

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Fabbricazione di Fotocatodi a base di Semiconduttori per la Conversione di Energia Solare

Relatore:
Prof. Luca Pasquini

Presentata da:
Noa De Cristofaro

Correlatore:
Dott. Alberto Piccioni

Anno Accademico 2021/2022

*A Cinzia che ha indicato alla mia curiosità la strada della Fisica
e al Professor Ferrandini che mi ha insegnato a non dimenticare mai
il "Significato Fisico delle Cose"*

Sommario

La conversione di energia solare in energia elettrica può avvenire in diversi modi. Un problema dell'energia ottenuta tramite questa conversione è la difficoltà di immagazzinarla efficientemente per poterla utilizzare in un momento successivo.

Un modo per ovviare questo problema è convertire l'energia solare in energia chimica, tramite la creazione di combustibili fotoprodotti. Alcuni combustibili di questo tipo sono l'idrogeno e gli idrocarburi ad alta densità energetica, il primo ottenuto tramite l'elettrolisi dell'acqua e i secondi tramite l'elettrolisi dell'anidride carbonica.

Un metodo per compiere tali elettrolisi è l'utilizzo di celle fotoelettrochimiche, ovvero dei dispositivi che tramite l'energia solare assorbita avviano l'elettrolisi della soluzione acquosa che si decompone in due regioni separate della cella.

L'efficienza di una cella fotoelettrochimica dipende fortemente dall'efficienza dei fotoelettrodi che la compongono, per questo si indagano nuovi materiali che possano garantire prestazioni migliori a costi bassi.

Questa tesi nello specifico ha lo scopo di illustrare il processo di fabbricazione di fotocatodi a base di semiconduttori tramite sputtering magnetico. In particolare vengono analizzati 4 campioni strutturati con diversi materiali. I materiali utilizzati sono: Seleniuro di Rame Indio Gallio *CIGS*, Solfuro di Cadmio *CdS*, Ossido di Zinco drogato con Alluminio *AZO* ed Ossido di Titanio *TiO₂*.

Indice

1	Introduzione	3
1.1	Il problema energetico	3
1.2	Combustibili Elettroprodotti	5
1.3	Competitività sul Mercato Energetico	5
2	Cella Fotoelettrochimica	7
2.1	Struttura e Funzionamento	7
2.1.1	Concettazione dei portatori di carica e Piegamento delle Bande	9
2.1.2	Giunzione Semiconduttore-Liquido	12
2.1.3	Diagramma a Bande della Cella	14
2.2	PEC Cell in Condizioni Operative	16
2.2.1	Caratteristica Fotocorrente-Tensione	17
2.2.2	Fotocorrosione	18
2.2.3	Efficienze di Conversione	19
2.3	Requisiti Ottimali per i Fotoelettrodi	20
3	Fotocatodi a base di CIGS/CdS	21
3.1	(Di)Seleniuro di Rame Indio Gallio CIGS	21
3.1.1	Solfuro di Cadmio CdS	23
3.2	Strato Protettivo di Ossido di Metallo	24
3.2.1	Ossido di Zinco drogato con Alluminio AZO	24
3.2.2	Ossido di Titanio TiO ₂	25
4	Produzione di Fotocatodi tramite <i>sputtering</i>	26
4.1	<i>Sputtering</i> per Deposizione di Film Sottili	26
4.1.1	DC <i>Sputtering</i>	27
4.1.2	Radio Frequency <i>Sputtering</i>	30
4.1.3	Radio Frequency Magnetron <i>Sputtering</i>	30
4.2	Apparato Sperimentale per <i>sputtering</i>	31
4.2.1	Camera da vuoto	31
4.2.2	Pompe da vuoto e sensori	32

4.3	Campioni realizzati	36
5	Caratterizzazione dei Fotocatodi	39
5.1	Microscopio Elettronico a Scansione	39
5.1.1	Analisi dei Campioni Preliminari	41
5.2	Misure in Cella Fotoelettrochimica	46
5.2.1	Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica	48
5.2.2	FCT: EIS e circuito equivalente	50
5.2.3	FCCT: EIS e circuito equivalente	51
5.2.4	FCAT: EIS e circuito equivalente	53
5.2.5	FCCAT: EIS e circuito equivalente	55
5.2.6	Confronto dei Campioni	56
6	Conclusioni	58
	Bibliografia	60

