindi parlare di una banda continua di valori di energia permessi, occupabile al più da $2N$ elettroni. Tale banda permessa è delimitata da un valore massimo e un valore minimo di energia e può essere separata dalle bande di energia permesse adiacenti da intervalli di energia proibiti.

	
<p>Livelli di energia permessi di un elettrone interagente col potenziale colombiano del suo nucleo atomico</p>	<p>Allargamento dei livelli di energia permessi in bande di energia separate da intervalli proibiti conseguente all'interazione di più atomi in un solido</p>
	
<p>Due atomi neutri di rame a distanza r con $r \gg d$ Gli atomi sono sistemi indipendenti e ciascuno ha la stessa assegnazione di numeri quantici per i propri elettroni</p>	<p>Man mano che gli atomi vengono affiancati per formare un reticolo i livelli degli atomi precedentemente isolati si espandono formando ad un certo punto delle bande di livelli strettamente vicini. Nel caso di bande di energia più alta finiscono per sovrapporsi</p>

Le proprietà elettroniche di un materiale sono determinate essenzialmente dal particolare tipo di struttura a bande, ovvero da fatto che vi siano o meno intervalli proibiti e dalla loro estensione. E' questa la caratteristica fondamentale che distingue conduttori, semiconduttori e isolanti. Sebbene ciascun livello di energia dia luogo a una banda composta da N livelli, l'estensione di ciascuna di esse può essere differente. Le bande di energia originate dai livelli di maggior energia sono generalmente più estese di quelle relative ai livelli di energia inferiore. A livelli di energia più elevati l'elettrone è legato meno fortemente e può vagare lontano dal nucleo atomico (per restare legato all'atomo richiede quindi un livello di energia maggiore). Esso può quindi avvicinarsi maggiormente agli atomi adiacenti dai quali risulta più fortemente perturbato. La maggior intensità di interazione produce una più ampia separazione tra i livelli che costituiscono la banda: in conclusione i livelli di energia più elevati dell'atomo isolato degenerano in bande di energia più estese.

Introducendo il modello della struttura a bande nei solidi si è fatta l'ipotesi che ogni atomo si trovi in condizioni assolutamente identiche a quelle dei suoi vicini, orientazione inclusa: in pratica si fa riferimento a cristalli ideali. Il pratica la qualità dei materiali impiegati nella fabbricazione di semiconduttori deve essere elevatissima, con difetti reticolari che devono essere sotto la parte per miliardo o anche meno.

Si è considerato finora il caso in cui il livello energia esterno sia occupato da due elettroni di spin opposto.



Conduttori

Si consideri ora però il caso di un metallo alcalino composto sempre da N atomi ma in cui ciascuno ha un solo elettrone di valenza nell'orbita più esterna. Avvicinando gli atomi il livello di energia degenera in una banda che nel caso più semplice può ospitare $2N$ elettroni. Gli N elettroni presenti occuperanno quindi la metà inferiore della banda, ma potranno facilmente elevare la loro energia, per effetto di un campo elettrico

applicato, andando ad occupare gli stati disponibili appena sopra a quelli occupati. In generale quindi i metalli sono caratterizzati da bande di energia parzialmente occupate (come quelle prima descritte) e sono altamente conduttori.

Isolanti

Viceversa il caso di materiali in cui gli elettroni di valenza (dell'orbita più esterna) occupano completamente una banda di energia permessa, separata da una banda superiore (completamente vuota) da un intervallo proibito detto E_{GAP} . Negli isolanti tale E_{GAP} è di norma superiore a 5eV, energia considerevolmente superiore alle tipiche energie termiche o somministrabili con un campo elettrico (decimi di eV).

Semiconduttori

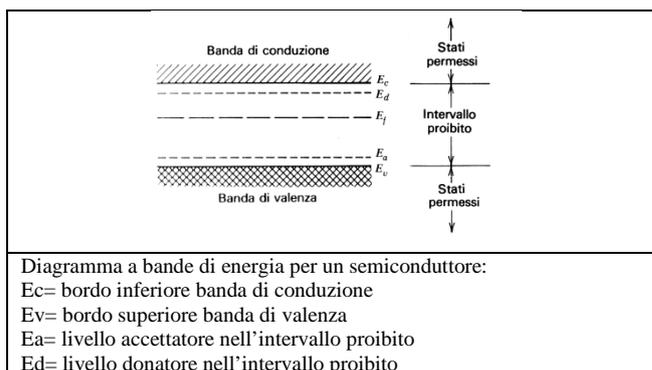
I semiconduttori hanno strutture a bande simili agli isolanti, la differenza risiede nell'estensione di E_{GAP} e nella possibilità di popolare una banda quasi vuota aggiungendo al semiconduttore impurità opportune che aumentino la conducibilità. In un semiconduttore E_{GAP} è di norma 0.5 ... 2eV : E_{GAP} (silicio)=1.1eV, E_{GAP} (germanio)=0.7eV, E_{GAP} (Cu₂O)=2eV.

Se gli elettroni in banda di conduzione sono soggetti ad un campo elettrico si origina una densità di corrette (per unità di area)

$$J_{BC} = \frac{I}{A} = \sum_{bc} (-q)v_i$$

Essendo v_i la velocità dell'elettrone i-esimo. Quando vi sono elettroni (e^-) eccitati in banda di conduzione rimangono stati vuoti o lacune (h^+) in banda di valenza che anch'esse danno origine a una densità di corrente causata dal fatto che altrettanti elettroni in banda di valenza si spostano a occupare gli spazi vuoti

$$J_{BV} = \frac{I}{A} = \sum_{bv} (-q)v_i$$



Semiconduttori di tipo n

Sono caratterizzati dalla presenza prevalente di stati donatori. Per eccitare l'elettrone dal livello donatore alla banda di conduzione è richiesta solo una minima energia (0.05eV ad esempio), mentre per eccitare un elettrone dalla banda di valenza banda di conduzione è necessaria un'energia ben maggiore (0.5-2eV). Il numero di atomi donatori per unità di volume (cm^3) si indica con N_D . Poiché in un semiconduttore n-type le impurità droganti sono prevalentemente donatori, gli elettroni in banda di conduzione sono molto maggiori (portatori maggioritari) delle lacune nella banda di valenza (portatori minoritari).

Semiconduttori di tipo p

Sono caratterizzati dalla presenza prevalente di stati accettori (fig.4). Per eccitare l'elettrone dalla banda di valenza al livello accettore è richiesta solo una minima energia (0.05eV ad esempio), mentre per eccitare un elettrone dalla banda di valenza banda di conduzione è necessaria un'energia ben maggiore (0.5-2eV). Il numero di atomi accettori per unità di volume (cm^3) si indica con N_A . Poiché in un semiconduttore p-type le impurità droganti sono prevalentemente accettori, le lacune in banda di valenza sono molto maggiori (portatori maggioritari) degli elettroni nella banda di conduzione (portatori minoritari).

I semiconduttori in cui la conduzione è assicurata da portatori provenienti da atomi di impurità intenzionalmente aggiunti (droganti) sono detti estrinseci.

Livello di Fermi

Il numero di portatori liberi (e^- , h^+) in qualunque campione di semiconduttore è relativamente elevato. Una proprietà degli elettroni nel cristallo è la loro distribuzione tra gli stati di energia permessa in condizioni di equilibrio. Ricordando che gli elettroni sono soggetti al principio di esclusione di Pauli, gli stati di energia permessa vengono occupati dagli elettroni in base alla funzione di distribuzione di Fermi-Dirac:

$$f_D(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{KT}}}$$

Dove E_F è un'energia di riferimento detta energia di Fermi o livello di Fermi.

Si nota infatti che $f_D(E_F) = \frac{1}{2}$.

La distribuzione di Fermi descrive la probabilità che uno stato di energia E sia occupato da un elettrone.

Da sola la distribuzione di Fermi è una pura probabilità di occupazione e non contiene informazioni circa gli stati disponibili, che viene invece dato dalla funzione di figura

La densità totale di elettroni in banda di conduzione risulta allora:

$$n = \int_{bc} f_D(E)g(E)dE$$

Analogamente la densità di lacune in banda di valenza si ottiene moltiplicando la funzione densità di stati g(E) per la probabilità che questi siano vuoti ovvero $1-f_D(E)$

$$p = \int_{bv} (1 - f_D(E))g(E)dE$$

Nel caso di materiale n non fortemente drogato e considerando i pochi elettroni che possono quindi occupare stati in banda di conduzione, si ha che $E_c-E_F \gg KT$ e la statistica di Fermi-Dirac si approssima con quella di Maxwell-Boltzman:

$$f_M(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{KT}}} = e^{\frac{-(E-E_F)}{KT}}$$

Tenendo poi conto che la densità di stati g(E) in banda di conduzione e in banda di valenza è data dal numero di donatori/accettori equivalenti N_C, N_V di ha:

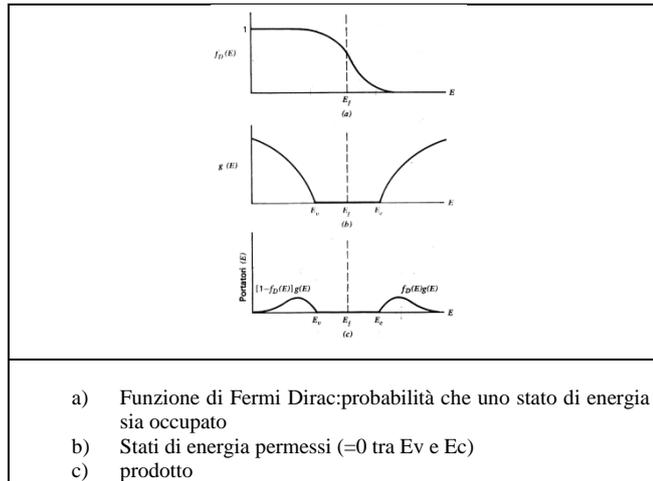
$$n = N_C e^{\frac{-(E_c-E_F)}{KT}}$$

$$p = N_V e^{\frac{-(E_F-E_V)}{KT}}$$

In un materiale n si avrà $n \gg p$ ovvero $E_c-E_F \ll E_F-E_V$ e il livello di Fermi è più vicino alla banda di conduzione.

Similmente in un materiale p il livello di Fermi è più vicino alla banda di valenza.

In un semiconduttore intrinseco $n=p$ e $E_c-E_F = E_F-E_V$ ovvero il livello di Fermi è a metà.



Mobilità, Conducibilità

Se un debole campo elettrico è applicato al reticolo gli elettroni vengono accelerati in direzione parallela al campo nell'intervallo τ tra un urto e l'altro. La velocità risultante v_D è detta velocità di deriva (drift) e sarà $-qE\tau = m_n v_D$ ovvero

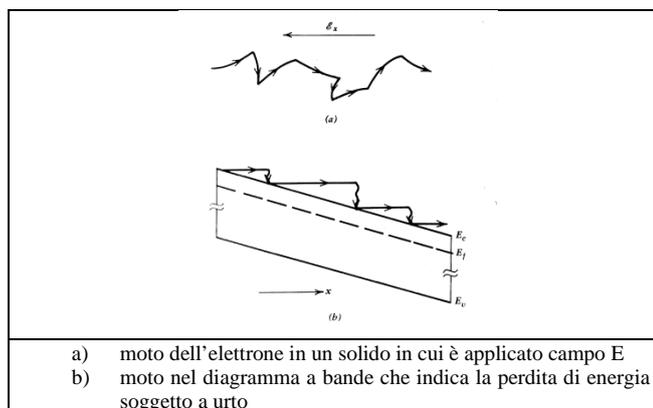
$$v_D = \frac{qE\tau}{m_n} = \mu_n E \text{ con } \mu_n \text{ detta mobilità.}$$

La densità di corrente, tenendo conto anche delle lacune in banda di valenza generate da eventuali stati accettori, vale:

$$J = J_n + J_p = (qn\mu_n + qp\mu_p)E = \sigma E$$

Dove σ è detta conducibilità e il suo inverso è detta resistività.

In un semiconduttore estrinseco prevale uno dei due termini $qn\mu_n$ o $qp\mu_p$ visto che il drogaggio sarà prevalentemente di un tipo.

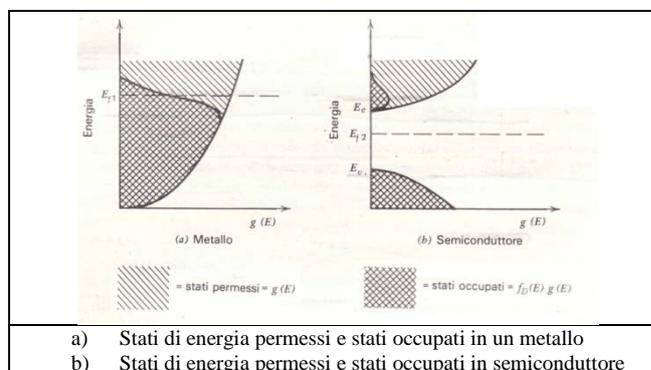


2.2 Giunzioni metallo-semiconduttore e p-n

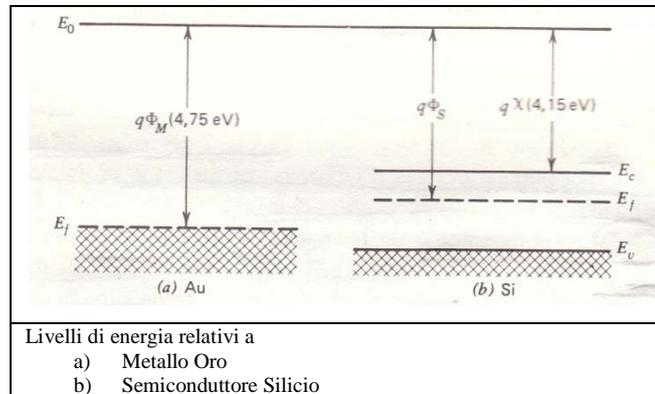
Giunzione metallo-semiconduttore

La funzione normale di un diodo è quella di “raddrizzare” una corrente, ossia di lasciare passare la corrente in un solo verso. Infatti la sua caratteristica I-V (corrente-tensione) è decisamente asimmetrica: la corrente è molto più elevata per polarizzazione diretta ($V > 0$) che per polarizzazione inversa ($V < 0$). Con la polarizzazione inversa si accentua la caduta di energia potenziale, che è più elevata nella parte p polarizzata negativamente (la carica negativa degli elettroni cambia segno all'energia potenziale): si ha quindi una debole corrente dovuta ai portatori minoritari (elettroni dalla parte p e lacune dalla parte n), mentre la corrente di diffusione scende rapidamente. Con polarizzazione diretta, la caduta di energia potenziale si attenua e gli elettroni nella “coda” esponenziale della loro distribuzione in energia sono in grado di superare la barriera di potenziale che via via si attenua. La stessa cosa succede alle lacune, per le quali il ragionamento in termini di energia è opposto a quello degli elettroni (le lacune o posti vuoti “galleggiano” o tendono a salire in energia). La zona di svuotamento aumenta nel primo caso (il verso della corrente è tale da far aumentare la concentrazione di elettroni nella parte p e delle lacune nella parte n) mentre in polarizzazione diretta succede il contrario. La zona di svuotamento povera di portatori liberi, è molto resistiva e, se diminuisce in larghezza, fa diminuire la resistenza. Quando le bande sono piatte, la funzione di diodo sparisce e diventa semplicemente quella di una resistenza.

Nel metallo il livello di Fermi cade in un continuo di stati permessi mentre nel semiconduttore la densità di stati nell'intorno del livello di Fermi è trascurabile. In figura sono riportati i grafici di $g(E)$ in funzione dell'energia per metalli e semiconduttori ideali



I grafici di figura mostrano gli stati permessi di energia per l'oro e il silicio. Questi rappresentano energia permessa in funzione della posizione e non le densità di stati permessi di energia in funzione dell'energia.



Si definisce poi:

E_0 = Energia posseduta da un elettrone che non risenta dell'influenza del materiale (energia dell'elettrone libero)

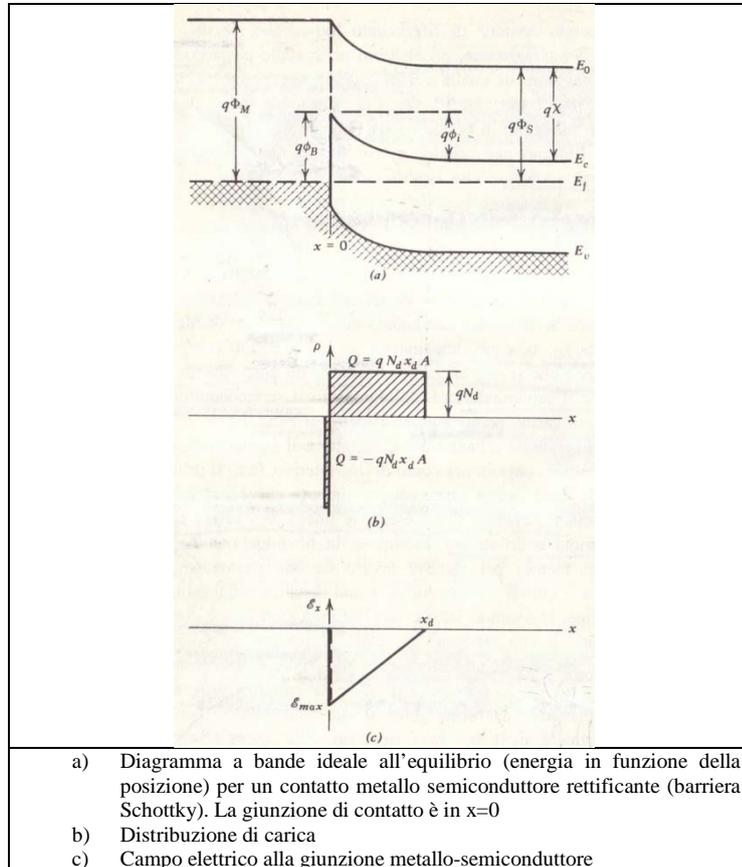
$q\Phi = E_0 - E_F$ = funzione lavoro

$q\chi = E_0 - E_C$ = affinità elettronica del semiconduttore.

Se $\Phi_M > \Phi_S$ quando si stabilisce un contatto tra metallo e semiconduttore si ha un trasferimento di elettroni dal semiconduttore al metallo.

Il trasferimento di carica continua fino al raggiungimento dell'equilibrio e un unico livello di fermi caratterizza il metallo e il semiconduttore. Il semiconduttore, avendo perso elettroni, risulterà carico positivamente rispetto al metallo. Si sarà quindi formata una regione svuotata all'interno del semiconduttore carica positivamente e quindi si sarà formato un campo elettrico che si oppone ad ulteriore trasferimento di elettroni dal semiconduttore al metallo: questo porta all'equilibrio sopra citato.

Il disegno dei diagrammi a bande si basa sul fatto che E_0 deve essere rappresentato da una curva continua. L'affinità elettronica è poi una proprietà del reticolo cristallino e quindi costante. Considerando quindi la costanza di E_F , di χ e la continuità di E_0 si disegna il diagramma a bande.



Si vede una brusca discontinuità degli stati di energia permessi che vale

$$q\Phi_B = q(\Phi_M - \chi).$$

Nel semiconduttore gli elettroni ai bordi E_c e E_v in prossimità della giunzione hanno energie maggiori di quelli situati nelle regioni più lontane e quindi la regione di contatto risulta svuotata di elettroni.

Il campo elettrico nella regione di svuotamento è una funzione lineare decrescente con la posizione e

$$E_{MAX} = \frac{-qN_D x_d}{\epsilon_s}$$

La tensione ai capi della regione di svuotamento

$$\phi_i = -\frac{1}{2}E_{MAX}x_d = \frac{1}{2}\frac{qN_Dx_d^2}{\epsilon_s}$$

Da cui

$$x_d = \sqrt{\frac{2\phi_i\epsilon_s}{qN_D}}$$

La carica per unità di area nella zona di svuotamento vale

$$Q_S = qN_Dx_d = \sqrt{2q\epsilon_sN_D\phi_i}$$

Se si applica alla giunzione una polarizzazione V_A si ha

$$Q_S = qN_Dx_d = \sqrt{2q\epsilon_sN_D(\phi_i - V_A)}$$

e se alla tensione viene sovrapposto un piccolo segnale si ha che la capacità per unità di area vale:

$$C = \left| \frac{\partial Q_S}{\partial V_A} \right| = \sqrt{\frac{q\epsilon_sN_D}{2(\phi_i - V_A)}}$$

E da questo

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(\phi_i - V_A)}{q\epsilon_sN_{(A,D)}} = -\frac{2}{q\epsilon_sN_{(A,D)}}V_A + \frac{2\phi_i}{q\epsilon_sN_{(A,D)}}$$

Dal grafico di $1/C^2$ vs V_A la pendenza della retta da informazioni sul drogaggio:

se il semiconduttore è n-type $N_{(A,D)} = -N_D$ e la pendenza è positiva

se il semiconduttore è p-type $N_{(A,D)} = N_A$ e la pendenza è negativa

Applicando una tensione diretta V_A (+ sul metallo, - sul semiconduttore n) l'altezza di barriera non cambia e quindi il flusso di elettroni dal metallo al semiconduttore non cambia. D'altra parte si ha un flusso ulteriore di elettroni dal semiconduttore al metallo (corrente dal metallo al semiconduttore) e si può scrivere

$$J = J_0 \left[e^{\frac{qV_A}{kT}} - 1 \right]$$

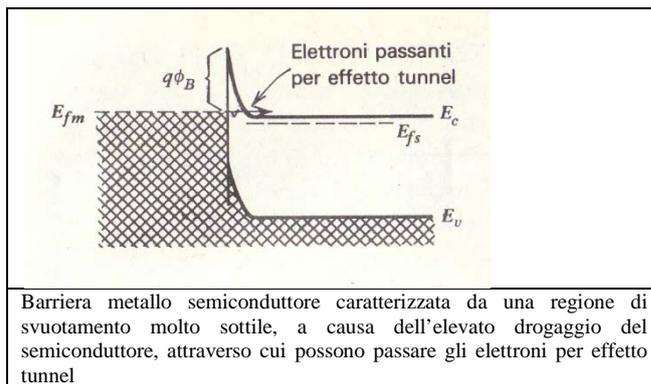
Detta equazione del diodo ideale con $J_0 = KN_D e^{-\frac{q\phi_i}{kT}}$ e K una costante di proporzionalità.

Se il semiconduttore ha in prossimità della giunzione col metallo una concentrazione di elettroni molto inferiore a quella che si ha nel corpo del semiconduttore si forma, come

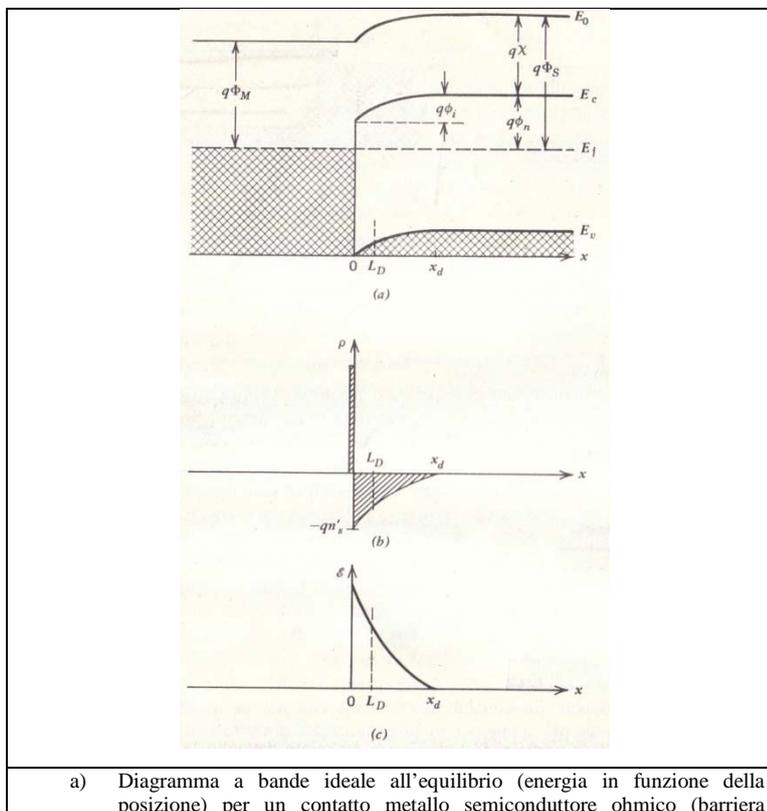
detto, una barriera al passaggio di elettroni dal metallo, qualunque sia la tensione inversa applicata.

Si può però avere anche il caso inverso in cui alla giunzione vi sia una resistenza trascurabile e quindi si formi un contatto ohmico.

Questo si può avere sia nel caso di semiconduttore molto drogato cosicché la regione di svuotamento ha x_d molto ridotta e quindi gli elettroni possono passare dal metallo al semiconduttore non tanto superando la comunque elevata barriera, ma “perforandola” per effetto tunnel.



Altro contatto ohmico si può ottenere se il semiconduttore di tipo n ha lavoro di estrazione maggiore di quello del metallo- in questo caso gli elettroni sono trasferiti verso la superficie del semiconduttore e nel metallo si origina una pellicola positiva.



- Schottky). La giunzione di contatto è in $x=0$
- b) Distribuzione di carica
- c) Campo elettrico alla giunzione metallo-semiconduttore

Contatti metallo / n-type

sono ohmici se le bande in superficie sono curvate verso il basso
 sono rettificanti se le bande in superficie sono curvate verso l'alto

Contatti metallo / p-type

sono ohmici se le bande in superficie sono curvate verso l'alto
 sono rettificanti se le bande in superficie sono curvate verso il basso

La presenza stati superficiali dovuti ad impurità può modificare il comportamento ideale finora esposto. Se ad esempio si ha una densità D_S di stati accettatori all'interfaccia attorno al livello di Fermi, su uno spessore δ in un semiconduttore di tipo n , gli elettroni nel corpo del semiconduttore si spostano per occupare i livelli accettatori D'_S sotto il livello di Fermi incurvando verso l'alto le bande di energia e il livello di fermi è "bloccato" dall'elevata densità di stati.

Nel caso in cui il livello di Fermi sia bloccato, l'altezza di barriera

$$q\Phi_B = (E_G - q\Phi_0)$$

dove $q\Phi_0 = E_F - E_V$.

Al tendere di D_S a zero l'altezza di barriera approssima quella prevista dalla teoria di Schottky $q\Phi_B = q(\Phi_M - \chi)$.

Diodi Schottky rettificanti sono normalmente realizzati con Al/n-Si. Sperimentalmente si trova che $q\Phi_0 = 1/3 E_{GAP}$ quindi $q\Phi_B = (E_G - q\Phi_0) = 2/3 E_{GAP}$ ed $E_G(\text{Si}) = 1.1\text{eV}$, così

$$q\Phi_B (\text{Al-nSi}) = 0.7\text{eV}$$

Per fabbricare diodi a elevata barriera si può usare oro

$$q\Phi_B (\text{Au-nSi}) = 0.79\text{eV}$$

o platino

$$q\Phi_B (\text{Pt-nSi}) = 0.85\text{eV}$$

Si possono costruire diodi Schottky anche con semiconduttori p-type ma le ridotte altezze di barriera portano a diodi di prestazioni elettriche più modeste.

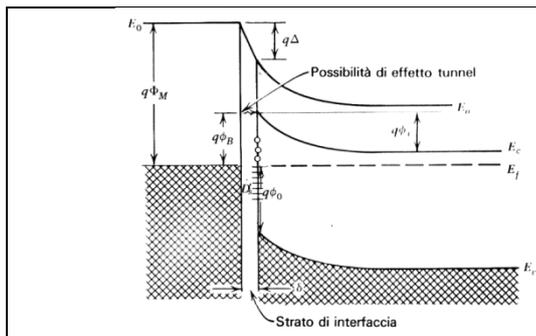


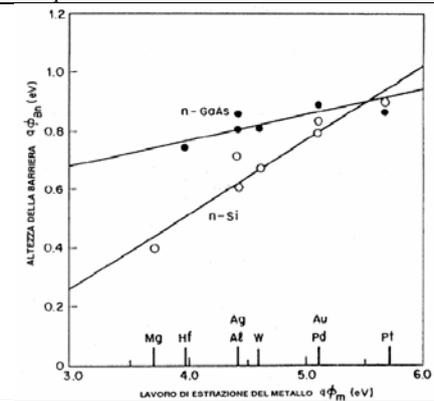
Tabella 3.2
Barriera Schottky per il silicio ($q\chi$ per il silicio = 4,15 eV) (Sze, 1969)

Tipo di silicio	Metallo	$q\Phi_M$ (eV)	$q\Phi_B$ (eV)
n	Al	4,1	0,69
p	Al	-	0,38
n	Pt*	5,3	0,85
p	Pt*	-	0,25
n	W	4,5	0,65
n	Au	4,75	0,79
p	Au	-	0,25

* Il platino reagisce con il silicio formando uno strato sottile di siliciuro di platino.