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Il problema energetico

Una delle grandi sfide del XXI secolo che l'umanità si cinge ad affrontare è quella del cambiamento climatico. Già dalla fine del XX secolo i principali Stati industrializzati hanno riconosciuto l'importanza della lotta al cambiamento climatico durante la Conferenza sull'Ambiente e sullo Sviluppo delle Nazioni Unite (UNCED, *United Nations Conference on Environment and Development*), informalmente conosciuta come Summit della Terra, e hanno iniziato un percorso di norme e accordi volti a diminuire il loro impatto ambientale, ovvero la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC *United Nations Framework Convention on Climate Change*).

Gli ultimi accordi presi dai Paesi delle Nazioni Unite sono i cosiddetti Accordi di Parigi, risultato della 21° sessione della conferenza delle parti (COP 21) della UNFCCC tenutasi a Parigi nel dicembre 2015. Essi stabiliscono come obiettivo principale per il 2050, il contenimento dell'aumento della temperatura mondiale sotto i 2°C rispetto ai livelli pre-industriali[1].

Per raggiungere tale obiettivo è fondamentale diminuire le emissioni di gas serra, derivanti per tre quarti dal settore energetico a base di combustibili fossili. Al contempo però si è coscienti che la domanda energetica globale, pari a 166'500 TWh nel 2018[2], aumenterà del 50% fino al 2050[3].

I principali provvedimenti previsti dagli Accordi di Parigi consistono in una serie di aiuti economici per la ricerca e sviluppo di fonti energetiche rinnovabili. La fonte rinnovabile maggiormente disponibile e capace di soddisfare la domanda energetica globale è il Sole, difatti la potenza irradiata dal Sole su tutta la superficie terrestre è pari 120000 TW. Il problema dell'energia solare è la sua non programmabilità, ovvero l'impossibilità da parte dell'essere umano di decidere il *rate* di produzione energetica a proprio piacimento. L'energia solare difatti ha i suoi picchi di produzione durante le ore del giorno e nei mesi estivi (per l'emisfero australe), ed ha una produzione nulla durante le ore notturne. Al

contempo la domanda energetica non è nulla durante le ore notturne e per sopperire a questa domanda, senza la possibilità di immagazzinare l'energia ottenuta tramite le fonti rinnovabili, è necessario utilizzare fonti programmabili, come i combustibili fossili.

Uno studio sulla non programmabilità dell'energia solare ha portato il *California Independent System Operator* (CAISO) a definire la cosiddetta "Duck Curve" [4], ovvero l'andamento del carico sulla rete di produzione di energia termoelettrica durante le diverse ore del giorno. Un esempio di questa curva è riportato in Fig.1.1, estrapolata da un comunicato del CAISO.

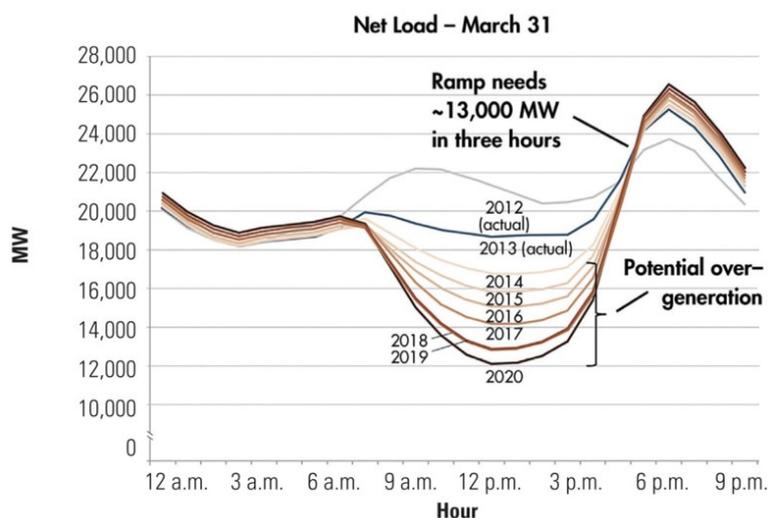


Figura 1.1: Energia immessa nel sistema energetico della California da centrali a combustibile fossile, dati elaborati nel 2013

In 3 ore il sistema elettrico deve fornire una notevole energia, causando un'altissima emissione di gas serra.