Struttura a bande in prossimità di un contatto metallo-semiconduttore in accordo al modello di Cowley-Sze, che si basa sull'ipotesi di un sottile strato d'interfaccia di spessore δ , che sostiene una tensione Δ all'equilibrio

Altezze di barriera Schottky Φ_B tra metalli vari e silicio n-type o p-type. Si noti la scarsa altezza di barriera nel caso di metallo e silicio p-type

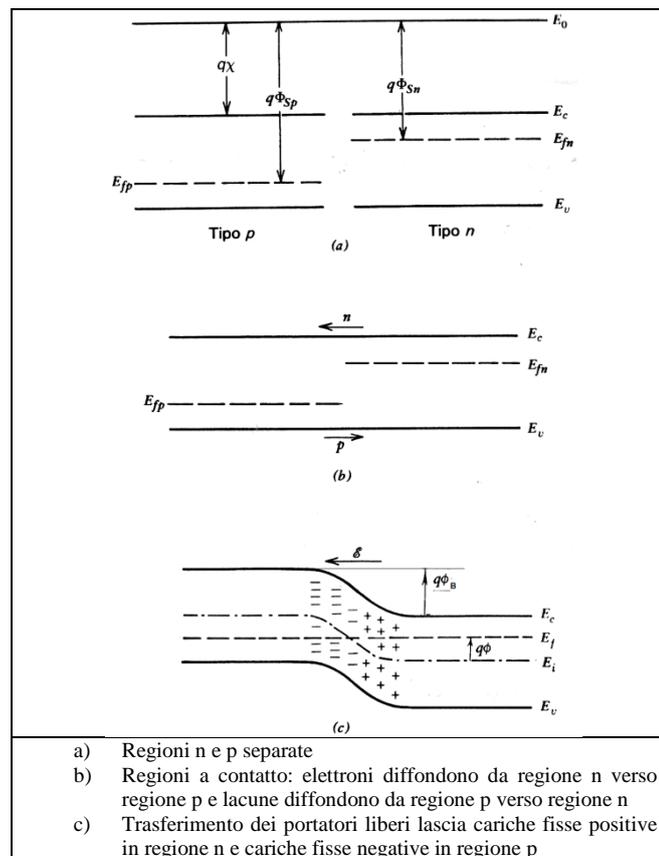


Altezza di barriera misurata nel caso di un contatto metallo-nSi e metallo-nGaAs

Giunzioni p-n

Se si hanno due materiali separati, uno p-type e l'altro n-type, i livelli di Fermi saranno diversi. Unendo i due materiali il livello di Fermi deve essere uguale in tutto il sistema e pertanto ci sarà un trasferimento di elettroni dalla regione con livello di Fermi più elevato a regioni con livello di Fermi più basso in modo che si forma una barriera che si oppone ad un ulteriore flusso di elettroni. La differenza di potenziale ai capi della barriera raggiunge un valore pari alla iniziale differenza tra i livelli di Fermi. L'altezza di barriera

$$q\Phi_B = E_{Fp} - E_{Fn} = q\Phi_{Sp} - q\Phi_{Sn}$$



La caratteristica fondamentale della giunzione p/n è la presenza di una barriera di potenziale in prossimità dell'interfaccia all'interno del semiconduttore. Esistono due tipi di giunzioni p/n nelle quali il meccanismo di formazione della barriera è il medesimo: l'omogiunzione e l'eterogiunzione. L'omogiunzione si ottiene drogando intenzionalmente con impurezze differenti due zone adiacenti dello stesso semiconduttore (impiantazione ionica, diffusione, crescita epitassiale).

L'eterogiunzione nasce invece dalla creazione di una giunzione metallurgica fra due semiconduttori differenti drogati in modo diverso (ottenibile esclusivamente tramite le

tecniche di crescita epitassiale). Le impurezze droganti, generalmente di tipo sostituzionale, si suddividono in due categorie: atomi donori ed atomi accettori. Gli elettroni degli atomi donori (drogaggio di tipo n) possiedono a temperatura ambiente energia sufficiente ($kT \approx 26 \text{ meV}$) per essere eccitati termicamente in banda di conduzione. Aumenta così il numero di portatori liberi e si crea uno ione positivo legato al reticolo. Con atomi accettori (drogaggio di tipo p) nel reticolo cristallino rimangono invece vacanze dette lacune e vengono trattate alla stregua di particelle elementari con carica pari a quella elettronica ma di segno opposto, è importante ricordare che esse non esistono al di fuori del cristallo. Il drogaggio di un semiconduttore permette di ottenere materiali nei quali è possibile controllare la concentrazione di portatori maggioritari N_A e N_D tramite il numero d'impurezze introdotte, cosicché si è in grado di variarne e controllarne le proprietà. E' ora possibile descrivere il meccanismo di formazione della barriera immaginando di avvicinare fra loro due semiconduttori drogati di segno opposto. Quando questi vengono a contatto i portatori maggioritari (elettroni nella zona n e lacune nella zona p) sentono un gradiente di concentrazione di carica e diffondono nella regione opposta, gli elettroni verso la zona p e le lacune verso la zona n. All'interfaccia si crea uno strato svuotato di portatori con impurezze ionizzate, positive nella zona n e negative nella zona p, legate al reticolo cristallino le quali generano un campo elettrico locale diretto dalla zona n alla zona p. Questo strato aumenta in larghezza fino a quando il campo elettrico stabilisce un nuovo equilibrio fra la corrente di diffusione e quella di deriva da lui generata e diretta nel verso opposto. La larghezza della zona priva di portatori si calcola imponendo la condizione di neutralità fra le cariche $x_p N_A = -x_n N_D$:

$$W = x_p + x_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} V_{bi} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right)}.$$

Importante nel caso delle celle solari è la dipendenza dalla concentrazione d'impurezze; drogando pesantemente un semiconduttore si riduce infatti lo spessore della regione svuotata e con esso è possibile controllare l'efficienza di collezione dei fotoportatori. Si crea così una barriera di potenziale V_{bi} fra i due semiconduttori che impedisce un'ulteriore diffusione dei portatori attraverso la zona di giunzione. Applicando una polarizzazione esterna, con campo elettrico opposto a quello di giunzione (polarizzazione diretta), l'equilibrio viene perturbato, vengono infatti iniettati elettroni e lacune tramite i contatti nelle zone dove sono maggioritari. La barriera di potenziale si

abbassa ed i portatori maggioritari diffondono attraverso la giunzione nella regione in cui sono minoritari dove si ricombinano o vengono estratti dai contatti. Al contrario se il campo elettrico applicato è concorde con quello interno (polarizzazione inversa) ad essere estratti dai contatti sono i maggioritari e il sistema cerca di compensare la loro diminuzione richiamando portatori minoritari dalla regione opposta attraverso la giunzione. Siccome la loro concentrazione è molto bassa non riescono a compensare la diminuzione dei maggioritari per cui il numero d'impurezze ionizzate aumenta, così come lo spessore della regione svuotata e l'altezza di barriera. Il comportamento elettrico della giunzione è allora quello di un diodo, quando polarizzata direttamente permette il passaggio di corrente, al contrario impedisce il flusso di cariche.

Nel momento in cui una radiazione elettromagnetica investe il dispositivo, nel modello più semplificato, i fotoni interagiscono con gli elettroni di un semiconduttore eccitandoli, spostandoli cioè da un livello energetico in banda di valenza ad uno più elevato in banda di conduzione lasciando una lacuna in banda di valenza, si crea così una coppia elettrone lacuna.

Di notevole importanza è poi la sovrapposizione fra le curve che descrivono la dipendenza dalla lunghezza d'onda della densità luminosa (spettro luminoso) e della costante d'assorbimento (spettro d'assorbimento). Nella maggior parte dei materiali utilizzati nei dispositivi elettronici lo spettro d'assorbimento dipende dal tipo di gap proibita :

Egap diretto $\rightarrow \alpha = (10^2 - 10^4) \text{ cm}^{-1} \rightarrow d = (1 - 3) \mu\text{m}$

Egap indiretto $\rightarrow \alpha = (10^1 - 10^2) \text{ cm}^{-1} \rightarrow d = (20 - 50) \mu\text{m}$

dove d è la lunghezza tipica di decadimento.

E' inoltre una funzione crescente al diminuire della lunghezza d'onda, per cui i fotoni ad alta energia con costante d'assorbimento più elevata hanno una lunghezza di decadimento minore e vengono assorbiti nelle regioni superficiali del semiconduttore. Gli spessori degli strati attivi delle celle vengono allora progettati in modo da ottenere un livello d'assorbimento accettabile tenendo però conto di altri fattori quali la velocità di ricombinazione. Le coppie generate tendono infatti a ricombinarsi. La velocità di ricombinazione dipende dalla densità delle particelle che ricombinano e dalla probabilità di cattura

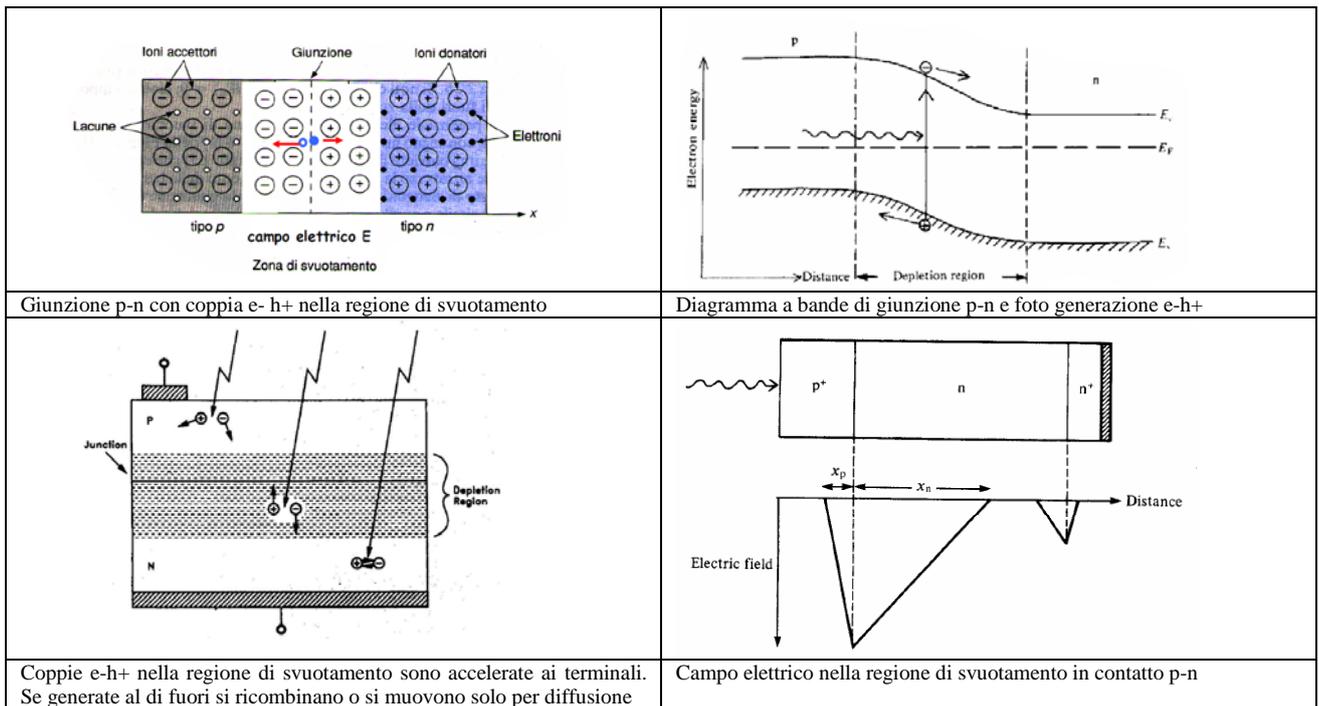
Un portatore eccitato rilassa: passando per uno stato intermedio in cui interagisce con un impurezza (meccanismo intrinseco) o saltando direttamente nello stato finale (meccanismo estrinseco). La diseccitazione è accompagnata dalla diminuzione d'energia dell'elettrone, emessa sotto forma di fotoni, nel qual caso il meccanismo è detto radiativo, oppure ceduta ad un fonone, meccanismo non radiativo fonone assistito, o ad un altro portatore, meccanismo non radiativo portatore assistito (processo Auger). I meccanismi di diseccitazione radiativi sono dominanti nei semiconduttori a gap diretta dove non è necessario da parte del portatore cambiare il suo momento per ritornare nello stato di partenza; in quelli a gap indiretta invece la particella eccitata ha bisogno di variarlo per cui intervengono processi non radiativi. Le grandezze che differenziano maggiormente i vari meccanismi sono la sezione d' urto ed il numero di particelle coinvolte, processi a due particelle sono infatti più probabili di quelli a più particelle. Solitamente la velocità di ricombinazione a temperatura ambiente, in presenza di un solo centro, viene indicata da un' espressione in cui compare la vita media dei portatori in eccesso, una grandezza macroscopica misurabile sperimentalmente in modo semplice. Quando i meccanismi possibili sono più d'uno si ricava la velocità utilizzando la vita media totale somma di quelle i-esime relative ad ognuno di essi, in regime di alta intensità luminosa il processo complessivo è controllato da quello più lento che funge da fattore limitante. I semiconduttori a gap diretta (GaAs) presentano vite medie minori e quindi velocità di ricombinazione maggiori rispetto a quelli a gap indiretta (Si). Ciò significa che i portatori fotogenerati scompaiono più rapidamente.

Il meccanismo di generazione è sfruttato a fini pratici nelle celle solari, diodi progettati in modo da massimizzare la conversione della luce in potenza elettrica. La struttura più semplice è costituita da una giunzione p/n ottenuta crescendo due strati epitassiali sopra un supporto cristallino, uno drogato di tipo p o di tipo n ed uno drogato di tipo opposto. L' estrazione dei portatori avviene con l' ausilio di contatti ohmici depositati sulle due zone di giunzione; quello superiore, al di sopra dello strato epitassiale, ha una tipica forma a pettine per permettere il passaggio della luce mentre quello posteriore ricopre l' intera superficie della cella. Uno strato antiriflettente e protettivo viene infine depositato sulla superficie esposta alla radiazione per ridurre l'invecchiamento, le perdite per riflessione e per passivare la superficie riducendo i difetti superficiali. Con l'illuminazione le coppie elettrone lacuna fotogenerate aumentano il numero di portatori maggioritari e minoritari che diffondono nelle zone opposte, spinti dal campo di giunzione attraverso la regione svuotata, e generano un flusso di carica. Si crea così un eccesso di lacune nella zona p, e

di elettroni nella zona n, rispetto alla situazione d' equilibrio. Di fondamentale importanza è la velocità di ricombinazione o meglio la lunghezza di diffusione ($L_p^2 = D_p \tau_p$), i minoritari generati devono infatti attraversare la barriera prima di ricombinare con i maggioritari. La zona n e la zona p devono allora avere lo spessore più piccolo possibile. Questa esigenza non è in contrasto con quella di avere strati attivi spessi poichè, semiconduttori con alta velocità di ricombinazione presentano un elevato coefficiente d'assorbimento che permette di limitare le loro dimensioni. Al contrario semiconduttori con basse costanti d'assorbimento hanno velocità di ricombinazione minori. Un problema importante è determinato dalla presenza di difetti superficiali che invalidano le conclusioni precedenti. Essi infatti aumenta di molto la velocità di ricombinazione negli strati prossimi alla superficie della cella. In particolare in un semiconduttore a gap diretta la maggior parte dei portatori generati da fotoni ad alta energia vicino alla superficie ricombina velocemente prima di essere estratta. Il problema si risolve depositando uno strato finestra adattato reticolarmente al diodo e trasparente alla radiazione di modo che i difetti si trovino al suo interno e non nella zona attiva. Nasce però una nuova difficoltà. I difetti che ora si trovano nello strato finestra, all'interfaccia fra aria e semiconduttore, piegano le bande verso l'alto generando una barriera di potenziale che respinge i portatori con conseguente aumento della resistenza serie del dispositivo. Lo strato finestra può allora essere drogato pesantemente per ridurre lo spessore della barriera favorendo l'attraversamento per effetto tunnel. Le considerazioni precedenti hanno mostrato che esistono perdite di portatori fotogenerati dovute ai meccanismi di ricombinazione, è allora necessario definire in termini quantitativi questo fenomeno che degrada le prestazioni della cella. La grandezza macroscopica che esprime la capacità del sistema di convertire i fotoni in un flusso di cariche e che tiene conto sia della capacità d'assorbimento della cella che delle perdite causate dai meccanismi di ricombinazione è l'efficienza quantica esterna o risposta spettrale.

2.3 Effetto fotovoltaico nei semiconduttori

I fotoni incidenti sulla materia possono creare coppie elettroni lacune. In condizioni normali le coppie si ricombinano velocemente senza dare origine ad apprezzabile corrente. Nel caso i fotoni colpiscono la regione di svuotamento di una giunzione p/n o metallo/semiconduttore in cui è presente un campo elettrico, le coppie ($e^- h^+$) vengono separate ed accelerate dal campo elettrico.



Può quindi nascere una corrente proporzionale al numero di fotoni incidenti. I fotoni che colpiscono il semiconduttore al di fuori della regione di svuotamento generano anch'essi coppie ($e^- h^+$) ma queste o si muovono lentamente solo per diffusione o più semplicemente si ricombinano immediatamente. Per aumentare la zona di svuotamento si realizza normalmente una giunzione p/i/n inserendo uno strato di semiconduttore intrinseco. Proprio perché la zona di svuotamento in una giunzione p/i/n è più estesa di quella di una giunzione p/n, si ha un'efficienza quantica maggiore nel trasformare i fotoni incidenti in corrente.

<p>L'aggiunta di uno strato intrinseco aumenta la zona di svuotamento</p>	<p>Campo elettrico nella regione di svuotamento in contatto p-i-n</p>
<p>Convertitore corrente – tensione mediante OP-AMP: cella su $R_L \rightarrow \infty$</p>	<p>Curve I-V di un fotodiode. Al buio ($\phi=0$) si ha normale diodo</p>

L'equivalente elettrico di un fotodiode comprende :

- generatore di corrente foto generata $I_{ph} = \sigma P$ (proporzionale alla potenza luminosa incidente)
- diodo ideale
- C_D capacità di giunzione
- R_D resistenza della giunzione (resistenza al buio del fotodiode)
- R_S resistenza serie del materiale semiconduttore e dei contatti (normalmente $R_S=0$ o molto bassa)

La classica equazione del diodo al buio può quindi essere estesa considerando il contributo della corrente inversa fotogenerata

$$I = I_0 \left(e^{\frac{V}{\eta V_T}} - 1 \right) - I_{PH}$$

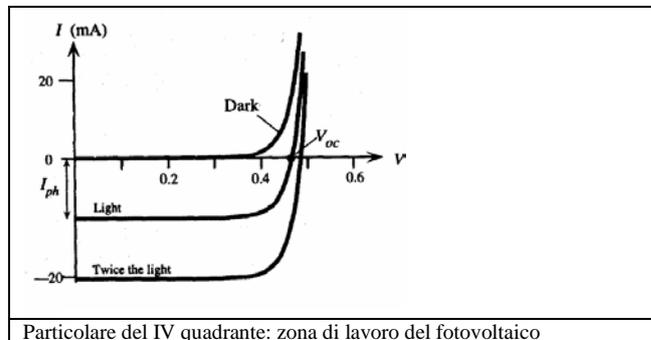
Dove $V_T = \frac{KT}{e} = 25mV$ a $T_{amb}=293^\circ C$

Al buio la curva I-V è quella classica evidenziata in rosso, con corrente inversa molto bassa

In caso di illuminazione della giunzione la corrente inversa aumenta .

Se il fotodiodo è polarizzato in inversa ($V = -V_{cc}$) si ha comportamento fotoconduttivo e si lavora nel III quadrante.

Se il fotodiodo non è polarizzato ($V = 0$) si ha comportamento fotovoltaico e si lavora nel IV quadrante, che è la zona di lavoro tipica delle celle solari.



Riferendosi allo schema equivalente del diodo, essendo R_s trascurabile si ha che:

- Se $R_L \gg R_D$ il segnale in uscita è una tensione

$$I=0 \rightarrow I_0 \left(e^{\frac{V}{\eta V_T}} - 1 \right) - I_{PH} = 0 \rightarrow V = \eta \left(\frac{KT}{e} \right) \log \left(\frac{I_{PH}}{I_0} \right)$$

e la tensione varia in modo logaritmico con l'illuminazione I_{ph}

- Se $R_L \ll R_D$ il segnale in uscita è una corrente

$$V=0 \rightarrow I = I_0 \left(e^{\frac{V}{\eta V_T}} - 1 \right) - I_{PH} = -I_{PH} = -\sigma P$$

e il fotodiodo eroga corrente proporzionale all'illuminazione. La corrente al buio I_0 non compare e si ha quindi basso rumore con possibilità di rivelare anche piccoli segnali di luminosità.

Le caratteristiche del funzionamento fotovoltaico sono quindi:

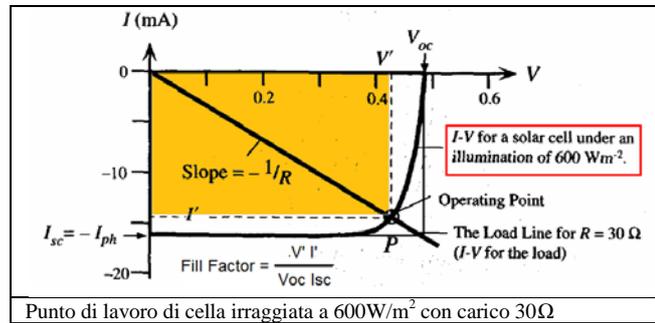
- basso rumore: in quanto è assente la corrente al buio
- risposta lenta (larghezza di banda limitata) : in quanto in assenza di polarizzazione la zona di svuotamento è limitata e la capacità di giunzione è alta.

Le celle solari fotovoltaiche sono essenzialmente dei fotodiodi fatti lavorare nel IV quadrante della caratteristica I-V dove $V > 0$ e $I < 0$, ovvero il dispositivo eroga potenza elettrica.

La giunzione p-n è costituita spesso da una regione p^+ molto sottile attraverso la quale penetra la radiazione luminosa provocando la creazione di coppie ($e^- h^+$).

Le coppie generate nella regione di svuotamento vengono separate nel campo elettrico e danno origine alla corrente I_{PH} .

Le coppie generate fuori della regione di svuotamento (dove il capo elettrico è nullo) possono o ricombinarsi o riuscire a raggiungere per diffusione la regione di svuotamento e contribuire anch'esse alla corrente.



Il funzionamento fotovoltaico è sempre a corrente negativa (IV quadrante) : correnti positive richiedono l'applicazione di un potenziale che non fa parte del caso fotovoltaico. Collegando quindi un carico alla cella solare si può determinare graficamente il punto di lavoro (I' - V') dall'intersezione fra la curva I-V della cella solare e la curva I-V del carico resistivo ($I=-V/R$).

La potenza dissipata sul carico risulta quindi:

$$P_{\text{OUT}}=V'I'.$$

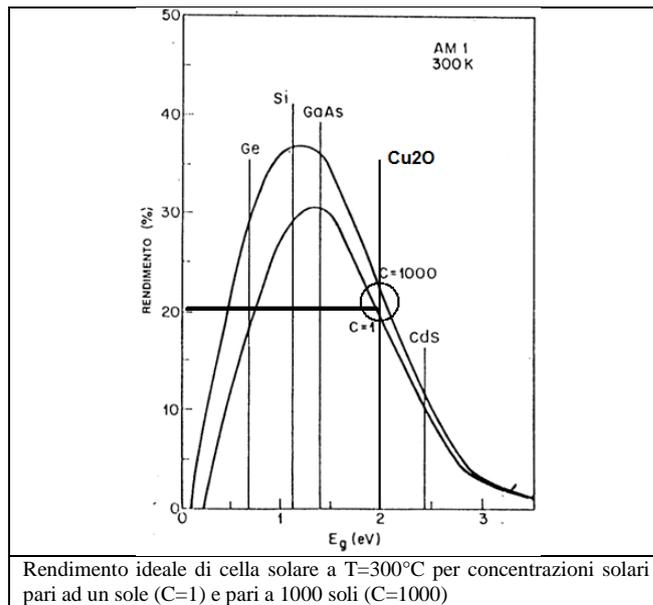
Dal punto di vista grafico, si massimizza la potenza sul carico quando si massimizza l'area del rettangolo ($I' - V'$).

L'efficienza della cella solare risulta quindi semplicemente

$$\eta = \left(\frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \right) = \frac{V'I'}{P_{\text{in}}} = \frac{FF V_{\text{oc}} I_{\text{sc}}}{P_{\text{in}}}$$

Dove $P_{\text{out}} = V' I'$ potenza dissipata sul carico , $P_{\text{in}} = \text{intensità luminosa} * \text{superficie cella}$, ovvero potenza incidente sulla cella solare e $FF = \frac{V'I'}{V_{\text{oc}} I_{\text{sc}}}$ detto fattore di riempimento.

Il rendimento teorico di una cella solare a 300°K viene riportato in figura in funzione di E gap in condizione di massa d'aria AM1.



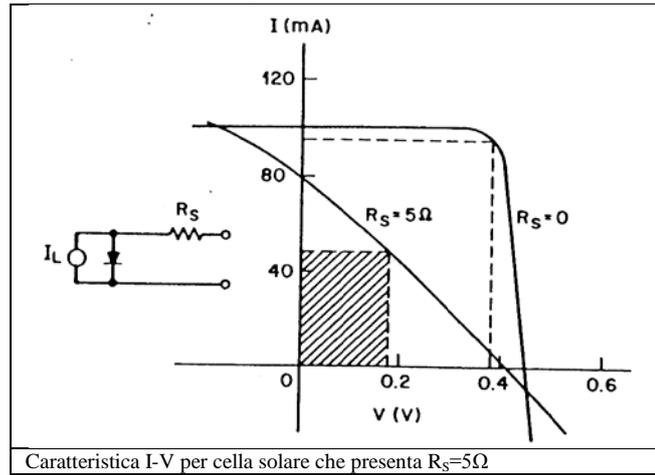
La curva indicata con $C=1$ si riferisce alla condizione M1 e allo spettro solare ordinario (concentrazione pari a 1 sole), con $C=1000$ si riferisce a cella sottoposta a concentrazione ottica di 1000 soli. I semiconduttori con E_{GAP} compreso tra 1eV e 2eV possono essere presi tutti in considerazione come possibili materiali per la fabbricazione di celle solari (Cu_2O con E_{gap} pari a circa 2eV prevede efficienze teoriche di circa il 20%).

Se ad esempio si ha $R_L=30\Omega$, area cella = 1cm^2 , Intensità luminosa = $600\text{W}/\text{m}^2$ dal grafico in figura si ricava: $P_{\text{in}}= 600\text{W}/\text{m}^2 * 0.01\text{m}^2= 6.035 \text{ mW}$, $P_{\text{out}}=V' I' = 6.035 \text{ mW}$ (essendo $I'=14.2 \text{ mA}$, $V'=0.425 \text{ V}$)

$$\eta = \left(\frac{P_{\text{out}}}{P_{\text{in}}} \right) * 100 \% = \frac{0.006035}{0.060} * 100\% = 10.06\%$$

Ovviamente la scelta di R_L è fatta in modo da ottimizzare la potenza dissipata, anche se nel caso di figura l'incremento sarà piccolo poiché il rettangolo $I'V'$ è già vicino alla massima area.

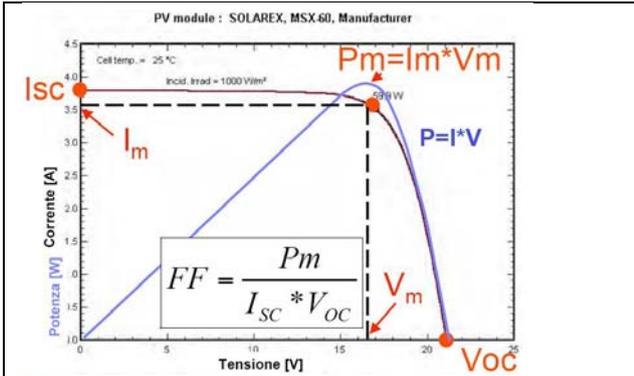
In pratica però molti fattori contribuiscono a rendere il rendimento della cella inferiore a quello ideale. Tra i fattori più importanti c'è la resistenza serie R_s che deriva dalla presenza di perdite ohmiche nella parte anteriore della cella e quindi si ha la situazione di figura (). Si può osservare che una resistenza serie $R_s \neq 0$ e pari a soli 5Ω riduce la potenza disponibile a meno del 30% di quella massima. Nel caso di celle al silicio si ha $R_s (n^+\text{Si-p Si}) = 0.7 \Omega$ e $R_s (p^+\text{Si-nSi}) = 0.4\Omega$ e la differenza di resistenza è dovuta principalmente alla minor resistività di substrati di tipo n (si anticipa che Cu_2O è p-type).



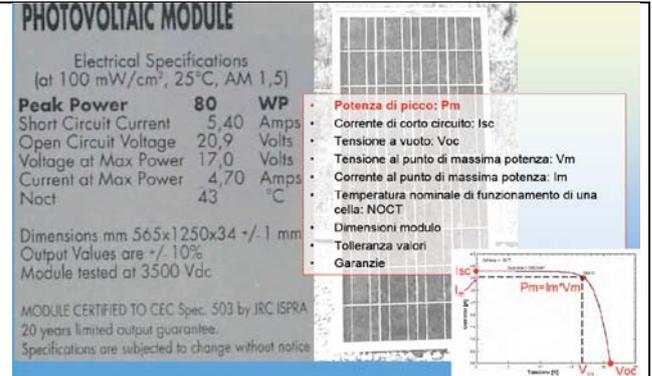
Un altro fattore che influisce notevolmente sulla potenza massima ottenibile dalla cella è la corrente di ricombinazione nella regione di svuotamento a causa di imperfezioni reticolari o difetti che fungono da centri di ricombinazione e catturano le coppie $e^- h^+$ generate dai fotoni che dovrebbero essere invece accelerate fuori dalla regione di svuotamento dal campo elettrico e portate poi ai contatti frontale e laterale. Per celle solari al silicio a $T=300^\circ\text{K}$ che avendo $E_{\text{gap}}=1,1\text{eV}$ ha un'efficienza teorica del 35% la corrente di ricombinazione può causare una riduzione dell'efficienza del 20% portandola così al 15% solo a causa dei difetti reticolari.

Il silicio amorfo con $E_{\text{GAP}}=1.5\text{eV}$ porta a produzione di celle con efficienza di circa 10% ma il suo costo di produzione è notevolmente inferiore e pertanto è un ottimo candidato per l'uso di celle solari su larga scala.

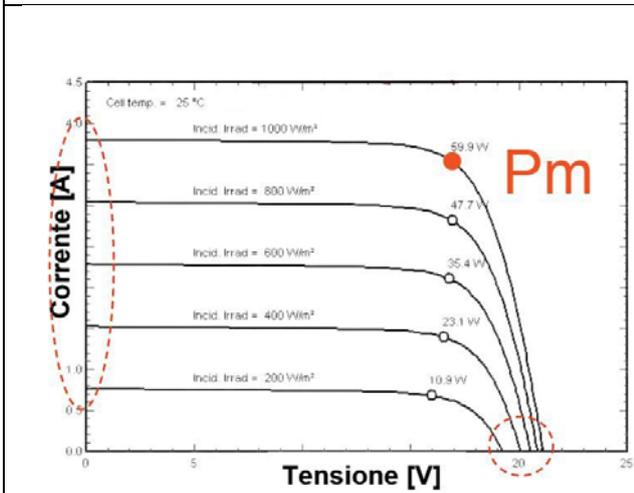
Il Cu_2O col suo E_{GAP} di circa 2eV, parte da un'efficienza teorica del 20% ma considerando la perdita di efficienza per difetti reticolari, l'efficienza pratica risulta essere ad oggi molto bassa. Tuttavia l'attenzione viene oggi nuovamente riposizionata su questo semiconduttore perché oltre che molto economico risulta essere anche molto abbondante. Resta quindi da intensificare gli sforzi per ottenere un reticolo di ottima qualità: l'efficienza aumenterà di conseguenza verso il valore teorico.



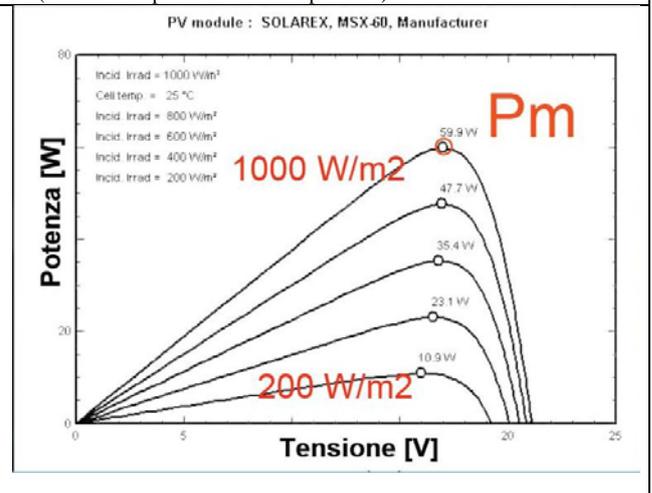
Caratteristica I-V e andamento della potenza



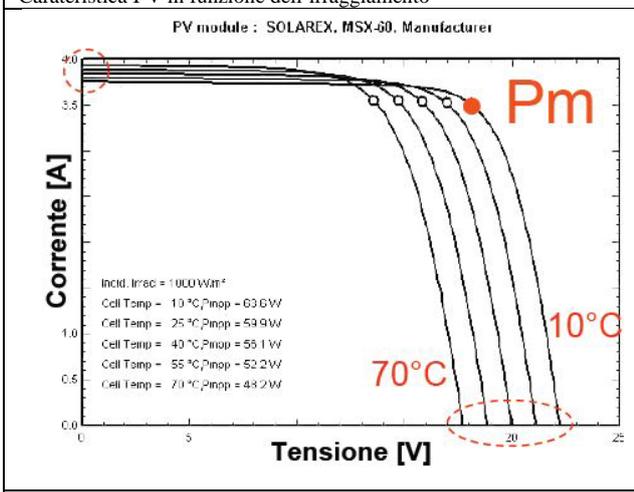
Data sheet tipico di celle solare: paramtri fondamentali sono Isc (corrente di cortocircuito), Voc (tensione a circuito aperto) Vm (tensione nel punto di massima potenza) Im (corrente nel punto di massima potenza)



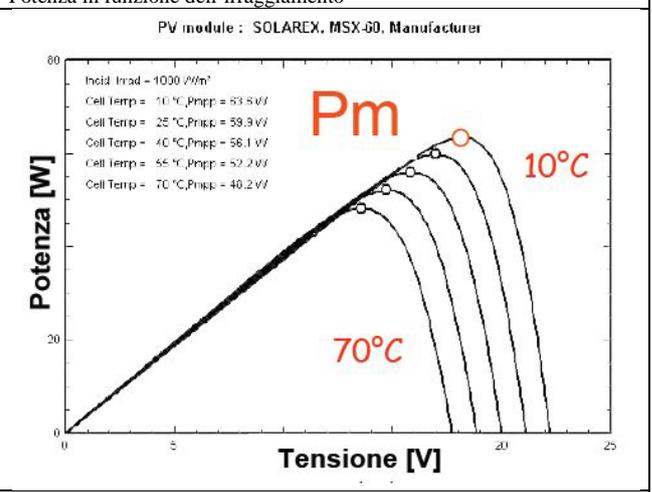
Caratteristica I-V in funzione dell'irraggiamento



Potenza in funzione dell'irraggiamento



Caratteristica I-V in funzione della temperatura della cella



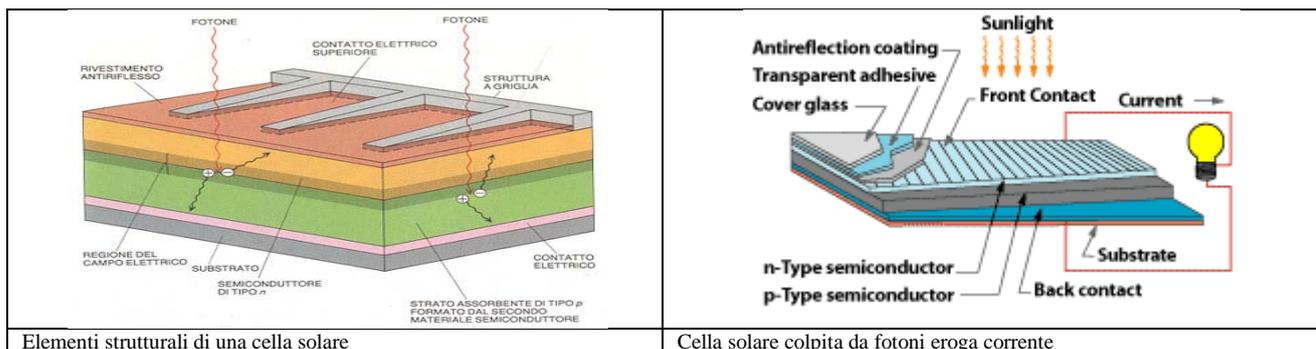
Potenza in funzione della temperatura della cella

2.4 Celle fotovoltaiche metallo-semiconduttore, MIS, eterogiunzione

Una cella solare consiste in:

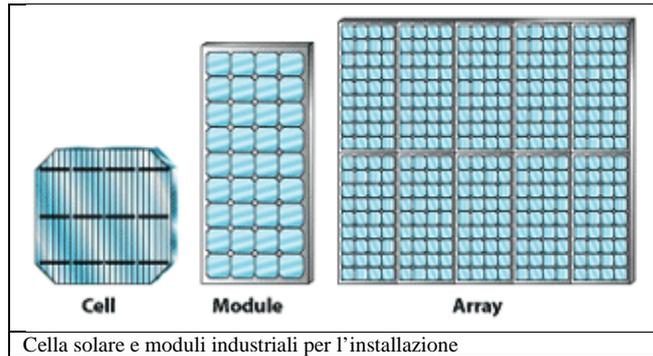
- un contatto metallico superiore a forma di pettine
- un rivestimento antiriflesso sulla superficie anteriore.
- una giunzione (metallo/semiconduttore oppure p/n)
- un contatto metallico posteriore che copre l'intera superficie posteriore

Quando la cella è esposta alla radiazione solare i fotoni aventi energia inferiore all'ampiezza della banda proibita E_{GAP} non generano alcuna corrente, mentre quelli con energia maggiore di E_{GAP} danno origine a corrente. La parte di energia che supera E_{GAP} viene dissipata sotto forma di calore.



La giunzione p-n è caratterizzata da una regione "n" molto sottile e molto drogata attraverso la quale la radiazione solare penetra provocando la creazione di coppie e- h+. gli elettrodi posti sulla zona n+ devono permettere la penetrazione dell'illuminazione e, allo stesso tempo, dare luogo ad una resistenza serie bassa. Per questo sono depositati in modo da formare un array (finger electrodes). La superficie è poi provvista di un sottile rivestimento antiriflesso. Spesso poi si usano concentratori ed inseguitori solari per migliorare i risultati.

Le celle vengono poi collegate in moduli in modo da facilitare l'installazione.



Celle a interfaccia Schottky metallo-semiconduttore

Nel caso di celle solari a interfaccia Schottky lo strato metallico deve essere molto sottile (ottenuto ad esempio mediante sputtering) per permettere a una quantità significativa di radiazione solare di raggiungere il semiconduttore. La corrente è dovuta a tre contributi: $h\nu > q\Phi_B$ ovvero la radiazione assorbita nel metallo che da origine a coppie in grado di superare la barriera e passare al semiconduttore, luce a bassa lunghezza d'onda $h\nu > E_{GAP}$ assorbita principalmente nella zona di svuotamento e luce ad elevata lunghezza d'onda $h\nu = E_{GAP}$ assorbita principalmente nella zona neutra. I vantaggi delle celle Schottky sono:

- processo tecnologico a bassa temperatura
- struttura adattabile a celle policristalline e a film sottile
- corrente generata elevata perché la regione di svuotamento è presente alla superficie del semiconduttore

Celle MIS (metallo-isolante-semiconduttore)

Le celle solari MIS (metallo-isolante-semiconduttore) sono prodotte con un sottile strato di isolante fra metallo e semiconduttore che viene attraversato dagli elettroni per effetto tunnel.

Qui si ha il un termina aggiuntivo nella densità di corrente di saturazione:

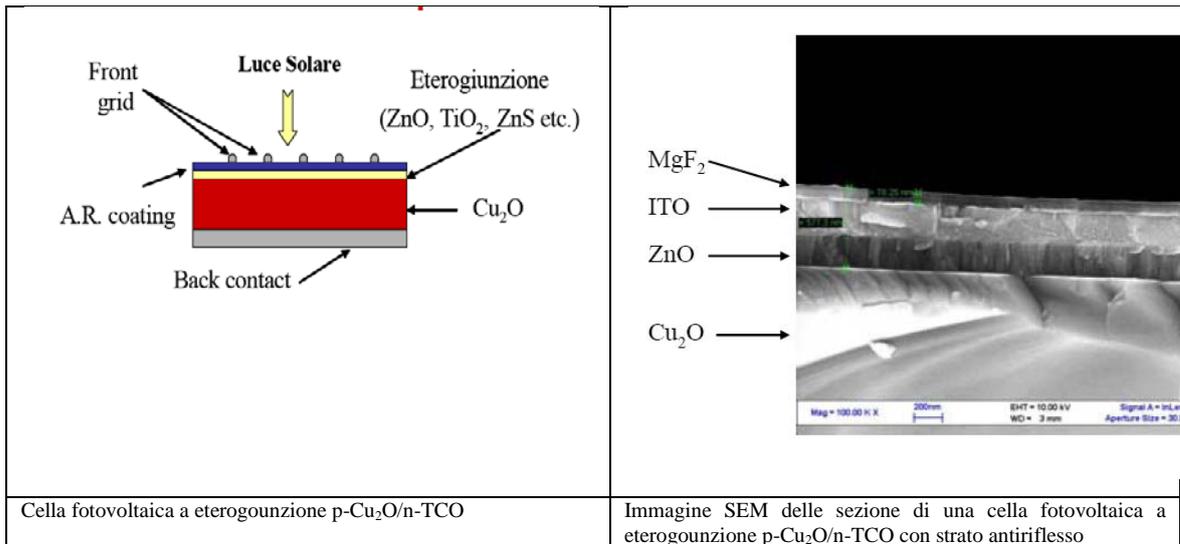
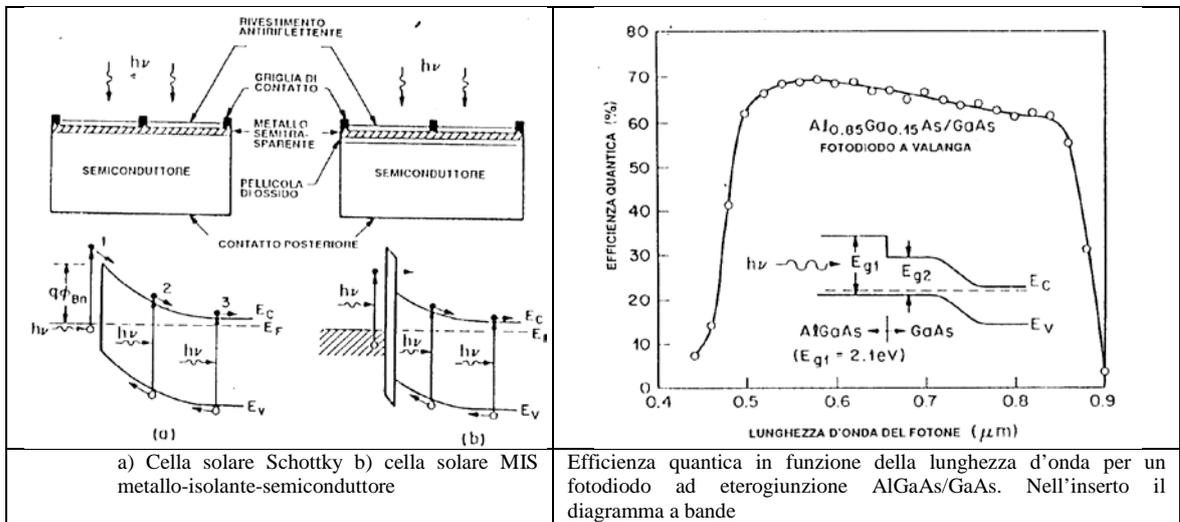
$$J_s = A^* T^2 e^{\frac{-q\Phi_{Bn}}{kT}} e^{-a\delta}$$

dove δ =spessore dello strato isolante.

Pertanto $V_{oc} = \Phi_{Bn} + kT a \delta / q + kT / q \ln (J_L / A^* T^2)$ ovvero la tensione a vuoto di una cella MIS è maggiore di una Schottky al crescere di δ . Tuttavia al crescere di δ diminuisce I_{sc} e di conseguenza il rendimento della cella. Uno spessore ottimale per l'ossido in un sistema metallo-SiO₂-Si è di circa 20Å, e si sono ottenute celle con rendimenti fino al 18% in condizioni AM1.

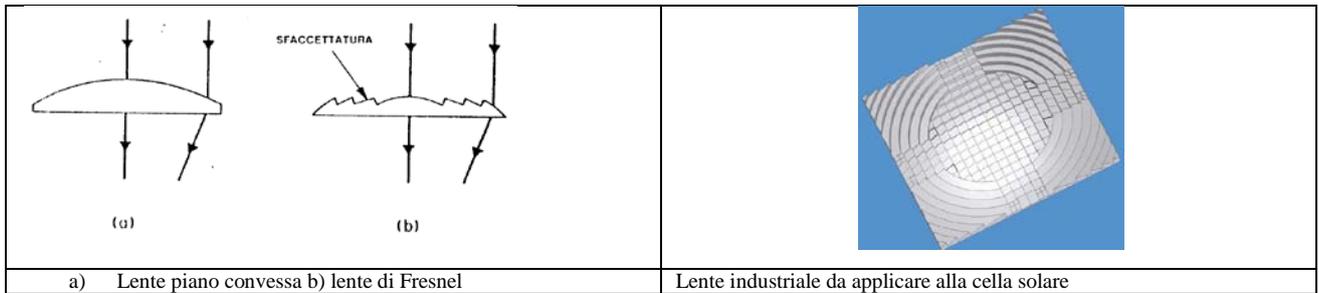
Celle a eterogiunzione

Una cella solare a eterogiunzione può avere un diagramma a bande simile a quello di figura il semiconduttore con E_{GAP-1} maggiore agisce come finestra permettendo il passaggio di fotoni di energia inferiore a E_{GAP-1} . I fotoni con energia $E_{GAP-2} < h\nu < E_{GAP-1}$ generano portatori nella giunzione p-n (con ampiezza di banda proibita E_{GAP-2}). Se il coefficiente di assorbimento è elevato nel semiconduttore avente E_{GAP} inferiore, i portatori sono generati nella regione di svuotamento o in prossimità di essa in modo tale che il rendimento con cui vengono raccolti nel flusso della corrente generata dalla luce è elevato.



Celle con concentratori

La luce solare può essere facilmente focalizzata con specchi e lenti. Pertanto su una singola cella è possibile concentrare “più soli” permettendo di avere un’unica cella con un concentratore equivalente ad un sistema pari a migliaia di celle senza concentratore. In più l’efficienza aumenta se la cella è colpita da una radiazione focalizzata (vedi figura del rendimento con 1000 soli)



Cap. 3 Celle fotovoltaiche in commercio

Il silicio sarà sicuramente il protagonista degli impianti fotovoltaici futuri. Il silicio cristallino, per la particolare tecnica di accrescimento e le successive fasi produttive, inizia ad essere particolarmente costoso. L'uso di silicio amorfo, depositato in forma di film sottile su nastri plastici flessibili, potrà permettere installazioni di grandi superfici fotovoltaiche integrate in modo perfetto all'architettura. In questo capitolo vengono però illustrate anche le altre tipologie di celle solari che troveranno ampio posizionamento sul mercato: da una parte le celle costruite con multistrati di semiconduttori innovativi che, pur costose, possono garantire elevata efficienza, dall'altra celle meno efficienti ma di basso costo, come quelle a Cu_2O , che possano essere usate su vaste aree.

3.1 Tipologie di celle fotovoltaiche

Celle di Prima Generazione

La prima generazione di dispositivi fotovoltaici implementava lo schema delle celle solari classiche. Le celle erano formate semplicemente da una giunzione p/n omogenea che quando veniva colpita da una radiazione solare generava delle cariche libere le quali, raggiunti i contatti elettrici, davano.

In questo tipo di celle però ogni piccola impurità può essere vista come un centro di ricombinazione per le cariche liberate e quindi si devono produrre o da cristalli altamente puri o policristalli. I dispositivi di questa generazione sono prodotti con silicio e hanno delle percentuali di rendimento abbastanza elevate. Queste però hanno un costo di produzione molto elevato e quindi oggi non risultano più convenienti come una volta, anche se coprono ancora la quasi totalità dei pannelli prodotti. L'alternativa alle celle al silicio sono le celle all'arseniuro di gallio come le III-V, le quali hanno dei livelli di efficienza molto elevati.

Celle di Seconda Generazione

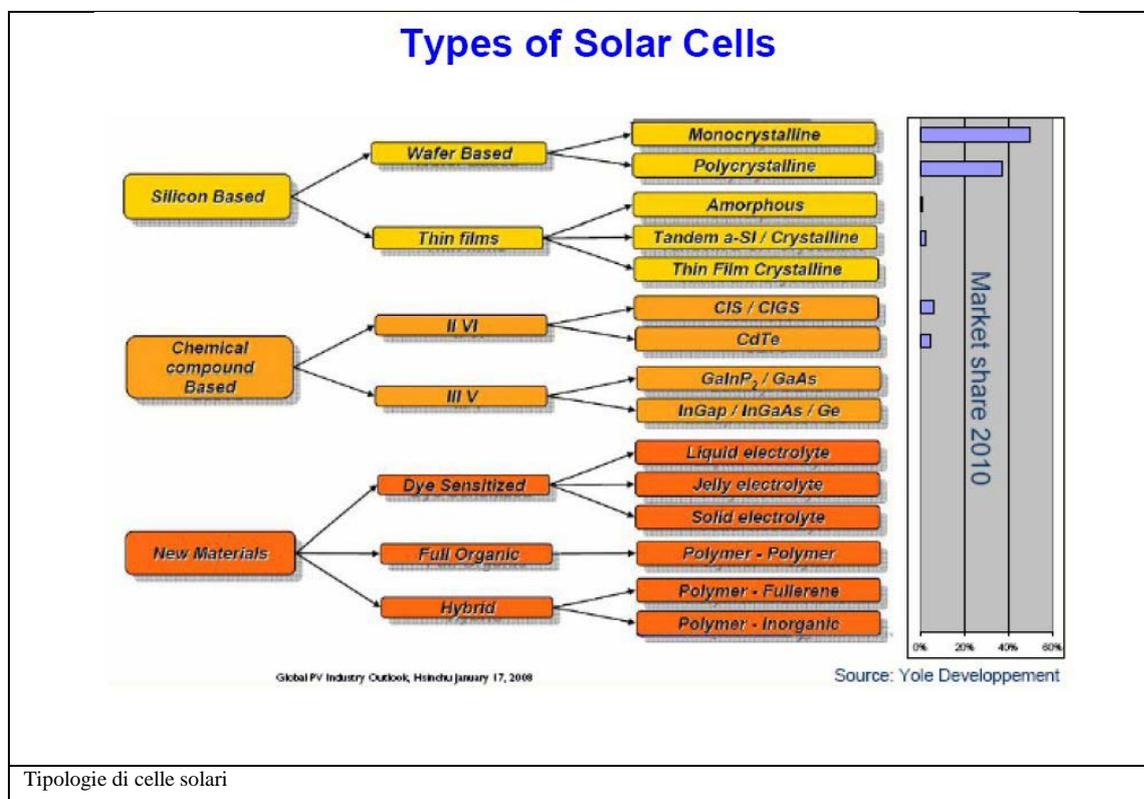
Per ovviare all'elevato costo delle celle di prima generazione sono state prodotte delle celle a film sottile in cui la quantità di silicio utilizzata viene drasticamente ridotta. Queste celle di seconda generazione sono costruite con silicio amorfo e hanno una

efficienza minore rispetto quelle basate sul silicio cristallino, ma con questa tecnologia sono possibili produzioni su grande scala altrimenti non realizzabili. Inoltre, grazie alla ricerca su questo tipo di celle, anche l'efficienza sta aumentando, quindi si può affermare che queste celle possono ormai competere con quelle di prima generazione. Grazie ad una diversa procedura di produzione queste celle possono contenere multigiunzioni le quali migliorano efficacemente l'assorbimento spettrale. L'alternativa alle celle di silicio amorfo sono le celle CIS (copper indium diselenide) e le celle CIGS (copper indium gallium diselenide). Con i dispositivi di seconda generazione il costo sia stato molto ridotto ma non si è ancora arrivati al punto in cui l'energia solare sia veramente competitiva nei confronti dei

combustibili fossili. Il limite per la riduzione del costo di produzione delle celle di prima e seconda generazione è principalmente dovuto a due fattori:

- il primo è il costo del materiale con cui vengono fabbricate
- il secondo sono i tempi lunghi nel processo di produzione, che ne limitano il volume di produzione nei confronti del costo dei macchinari richiesti.

Con le tecnologie di terza generazione si sta cercando di aumentare il volume di produzione e contemporaneamente abbassare il costo di fabbricazione tramite nuovi approcci.



Material	Efficiency (%)	Area (cm ²)	Test centre	laboratory	Date
Silicon					
Si (crystalline)	24.7 ± 0.5	4.00	Sandia	UNSW PERL	03 .99
Si (multi-crystalline)	20.3 ± 0.5	1.002	NREL	FhG-ISE	05 .04
Si (thin film)	16.6 ± 0.4	4.017	FhG-ISE	Uni Stuttgart	07 .01
Si (amorphous)	9.5 ± 0.3	1.070	NREL	Uni Neuchatel	04 .03
Si (nano-crystals)	10.3 ± 0.2	1.199	JQA	Kaneka	12 .97
Thin Film Chalcogenide					
CIGS	19.5 ± 0.6	0.41	FhG-ISE	NREL	09 .04
CIGS	18.8 ± 0.5	0.998	NREL	NREL	02 .06
CdTe	16.5 ± 0.5	1.032	NREL	NREL	09 .01
Photochemical / organic cells					
Dye sensitised	10.4 ± 0.3	1.004	AIST	Sharp	08 .05
Organic polymer	4.8 ± 0.2	0.142	NREL	Konarka	07 .05
Organic polymer	3.0 ± 0.1	1.001	AIST	Sharp	03 .06
Multi-junction epitaxially grown III-V layers					
InGaP/InGaAs/Ge	31.3 ± 1.5	4.0	NREL	Spectrolab	01 .03
InGaP/GaAs/Ge	32.0 ± 1.5	3.989	NREL	Spectrolab	01 .03
InGaP/GaAs	30.3	4.0	JQA	Japan Energy	04 .96

Material		Efficiency (%)	Area (cm ²)	Filling factor	Productor
Si (crystalline)	Single cell	24.7 ± 0.5	4	82.8	UNSW
	Module	22.7 ± 0.6	778	80.3	
Si (multi-crystalline)	Single cell	20.3 ± 0.5	1	80.9	Fh.G – ISE Sandia
	Module	15.3 ± 0.4	1017	78.6	
Si (thin film)	Single cell	16.6 ± 0.4	4	78.2	Univ. Stuttgart Pacific solar
	Module	8.2 ± 0.2	661	68	
CIGS	Single cell	18.8 ± 0.5	1	79.4	NREL Showa
	Module	13.4 ± 0.7	3459	68.9	
CdTe	Single cell	16.5 ± 0.5	1	75.5	NREL BP solarex
	Module	10.7 ± 0.5	4874	62.3	

Efficienza delle diverse tipologie di celle solari

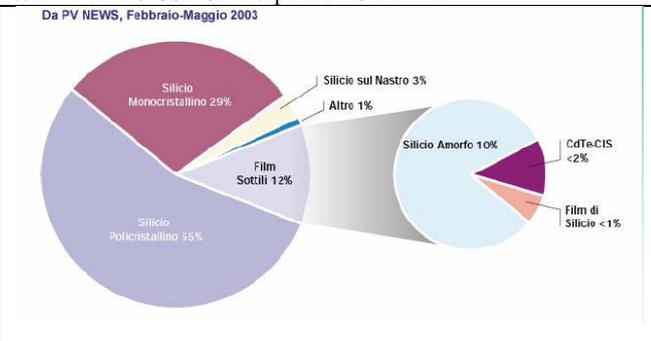
Diminuzione di efficienza scalando dalla cella al modulo. Per i film sottili le celle CIGS e CdTe superano il Si thin film

Processo	Materiale*	% di utilizzo	Costo €/Kg	Spessore strato attivo	Costo €/Watt
CdTe x elettrodeposizione (linea pilota)	Te	95	185	2 µm	0.015
Si film sottili (sperimentale)	Si	75	15	50 µm	0.022
CIGS ad alta resa (sperimentale)	In	50	295	2 µm	0.022
CIGS x sputtering (sperimentale)	In (target)	75	590	2 µm	0.032
CdTe x CSS (commerciale)	Te	75	126	4 µm	0.037
Si amorfo – box carrier (commerciale)	Ge	25	2220	1 µm	0.037
Si amorfo ad alta resa (sperimentale)	Ge	10	2220	1 µm	0.09
Si cristallino (commerciale)	Si	45	15	120 µm	0.15

Ref: KL Chopra et al. Prog. Photov.: Res. Tech. 12, 69 (2004)

Tecnologie basate su film sottili

Tecnologie basate su Silicio



Costi delle diverse tipologie di celle solari

Distribuzione % del mercato delle differenti tecnologie per moduli fotovoltaici all'inizio del 2003

3.2 Celle fotovoltaiche al Silicio

Silicio monocristallino

Il silicio monocristallino è stato il primo materiale con cui si sono costruite le celle fotovoltaiche commerciali. La prima cella costruita ai Bell Laboratories aveva un rendimento pari al 5-6 % mentre con le ultime si è raggiunto un valore di rendimento pari al 25% circa. La struttura di una classica cella al silicio monocristallino è costituita da vari strati:

- a- superficie esterna di vetro
- b- strato antiriflesso
- c- griglia di contatto superiore
- d- silicio di tipo n
- e- silicio di tipo p
- f- contatto posteriore

Per costruire il wafer di silicio si utilizza il metodo Czochralski, questo metodo permette di far crescere un unico cristallo di silicio purissimo attorno ad un germe cristallino anch'esso di silicio.

Il processo di fabbricazione è comunque lungo e molto costoso. Il dischetto di silicio che si ottiene tagliando il cilindro ottenuto col metodo Czochralski e che formerà la cella deve avere uno spessore di almeno 25 μm per via della fragilità con cui un cristallo di silicio si rompe, questo di fatto limita l'abbassamento del costo di produzione di celle di questa tecnologia. I motivi per cui si è indotti a scegliere un pannello al silicio monocristallino sono il suo alto rendimento, lo stato di sviluppo della tecnologia e la sua affidabilità. Gli svantaggi di tali pannelli invece sono da ricercare nel costo e nella complessità di fabbricazione oltre che nella quantità di materiale richiesto.

Silicio policristallino

Il silicio policristallino è stato il secondo materiale usato per costruire celle fotovoltaiche commerciali. Il metodo di fabbricazione non è più il Czochralski, qui il silicio viene fuso in blocchi e poi tagliato in dischetti. Durante il processo di solidificazione si formano cristalli di diversa grandezza che sulla superficie presentano alcuni difetti, i quali causano una perdita di efficienza. In questa realizzazione l'efficienza è limitata a causa delle resistenze che gli elettroni incontrano tra un grano e l'altro. Lo spessore dello strato di silicio è dell'ordine dei 30 μm . I principali punti a favore di questa realizzazione sono un

discreto rendimento ed un processo di costruzione molto semplice, mentre il maggior svantaggio è dato dall'alta sensibilità alle impurità.

Silicio amorfo

Anche le celle al silicio si possono produrre usando un film sottile di silicio amorfo che viene fatto evaporare su un supporto plastico o un substrato polimerico. Con questo approccio si abbattano i costi di produzione in quanto il silicio richiesto è enormemente inferiore che nei due casi precedenti, lo spessore dello strato difatti è di circa 1 μm . Uno dei motivi principali dell'utilizzo del silicio amorfo nella costruzione di pannelli è dato dalla possibilità di renderli flessibili, il che abbassa i costi e ne facilita l'installazione. Le celle costruite con questo processo risultano però avere efficienza molto bassa. Questa tecnica rende però possibile la realizzazione di celle multistrato e quindi di giunzioni multiple. Utilizzando questa ultima possibilità, si è riusciti ad incrementare notevolmente l'efficienza delle celle, portandola fino al 13%. I principali vantaggi di questa tecnologia sono dati dal basso costo, dal buon rendimento con bassa luminosità e la sua flessibilità, i principali svantaggi invece sono dati dal basso rendimento generale e dal veloce degrado delle prestazioni.

3.3 Celle solari di nuova generazione

Arseniuro di gallio

L'arseniuro di gallio si è rivelato un materiale molto interessante fin dagli inizi delle ricerche sul fotovoltaico. Già nel 1955 un gruppo di ricercatori dell'esercito americano lavorava su di esso per creare una cella a base di GaAs. Questo materiale è reso molto interessante per via del suo gap energetico pari a 1.42 eV. Inoltre esso risulta essere termicamente molto più stabile e molto più resistente alle radiazioni rispetto al silicio. Tuttavia queste celle sono estremamente costose e ci sono voluti molti anni di ricerca prima che il suo utilizzo fosse conveniente, ad oggi però tutti i satelliti sono alimentati con pannelli solari all'arseniuro di gallio. Una importante ricerca su questo tipo di celle ha portato allo sviluppo di una tecnica che permette il deposito di un vapore metallico su un substrato per rendere possibile la realizzazione su grande scala di tali pannelli. Un'altra ricerca ha introdotto la possibilità di produrre tali celle su un substrato al germanio, questo ha reso possibile l'abbassamento dei costi di produzione e l'aumento della stabilità meccanica. Negli anni ottanta si sono avuti i progressi maggiori per tale tecnologia, successivamente le principali ricerche si sono spostate su altre tecnologie. I vantaggi di questa tecnologia sono l'altissimo rendimento e la stabilità alle alte temperature, mentre gli svantaggi sono dati dalla tossicità del materiale utilizzato.