Per ovviare questo problema è necessario sviluppare dei metodi per immagazzinare l'energia ottenuta dalle fonti rinnovabili così da renderla disponibile anche quando non è estraibile direttamente.

1.2 Combustibili Elettroprodotti

L'energia solare può essere utilizzata per innescare delle reazioni chimiche che permettono di sintetizzare dei combustibili, alcuni esempi di questi combustibili sono: l'idrogeno, il metano e il metanolo. Le reazioni chimiche alla base di queste sintesi sono le elettrolisi, ovvero dei processi in cui delle reazioni non spontanee sono forzate a decorrere con l'applicazione di energia elettrica.[5]

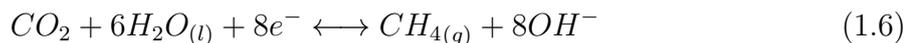
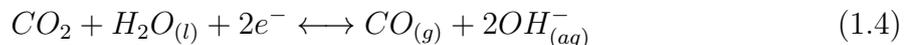
Vediamo ad esempio la sintesi dell'idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua:



La reazione in Eq.1.1 avviene in due step separati, descritti rispettivamente dalla Eq.1.2 e 1.3, la prima è una reazione di ossidazione, la seconda di riduzione:



Per ridurre le emissioni di gas serra è auspicabile l'utilizzo di combustibili senza carbonio, quindi l'elettrolisi dell'acqua si configura come un buon processo per sintetizzare combustibili a zero emissioni. Nel contempo è possibile utilizzare delle reazioni simili per trasformare l'anidride carbonica in combustibili a base di carbonio. Si riportano in Eq.1.4, 1.5 e 1.6 alcune di queste reazioni:[6]



Processi di questo tipo possono essere sfruttati in impianti che emettono anidride carbonica, come scarto di produzione, per diminuire il loro impatto ambientale, sfruttando invece la CO_2 nel sistema produttivo.

L'energia dei combustibili prodotti può essere estratta in un secondo momento dalle reazioni inverse a quelle sopra riportate, andando così a sopperire al difetto principale della produzione diretta di energia solare, ovvero la non programmabilità.

Esistono diversi modi per estrarre l'idrogeno dall'acqua usando l'energia solare, questa tesi analizzerà solo uno tra i vari, ovvero l'elettrolisi dell'acqua in cella fotoelettrochimica.

1.3 Competitività sul Mercato Energetico

L'utilizzo di celle fotoelettrochimiche per la produzione di combustibili chimici ha due vantaggi rispetto alla soluzione analoga costituita da una cella fotovoltaica accoppiata ad un elettrolizzatore.

Il primo consiste in un limite massimo dell'efficienza della conversione dell'energia solare nei sistemi accoppiati, dato dagli elettrolizzatori in commercio. Essi richiedono un potenziale di circa 1.9 V, mentre quello necessario per l'elettrolisi dell'acqua è pari a 1.23 V, da cui ricaviamo il limite massimo dell'efficienza di conversione pari al 65%. Con i dispositivi fotoelettrochimici invece la sovratensione necessaria per far avvenire l'elettrolisi è minore di 1.9 V, da cui una maggiore efficienza.