Film sottile

Le celle solari a film sottile sono estremamente interessanti per via della loro flessibilità e della loro leggerezza che permette di "modellarle" all'edificio su cui si devono installare. Questo tipo di cella solare ha suscitato subito molto interesse per via delle sue bande energetiche. Una delle prime celle a film sottile, creata per applicazioni spaziali, era formata da $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$, gli studiosi però si erano accorti che cambiando le percentuali dei materiali si poteva migliorare lo spettro di assorbimento di queste celle. Le nuove celle sono formate da $\text{CuInGa}(\text{S,Se})_2$ in percentuali differenti in base all'applicazione per cui sono destinate, spaziale o terrestre, in modo da ottimizzarle per l'assorbimento della radiazione solare. Un ulteriore problema delle celle solari a film sottile è il materiale del substrato, questo era solitamente di vetro, ma con la continua ricerca della riduzione di peso si è preferito utilizzare un substrato plastico, anche se questo crea un problema nell'utilizzo della tecnica di produzione tramite evaporazione del materiale attivo. Generalmente per il substrato ora si utilizzano dei polimeri che eliminano tale problema.

Le migliori celle a film sottile fino ad ora create arrivano ad un rendimento del 16.5% nel caso di celle CdTe e del 19.2% nel caso di celle CuInGaSe₂.

Multigiunzione III-V

Le ricerche per aumentare l'efficienza delle celle solari hanno portato allo sviluppo di celle a multigiunzioni. Una buona parte dello sviluppo delle multigiunzioni a base di GaAs è stata effettuata dalla NASA in cooperazione con l'aeronautica statunitense. Questo lavoro ha portato allo sviluppo di una cella a doppia giunzione che incorpora una cella a alto gap energetico GaInP e una cella a basso gap energetico GaAs. La cella GaInP, di gap energetico pari a 1.85 eV, converte i fotoni ad alto livello energetico, mentre la cella GaAs converte i fotoni ad energia minore. Le celle a doppia giunzioni commerciali hanno un rendimento del 22%. La cella disponibile con la maggior percentuale di efficienza è la cella a tripla giunzione formata dai seguenti materiali GaInP, GaAs e Ge. Le tre giunzioni sono connesse in serie e producono una efficienza del 26,8% nei pannelli in commercio mentre del 29% in quelli da laboratorio. Il valore così alto nell'efficienza di conversione è dato dalla loro capacità di convertire una larga porzione dello spettro solare. Attualmente si stanno ricercando materiali migliori per aumentare l'efficienza della tripla giunzione e si sta cercando di produrre una giunzione quadrupla in modo da portare l'efficienza fino al 40%. NREL ha recentemente annunciato di aver prodotto una cella solare multigiunzione con una efficienza del 32.5 %, che attualmente è il record mondiale. Le nuove multigiunzioni III-V hanno ridotto la dimensione ed il peso dei precedenti sistemi a base di silicio a pari di energia prodotta, questo fattore è di estrema importanza, soprattutto nelle applicazioni spaziali. Ci si aspetta che tutte le prossime sonde o satelliti spaziali vengano alimentati con celle a multigiunzione di questo tipo. Tuttavia questa tecnologia risulta costosa e quindi non adatta per produzioni su larga scala, quindi si sta cercando di ridurre l'area necessaria per la cella usando degli specchi o delle lenti per aumentarne fittiziamente la loro superficie.

Semiconduttori composti

A questa famiglia appartengono CdTe e $\text{CuInGa}(\text{Se},\text{S})_2$, che sono utilizzati come strati attivi (absorber layers) nelle celle solari. Presentano proprietà fisiche ideali per la conversione fotovoltaica: band-gap diretto e altissimi coefficienti di assorbimento ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$).

Gli spessori delle celle a film sottili sono dell'ordine di alcuni μm o inferiori. Le tecniche di deposizione usate variano per diversi materiali: Sputtering nel caso del $\text{Cl}(\text{G})\text{S}$, Closed

Space Sublimation nel caso di CdTe, bagno chimico in alternativa allo sputtering per il CdS.

La giunzione p-n è ottenuta senza drogare i materiali depositati :

- CdTe e CIGS “as grown” si comportano direttamente come semiconduttori p-type
- CdS usato come finestra ha “as grown” un comportamento n-type

Per ottenere efficienze elevato (>10%) è necessario trattare termicamente le strutture dopo la loro deposizione in atmosfera e temperatura controllata.

Le proprietà della giunzione dipendono fortemente dalla proprietà di ricombinazione dei bordi del grano. E' necessario quindi ottenere una buona passivazione.

Si ottiene una notevole riduzione dei costi rispetto al Si grazie a :

- Substrati a basso costo (vetro, ceramiche, substrati flessibili)
- Strati attivi sottili (<10 μ m per CdTe e <2 μ m per il CIGS) e quindi uso ridotto di materie prime costose
- Tecniche di deposizione a basso costo e facilmente scalabili a livello industriale.

Grazie agli sforzi della ricerca si sono sviluppate alcune realtà industriali in grado di produrre moduli fotovoltaici basati su film sottili.

Per migliorare le celle a film sottili occorre migliorare innanzitutto le proprietà cristallografiche dei materiali che costituiscono gli strati attivi del dispositivo.

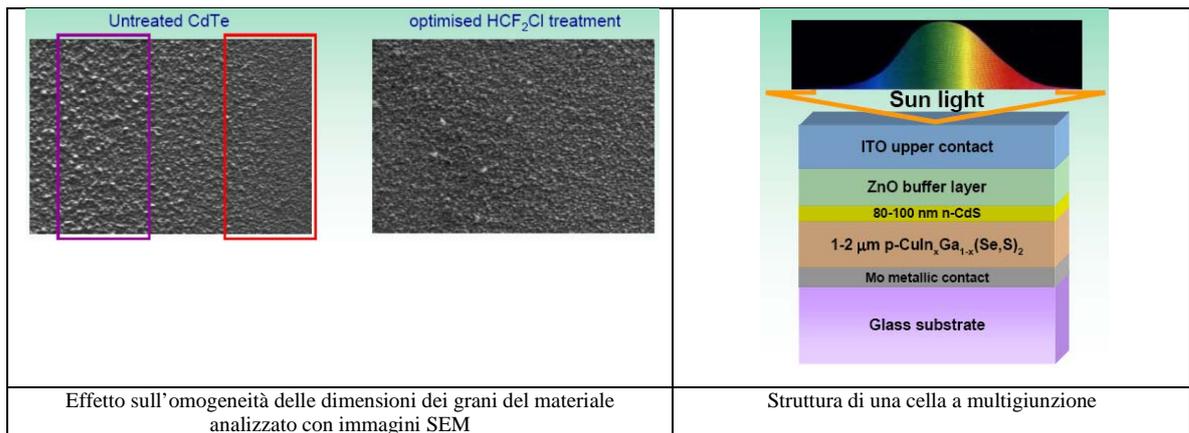
Le celle basate su film sottili hanno una Voc bassa rispetto al largo bandgap a causa dell'elevata densità di centri di ricombinazione all'interno del gap, in pratica troppi difetti reticolari.

Il Fill Factor è solitamente inferiore al 70% nei moduli commerciali contro valori superiori al 75% nelle celle da laboratorio. Questo significa che molto è ancora migliorabile.

Ad esempio le celle al CdTe necessitano di un trattamento termico post crescita in atmosfera controllata. Questo influisce sulle proprietà della giunzione p-n agendo direttamente sulle proprietà strutturali e sulle proprietà di ricombinazione dei bordi del grano.

L'ottimizzazione delle condizioni di trattamento della struttura con un particolare gas (HCF₂Cl) ha permesso di aumentare l'efficienza della cella solare del 75% fino a raggiungere il 15.8%.

L'effetto dei trattamenti sull'omogeneità delle dimensioni dei grani del materiale viene effettuato con tecniche SEM.



Quantum dots

Un nuovo approccio che incrementa l'efficienza nelle precedenti tecnologie è l'introduzione dei quantum dots. Questi semiconduttori sono oggetto di un grande interesse a causa della loro struttura elettronica, in particolare a causa dell'incremento del bandgap e delle loro proprietà optoelettroniche. In principio vennero utilizzati in alcuni dispositivi elettronici come i LED, i sensori, i laser ed altre apparecchiature. Tuttavia le loro proprietà hanno reso possibili grandi miglioramenti nel campo fotovoltaico. Il risultato di alcuni studi teorici dimostra che l'efficienza di conversione di un singolo quantum dot è pari al 63.2%, circa il doppio ottenuto con la miglior tecnologia al silicio. Inserendo cristalli di varie dimensioni all'interno di un dispositivo fotovoltaico si ottiene un semiconduttore in grado di assorbire in modo ottimale tutto lo spettro solare in quanto

i vari cristalli possono essere regolati per assorbire ogni lunghezza d'onda. Questa realizzazione è in contrasto con la realizzazione a massa eterogenea, in cui gli elementi costitutivi della giunzione vengono mischiati, perché in quei dispositivi i fotoni assorbiti sono solo quelli che hanno una energia precisa; il risultato totale è comunque inferiore. Inoltre, nei dispositivi a massa eterogenea si perdono dei fotoni a causa della riflessione, mentre nei dispositivi quantum dots la riflessione risulta minimizzata. Recenti studi hanno inoltre dimostrato che i quantum dots possono offrire una resistenza di radiazione supplementare e un favorevole coefficiente di temperatura.

Le tabelle seguenti riportano i valori di efficienza della singola cella e l'efficienza ridotta nel caso di più celle unite in un modulo per i vari tipi di celle fotovoltaiche in condizioni di AM1.5 ($P=1000\text{W}/\text{m}^2$) e $T=25^\circ\text{C}$.

Nonostante sia dimostrato che i costi basati sui film sottili e specialmente basata sui semiconduttori composti siano inferiori, il mercato si mantiene fossilizzato sullo sfruttamento delle mature tecnologie basate sul silicio mono e poli-cristallino. La ricerca sui materiali nel campo dei film sottili, in particolare semiconduttori composti, insieme con un miglioramento delle tecnologia industriali, può aumentare ulteriormente le prestazioni dei dispositivi commerciali.

Cap.4 Proprietà di semiconduttore di Cu₂O

Questo capitolo riassume brevemente le varie proprietà elettriche e cristallografiche di Cu₂O, in particolare quelle più interessanti dal punto di vista fotovoltaico e che troveranno spazio nelle trattazioni dei capitoli successivi dedicati dapprima alle tecniche di deposizione di Cu₂O e successivamente alle tecniche di costruzione di celle solari a base di Cu₂O sia a diodo Schottky che a eterogiunzione.

4.1 Struttura cristallina di Cu₂O

La struttura cristallina della cuprite (Cu₂O) risulta dalla compenetrazione di un reticolo cubico a corpo centrato di atomi di ossigeno e di un reticolo cubico a facce centrate di atomi di rame, spostati l'uno rispetto all'altro di un quarto della diagonale della cella elementare.

Cu₂O ha struttura cubica con parametro reticolare

$$a = 0.427 \text{ nm } (4.27 \text{ \AA}),$$

è di colore rossastro, ha densità di circa 6g/cm³, ha elevata temperatura di fusione e non si scioglie in acqua.

Si presenta preferibilmente nella struttura <111>, <100>, <110>.

Il rame ha 1 elettrone di valenza nello strato 4s, mentre l'ossigeno ha 6 elettroni di valenza nello strato 2s-2p

Il d spacing vale circa 0,2463 nm per <111> come si desume dagli archivi XRD e dalla legge di Bragg's

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Parametro reticolare

Il parametro reticolare a si ricava da

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

e vale 0.427nm

Dimensione dei grani

La dimensione dei grani dipende fortemente dalla tecnica di deposizione e dai successivi annealing in temperatura. Si calcola mediante la formula di Scherrer

$$t = \frac{K * \lambda}{B * \cos \theta_B}$$

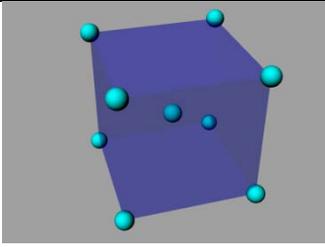
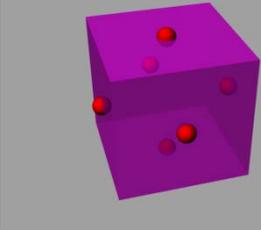
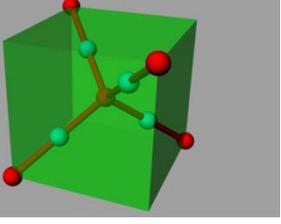
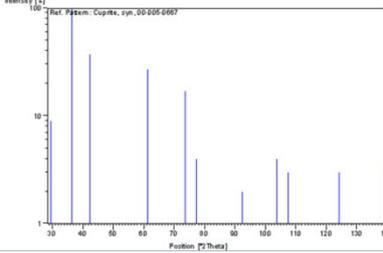
t = thickness of crystallite

K = constant dependent on crystallite shape ($K=0.89$)

λ = x-ray wavelength

B = FWHM (Full Width at Half Maximum)

θ_B = Bragg Angle

																																																																																																				
<p>Ossigeno: reticolo cubico a corpo centrato</p>	<p>Rame: reticolo cubico a facce centrate</p>	<p>Reticolo di Cu₂O</p>																																																																																																		
	<p>Stick Pattern</p> 	<p>Peak list</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>No.</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d [Å]</th> <th>2Theta [deg]</th> <th>I [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>3.02000</td><td>29.555</td><td>9.0</td></tr> <tr><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>2.46500</td><td>36.419</td><td>100.0</td></tr> <tr><td>3</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>2.13500</td><td>42.298</td><td>37.0</td></tr> <tr><td>4</td><td>2</td><td>1</td><td>1</td><td>1.74300</td><td>52.455</td><td>1.0</td></tr> <tr><td>5</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td><td>1.51000</td><td>61.345</td><td>27.0</td></tr> <tr><td>6</td><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>1.35020</td><td>69.571</td><td>1.0</td></tr> <tr><td>7</td><td>3</td><td>1</td><td>1</td><td>1.28700</td><td>73.528</td><td>17.0</td></tr> <tr><td>8</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>1.23300</td><td>77.326</td><td>4.0</td></tr> <tr><td>9</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>1.06740</td><td>92.383</td><td>2.0</td></tr> <tr><td>10</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>0.97950</td><td>103.705</td><td>4.0</td></tr> <tr><td>11</td><td>4</td><td>2</td><td>0</td><td>0.95480</td><td>107.562</td><td>3.0</td></tr> <tr><td>12</td><td>4</td><td>2</td><td>2</td><td>0.87150</td><td>124.228</td><td>3.0</td></tr> <tr><td>13</td><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td>0.82160</td><td>139.292</td><td>3.0</td></tr> </tbody> </table>	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]	1	1	1	0	3.02000	29.555	9.0	2	1	1	1	2.46500	36.419	100.0	3	2	0	0	2.13500	42.298	37.0	4	2	1	1	1.74300	52.455	1.0	5	2	2	0	1.51000	61.345	27.0	6	3	1	0	1.35020	69.571	1.0	7	3	1	1	1.28700	73.528	17.0	8	2	2	2	1.23300	77.326	4.0	9	4	0	0	1.06740	92.383	2.0	10	3	3	1	0.97950	103.705	4.0	11	4	2	0	0.95480	107.562	3.0	12	4	2	2	0.87150	124.228	3.0	13	5	1	1	0.82160	139.292	3.0
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]																																																																																														
1	1	1	0	3.02000	29.555	9.0																																																																																														
2	1	1	1	2.46500	36.419	100.0																																																																																														
3	2	0	0	2.13500	42.298	37.0																																																																																														
4	2	1	1	1.74300	52.455	1.0																																																																																														
5	2	2	0	1.51000	61.345	27.0																																																																																														
6	3	1	0	1.35020	69.571	1.0																																																																																														
7	3	1	1	1.28700	73.528	17.0																																																																																														
8	2	2	2	1.23300	77.326	4.0																																																																																														
9	4	0	0	1.06740	92.383	2.0																																																																																														
10	3	3	1	0.97950	103.705	4.0																																																																																														
11	4	2	0	0.95480	107.562	3.0																																																																																														
12	4	2	2	0.87150	124.228	3.0																																																																																														
13	5	1	1	0.82160	139.292	3.0																																																																																														
<p>Cristallo naturale di Cu₂O</p>	<p>Spettro XRD tipico di Cu₂O</p>	<p>Elenco dei picchi di diffrazione caratteristici di Cu₂O</p>																																																																																																		

4.2 Proprietà elettriche di Cu₂O

Le proprietà elettriche sono fortemente influenzate dal metodo di preparazione di Cu₂O e sono riportate nella tabella seguente:

Cu₂O è normalmente un semiconduttore p-type a causa di vacanze di Cu nel reticolo.

Talora Cu₂O può essere n-type a causa di vacanze di O nel reticolo.

E_{gap} = 2eV di tipo diretto.

La tabella seguente riporta i valori di alcune delle proprietà caratteristiche di Cu₂O

Preparation method	Crystallinity	Conduction type	Resistivity (ohm•cm)	Mobility (cm ² /V•s)	Carrier concentration (cm ⁻³)
Thermal oxidation	Single crystal	p-type			1.03 to 3×10 ¹⁸
Thermal oxidation	Single crystal	p-type		0.08 at 300K 1.0 at 500K	8.5×10 ¹⁶ at 300 K 2.5×10 ¹⁷ at 500 K
Floating zone	Single crystal	p-type		1.8×10 ⁵ at 4.2K	
Electro-deposition	Polycrystalline	p-type	10 ⁶ ~10 ⁸		
Thermal oxidation	Polycrystalline	p-type	Un-annealed: 3.7×10 ³ Annealed: 5.6×10 ² HCl doped: 2.5×10 ²	Unannealed: 75 HCl doped and annealed: 130	
Galvanostatic deposition	Polycrystalline	p-type	5×10 ⁷ at RT 3×10 ⁴ after annealing		
Sputtering	Polycrystalline	p-type	10 ⁴ ~10 ⁶		

Cap. 5 **Metodi di deposizione di Cu₂O**

In questo capitolo vengono rappresentate solo alcune delle molte tecniche utilizzate per la deposizione di Cu₂O, dalle più tradizionali come l'ossidazione termica, l'elettrodeposizione e la deposizione termica a quelle più innovative e sofisticate che permettono la realizzazione di film sottili come ad esempio lo sputtering, la tecnica sol gel e l'irradiazione infrarossa. La varietà di tecniche utilizzate dai vari autori degli studi pubblicati in letteratura per realizzare le deposizioni di Cu₂O, che portano a proprietà cristallografiche, elettriche ed ottiche anche molto diverse tra loro, dimostra come non esista ad oggi una tecnica consolidata e industrializzata per la deposizione. Comunque, i continui miglioramenti nelle caratteristiche di Cu₂O ottenuto e delle interfacce con altri materiali, fanno intravedere ampi margini di crescita.

5.1 Cu₂O ottenuto mediante Ossidazione Termica

Il metodo di produzione di Cu₂O per ossidazione termica del rame è forse il più semplice ed economico.

Mediante ossidazione termica viene realizzata una struttura del tipo Cu/Cu₂O/Au, dove Cu è il contatto frontale, e forma con Cu₂O una giunzione metallo-semiconduttore. L'oro è il contatto inferiore che forma con Cu₂O un contatto ohmico. Di questa viene studiato il comportamento fotocapacitivo.

Per la realizzazione si è usato un foglio di rame puro al 99,99% di dimensioni 10mmx10mm e di spessore 200µm che è stato prima pulito con acetone e una miscela di acido nitrico e acqua deionizzata.

Per ottenere una superficie molto pulita il rame è stato posto in forno a 700°C per 10 min con un flusso di idrogeno sopra il campione. Lasciando raffreddare lentamente il campione a temperatura ambiente, un sottile strato (2 µm) di CuO e di altri contaminanti formati sulla superficie saltano via spontaneamente con l'aiuto del flusso di idrogeno, lasciando una superficie di rame metallico molto pulita.

Per la crescita di Cu₂O, il rame metallico ottenuto dal processo precedente è stato messo in forno, a 1040°C per 5 min, appeso ad un filo di platino in modo da esporre al calore

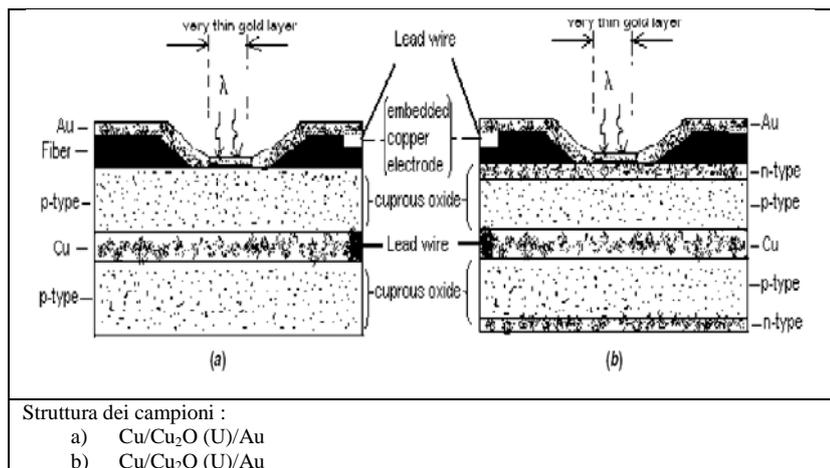
entrambe le facce di Cu. Successivamente è stato lasciato raffreddare a temperatura ambiente. Il tutto è stato poi ricotto a 600°C per altri 5 min. A questo punto si sono scelti due differenti percorsi. Alcuni campioni sono stati lasciati raffreddare spontaneamente a temperatura ambiente (detti **Unquenched** o “Non raffreddati”). Altri sono stati raffreddati rapidamente in acqua deionizzata (detti **Quenched** o “raffreddati”) e in questo caso si dimostrerà che si è ottenuta una giunzione p/n di Cu₂O.

Si sono formati in questo modo strati di Cu₂O (32 µm) e CuO (1 µm) su entrambe le facce della lamina di rame. Ovvero si sono ottenuti i seguenti strati:

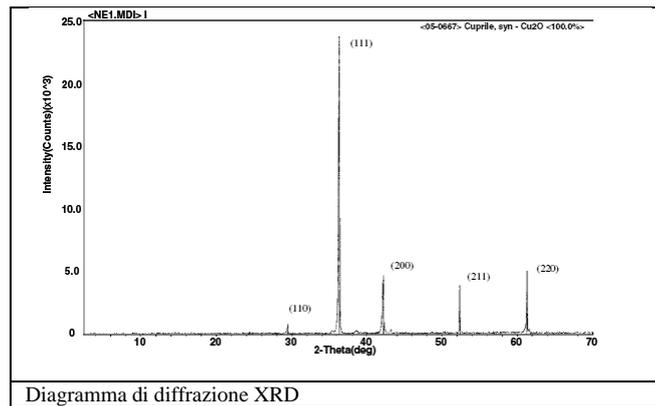
CuO/Cu₂O(U)/Cu/Cu₂O(U)/CuO

CuO/n-Cu₂O(Q)/p-Cu₂O(Q)/Cu/p-Cu₂O(Q)/n-Cu₂O(Q)/CuO

Gli strati di CuO sono stati rimossi dai campioni ponendoli in immersione in una soluzione di acido cloridrico HCl(20%) e acido solforico (20%) per 1 min. Dopo risciacquo con acqua deionizzata, sono stati immersi in acido nitrico HNO₃ concentrato per 10s e poi risciacquati nuovamente in acqua deionizzata. Per fissare i campioni è stato realizzato uno strato di una speciale fibra se su questo uno strato d’oro Au per il contatto ohmico, su cui è stato aperto un foro conico fino a raggiungere il Cu₂O per realizzare un film molto sottile di oro depositato via sputtering a 10⁻⁶ mbar, in modo da permettere l’ingresso della luce. In pratica si è usato solo un lato della struttura Cu/Cu₂O, lasciando l’altra inutilizzata.



L’analisi XRD mostra vari picchi, il che indica la crescita di Cu₂O policristallino, anche se la direzione <111> è predominante.



In pratica si sono usate le strutture:

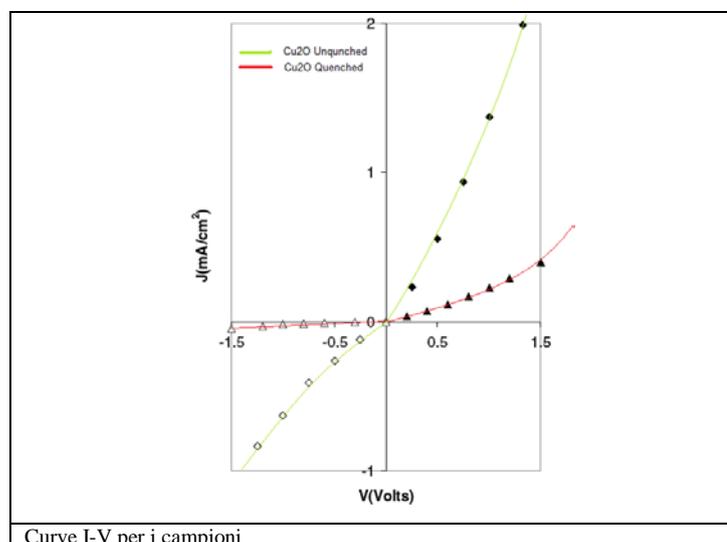
Au/ Cu₂O(U)/Cu usando Cu₂O “non raffreddato”

Au/n-Cu₂O(Q)/p-Cu₂O(Q)/Cu usando Cu₂O “raffreddato”

Per determinare il tipo di portatori di carica di Cu₂O “raffreddato” e Cu₂O “non raffreddato” si sono usati il metodo “quattro punte” e il metodo “termo-galvanometrico”.

Nel metodo a quattro punte i quattro elettrodi sono stati posti alla superficie dei campioni raffreddati e non raffreddati: in entrambi i casi si è letto sul display che si tratta di un semiconduttore p-type. Si suppone per ora che i puntali appuntiti abbiano perforato il sottile strato n-type. Nel metodo termo galvanometrico si è effettuato un collegamento elettrico nello strato di rame e poi i contatti Cu e Cu₂O sono stati collegati al galvanometro. Scaldando il contatto di rame, si è verificata la direzione del flusso di corrente. Anche in questo caso si conclude che si tratta di p-type in entrambi i casi.

Le curve I-V mostrano invece che solo il campione con Cu₂O “raffreddato” si comporta come un diodo il che dimostra che solo in questo caso si ha una giunzione p-n con una certa altezza di barriera.



Verde: campione non raffreddato: non rettificante
Rosso: campione raffreddato: rettificante

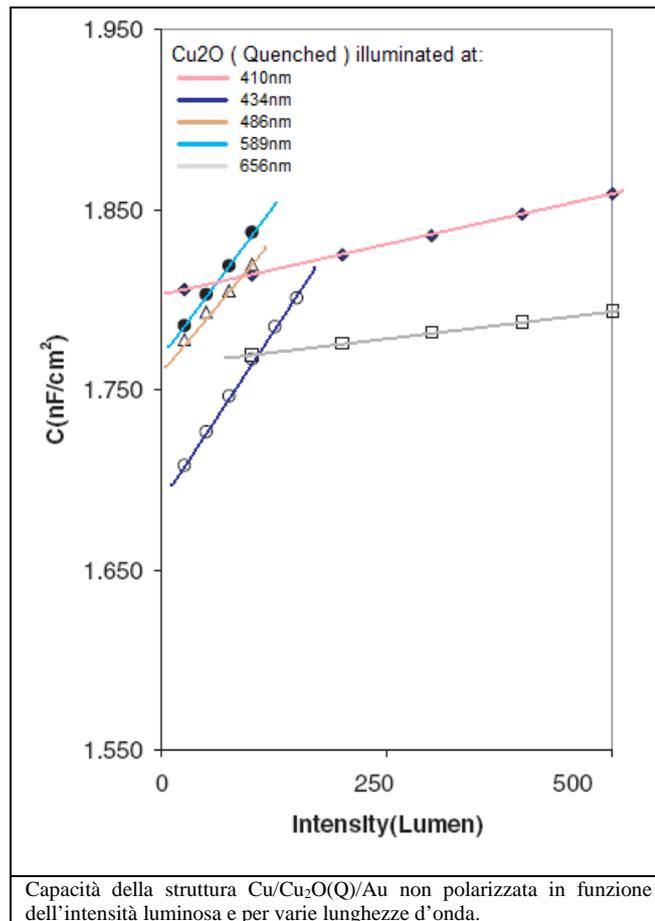
Per determinare la localizzazione e l'origine della giunzione si è usata la polarità del potenziale applicato.

Nell'analisi del campione con Cu₂O "raffreddato" (Au-nCu₂O-pCu₂O-Cu) si vede che per tensioni positive (Au negativo, Cu positivo) la corrente cresce esponenzialmente al crescere del potenziale per polarizzazione diretta. Mentre per polarizzazione inversa (Au positivo, Cu negativo) la corrente rimane sempre molto bassa e cresce in modulo molto lentamente.

Da qui si può dedurre che lo stato p-type è rivolto verso il rame mentre lo stato n-type è rivolto verso il contatto di oro.

Nell'analisi del campione con Cu₂O "non raffreddato" si vede che la corrente cresce "quasi" esponenzialmente sia per tensioni positive che per tensioni negative, e la differenza tra polarizzazione diretta e inversa non è rilevante. Così si deduce che la giunzione p-n nel campione "non raffreddato" è assente.

Quando poi i campioni sono stati illuminati attraverso il foro ricoperto dal film sottile di Au, si è visto che il campione "raffreddato" ha proprietà foto capacitive mentre nel campione "non raffreddato" sono assenti. Inoltre la capacità aumenta linearmente con l'intensità luminosa.



In letteratura il meccanismo foto capacitivo in strutture Metallo/Ossido/Metallo o Metallo/Ossido/Semiconduttore/Metallo è spiegato mediante stati all'interfaccia sotto al livello di Fermi dovuti ad imperfezioni del reticolo. Quando questi stati, normalmente occupati, vengono illuminati, le cariche vengono liberate in banda di conduzione o in banda di valenza dipende dal tipo di materiale. Per un semiconduttore n-type accadono 3 processi:

- 1) Gli elettroni eccitati dagli stati interstiziali (nella regione di svuotamento) alla banda di conduzione fanno diminuire la carica intrappolata e quindi diminuisce l'altezza di barriera e aumenta la capacità.
- 2) Gli elettroni eccitati dagli stati più profondi della regione di svuotamento alla banda di conduzione, lasciano nella regione di svuotamento una carica più positiva e visto che gli elettroni vengono spazzati dal campo elettrico, l'altezza di barriera cala e la capacità aumenta.
- 3) Gli elettroni eccitati dalla banda di valenza verso stati superficiali o in banda di conduzione fanno aumentare la conducibilità del materiale.

Secondo i circuiti equivalenti nel caso di :

- Cu/Cu₂O(U)/Au si ha solo la capacità geometrica per unità di area $C_g = \epsilon_0 \epsilon_r / d$ pari a circa 0.17 nF/cm²
- Cu/Cu₂O(Q)/Au si ha $C_t = C_g + C_e$ con

$$C_e = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r N_D}{n_T}$$

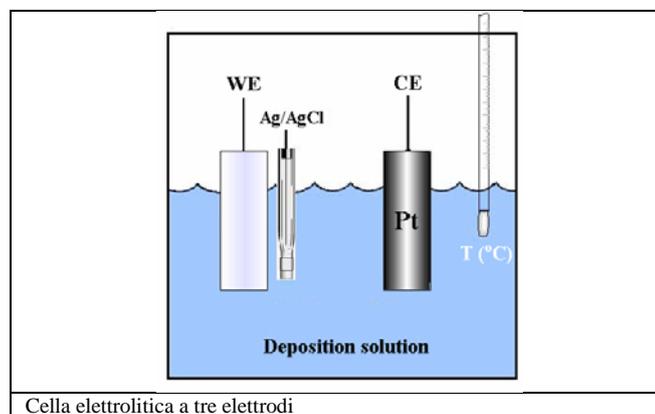
(dove N_D e n_T sono rispettivamente le densità dei donatori e la densità delle cariche intrappolate negli stati all'interfaccia). La misura della capacità qui porta a 1.6nF/ cm² mostra che è effettivamente più alta e dimostra il contributo alla capacità dato dalla giunzione p-n la cui dipendenza dall'illuminazione è spiegata appunto dagli strati superficiali sotto il livello di Fermi che si svuotano di carica all'arrivo dell'illuminazione e gli elettroni saltano in banda di conduzione e portati dal campo elettrico sull'n-type Cu₂O(Q). la densità di carica intrappolata negli stati superficiali (n_T) diminuisce e quindi la capacità aumenta.

<p>Struttura Cu/Cu₂O(U)/Au:</p> <p>i) Diagramma a bande di energia</p> <p>ii) Struttura</p> <p>iii) Capacità equivalente</p>	<p>Struttura Cu/Cu₂O(Q)/Au:</p> <p>i) Diagramma a bande di energia</p> <p>ii) Struttura</p> <p>iii) Capacità equivalente</p>

5.2 Cu₂O ottenuto mediante Elettrodeposizione

Cu₂O può essere preparato in molti modi. Al confronto con altri metodi la deposizione elettrochimica ha dei vantaggi legati al minor costo di produzione, a un più semplice controllo dei parametri, e alla possibilità di effettuare deposizioni su grandi aree.

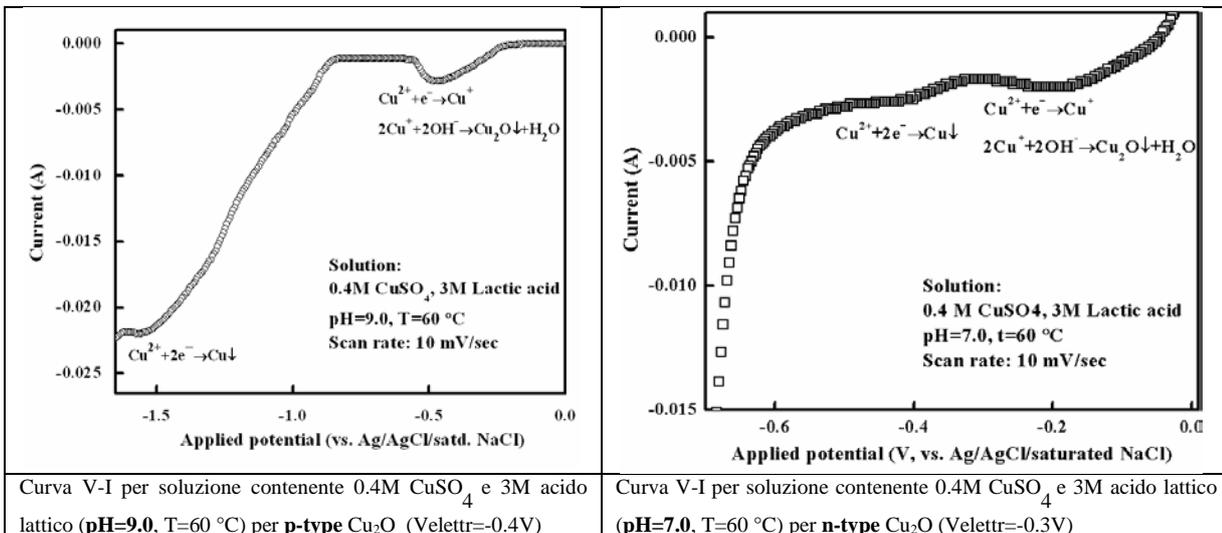
Sono stati usati due tipi di substrato per differenti scopi: vetrino ITO (Indium Tin Oxide) e lamine di metallo (rame, titanio). L'ITO è usato soprattutto per la caratterizzazione ottica. I substrati metallici (purezza 99,999%) sono usati soprattutto per le caratterizzazioni elettriche e hanno dimensioni 1x4 cm. Prima della deposizione la superficie dell'elettrodo working è pulito mediante sgrassaggio e processo di etching. Lo sgrassaggio serve a rimuovere eventuali contaminazioni organiche alla superficie. Si effettua mediante immersione in acetone, etanolo o isopropanolo in bagno a ultrasuoni per 15 min. Dopo la procedura di sgrassaggio il substrato viene risciacquato in acqua deionizzata. Il processo di etching serve a rimuovere contaminazioni non organiche e ossidi presenti alla superficie. Vengono usati differenti processi di etching per differenti substrati. I supporti ITO sono trattati con HCl diluito per 2 min mentre i substrati metallici sono trattati in acido nitrico HNO₃ per 2 min. Oltre all'etching chimico per la deposizione di Cu₂O si usa anche etching elettrochimico. Il substrato di rame è posto come elettrodo working. L'elettrodo di riferimento è Ag/AgCl/ saturo NaCl. Applicando un certo potenziale, si forma una corrente attraverso la cella e gli atomi di rame alla superficie si ossidano alla forma solubile ione Cu²⁺ lasciando scoprire una superficie pulita utile per la successiva deposizione. Cu₂O viene elettrodeposato da una soluzione contenente 0.4M di solfato di rame e 3M di acido lattico. L'acido lattico è usato per stabilizzare gli ioni Cu²⁺ su soluzioni con PH>7. Cu₂O viene elettrodeposato in una cella a 3 elettrodi come in figura.



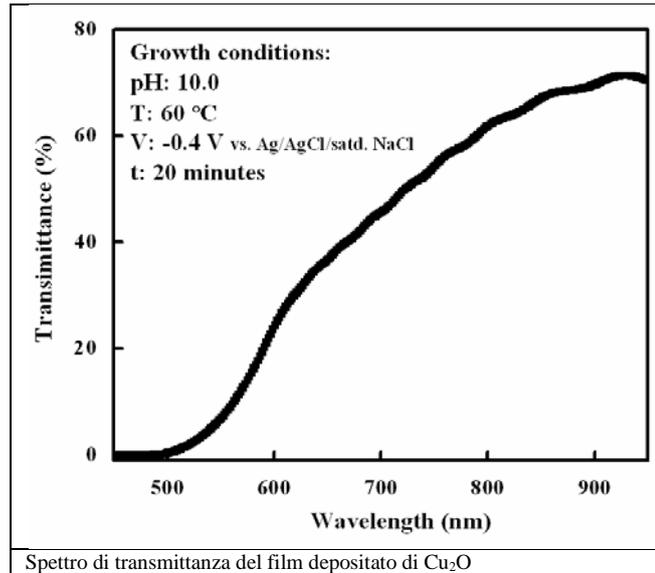
Per la deposizione di Cu₂O il pH della soluzione è accuratamente controllato tra 5.8 e 12 aggiungendo 4M NaOH e la temperatura della soluzione è mantenuta a 60°C- Cu₂O viene elettrodepositato a potenziale costante tra -0.2V e -0.4V (verso Ag/AgCl/ saturo NaCl) per 30 min.

Un aspetto interessante di Cu₂O elettrodepositata è l'influenza del PH sull'orientazione dei grani nel film. Nei primi report (Rakhshani) si depositava Cu₂O in soluzione alcalina (PH=9) e si trovava un'orientazione <100> indipendente dalla storia di deposizione e tipo di substrato. Successivi lavori dello stesso gruppo hanno mostrato che a PH > 10.2 si osserva un'orientazione preferenziale <111>. Oltre a queste due orientazioni principali esiste una terza orientazione preferenziale <110> in un ristretto range di <PH compreso tra 9.4 e 9.9.

I parametri di deposizione vengono calcolati effettuando dapprima una misura V-I nella stessa celle elettrolitica che verrà usata per la deposizione. Secondo la curva V-I la deposizione di Cu₂O avviene con potenziali tra -0.17V e 0.56V. in particolare è stato scelto -0.4V come potenziale di deposizione per avere una ragionevole “deposition rate”.



Lo spettro di trasmittanza misurato con spettrofotometro 400nm – 1100nm mostra che le caratteristiche ottiche del Cu₂O elettrodepositato non cambiano quasi per nulla col PH. Si vede inoltre che ha un flesso per λ=600nm che è proprio la lunghezza d'onda critica per l'E_{Gap} di Cu₂O.



Per analizzare lo spettro si usa l'equazione di Tauc

$$(\alpha h\nu)^n = A (h\nu - E_g)$$

α è il coefficiente di assorbimento

n dipende dalla natura del bandgap

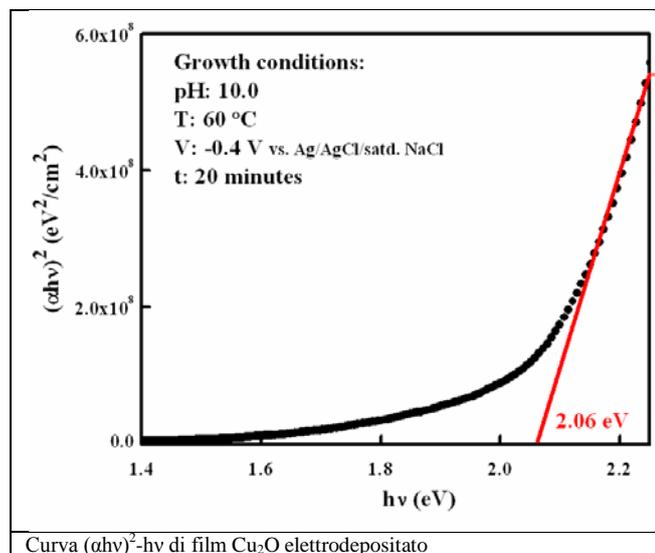
$n=1/3$ per transizione indiretta vietata

$n=1/2$ per transizione indiretta ammessa

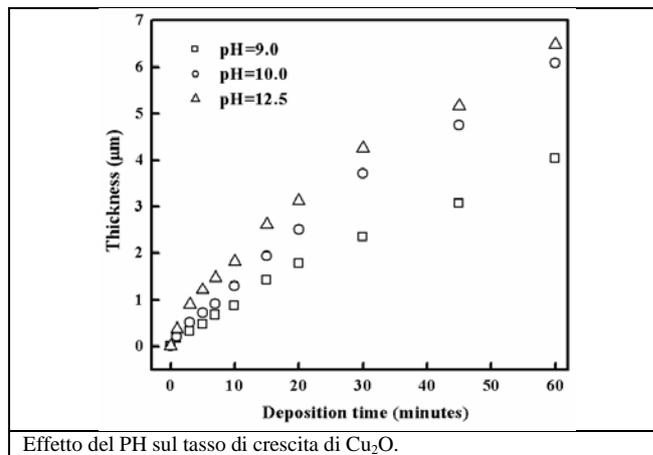
$n=2/3$ per transizione diretta vietata

$n=2$ per transizione diretta ammessa

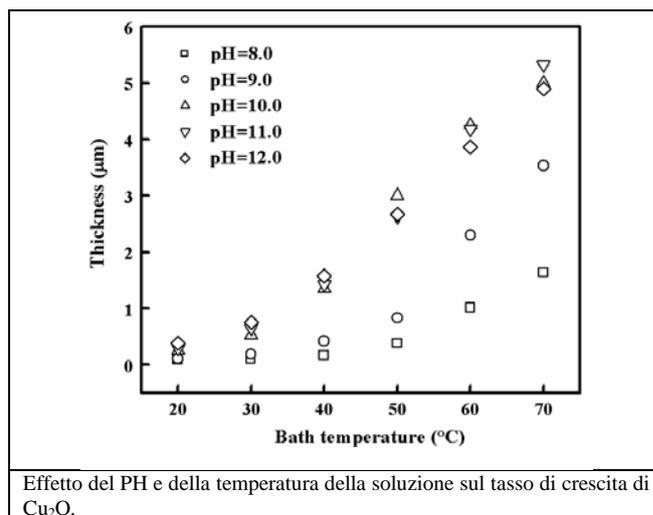
solo per $n=2$ si ha un grafico $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ lineare il che indica che il Cu₂O ha band-gap diretto. Inoltre l'intercetta con l'asse $h\nu$ mostra che Cu₂O ha in questo caso band-gap di 2.06eV che è in linea con quanto riportato nei testi per Cu₂O.



Generalmente il tasso di crescita del film dipende dal potenziale applicato (mantenuto costante), dalla temperatura della soluzione, dal tempo di elettrodeposizione, dalle specie elettroattive. Da notare che tutte le curve mostrano una crescita, ma decelerata, del tasso di crescita all'aumentare del tempo di deposizione. Questo a differenza di tecniche fisiche di deposizione come l'evaporazione termica o lo sputtering. L'elettrodeposizione è infatti strettamente legata al processo di trasferimento di elettroni alla superficie dell'elettrodo. Con l'andare del tempo il supporto ITO si copre gradualmente di Cu₂O che è molto meno conduttivo dell'ITO e quindi il trasferimento di elettroni alla superficie dell'elettrodo è ridotta causando un rallentamento della crescita.



Per verificare l'effetto della temperatura sul tasso di crescita si sono fatte deposizioni per 30 min con 20°C < T < 70°C e 8 < PH < 12. Il tasso di crescita aumenta sia con la temperatura che col PH.

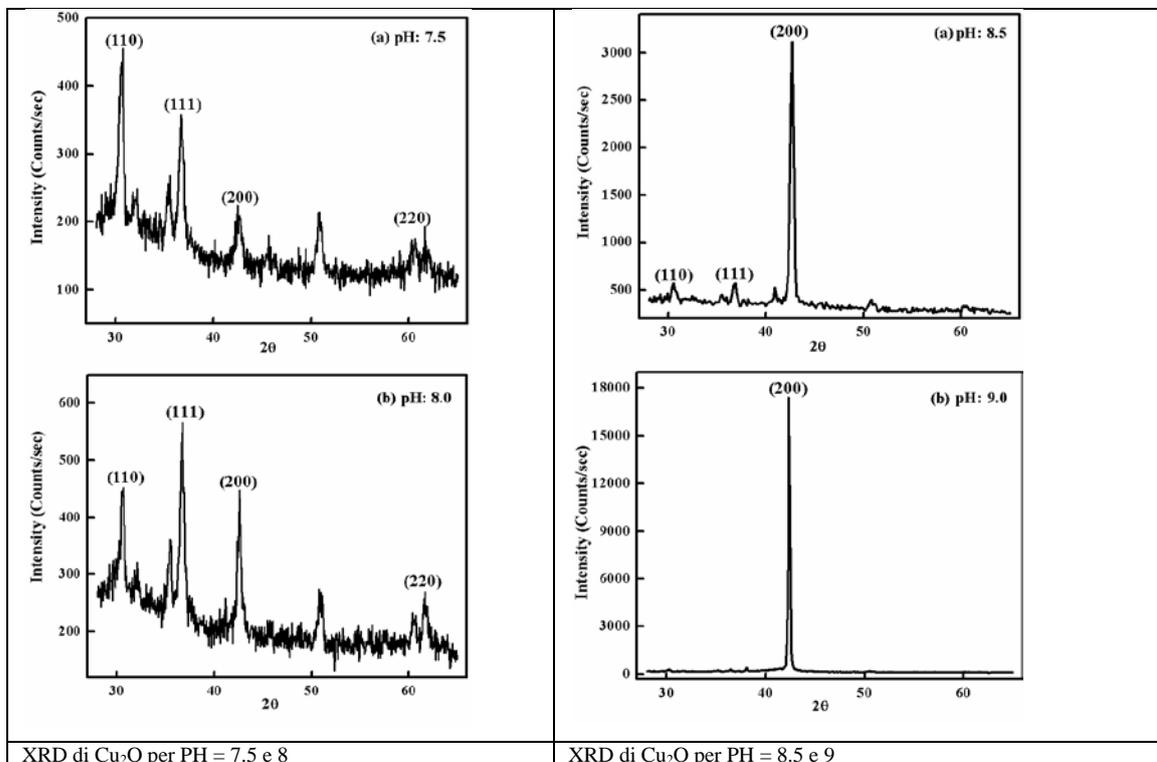


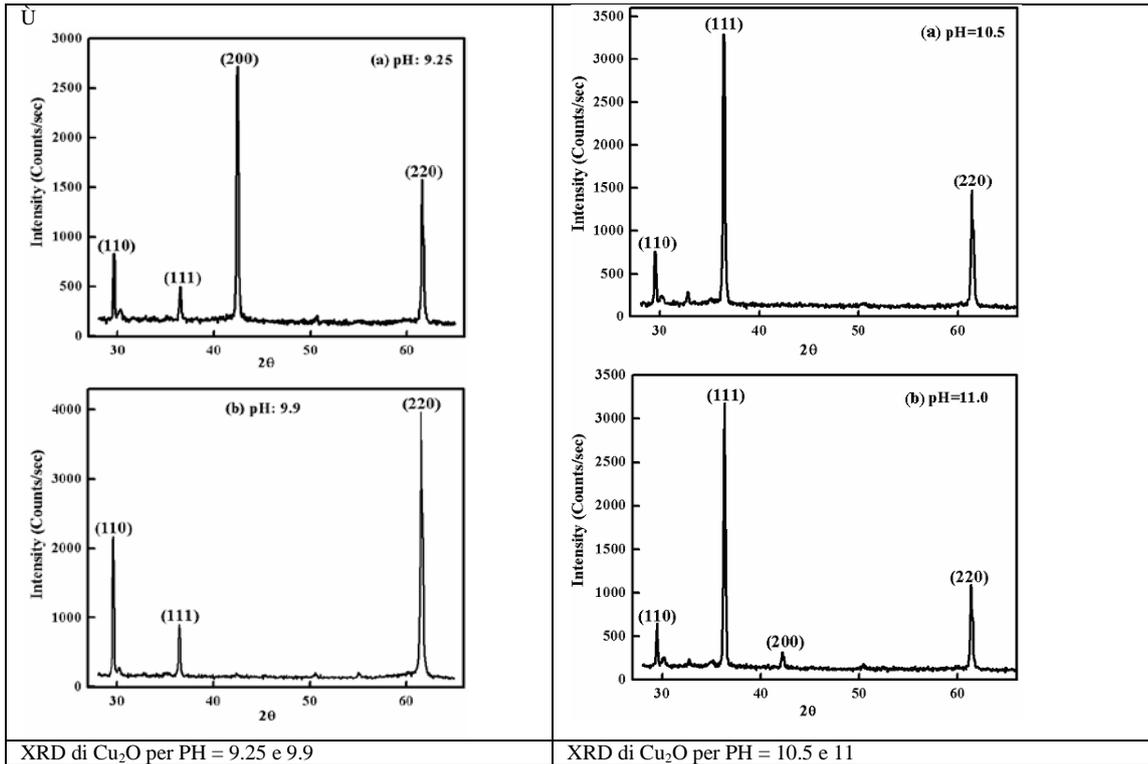
Generalmente la crescita dei cristalli avviene in due passi: nucleazione e crescita dei grani. A una data temperatura lo spessore del film è dato principalmente dalla

concentrazione di specie elettroattive quali Cu²⁺ e OH⁻. Poiché Cu²⁺ è mantenuto costante per tutte le deposizioni è OH⁻ (ovvero il PH) il fattore dominante. Al crescere del PH della soluzione è più facile la nucleazione di Cu₂O alla superficie dell'elettrodo il che porta a tassi di crescita più elevati. A un fissato PH, Cu²⁺ e OH⁻ sono costanti e allora il tasso di crescita è dovuto alla temperatura. Più alta è la temperatura e più facilitata è la formazione di nuclei di Cu₂O e la crescita dei grani, il che porta a un più rapido tasso di crescita. Il PH della soluzione non influenza solo il tasso di crescita del Cu₂O policristallino ma anche l'orientazione e la morfologia superficiale del film. Al variare del PH si hanno 3 diverse orientazioni preferenziali mostrate dall'XRD e SEM. Dall'XRD si vede che

- per PH<8.2 il Cu₂O ha una struttura poco cristallina e non c'è orientazione preferenziale
- per 8.2<PH<9 la cristallinità migliora considerevolmente con direzione preferenziale <100>
- per 9.4<PH<9.9 cambia la direzione preferenziale da <100> a <110>
- per PH>10.2 il picco <111> diventa predominante.

Il range piuttosto stretto di PH in cui compare <110> è forse un motivo ragionevole del perché sia stato sempre omissso in studi precedenti a quello di WANG.



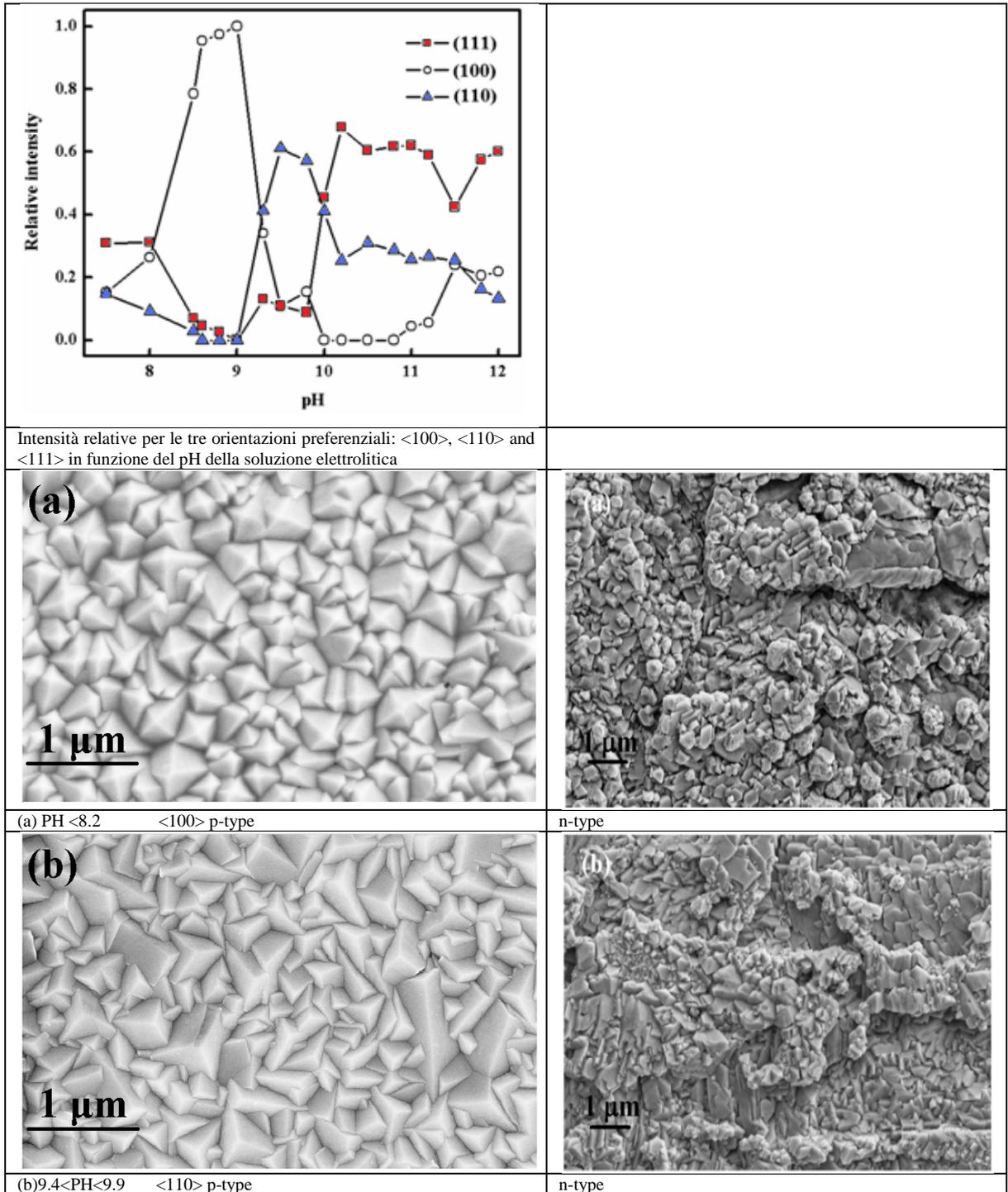


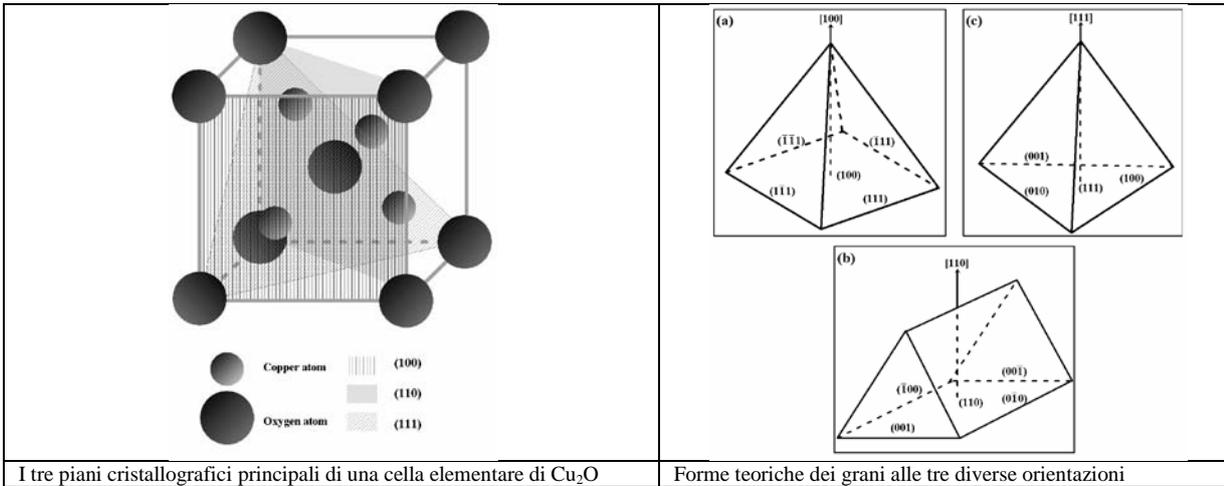
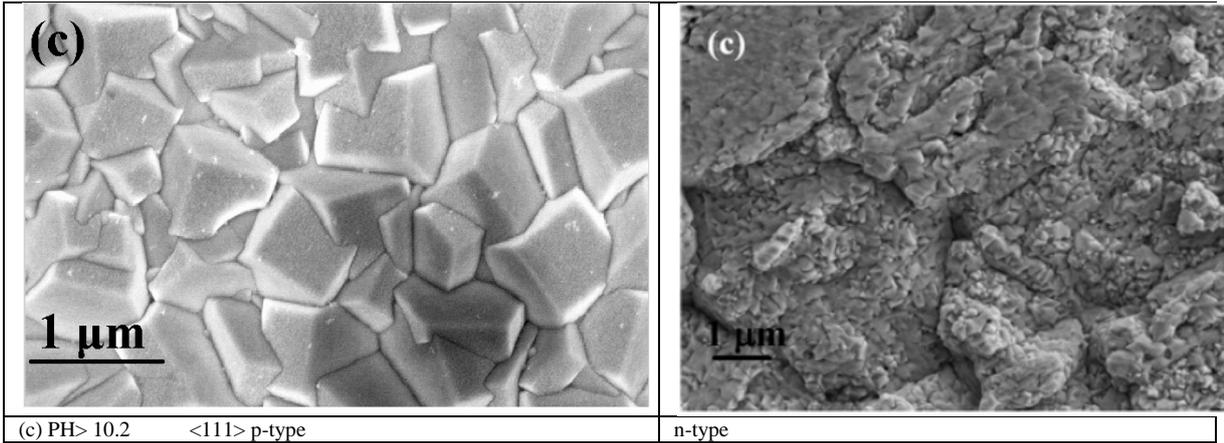
I campioni con orientamento <100> appaiono come piramidi a 4 facce e con dimensione media dei grani pari a 0.3 μm

I campioni con orientamento <110> appaiono come prismi a facce triangolari e con dimensione media dei grani pari a 0.2 ... 0.8 μm

I campioni con orientamento <111> appaiono come piramidi a 3 facce e con dimensione media dei grani molto grande e pari a 0.8 μm

Rakhshani è forse il primo ad aver riportato gli effetti del PH sull'orientazione dei grani e la morfologia della superficie di Cu₂O elettrodeposato. Anche Zhou pubblicò risultati simili.