Il secondo è che i sistemi fotoelettrochimici sono realizzabili in un unico dispositivo, invece che in due diversi apparati come nei sistemi accoppiati. Ciò comporta un costo di produzione significativamente minore. Il prezzo dell'idrogeno prodotto tramite un sistema accoppiato si aggira attorno agli 8 \$/kg, decisamente maggiore rispetto all'obiettivo imposto dal Dipartimento dell'Energia degli USA per i futuri percorsi di produzione dell'idrogeno, pari a 2-4 \$/kg.[7]

Per i sistemi fotoelettrochimici si stima che si possa arrivare ad un costo di produzione dell'idrogeno pari a 3-5 \$/kg,[7] prezzo competitivo rispetto alle altre fonti energetiche esistenti.

Difatti la domanda di idrogeno puro si è triplicata dal 1975 ad oggi ed è soddisfatta quasi per intero da combustibili fossili, con un 6% di tutto il gas naturale globale e un 2% del carbone globale utilizzati per la produzione di idrogeno. Questi combustibili hanno dei prezzi decisamente minori rispetto alle fonti rinnovabili, l'idrogeno prodotto da gas naturale e carbone costa rispettivamente 0.9-3.2 \$/kg e 1.2-2.2 \$/kg. L'impatto ambientale di questa produzione è però disastroso, con un rilascio di 830 milioni di tonnellate di CO_2 per anno, pari alle emissioni di Regno Unito ed Indonesia insieme.[8]

Capitolo 2

Cella Fotoelettrochimica

2.1 Struttura e Funzionamento

La cella fotoelettrochimica, in inglese *PhotoElectroChemical Cell* (PEC Cell), è un dispositivo che permette la conversione di energia solare in energia chimica sottoforma di combustibili fotoprodotti. Essa sfrutta due diversi processi: l'effetto fotovoltaico, che trasforma l'energia solare in energia elettrica; e l'effetto elettrolitico, che tramite l'applicazione di corrente elettrica a due diversi elettrodi forza la scissione dell'acqua nelle sue componenti primarie, l'idrogeno e l'ossigeno. Il vantaggio di un dispositivo simile è che i due prodotti dell'elettrolisi vengono sintetizzati in due regioni differenti della cella, il che comporta minori rischi per la sicurezza ed evita il processo aggiuntivo di postseparazione dei prodotti.[9]

La PEC Cell si compone di una cavità riempita con un elettrolita e due elettrodi, dei quali almeno uno è un fotoelettrodo. Ciò che distingue un elettrodo da un fotoelettrodo è la capacità di quest'ultimo di rispondere alla luce solare generando una coppia elettrone-lacuna al proprio interno da cui un conseguente passaggio di carica nel dispositivo.

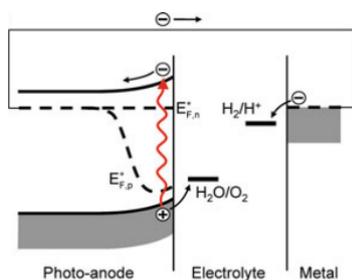


Figura 2.1: PEC Cell con fotoanodo ed elettrodo metallico

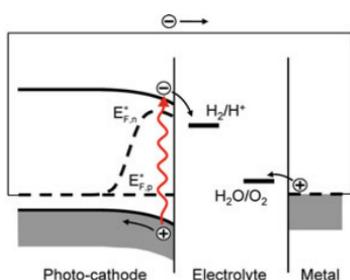


Figura 2.2: PEC Cell con fotocathodo ed elettrodo metallico

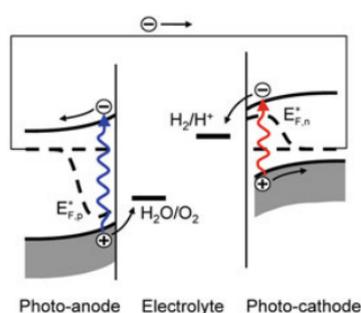


Figura 2.3: PEC Cell completa

La principale caratteristica di un fotoelettrodo sarà quindi avere il proprio *energy gap* nell'ordine di qualche eV, ovvero nel range energetico della radiazione visibile. I materiali che hanno questa caratteristica sono i semiconduttori, perciò in una PEC Cell uno dei due elettrodi sarà necessariamente un fotoelettrodo e solitamente a base di semiconduttori.