I tre piani cristallografici principali di una cella elementare di Cu₂O

Forme teoriche dei grani alle tre diverse orientazioni

L'orientazione cristallografica, dovuta alla variazione del PH, fa variare le caratteristiche elettriche. Misure capacità-tensione sono eseguite in una cella elettrolitica a tre elettrodi in cui l'elettrodo working è Cu₂O e l'elettrodo di riferimento è Ag/AgCl/saturo KCl. La curva Mott-Schottky (1/C² vs. V) mostra pendenza negativa, il che denota che Cu₂O così elettrodepositato è un semiconduttore p-type. L'equazione Mott-Schottky

$$\frac{1}{C_{CS}^2} = -\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 N_A} * \left(V - V_{fb} + \frac{KT}{e} \right)$$

C_{CS}² = capacità della regione spaziale

ε = costante dielettrica del Cu₂O

ε₀ = permittività del vuoto

A = area dell'elettrodo Working

N_A = concentrazione dei portatori

V = tensione applicata

V_{fb} = potenziale della flat band

K = costante di Boltzman ($1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K)

T = temperatura assoluta (298 K)

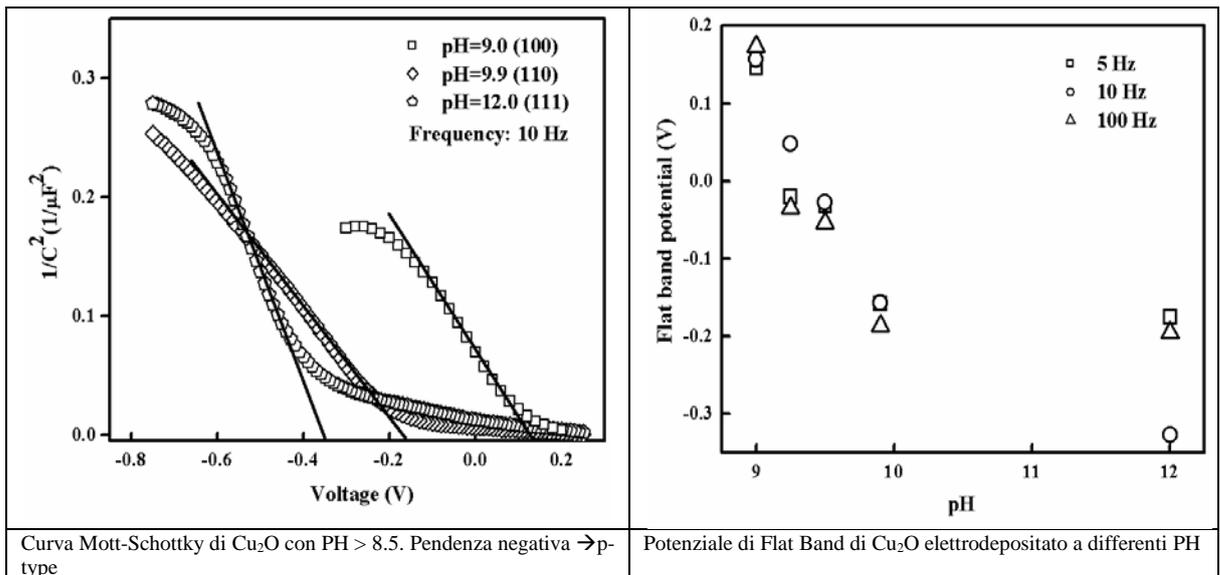
e = carica elettronica ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C)

dalla pendenza S e dall'intercetta V_0 si ottengono la concentrazione dei portatori e il potenziale di flat band secondo le equazioni

$$N_A = \frac{2}{e \epsilon \epsilon_0 A^2 S}$$

$$V_{fb} = V_0 + \frac{kT}{e}$$

N_A varia tra $2 \cdot 10^{18} \dots 5.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, V_{fb} viene riportata in figura.



Il Cu_2O è noto come semiconduttore p-type .

Le celle fotovoltaiche sono quindi state costruite o come diodi schottky metallo-isolante-semiconduttore o come etero giunzioni con semiconduttori n-type come TiO_2 ZnO ecc. Le celle così realizzate hanno efficienza massima 2%. La conclusione degli studi fatti, è concorde nel ritenere che l'efficienza della cella solare possa aumentare anche al 10% utilizzando omogiunzioni.

Solo pochi studi sono stati finora fatti su Cu_2O n-type. La vacanze di Cu (che portano a p-type) potrebbero essere sostituite da vacanze di O (che porterebbero a n-type). Come già visto il PH controlla la direzione cristallografica. Vacanze di Cu suggeriscono una

maggior concentrazione di O nel film. Ipotizzando di ridurre l'O nel film si dovrebbe poter ridurre le vacanze di Cu e aumentare le vacanze di O, portando a un semiconduttore n-type. Il controllo di O incorporato nel cristallo è ancora una volta effettuato col PH. In base a questa ipotesi si è potuta costruire una omogiunzione p-n di Cu₂O mediante elettrodeposizione a due step. A quanto risulta il lavoro di WANG è il primo che ha portato a realizzare un'omogiunzione p-n di Cu₂O.

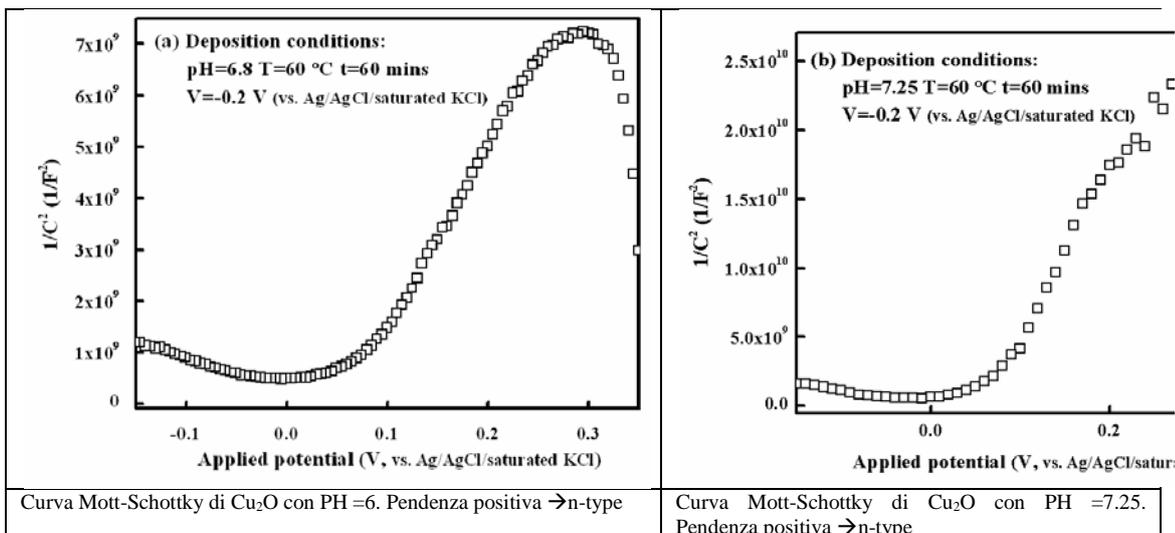
Per la realizzazione di Cu₂O n-type si sono usati campioni di rame 1x4cm purezza 99,9% come elettrodo working e platino come elettrodo counter. La soluzione elettrolitica contiene 0.4 M di solfato di rame e 3M di acido lattico solo che ora il PH è controllato tra 6.5 e 7.5 aggiungendo 4M NaOH. Il potenziale applicato è di -0.3V (vs, Ag/AgCl/ saturo NaCl 9. La temperatura della soluzione è tenuta a 60°C e si elettrodepositata per 60 minuti. La corrente corrispondente è molto minore rispetto alla deposizione di Cu₂O p-type il che porta a un tasso di crescita molto più lento e quindi ad un tempo di deposizione più elevato (60 min per n-type contro 30 min per p-type).

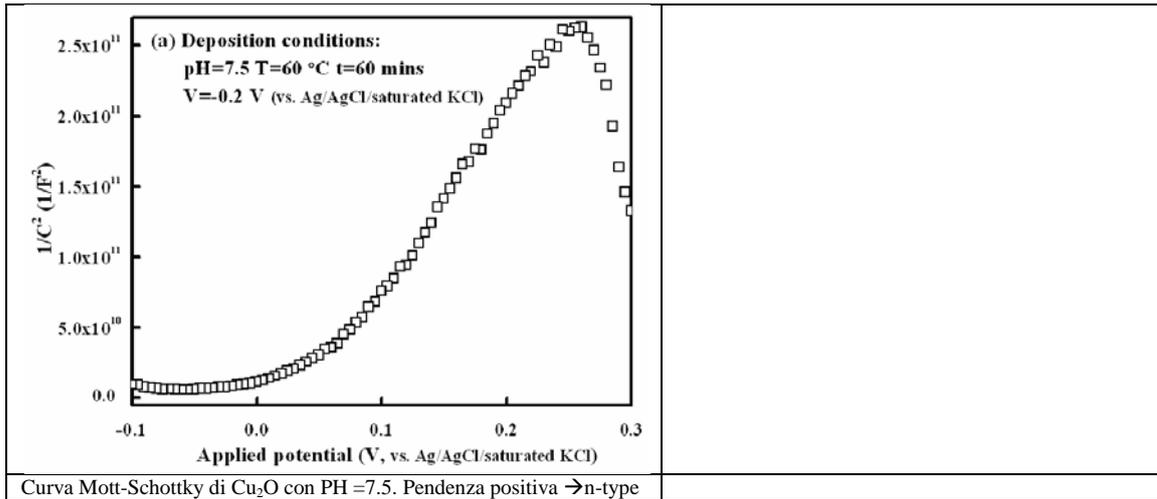
La granularità a bassi PH è molto meno regolare e i grani molto più piccoli di quelli ottenuti ad elevati PH.

Il tipo di conduzione è osservato mediante misura capacità-tensione e di foto corrente.

Le misure capacità tensione vengono effettuate su campioni di Cu₂O ottenuti a vari PH in una cella elettrolitica a 3 elettrodi dove il Cu₂O è l'elettrodo working e l'elettrodo di riferimento è Ag/AgCl saturo KCl. La soluzione è 0.1 M tetrabuttilammonio esafluorofosfato in aceto nitrile.

Le misure Mott-Schottky ($1/C^2$ vs. V) sono riportate in figura.





Come si vede per PH < 7.5 le curve Mott-Schottky hanno pendenza positiva il che indica un semiconduttore di tipo n-type. Ancora dalla pendenza (S) e dall'intercetta (V_0) si può ricavare la concentrazione dei portatori e il potenziale flat band

$$N_D = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2 S}$$

$$V_{fb} = V_0 - \frac{kT}{e}$$

Di seguito i valori ricavati:

	PH=6.8	PH=7.25	PH=7.5
N_D (* 10^{15} cm ⁻³)	7.38	2.32	0.2
V_{fb} (V)	0.086	0.079	0.071

Oltre alle misure capacità-tensione anche la misura di foto corrente conferma il tipo di semiconduttore Cu₂O ottenuto. Si usa una sorgente luminosa (lampada tungsteno o alogena) ad ampio spettro luminoso, usando intervalli on-off di 5 s. Il Cu₂O è l'elettrodo working in una cella a 3 elettrodi col film di Cu₂O rivolto verso la sorgente luminosa. L'elettrodo counter è platino e l'elettrodo di riferimento Ag/AgCl/saturo KCl. La soluzione è 0.5 M solfato di sodio (Na₂SO₄) con 0.1 M HCOONa.

Per un semiconduttore di tipo n, immerso in soluzione che produca una regione di svuotamento, appena la luce colpisce la superficie si generano coppie e-h⁺ che vengono separate dal campo elettrico all'interno della zona di svuotamento. Gli elettroni vanno verso il semiconduttore e le lacune verso la soluzione generando una corrente anodica.

Per un semiconduttore di tipo p gli elettroni e le lacune generati nella regione di svuotamento si spostano in senso opposto generando una corrente catodica. Quindi dal verso della corrente è possibile stabilire il tipo di semiconduttore p o n.

Si è visto che Cu_2O elettrodepositato a $\text{PH} < 7.5$ genera corrente anodica indicando un comportamento da semiconduttore di tipo n.

Si è visto che Cu_2O elettrodepositato a $\text{PH} = 11$ genera corrente anodica indicando un comportamento da semiconduttore di tipo p.

5.3 Cu₂O ottenuto mediante Deposizione Chimica

Tra i vari metodi possibili per la realizzazione di Cu₂O, la deposizione chimica, frequentemente usata per la deposizione di film sottili di ossidi metallici, è una possibile alternativa all'elettrodeposizione. E' un processo non costoso, che non richiede alto vuoto, non richiede alte temperature e permette facilmente la copertura di grandi superfici. Questa tecnica è basata sul rilascio controllato di ioni metallici. Nel caso di ossidi metallici la deposizione segue un processo a due passi: deposizione del film idrato e successiva decomposizione pirolitica nel film anidrato. Come supporto si è usato vetro.

Per la deposizione riportata in letteratura serve:

20ml di 0.1M nitrato di rame Cu(NO₃)₂

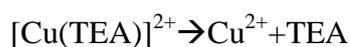
20ml di 0.1M idrazina (NH₂ NH₂)

5.5ml di 0.1M trietanolamine (TEA)

Tra le varie composizioni studiate, quella che ha dato risultati migliori è stata composta dissolvendo 9.664g di Cu(NO₃)₂·3H₂O in 400ml di acqua distillata; 1.23ml di NH₂ NH₂ sciolti in 400ml di acqua distillata e 27.3 ml di TEA in 200ml di acqua distillata. Il tutto in un backer da 50ml.

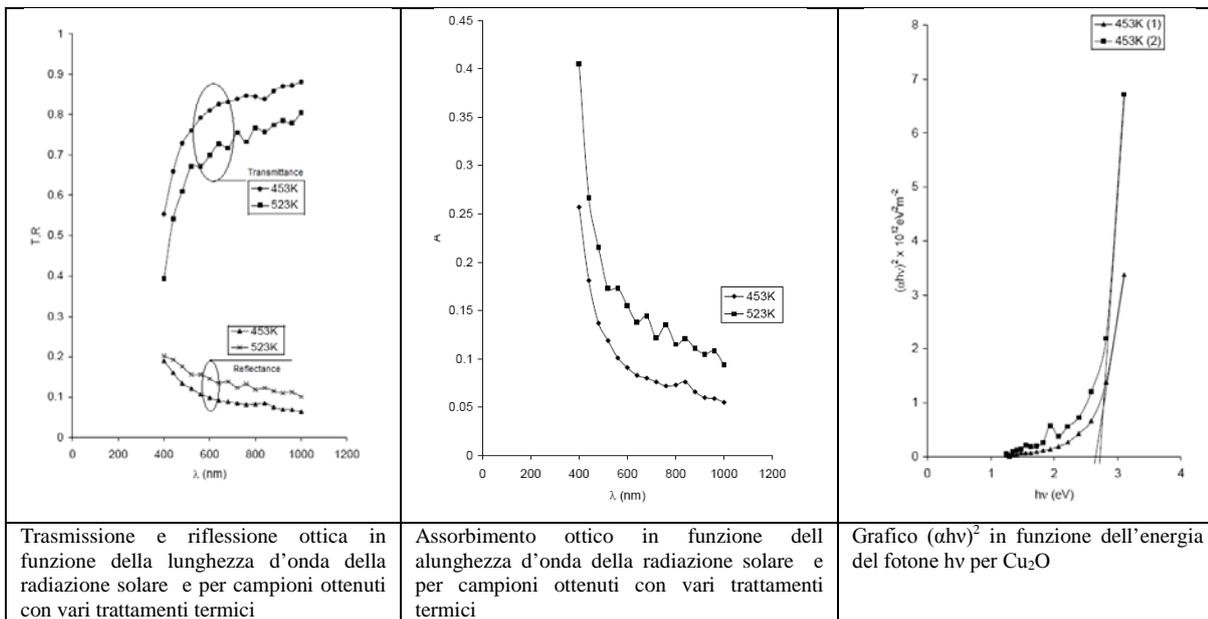
Come substrato si sono usati dei vetrini 76x26x1mm. Prima della deposizione i vetrini sono stati puliti con acido nitrico e acido cloridrico, lavati con detergente e risciacquati in acqua distillata. I vetrini sono stati tenuti sospesi verticalmente all'interno del baker. L'aggiunta di TEA al Cu(NO₃)₂ ha portato ad un colore blu profondo. L'aggiunta ulteriore di (NH₂ NH₂) ha prodotto un suono sibilante dovuto al rilascio di azoto e un rapido cambiamento di colore prima verso il giallo, poi verso il rosso e infine blu. Il periodo ottimale di crescita è di 4-5 ore. Il film depositato è di colore giallo o rosso ma che nel tempo torna giallastro.

Alcuni campioni sono stati poi ricotti a 453°K e a 523°K. Di seguito il processo di deposizione.



I campioni ottenuti sono stati analizzati allo spettrofotometro e all'EDXRF (Energy Dispersive Xray Fluorescence). Si è visto che per tempi di deposizione inferiori all'ottimale di 4-5 ore il film formatosi non era uniforme. Per tempo di deposizione molto più lunghi dell'ottimale si sono formati dei depositi bluastri indesiderati.

Nella regione UV (<400nm) la maggior parte della luce è assorbita e in parte riflessa: la trasmittanza è trascurabile. Al bordo tra la radiazione UV e quella visibile la trasmittanza sale rapidamente da 39.4% a 88.1% e poi molto lentamente. La riflettenza decade esponenzialmente al crescere della lunghezza d'onda dal 20.1% al 6.4%.



Il coefficiente di assorbimento α è legato all'energia dei fotoni hv dalla relazione di Tauc :

$$(\alpha hv)^2 = A (hv - E_g)$$

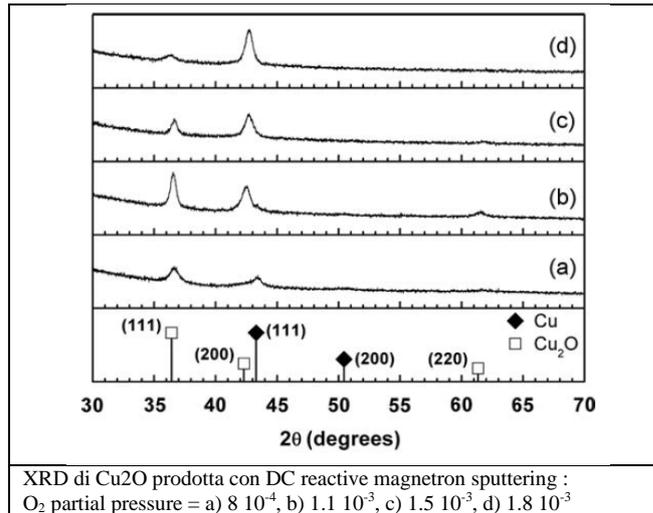
Da cui si ricava E_{GAP} dall'intersezione con l'asse hv della retta che approssima il grafico di $(\alpha hv)^2$. Si ottiene un E_{GAP} tra 2.65eV e 2.70eV per i campioni ricotti. I campioni non ricotti mostrano $E_g = 2.95eV$

5.4 Cu₂O ottenuto mediante Sputtering

dc sputtering

La produzione di Cu₂O può anche essere realizzata mediante la tecnica di magnetron sputtering reattivo in dc. Le proprietà chimiche del film depositato dipendono in modo critico da parametri di sputtering quali: pressione parziale di ossigeno, pressione di sputtering, temperatura del substrato, potenza di sputtering, distanza del target dal substrato. Come supporto si usa un vetrino. Come target si utilizza un disco di rame puro al 99.99% di diametro 50.8mm, spesso 3 mm. Argon puro al 99.999% è usato come gas di sputtering e ossigeno puro al 99.999% come gas reattivo. Prima della deposizione il substrato è stato scaldato a 473°K e la camera di sputtering evacuata dalla pressione atmosferica a 6×10^{-6} mbar. Si è poi introdotto Argon in camera a 20sccm e il target di Cu è stato pre-sputterato a 60W in atmosfera di solo Argon per 5 min al fine di rimuovere qualsiasi layer di ossido o contaminante sulla superficie del target. Dopo il pre-sputtering il sistema è stato settato con le pressioni parziali di Argon e Ossigeno utili allo studio. La deposizione è stata eseguita a 60W e con una pressione di deposizione fissata in 6.3×10^{-3} mbar. Terminata la deposizione il flusso di Argon è stato spento e si è registrata la pressione parziale di ossigeno risultante P_{O₂}.

La figura mostra l'analisi XRD di Cu₂O depositato a 473°K con diverse pressioni parziali di ossigeno. In tutti i casi si ottiene Cu₂O policristallino. La cristallizzazione cambia da <111> a <200> all'aumentare della pressione parziale di ossigeno. Dalla formula di Scherrer la dimensione dei grani passa da 16.8nm a 8.8nm al crescere della pressione parziale di ossigeno da 1.1×10^{-3} a 1.8×10^{-3} (dimensione dei grani diminuisce all'aumentare della pressione parziale dell'O₂).



$P_{O_2} < 8 \cdot 10^{-4}$ mbar: alcuni degli atomi di Cu provenienti dal target sputterato si trasformano in Cu^{+1} formando una fase mista di **Cu e Cu₂O** con un film superficiale amorfo CuO. Il film depositato risulta essere n-type a causa del numero di elettroni disponibili in Cu metallico.

$P_{O_2} = 1.1 \cdot 10^{-3}$ mbar: tutti gli atomi di Cu provenienti dal target sputterato si trasformano in Cu^{+1} formando solo Cu₂O con un film superficiale amorfo CuO. E' p-type . $E_{GAP} = 2.01$ eV

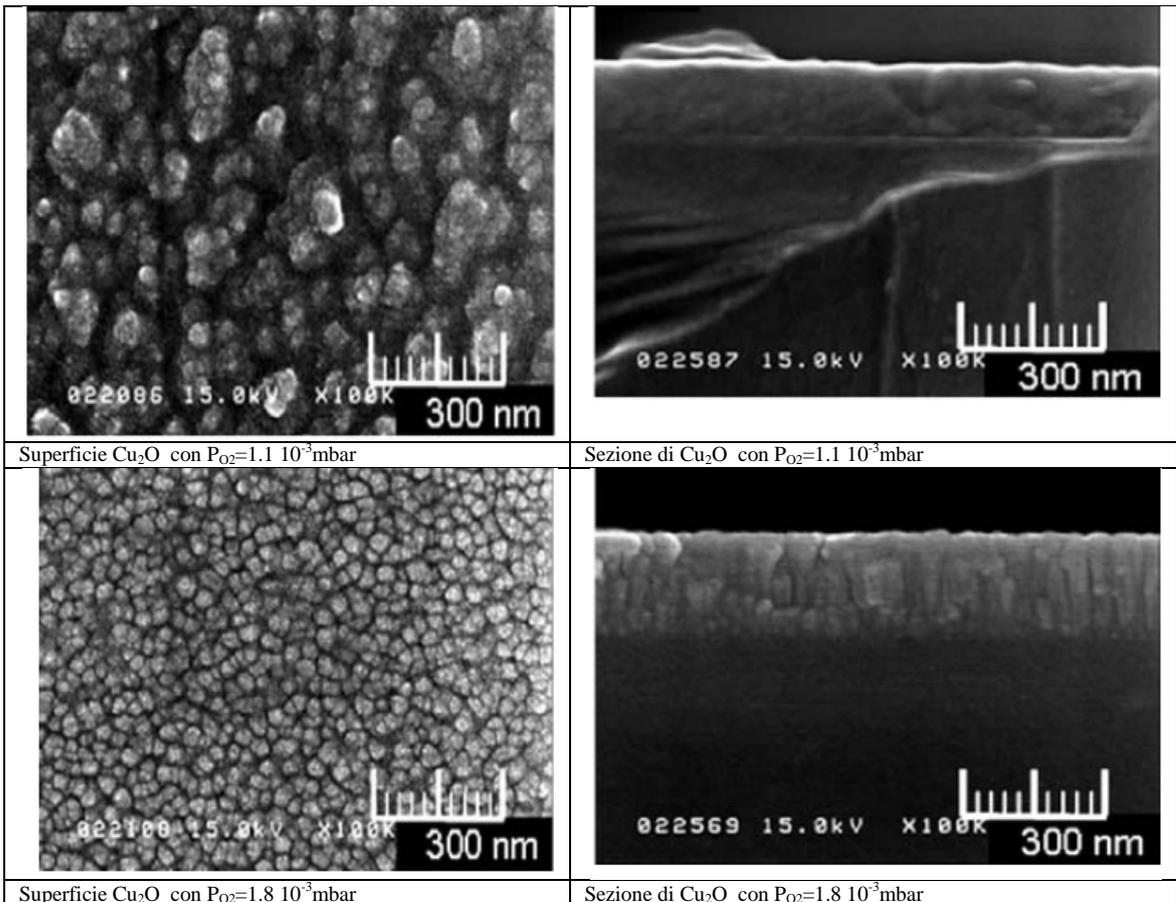
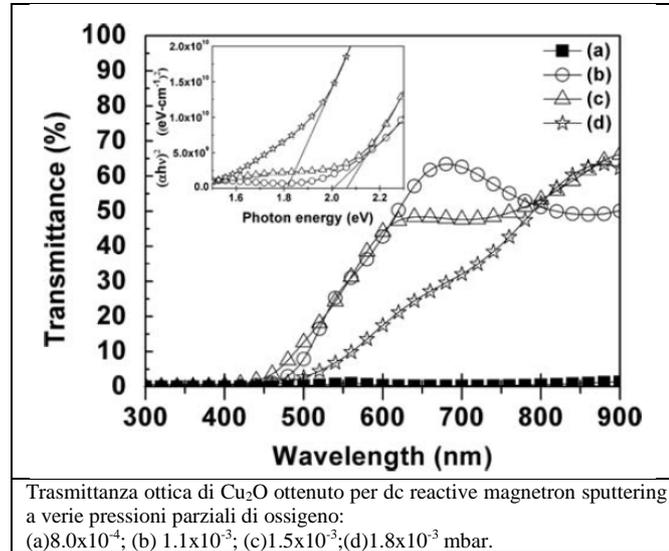
$P_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-3}$ mbar: molti atomi di Cu provenienti dal target sputterato si trasformano in Cu^{+1} formando Cu₂O e altri iniziano a diventare Cu^{+2} formando CuO portando alla creazione di vacanze di ossigeno. Questo produce una diminuzione nella concentrazione di lacune, attraverso l'annichilazione elettrone-lacuna e un incremento della resistività. $E_{GAP} = 2.05$ eV

$P_{O_2} = 1.8 \cdot 10^{-3}$ mbar: atomi di Cu provenienti dal target sputterato si trasformano in Cu^{+1} e altri diventano invece Cu^{+2} formando una fase mista di Cu₂O e CuO . Ora è n-type e la resistività decresce nuovamente. $E_{gap} = 1.66$ eV

In questo modo la stechiometria del Cu₂O preparato via dc magnetron sputtering può essere modificata variando la pressione parziale di ossigeno e Cu₂O è p-Type solo in un range ristretto di pressioni parziali di ossigeno.

La trasmittanza ottica al variare della lunghezza d'onda e $(\alpha hv)^2$ vs hv sono mostrate in figura.

Per $P_{O_2} < 8 \cdot 10^{-4}$ mbar la trasmittanza è bassa a causa della presenza di Cu opaco. Al crescere della pressione parziale di ossigeno la trasmittanza ottica sale fino al 50% oltre 600nm



P_{O_2} (Torr)	ρ (Ω cm)	n (cm^{-3})	μ ($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	δ (nm)	E_g
8.0×10^{-4}	0.12	-1.18×10^{20}	0.50	141.2	-
1.1×10^{-3}	1.76	$+7.78 \times 10^{18}$	0.36	124.7	2
1.5×10^{-3}	32.70	$+5.33 \times 10^{17}$	0.39	115.1	2
1.8×10^{-3}	2.10	-1.31×10^{19}	0.45	95.5	1

ρ is resistivity, n is carrier concentration, μ is mobility, δ is thickness, E_g is band gap.

Proprietà elettriche, spessore ed E_{GAP} di Cu ₂ O depositati a varie pressioni parziali di ossigeno	
--	--

rf sputtering

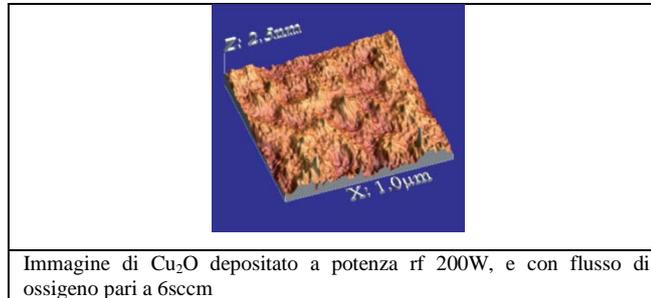
Sebbene Cu₂O abbia ottime potenziali applicazioni, la difficoltà di costruire Cu₂O senza contaminanti quali CuO, resta uno dei maggiori scogli da superare. Comunque esistono molti studi in letteratura che dimostrano come una scelta opportuna dei parametri di sputtering derivante da una sistematica serie di test, possa portare alla realizzazione di substrati di Cu₂O di buona qualità. Pierson ha usato la tecnica di reactive magnetron sputtering a potenza fissa pari a 600W e flusso di ossigeno pari a 4sccm. Si è notato che, fissata la potenza a 600W, un flusso di ossigeno diverso da 4ssm portava alla formazione di altre forme stechiometriche. Comunque ad oggi non esiste uno studio sistematico dell'effetto combinato della potenza rf sulla stabilità della fase stechiometrica e delle proprietà ottiche. In questo caso si riportano i risultati di come la potenza rf da 200W a 800W e il flusso di ossigeno da 4sccm a 10 sccm durante il processo di magnetron sputtering influenzano la trasmissione ottica e il bandgap.

Per la preparazione del film si è usata una camera da vuoto per magnetron sputtering usata per la deposizione di film sottili. Il target è costituito da un disco di rame con purezza 99,99% e si è poi usato argon e ossigeno. La camera di deposizione è stata portata a 0.01 mbar. Argon ad alta purezza è stato usato come gas di sputtering e l'ossigeno è stato usato come gas reattivo. I parametri di deposizione sono riportati in tabella.

Argon flow rate	50 sccm
Oxygen flow rates	4, 6, 7, 8, 9, 10 sccm
Forward rf power (input)	200, 400, 600, 800 W
Reflected power	<5 W
Target	Copper
Substrate	Glass
Deposition time	30 s
Substrate temperature	Room temperature
-	
Condizioni di deposizione dei campioni	

La caratterizzazione chimica è stata effettuata mediante Scanning Electron Microscope dotato di analisi EDAX che ha rilevato la presenza di rame, ossigeno e altri elementi sul substrato di vetro. Le immagini SEM hanno mostrato una superficie liscia, indicando che

il film potrebbe essere amorfo. L'uso di un Atomic Force Microscope ha rivelato la struttura topografica della superficie. La composizione chimica è stata poi analizzata mediante XRD. Una tipica immagine AFM per un film depositato a 200W e 6sccm di ossigeno è riportata in figura.



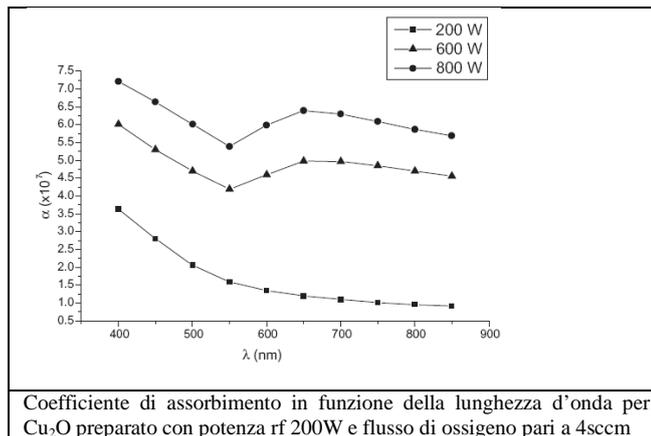
Si è anche misurata la rugosità, notando una forte influenza della rugosità sulla potenza rf d'ingresso. Una superficie rugosa riduce la trasparenza e le proprietà ottiche del film.

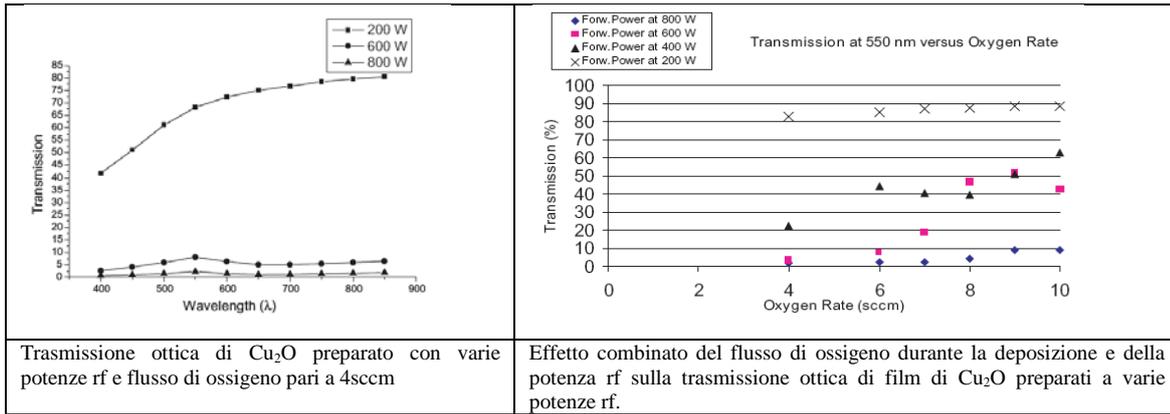
Input rf power during the deposition of copper oxide films (W)	Roughness, R_a (nm)	Rf power (W)	Thickness (Å)	Optical bandgap (E_g)	% optical transmission (maximum)	Predominant phase
200	0.863	200	250	2.4	80	Cu ₂ O
600	3.894	600	600	2.2	6	Cu ₂ O
800	24.634	800	700	2.05	2	CuO

Rugosità tipica di Cu₂O in funzione della potenza usata nella preparazione via rf magnetron sputtering

Tabella riassuntiva delle interrelazioni tra proprietà ottiche, parametri di deposizione proprietà fisiche di Cu₂O preparato con potenza rf 200W e flusso di ossigeno pari a 4sccm

Le proprietà ottiche sono state valutate mediante spettrofotometro tra 400 e 850nm e in particolare sul verde a 550nm.





Trasmissione ottica di Cu₂O preparato con varie potenze rf e flusso di ossigeno pari a 4sccm

Effetto combinato del flusso di ossigeno durante la deposizione e della potenza rf sulla trasmissione ottica di film di Cu₂O preparati a varie potenze rf.

Il coefficiente di assorbimento vicino al bordo di assorbimento è stato determinato da misure di trasmissione ottica a varie lunghezze d’onda usando la relazione di Sunds:

$$A=1/d \ln (I_0/I)$$

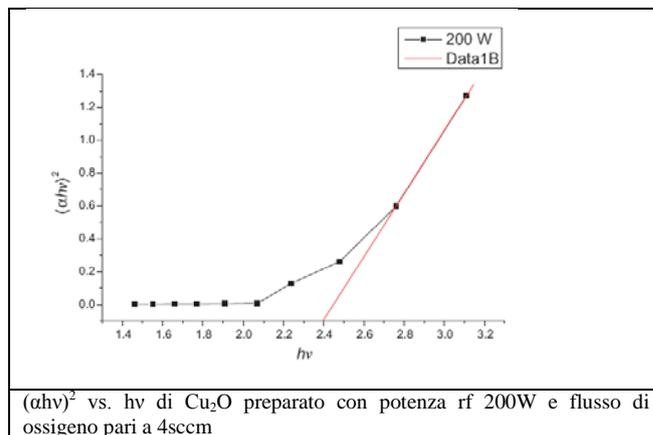
dove d è lo spessore del film misurato col profilometro e I₀ , I sono rispettivamente le intensità del fascio iniziale e di quello trasmesso. Per determinare il bandgap si è usata la relazione di Tauc

$$(\alpha h\nu)^n=A (h\nu-E_g)$$

α è il coefficiente di assorbimento

n=2 per transizione diretta ammessa

l’estrpolazione dalla regione lineare del grafico di (αhν)² vs hν dà il valore di E_{GAP} dal momento che E_g=hν quando (αhν)²=0



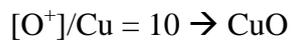
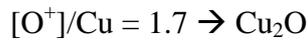
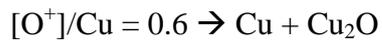
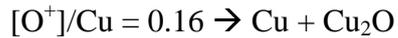
(αhν)² vs. hν di Cu₂O preparato con potenza rf 200W e flusso di ossigeno pari a 4sccm

La trasmissione ottica dipende molto dal potenziale rf applicato : la trasmissione ottica diminuisce all’aumentare della potenza. Questa tendenza è vera per ogni condizione di flusso di ossigeno. Come si vede il fattore predominante che controlla la trasmissione ottica sembra essere la potenza rf. In realtà a 400W e 600W la trasmissione cambia anche al variare del flusso di ossigeno. Si nota anche una variazione del colore dei substrati

passando da un trasparente giallo arancio a 200W (associato alla produzione di uno strato ricco di Cu₂O), poi un colore giallo scuro meno trasparente a 400W e 600W (associato alla compresenza di Cu₂O e CuO) e infine un colore grigio scuro assorbente e non trasparente a 800W (associato a uno strato ricco in prevalenza di CuO), per ogni flusso sccm di ossigeno.

La crescita di Cu₂O – CuO è regolata dal rapporto tra ioni O⁺ e atomi di Cu.

Si è visto che:



Si ipotizza la seguente formula:



Un aumento nella potenza rf aumenta l'energia e diminuisce il valore del rapporto O⁺/Cu portando ad un cambio stechiometrico del film da Cu₂O a CuO.

5.5 Cu₂O ottenuto mediante Sol Gel

Il metodo sol-gel sta diventando una tra le tecniche preferite grazie alla semplicità ed economia delle tecniche di realizzazione.

Si dissolve acetato di rame in una soluzione di alcol isopropile e dietilamine (DEA C₄H₁₁NO₂) mescolando continuamente.

Si aggiunge una piccola quantità di gluconone e mescolato per 24 ore.

La soluzione finale viene filtrata usando un filtro di 0.45μm prima di passare al processo di rivestimento per rotazione a 3000rpm per 40s su substrato di n-Si.

Il film così ottenuto è stato posto in forno a 60°C per 10 minuti.

Il processo è stato ripetuto per ottenere 3 campioni.

Il primo campione è stato ricotto a 350°C

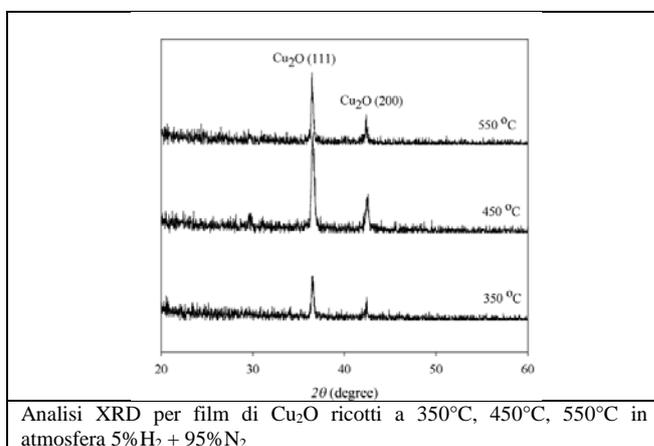
Il secondo campione è stato ricotto a 450°C

Il terzo campione è stato ricotto a 550°C

Per tutti i campioni la durata del processo è stata di 1 ora in atmosfera 5% H₂ + 95% N₂.

L'analisi XRD mostra dei picchi molto ben pronunciati, con una maggior cristallinità al crescere della temperatura di ricottura.

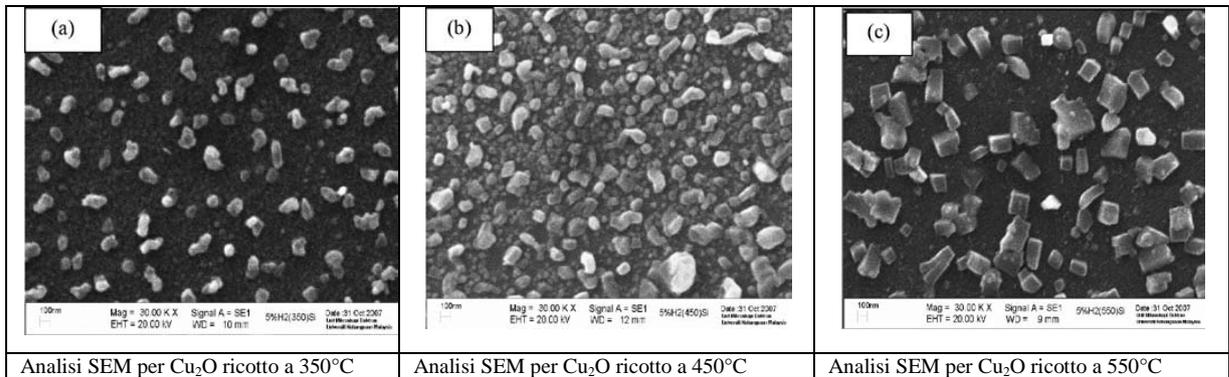
Il fatto interessante è che sono presenti solo picchi di Cu₂O, e non di altre fasi.



I picchi di Si non sono stati rilevati grazie all'angolo radente, cosicché il fascio di raggi x può penetrare solo alcuni nm in profondità.

L'analisi SEM (Scanning Electron Microscopy) mostra la formazione di isole, più che di un film liscio e a crescita continua. La crescita dei grani di Cu₂O sembra seguire la

crescita di Volmer-Weber, metodo preferenziale di crescita di un film metallico su un substrato semiconduttore.



Si vede dalle figure che i grani del campione ricotto a 350°C sono di forma irregolare e con dimensione media pari a 100nm, mentre nel campione ricotto a 550°C hanno forma decisamente rettangolare e di dimensione 200nm.

Il cambio nella dimensione dei grani è dovuta essenzialmente all'unione dei grani iniziali per formare grani più grandi, grazie all'energia acquisita dalla più elevata temperatura di ricottura.

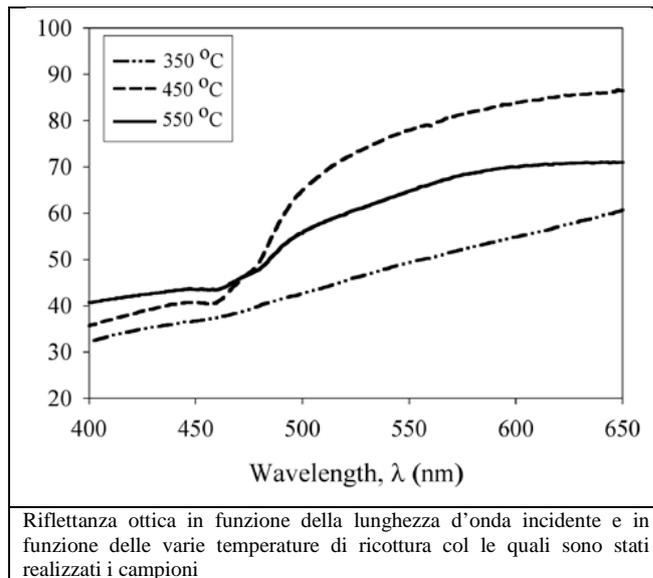
Il campione ricotto a 450°C mostra invece una copertura coi grani più uniforme, cosa che può spiegare la miglior riflettività.

La riflettanza ottica (R%) in funzione della lunghezza d'onda mostra un comportamento simile nei tre campioni per $\lambda < 470\text{nm}$.

Qui si ha assorbimento in quanto essendo $E_{\text{GAP}}(\text{Cu}_2\text{O}) = 2\text{eV}$ (vedi §2.4)

La crescita della riflettanza al crescere di λ si ritiene dovuta alla grandezza e forma dei grani, nonché dal loro grado di ricopertura.

La drastica riduzione in riflettanza per $\lambda < 470\text{nm}$ è essere dovuta all'assorbimento dello spettro da parte di Cu₂O dato che $E_{\text{GAP}}(\text{Cu}_2\text{O}) = 2\text{eV}$ (diretto) e che genera elettroni eccitati dalla banda di valenza a quella di conduzione (e viceversa per le lacune).



5.6 Cu₂O ottenuto mediante Infrared Light Irradiation

Anche se le celle solari a Cu₂O hanno un'efficienza teorica del 20%, l'efficienza pratica finora ottenuta è di circa il 2%. Una delle possibili cause è sicuramente l'elevata resistenza serie delle celle. E' quindi necessario poter costruire Cu₂O con resistività molto bassa.

I film a più bassa resistività sono stati recentemente ottenuti dalla deposizione chimica o da rf sputtering reattivo, ma con questi metodi i film sono depositati su supporti specifici come ad esempio i vetri di quarzo.

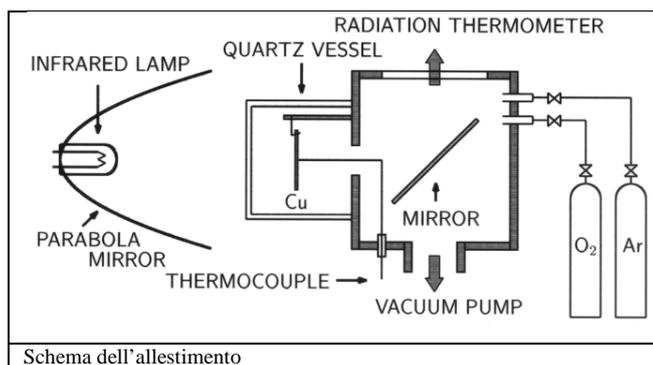
Scopo del metodo di accrescimento che verrà qui descritto è la possibilità di avere dei fogli di Cu₂O autosostenuti di bassa resistività.

Questo potrà permettere di studiare una varietà di tipologie di giunzioni e non solo la classica giunzione Cu/Cu₂O e questo si auspica possa portare a giunzioni più rettificanti (maggior altezza di barriera) per l'uso fotovoltaico e con maggior efficienza.

In questa procedura di crescita si è usata ossidazione termica a temperatura controllata e pressione di ossigeno controllata.

Il film è stato poi analizzato all'XRD e SEM.

Un foglio di rame (17x17mm²) appeso con sottili fili di platino è stato inserito in una campana di quarzo connessa a una camera da vuoto.



Il campione è stato scaldato su un lato con una lampada all'infrarosso che permette un rapido riscaldamento aggiustando la corrente alla lampada.

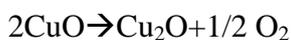
Per misurare la temperatura del campione, l'altro lato del foglio di rame è stato visto da un termometro per radiazione infrarossa via uno specchio a 45° all'interno della camera da vuoto.

La camera da vuoto è stata prima riempita con una mistura di gas Argon e Ossigeno con pressione parziale di ossigeno 3.7×10^4 Pa.

Il foglio di rame è stato scaldato a **950°C** da luce infrarossa per 30 min per ottenere CuO.

Poi la camera è stata evacuata e la pressione parziale di ossigeno portata a 100 Pa.

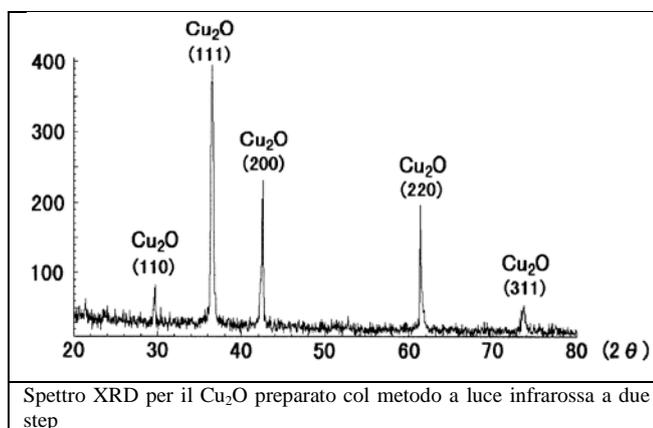
La temperatura è stata poi alzata a **1050°C** e mantenuta per 30 min per trasformare il CuO in Cu₂O secondo la reazione:



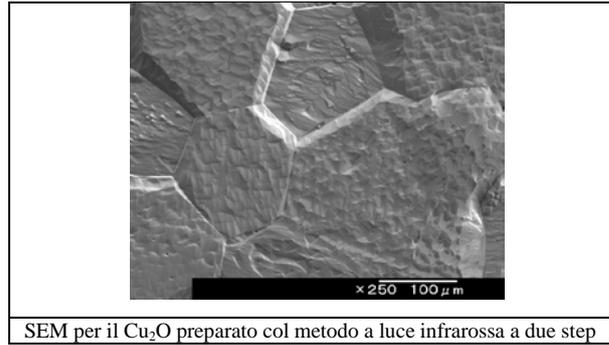
e poi raffreddato a temperatura ambiente nella camera evacuata.

I campioni di Cu₂O preparati con questo metodo mostrano superfici rugose e non porose.

L'analisi XRD mostra ben 5 picchi tutti relativi a Cu₂O e nessuno corrispondente a Cu o a Cu.



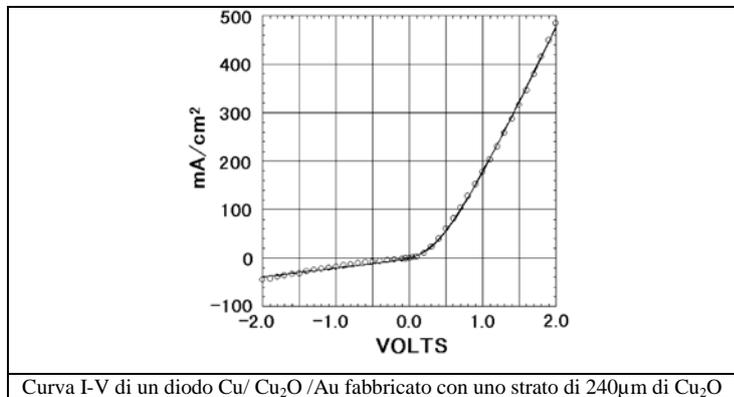
Anche l'immagine SEM mostra la purezza stechiometrica e cristallina dei campioni.



SEM per il Cu₂O preparato col metodo a luce infrarossa a due step

Si è poi realizzato un diodo a giunzione Cu/Cu₂O/Au e la curva I,V ottenuta dalle misure è stata confrontata con l'equazione:

$$I = I_0 \left[e^{\frac{q(V-R_S I)}{nkT}} - 1 \right] + \frac{V - R_S I}{R_{SH}}$$



Curva I-V di un diodo Cu/ Cu₂O /Au fabbricato con uno strato di 240µm di Cu₂O

I parametri del diodo nell'equazione sono stati calcolati tramite un algoritmo di “best fit” sulla curva sperimentale. Si è ottenuto:

R_S=2.9Ω

R_{SH}=52Ω

I₀=3mA (corrente di saturazione inversa)

n=4.6 (fattore di diodo)

Si ottiene quindi una resistività di circa

ρ=120Ωcm

che è ben al di sotto delle resistività ottenute ad esempio per ossidazione termica a pressione atmosferica : 3.7x10³Ωcm (non ricotto), 5.6 x10²Ωcm (ricotto) §4.2.

Nel §2.3 si è vista l'importanza di avere una bassa R_S (→0) per avere celle ad alto Fill Factor e quindi ad alta efficienza.

Cap. 6 Celle fotovoltaiche a base di Cu_2O

In quest'ultimo capitolo vengono riportati i risultati di alcuni lavori pubblicati da vari autori a seguito della realizzazione di celle fotovoltaiche a base di Cu_2O depositato con una tra le tecniche viste nel capitolo precedente. In particolare viene riportato il lavoro di Olsen, pubblicato nel 1978, riguardante celle metallo/p- Cu_2O dove, pur variando il metallo, si è riusciti a ottenere solo efficienze molto basse e comprese tra lo 0.4% e lo 0.8%. Lo studio approfondito dell'interfaccia porta l'autore a concludere che le celle Schottky metallo/p- Cu_2O tendono a ossidarsi rapidamente e quindi a ridurre l'altezza di barriera con conseguente impossibilità di migliorare l'efficienza. Vengono poi riportati due interessanti studi di Mittiga, uno su celle ad eterogiunzione $\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ottenute mediante elettrodepositate, con efficienza 0.4% e un altro su celle ad eterogiunzione $\text{MgF}_2/\text{ITO}/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Au}$ ottenute mediante sputtering che, grazie ad opportuni accorgimenti costruttivi hanno efficienza del 2%, uno dei massimi valori di rendimento finora ottenuti con Cu_2O .

6.1 Celle a giunzione Metallo- Cu_2O

Nel metallo il livello di Fermi cade in un continuo di stati permessi, mentre in un semiconduttore, in condizioni ordinarie, la densità di stati nell'intorno del livello di Fermi è trascurabile. Viene intanto definito E_0 ovvero il livello di energia posseduta da un elettrone che non risenta per nulla o quasi dell'influenza del materiale. La differenza tra E_0 ed E_F è detta Funzione lavoro= $q\Phi$ [eV]. Nel caso del semiconduttore la differenza tra E_0 ed E_F ($=q\Phi_S$) è funzione della concentrazione del drogante in quanto al variare del drogaggio E_F cambia di posizione all'interno di E_v ed E_c . La differenza tra E_0 ed E_c è comunque una costante del materiale e viene detta affinità elettronica= $q\chi$ [eV].

Se $\Phi_M > \Phi_S$ quando si stabilisce il contatto metallo-semiconduttore si genera un flusso di elettroni dal semiconduttore al metallo. Il trasferimento di carica continuerà fino al raggiungimento dell'equilibrio e si abbia un unico livello di Fermi nel metallo e nel semiconduttore. Avendo perso elettroni, il semiconduttore risulterà carico positivamente all'interfaccia. L'affinità elettronica, come E_{gap} , è una proprietà del reticolo cristallino del materiale.

All'interfaccia esiste una brusca discontinuità degli stati di energia permessi e l'ampiezza di questo gradino vale

$$q\Phi_B = q(\Phi_M - \chi)$$

Nel semiconduttore gli elettroni in prossimità della giunzione possiedono energie maggiori di quelli situati in regioni più lontane. Questo causa il trasferimento di elettroni dall'interfaccia del semiconduttore al metallo generando un campo elettrico. La popolazione di elettroni liberi risulta pertanto svuotata in prossimità della giunzione.

Verso la fine degli anni '70 si sono studiate celle solari metallo-Cu₂O che però hanno dato efficienze non superiori all'1%. La causa primaria sembra essere il fatto che l'altezza di barriera nelle celle solari metallo-semiconduttore sono dell'ordine di soli 0.7-0.9 eV indipendentemente dalla scelta del metallo. La spiegazione più probabile dell'altezza di barriera è che la maggior parte dei metalli riduce il Cu₂O per formare una regione ricca di rame oppure è dovuta a una grande densità di stati alla superficie di Cu₂O che determina l'altezza di barriera. Occorre quindi capire meglio tale problema in modo da permettere una produzione di celle solari metallo-Cu₂O più efficienti. L'altezza di barriera teorica è calcolata assumendo

$$\chi = 3.2 \text{ eV}$$

$E_g = 2 \text{ V}$ e che $\phi_{BP} < E_g$, $J_{sc} = 15 \text{ mA/cm}^2$ è la massima corrente AM1 mentre 7 mA/cm^2 rappresenta il valore dimostrato di fotocorrente. L'efficienza della cella è calcolata assumendo che la teoria di emissione termoionica è appropriata per $A^* = 120^\circ/\text{cm}^2 \text{ }^\circ\text{K}$.

Così:

$$J = J_{sc} - J_s(\exp(-V/kT) - 1)$$

$$J = A^* T^2 \exp(-\phi_{BP}/kT)$$

Le celle sono state costruite evaporando film metallico su wafer di Cu₂O policristallino che è stato etiched per 10 s con 8M HNO₃.

L'efficienza di conversione è sempre sui 0.4-0.7%. Efficienze di 1.55% si hanno ottimizzando con coperture antiriflesso. Ma per aumentare l'efficienza al 10% è necessario alzare l'altezza di barriera.

Con lo scopo di indagare la struttura fisica all'interfaccia, si sono ottenuti i profili di concentrazione dei materiali in funzione della distanza dalla superficie, usando uno spettroscopio elettronico Auger. Si sono ottenuti profili per

Au/Cu₂O

Yb/Cu₂O

Mg/Cu₂O

Tranne che per Au/Cu₂O le interfacce risultano avere molto Cu nelle regioni vicine a Cu₂O.

Nel caso di Au, si è coperto Cu₂O con 1000 Å di oro. La concentrazione di oro va a zero in modo regolare al crescere della profondità. Il rame e l'ossigeno crescono regolarmente fino a 67% e 33% rispettivamente. L'altezza di barriera teorica per un contatto Au/Cu₂O è di 0.4eV. Una tale barriera offre una resistenza molto bassa e in pratica è un contatto ohmico. In conclusione, dal fatto che il contatto Au/Cu₂O è ohmico e dal regolare andamento delle curve di concentrazione vale il modello per cui l'oro non reagisce con Cu₂O e che l'interfaccia Au/Cu₂O può essere vista come una struttura "normale".

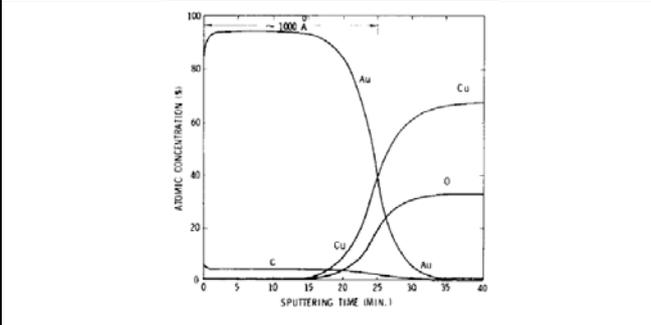
L'analisi Auger su una struttura Yb/Cu₂O con 1100 Å di Yb mostra che entro i 1100 Å c'è uno strato fortemente ossidato in quanto alla superficie e dai 550 Å in poi Yb=50% e O=50%. Nella regione tra 30 e 70 min di sputtering Yb sembra combinarsi con l'ossigeno. In più il profilo dell'ossigeno per profondità maggiori di 50 min indica che l'ossigeno è diffuso dal Cu₂O al Yb. Da qui risulta chiaro che esiste una regione ricca di rame nell'intervallo di profondità corrispondenti a 40-80 min di sputtering. Anche la struttura Mg/Cu₂O ha Mg ossidato alla superficie e ossigeno diffuso dal Cu₂O verso il contatto con Mg e quindi ci sarà rame libero all'interfaccia

Anche se gli spessori di metallo usati nelle celle solari Schottky sono dell'ordine di 100 Å, i risultati di ossidazione sono simili.

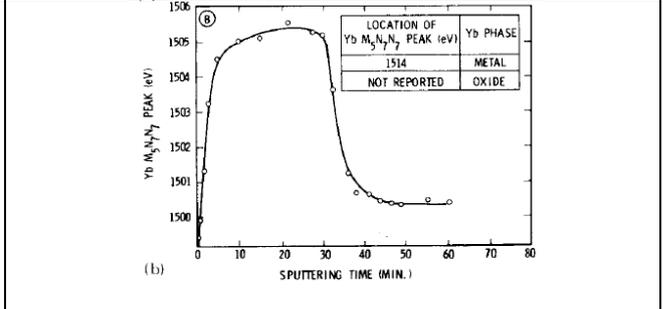
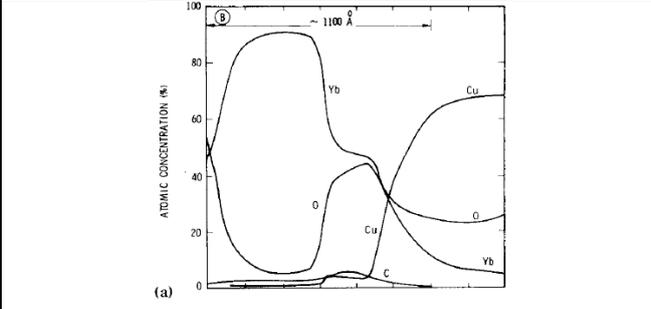
Analisi superficiali combinati con studi di altezza di barriera indicano che i diodi Schottky fatti con Cu₂O e metalli con bassa funzione lavoro sono essenzialmente delle celle Cu/Cu₂O causa della riduzione della superficie di Cu₂O e successiva interdiffusione. L'altezza di barriera è determinata essenzialmente dalla regione ricca di rame. E' chiaro che per fabbricare celle solari efficienti al Cu₂O si deve usare una struttura MIS o un'eterogiunzione. Lo strato di interfaccia in una struttura MIS serve a due propositi: inibire la riduzione di Cu₂O e bloccare il flusso di portatori maggioritari per ridurre la J₀ della cella. L'n-type in una eterogiunzione non deve reagire con Cu₂O. Quando sarà determinato questo materiale, allora sarà possibile avere celle solari più efficienti.