Le tipologie di PEC Cell più semplici sono 3, in Fig.2.1 vediamo una cella con un fotoanodo ed un elettrodo metallico, chiamato controelettrodo, in Fig.2.2 abbiamo una cella analoga con un fotocatodo e controelettrodo metallico, e infine in Fig.2.3 vi è una cella completa, ovvero con entrambi gli elettrodi costituiti da fotoelettrodi.

Al fotocatodo avviene la riduzione della specie coinvolta, da cui la sintesi di H_2 , affinché il processo possa avvenire è necessario che il minimo della banda di conduzione abbia potenziale minore del potenziale di riduzione della specie coinvolta. Per realizzare i fotocatodi vengono utilizzati dei semiconduttori di tipo p.

Al fotoanodo invece avviene l'ossidazione, quindi la sintesi dell' O_2 , anche in questo caso devono essere rispettati dei vincoli sul potenziale: il massimo della banda di valenza deve avere potenziale maggiore del potenziale di ossidazione della specie. Per i fotoanodi si usano dei semiconduttori di tipo n.[10]

Nel caso dell'acqua quindi, usando come riferimento per i potenziali il NHE (Normal Hydrogen Electrode), dovremo avere la banda di conduzione del catodo a potenziale minore di 0 V vs NHE, e la banda di valenza dell'anodo a potenziale maggiore di 1.23 V vs NHE.[11]

Questi livelli di potenziale sono visibili in Fig.2.3 in termini di livelli energetici. Andiamo però ad analizzare nel dettaglio il funzionamento della cella fotoelettrochimica.

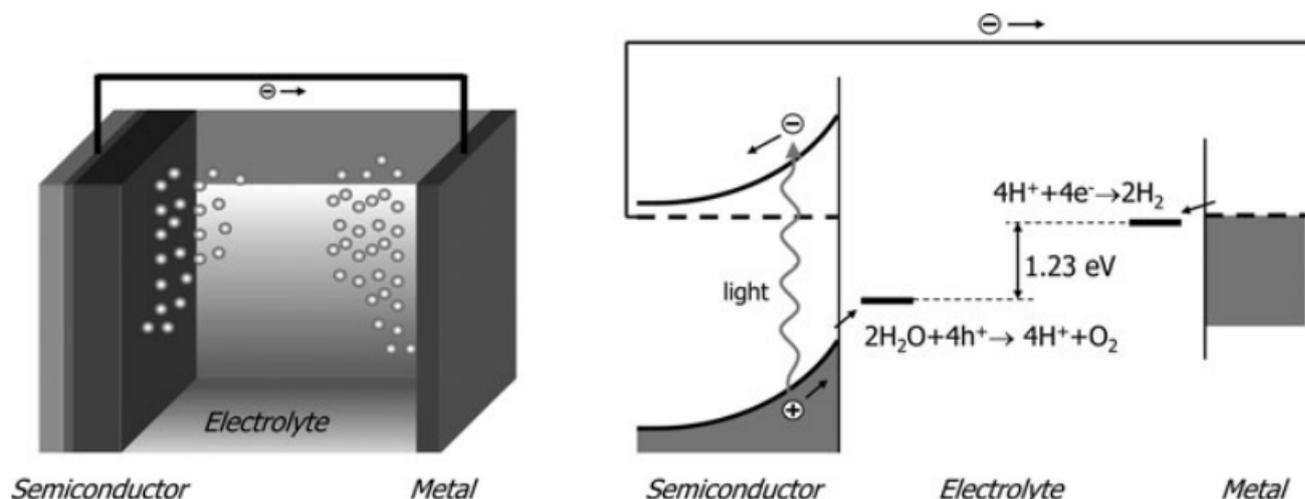
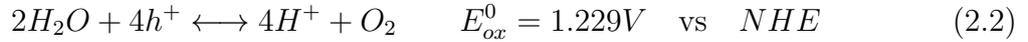


Figura 2.4: A sinistra PEC Cell con fotoanodo e catodo metallico, A destra Schema dei livelli energetici della cella

Consideriamo la cella in Fig.2.4, a seguito dell'assorbimento di un fotone con energia maggiore dell'energia di gap del fotoanodo, si viene a creare una coppia elettrone-lacuna. L'elettrone viene spinto verso il substrato conduttivo su cui è depositato il semiconduttore, questo è collegato al controlettrodo esternamente alla cella, così da fornire gli elettroni per la riduzione dell'idrogeno. La lacuna invece migra verso la superficie del semiconduttore così da ossidare l'acqua.