Metal	Work function (eV)	Barrier height (eV)	Theoretical AM1 efficiency (%)		Measured barrier heights (eV)
			$J_{sc} = 15$ mA/cm ²	$J_{sc} = 7$ mA/cm ²	
Yb	2.55	2.0	21.2	9.7	0.68,0.79,0.89
Mg	3.60	1.6	15.0	6.9	0.78,0.84,0.85
Mn	3.8	1.4	11.9	5.4	0.85,0.88,0.92
Al	4.25	0.95	5.1	2.3	0.69,0.71,0.85
Cu	4.45	0.75	2.3	0.94	0.74,0.78,0.84
Cr	4.55	0.65	1.1	0.35	0.79,0.85,0.88
Au	4.80	0.40	0	0	Essentially Ohmic contact

Risultati sperimentali e teorici per barriere Schottky metallo-Cu₂O

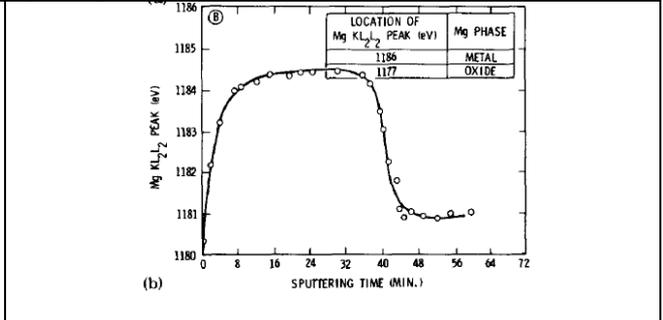
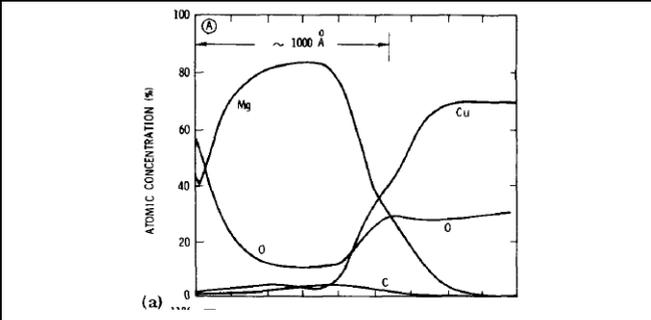


Profilo di concentrazione per cella Au-Cu₂O con strato di Au=1000Å



Profilo di concentrazione per cella Yb-Cu₂O con strato di Yb=1100Å

Energia di picco di transizione Auger per YbM₅N₇N₇ vs. tempo di sputtering



Profilo di concentrazione per cella Mg-Cu₂O con strato di Yb=1100Å

Energia di picco di transizione Auger per KL₂L₂ vs. tempo di sputtering

6.2 Celle a Eterogiunzione

Celle ad eterogiunzione ZnO/Cu₂O

Risultati ottenuti da Akimoto mostrano che celle costruite via rf magnetron sputtering hanno comportamenti diversi se si tratta di celle costruite depositando ZnO su Cu₂O oppure Cu₂O su ZnO, con evidenti migliori risultati nell'ultimo caso. Il motivo fu ipotizzato con una miglior compatibilità cristallografica dovuta all'elevata orientazione di ZnO nella direzione 0001 che induce la crescita di Cu₂O nella direzione 111. Dato che ZnO è esagonale mentre Cu₂O è cubica, alla superficie si ha una sistemazione atomica esagonale con un "lattice mismatch" di soli 7.1%. Sotto illuminazione 1,5 AM queste celle raggiungono $V_{oc}=0.26$ e $J_{sc}=2.8\text{mA/cm}^2$ ed essendo $FF=0.55$ si ha un'efficienza di 0.4%.

Le eterogiunzioni ZnO-Cu₂O sono state ottenute da Mittiga usando la tecnica economica dell'elettrodeposizione. Questo processo ha compreso anche la preventiva elettrodeposizione catodica di ZnO su un vetrino coperto di un TCO (SnO₂:F), seguito dall'elettrodeposizione catodica di Cu₂O per formare l'eterogiunzione. E' stato più volte dimostrato poi che l'elettrodeposizione porta alla formazione di Cu₂O di ottima qualità. Si è utilizzata una cella elettrolitica a tre elettrodi con l'elettrodo di riferimenti in Ag/AgCl e un foglio metallico come elettrodo counter (zinco o rame a seconda dello strato da depositare) per la deposizione dei due strati. ZnO è stato elettrodepositato per 60 min in una soluzione a 70°C di 0.05M di acqua distillata e Zn(NO₃)₂ su SnO₂ già depositato in un vetrino con corrente 1mA/cm^2 a -0.4V. Lo strato di ZnO è di 1-2µm. Dopo la deposizione di ZnO i campioni sono stati risciacquati in acqua e trasferiti in un bagno con 0.25 M di acqua distillata e CuSO₄ stabilizzato con acido lattico. Il PH della soluzione si è fatto variare tra 9 e 12 usando NaOH. L'elettrodeposizione di Cu₂O è iniziata immediatamente dopo l'immersione del campione di ZnO in CuSO₄ per evitarne la corrosione. Lo spessore di Cu₂O depositato varia tra 2 e 4 µm. Infine il tutto è stato risciacquato in acqua deionizzata asciugato in aria e trasferito in un evaporatore termico per la deposizione del contatto posteriore in oro (area 0.5 cm²). Oltre a celle ZnO/Cu₂O/Au Sono state realizzate anche celle ZnO/TiO₂/Cu₂O/Au. Lo strato intermedio di TiO₂ è stato realizzando filando sul ZnO una soluzione 0.01M di tetrabutiltitanate in isopropanolo. Dopo l'evaporazione del solvente il campione è stato ricotto in aria a 450°C per 30min. La trasmittanza di vetrino/SnO₂/ZnO è di circa 80%,

come del solo vetrino/SnO₂e quindi si confermano le ottime qualità ottiche di ZnO. L' Egap di ZnO si è stimato in 3.4eV, con livelli di Fermi vicino alla banda di conduzione (n-type).

Cu₂O è stato elettrodepositato su ZnO a varie temperature, PH, e densità di corrente. Da Wang è stato riportato che il Cu₂O:

per PH=9 ha accrescimento secondo la direzione <100>

per 9.4<PH<9.9 ha accrescimento secondo la direzione <110>

per PH=12 ha accrescimento secondo la direzione <111>

E le misure XRD fatte in questo studio su celle differenti, confermano queste conclusioni di Wang. Da notare inoltre che per PH =9 si ha comunque orientazione <100> di Cu₂O anche se l'orientazione 0001 di ZnO tenderebbe a favorire la crescita di Cu₂O in direzione <111>.

Il PH è fondamentale anche per determinare l'efficienza della cella : a PH=12 si sono ottenuti i migliori risultati, mentre a PH=13.5 i campioni mostrano fotocorrente più bassa e più elevata resistenza serie.

Questo comportamento può essere spiegato col fatto che a PH elevati si forma Cu₂O più ricco di ossigeno e quindi più ricco di lacune generate dalle vacanze di rame. Per verificare questa ipotesi si è misurata la conducibilità al buio di Cu₂O elettrodepositato a vari PH. Un punto di oro (raggio 1 mm) è stato evaporato su Cu₂O mentre per l'altro contatto si è preso il SnO₂ misurando così la conducibilità in direzione normale. La resistenza di SnO₂ era stata precedentemente misurata ed è trascurabile rispetto a quella di Cu₂O. La conducibilità al buio di Cu₂O costruito a 70°C cresce di 3 ordini grandezza (da 1.95 10⁻⁸ a 1.73 10⁻⁵ Ω⁻¹cm⁻¹ andando da PH 9 a 12).

La conduttività mostra un comportamento di attivazione con energia di attivazione

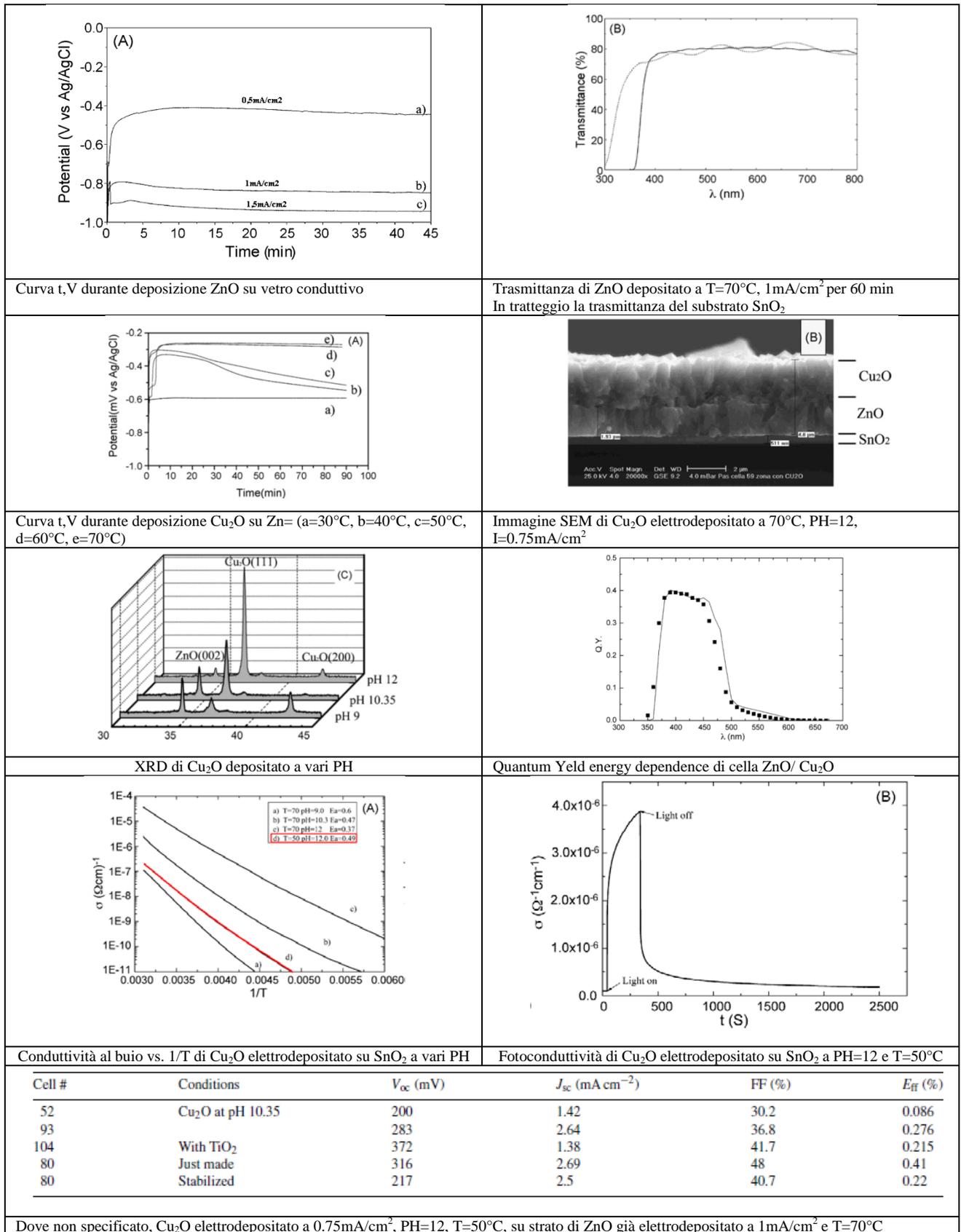
$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\frac{E_A}{kT}}$$

Con EA che decresce da 0.6 a 0.37 eV.

La conducibilità che cresce col PH è dovuta sia all'aumento della densità di lacune (da 10¹² a 10¹⁴ cm⁻³) sia all'aumento della mobilità μ_h (da 0.4 a 1.8 cm²/(Vs)). La mobilità in questi casi di elettrodeposizione è molto minore di quella di bulk Cu₂O ottenuto per ossidazione : 100 cm²/(Vs) e di quella di Cu₂O ottenuto per sputtering : 50 cm²/(Vs). Si riporta inoltre la conducibilità di Cu₂O ottenuto a PH=12 e T=50°C, che è molto inferiore rispetto a quella di Cu₂O ottenuto a T=70°C, probabilmente a causa dei grani più piccoli. L'elevata resistenza serie, che sembrerebbe inibire la fabbricazione a 50°C, è mitigata

dalla fotoconduttività. Illuminato per 5 min a 1.5 AM1 la fotoconduttività raggiunge un valore di $4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ma con andamento molto lento. La temperatura di elettrodeposizione di Cu_2O è molto importante anche per l'efficienza della cella. A 50°C si ha formazione di diodi di shunt con V_{oc} molto bassa. Questo viene attribuito alla corrosione di ZnO immerso in CuSO_4 a $T=50^\circ\text{C}$ e alla formazione di buchi che cortocircuitano Cu_2O con $\text{SnO}_2:\text{F}$ attraverso Zn/O . Per evitare la corrosione di ZnO si è anche proceduto a rivestire ZnO con uno strato di TiO_2 depositato mediante spin-coating e asciugato in aria. Anche se effettivamente V_{oc} cresce, la foto corrente cala e così si ha un netto abbassamento dell'efficienza. Dopotutto, il miglior risultato di elettrodeposizione di Cu_2O si avuto con $\text{pH}=12$, $T=50^\circ\text{C}$ e senza strato TiO_2 . I risultati di efficienza delle celle sono riportati in tabella dove si vede anche un degrado delle prestazioni dopo qualche ora dal termine della realizzazione della cella. Il punto più critico per l'efficienza della cella è la bassa foto corrente. Un aumento di questa porterebbe ad un aumento di V_{oc} , FF e quindi dell'efficienza. Per capire il motivo della bassa fotocorrente si è misurato il Quantum Yield. Poiché il ZnO ha una scarsa assorbanza tra 380 e 800nm, il QY è dovuto quasi interamente a foto portatori generati in Cu_2O . Sopra i 500nm il QY è molto basso. Tra 380 e 460nm i fotoni sono assorbiti proprio nella regione di svuotamento dell'eterogiunzione dove il campo elettrico separa i portatori prodotti. Per lunghezze d'onda maggiori i fotoni danno origine a foto portatori nel Cu_2O più interno dove non c'è campo e quindi o si ricombinano semplicemente o, dopo un lungo cammino di diffusione riescono a raggiungere la zona di svuotamento. Il fatto che l'efficienza sia così bassa per alte lunghezze d'onda dimostra che la lunghezza di diffusione è molto bassa, indicando un Cu_2O di bassa qualità. Dalle misure di conducibilità si può stimare che il livello di Fermi nel Cu_2O è a circa 0.49eV sopra la banda di valenza. Con un'affinità elettronica $\chi=3.2\text{eV}$ e $E_{\text{GAP}}=1.95\text{eV}$ otteniamo una funzione lavoro $\phi=3.2+1.95-0.49=4.66\text{eV}$

I livelli accettori di Cu_2O sono posizionati vicino al livello di Fermi, mentre i livelli donori di compensazione sono localizzati a 0.7eV sopra la banda di valenza. Per spiegare la scarsissima efficienza a $\lambda>490\text{nm}$ si deve ipotizzare una grande densità ($5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$) di stati accettori (vacanze di Cu) posizionate in un sottile strato di 25nm. In definitiva il basso QY (bassa foto corrente) è essenzialmente dovuto a un'alta presenza di difetti alla superficie $\text{Zn}/\text{Cu}_2\text{O}$ e soprattutto nel corpo di Cu_2O . Anche Wang e altri riportano simili densità di difetti nel Cu_2O elettrodepositato. In definitiva la cella ha un'efficienza dello 0.41%.



Celle ad eterogiunzione MgF₂/ITO/ZnO/Cu₂O/Au

La scarsa efficienza delle celle solari a Cu₂O è forse anche dovuta alla scarsa quantità di studi fatti su questo promettente semiconduttore, che prevede efficienze teoriche del 20%. L'ottimizzazione di celle solari al Cu₂O si è rallentato per la mancanza di una chiara spiegazione delle proprietà elettroniche e termodinamiche dei difetti intrinseci e per la difficoltà del drogaggio.

Cu₂O è spontaneamente un semiconduttore p-type a causa delle vacanze di Cu. Sono stati provati alcuni materiali come droganti per ottenere un Cu₂O n-type ma con scarsi risultati. Al contrario elementi come N, Cl, Si promuovono un incremento del p-type ma la procedura di drogaggio non è per niente stabilizzata come fattore industriale. In assenza di un modo per realizzare una omogiunzione p-n, i campioni con la massima efficienza finora eseguiti sono state celle solari Schottky metallo-Cu₂O. E' stato comunque ben determinato (Olsen) che in questo caso l'efficienza (1%) non può essere molto aumentata e la stabilità non è garantita. L'alternativa può essere una eterostruttura del tipo TCO-Cu₂O (TCO= Transparent Conducting Oxide) con ad esempio ZnO, TiO₂, In₂O₃, SnO₂, CdO.

La maggior efficienza finora ottenuta è di 1.52% con un'eterogiunzione ZnO-Cu₂O di 0.0314 cm².

Per cercare di migliorare l'efficienza si sono preparati dei campioni di Cu₂O col metodo dell'ossidazione termica mettendo in forno dei fogli di rame puro al 99,999% e spessi 100µm. Nel forno si è fatto passare un flusso di una mistura di O₂-N₂. I risultati dipendono fortemente dal processo di ossidazione. In particolare i risultati migliori si hanno per substrati con grani di grandi dimensioni, elevata mobilità dei portatori, bassa resistività. Per ottenere questo risultato il processo è diviso in due parti.

Prima: annealing a 0.27 mbar con pressione parziale di O₂ per 60 min a 1100°C.

Poi: annealing a 0.01 mbar con pressione parziale di O₂ a 800°C (per stabilizzare il campione e ridurre il numero di difetti superficiali).

La mobilità finale a temperatura ambiente è di 100cm²/(Vs). per substrati raffreddati lentamente si sono avute resistività maggiori di 22KΩcm.

Per ridurre la resistività si sono testati vari droganti come ad esempio F, P, N, Cl, In, Mg, Si, Na, ma solo con Cl si è ottenuta una forte riduzione della resistività, anche se poi si è avuta anche riduzione della lunghezza di diffusione. Per questo motivo si è successivamente provato un altro approccio. Il processo di ossidazione si è terminato con

uno step “quenched” estraendo il campione dal forno quando aveva raggiunto 450°C e raffreddandolo rapidamente a temperatura ambiente immergendolo in acqua deionizzata. La resistività in questo caso è inferiore ~~2dk~~. Dopo un etching per 50s in una soluzione 1:1 HNO₃(65%) / H₂O per rimuovere ogni traccia di CuO dalla superficie, si sono realizzate le etero giunzioni depositando un film di TCO sulla superficie di Cu₂O . Si sono usati due tipi TCO: In₂O₃ drogato con tin ITO (Indium Tin Oxide) e ZnO. Entrambi sono stati ottenuti con la tecnica ion beam sputtering a temperatura ambiente e le loro resistività sono circa 10⁻³ e 10⁻⁴Ωcm rispettivamente. Si sono realizzate due tipi di celle:

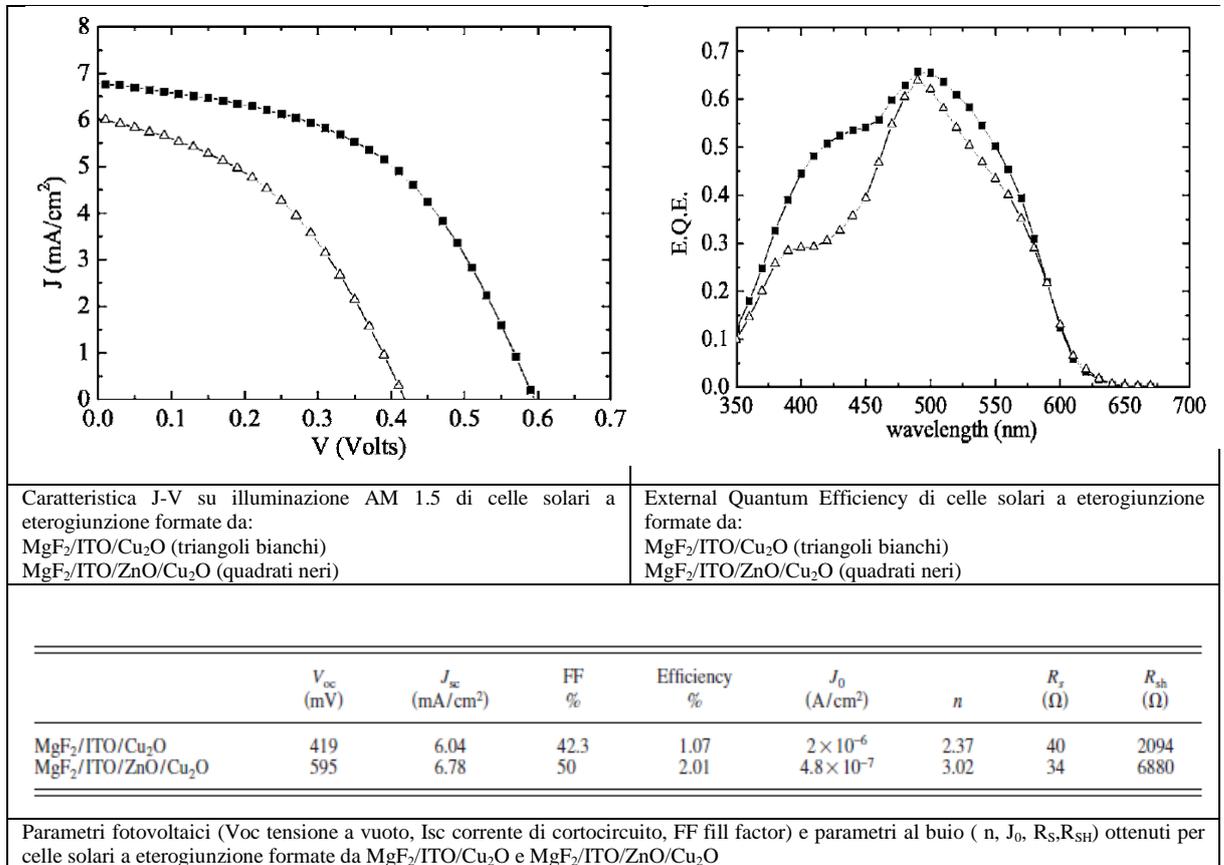
- la prima è una semplice etero giunzione tra Cu₂O e 300nm di ITO
- la seconda è come la prima ma con uno strato di 50nm di ZnO tra ITO e Cu₂O.

L'area del contatto TCO è di 0.5cm². Per aumentare l'estrazione di corrente si è usata una griglia di rame con un fattore d'ombreggiamento dell'11% che è stata ottenuta mediante evaporazione sul TCO mascherato. Tutto il contatto frontale è stato poi coperto con uno strato antiriflesso di MgF₂. Infine si è realizzato il contatto posteriore sull'altra faccia di Cu₂O, evaporando oro che offre un ottimo contatto ohmico.

Le celle solari così ottenute sono state caratterizzate misurando la Corrente-tensione sia al buio che in condizioni di illuminazione AM 1.5 e misurando la “External Quantum Efficiency”. Osservando la EQE si vede l'effetto di interferenza del TCO, che può essere ridotto utilizzando uno spessore adeguato di TCO. In ITO/Cu₂O si è usato MgF₂ con uno spessore di 142nm mentre in ITO/ZnO/Cu₂O lo spessore di MgF₂ è stato ridotto a 80nm ottenendo risultati migliori.

Dato che Cu₂O ha E gap = 1.95V dovrebbe essere possibile ottenere celle con alti Voc ma bassi potenziali di built-in , difetti all'interfaccia, resistenze di shunt locali producono alti J₀ e basse Rsh riducendo Voc. I risultati mostrano che l'introduzione dello strato ZnO offre un chiaro contributo su J₀ e Rsh della cella ITO/Cu₂O facendo risultare una cella con Voc maggiore. Probabilmente il miglioramento di Cu₂O è dato da un maggior potenziale di built-in dal momento che l'affinità elettronica di ZnO è minore di quella dell'ITO. Le curve al buio e alla luce mostrano che all'attuale stato dell'arte il rendimento delle celle è fortemente limitato dalla resistenza serie che è principalmente dovuta all'alta resistività del substrato di Cu₂O. Ad ogni modo questa cella MgF₂/ITO/ZnO/Cu₂O/Au ha la più alta efficienza mai registrata finora per una cella al Cu₂O. In conclusione si può affermare che Cu₂O è di alta qualità e tutti gli altri parametri

della cella mostrano ampi margini di miglioramento, confermando che Cu_2O è un autorevole candidato alla realizzazione di celle solari low-cost.



Cap.7 Conclusioni

- 1) Il mercato del fotovoltaico cresce a ritmi di 30/40 % all'anno e commercialmente le celle fotovoltaiche ad oggi più diffuse sono essenzialmente in silicio cristallino o amorfo.
- 2) Eco-sostenibilità e finanziamenti pubblici spingono la ricerca su nuovi materiali fotovoltaici: ad alta efficienza anche se prezzo alto OPPURE a minor efficienza ma "low-cost".
- 3) Il principio di funzionamento di una cella solare consiste nel fatto che coppie elettroni-lacuna sono foto generati nella regione di svuotamento di una giunzione metallo-semiconduttore oppure p/n e poi accelerati dal campo elettrico all'interno della giunzione e infine portati ai contatti metallici per diffusione attraverso le regioni non svuotate dove non esiste campo elettrico.
- 4) In base al principio di funzionamento del punto precedente, la zona svuotata deve essere più ampia possibile e la parte non svuotata la più sottile possibile. Questo porta alla possibilità di ottenere celle fotovoltaiche efficienti realizzate con film sottili ad esempio con tecniche di sputtering.
- 5) Cu_2O viene realizzato a partire da rame (Cu) e ossigeno (O) che sono abbondanti e non tossici e ha un processo tecnologico di produzione economico e non inquinante.
- 6) E_g di Cu_2O è pari a 2eV che può "assorbire" in teoria il 20% della radiazione solare.
- 7) A differenza del silicio, ha band gap diretto il che facilita la transizione degli elettroni foto generati dalla banda di conduzione a quella di valenza (e viceversa per le lacune) e quindi l'efficienza della cella.

- 8) Cu_2O è un semiconduttore p-type perciò la semplice cella Schottky diodo metallo- Cu_2O non è particolarmente efficiente (<1%), come del resto non sono particolarmente rettificanti i diodi metallo/p-Si
- 9) Essendo un semiconduttore p-type, con Cu_2O si sono ottenute sperimentalmente eterogiunzioni più efficiente (2%) con ossidi metallici n-type TiO_2 , ZnO . I contatti metallici devono a questo punto essere ohmici e non rettificanti (meglio Au su Cu_2O)
- 10) Molto dell'attuale bassa efficienza di celle al Cu_2O può essere dovuta a difetti reticolari all'interfaccia (nella zona "attiva" di svuotamento) che causano intrappolamento e quindi aumento di R_s , ovvero diminuzione di efficienza, ma in base al punto precedente esiste ampio spazio di miglioramento.
- 11) L'ideale sarebbe un'omogiunzione p- Cu_2O /n- Cu_2O in modo da avere meno difettosità all'interfaccia (come avviene per n-Si/p-Si) e quindi il drogaggio di Cu_2O è allo studio.
- 12) Il silicio viene prodotto ormai con un grado di purezza elevatissimo (difettosità reticolare bassissimo) ed è possibile realizzare omogiunzioni n-Si/p-Si con elevata precisione di drogaggio. Questo ha permesso la produzione di celle fotovoltaiche al silicio con efficienza del 10% o più. La tecnologia di produzione Cu_2O non è così affinata e standardizzata perciò ci sono ampi spazi di miglioramento per produrre Cu_2O con standard qualitativi migliori ed elevare l'efficienza delle attuali celle al Cu_2O dal 2% circa al valore teorico del 20%.

BIBLIOGRAFIA

1. S J Appleyard "Simple photovoltaic cells for exploring solar energy concepts"
2. Dan Trivich "Photovoltaic cells and their possible use as power converters for solar energy"
3. L.C. Olsen, R.C. Bohara "Explanation for low-efficiency Cu₂O Schottky-barrier solar cells"
4. Longcheng Wang "Preparation and characterization of properties of electrodeposited copper oxide films"
5. Eun-Ho Lee, Oh-Shim Joo¹, Kwang-Deog Jung, and Seung-Chul Choi "Cuprous oxide (Cu₂O) thin films for photoelectrochemical cell"
6. D.S. Che Halin, I. A. Talib, A. R. Daud, M. A. A. Hamid "Physical properties of cuprous oxide thin films grown on *n*-si substrate by sol-gel spin coating"
7. T. Suehiro, T. Sasaki, Y. Hiratate "Electronic properties of thin cuprous oxide sheet prepared by infrared light irradiation"
8. Abdul Mateen "Some methodologies used for the synthesis of cuprous oxide: a review"
9. K. M. D. C. Jayathileke, W. Siripala and J. K. D. S. Jayanetti "Donor and acceptor density variations in electrodeposited cuprous oxide thin films"
10. Chun-Lung Chu, Hsin-ChunLu, Chen-YangLo, Chi-YouLai, Yu-HsiangWang "Physical properties of copper oxide thin films prepared by dc reactive magnetron sputtering under different oxygen partial pressures"
11. V. F. Drobny, D. L. Pulfrey "Properties of reactively-sputtered copper oxide thin films"
12. M Abdel Rafea, N Roushdy "Determination of the optical band gap for amorphous and nanocrystalline copper oxide thin films"
13. Masanobu Izaki, Tsutomu Shinagawa, Ko-Taro Mizuno, Yuya Ida, Minoru Inaba, Akimasa Tasaka "Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device"
14. Alberto Mittiga, Enrico Salza, Francesca Sarto, Mario Tucci, Rajaraman Vasanthi "Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate"
15. Kavita Borgohain Norio Murase Shailaja Mahamunia "Synthesis and properties of Cu₂O quantum particles"
16. J. Lees "Cuprous Oxide Rectifier Characteristics"
17. E S Ikata and S K Adjepong "Electrical characteristics of Cu-Cu₂O diodes fabricated by anodic oxidation"
18. Masanobu Izaki, Tsutomu Shinagawa, Ko-Taro Mizuno, Yuya Ida, Minoru Inaba, "Electrochemically constructed p-Cu₂O/n-ZnO heterojunction diode for photovoltaic device"
19. Necmi Serin and Tulay Serin "The photocapacitance property of Cu/Cu₂O/Au sandwich structures"
20. G. K. Paul, Y. Nawa, H. Sato, T. Sakurai, and K. Akimoto_ "Defects in Cu₂O studied by deep level transient spectroscopy"
21. Yoshitaka Nakano,a_ Shu Saeki, and Takeshi Morikawab_ "Optical bandgap widening of *p*-type Cu₂O films by nitrogen doping"
22. Shogo Ishizuka, Katsuhiro Akimoto "Control of the growth orientation and electrical properties of polycrystalline Cu₂O thin films by group-IV elements doping"
23. A A Ogwu¹, E Bouquerel, O Ademosu, S Moh, E Crossan, F Placido "The influence of rf power and oxygen flow rate during deposition on the optical transmittance of copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering"
24. M. Y Onimisi "Effect of annealing on the resistivity of copper (I) oxide solar cells"
25. J. Herion "Chemical origin of the space-charge layer in cuprous oxide front-wall solar cells"
26. S. Ishizuka, S. Kato, Y. Okamoto, K. Akimoto "Control of hole carrier density of polycrystalline Cu₂O thin films by Si doping"
27. W. Siripala, K.P. Kunpara "n-type electrical conductivity in cuprous oxide thin films"
28. D.D.O. Eya, A.J. Ekpunobi, C.E. Okeke, "Optical properties of cuprous oxide thin film prepared by chemical bath deposition technique"

29. Eun-Ho Lee, Oh-Shim Joo, Kwang-Deog Jung, and Seung-Chul Choi "Cuprous oxide (Cu₂O) thin films for photoelectrochemical cell."
30. S.S. Jeong, A. Mittiga, E. Salza, A. Masci, S. Passerini "Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells"
31. Richard S. Muller, Theodore I. Kamins "Dispositivi elettronici nei circuiti integrati"
32. Simon M.Sze "Semiconductor Devices: Physics & Technology"