Per un elettrolita alcalino valgono le Eq.1.2 e 1.3, se si usa invece un elettrolita acido, possiamo ottenere le equazioni complete aggiungendo la reazione di dissociazione dell'acqua in protoni e ioni idrossido:



In questo processo l'energia libera di Gibbs è data dall'espressione:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.3)$$

Dove ΔE è il potenziale della PEC Cell, dato dalla differenza tra il potenziale di riduzione e quello di ossidazione, in questo caso pari a $\Delta E = -1.229V \quad \text{vs} \quad NHE$. In condizioni standard di temperatura e concentrazione, dalla Eq.2.3 si ottiene un'energia libera di Gibbs pari a $\Delta G = +237kJ/mol$. Il valore positivo dell'energia di Gibbs ci fa capire come questo processo sia irrealizzabile senza il contributo energetico esterno.

In realtà il potenziale necessario affinché si verifichi l'elettrolisi dell'acqua è maggiore di 1.23 V, il potenziale effettivo è chiamato sovratensione ed è indispensabile per sovrastare le interazioni sulla superficie degli elettrodi che riducono il potere ossidante o riducente del materiale.[5]

2.1.1 Concentrazione dei portatori di carica e Piegamento delle Bande

In un semiconduttore puro o drogato in condizioni di equilibrio, le concentrazioni di elettroni liberi nella banda di conduzione e delle lacune libere nella banda di valenza sono date da:

$$n = N_C e^{-(E_C - E_F)/kT} \quad \text{con} \quad N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.4)$$

$$p = N_V e^{-(E_F - E_V)/kT} \quad \text{con} \quad N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.5)$$

dove, E_C è il minimo della banda di conduzione, E_V è il massimo della banda di valenza, E_F è l'energia di Fermi, m_e^* e m_p^* sono le masse efficaci dell'elettrone e della

lacuna rispettivamente. Queste equazioni sono ricavate del modello dell'elettrone quasi libero e non sono valide per semiconduttori degeneri.

Quando si lavora con semiconduttori drogati bisogna considerare l'azione degli atomi donatori (drogati di tipo n) o accettori (drogati di tipo p). La conducibilità del materiale è data da $\sigma = ne\mu_e + pe\mu_p$ dove le concentrazioni di n e p possono essere aumentate tramite il drogaggio. Se il livello energetico dell'elemento drogante è a meno di $\sim 2kT$ da E_C per un donatore, o E_V per un accettore, allora la specie drogante sarà completamente ionizzata a temperatura ambiente, mettendo a disposizione la totalità delle sue cariche libere. Viceversa avremo solo una frazione di atomi droganti ionizzati, calcolabile come[9]:

$$\frac{N_D^+}{N_D} = \frac{1}{1 + g_D e^{(E_F - E_D)/kT}} \quad \text{e} \quad \frac{N_A^-}{N_A} = \frac{1}{1 + g_A e^{(E_A - E_F)/kT}} \quad (2.6)$$

dove, E_D e E_A sono le energie dei livelli dei donatori e degli accettori, rispettivamente e g_D e g_A sono i corrispettivi fattori di degenerazione.

Questa concentrazione non è però omogenea nel semiconduttore. Difatti quando un semiconduttore è posto a contatto con un altro materiale avviene una diffusione di cariche con l'obiettivo di pareggiare i livelli di Fermi dei due materiali. In questo modo si genera la presenza di un campo elettrico interno al materiale, causato dalle cariche scoperte fisse, ovvero gli ioni che hanno ceduto i portatori di carica liberi. La regione in cui sono presenti le cariche fisse è chiamata regione di carica spaziale SCR (*Space Charge Region*).

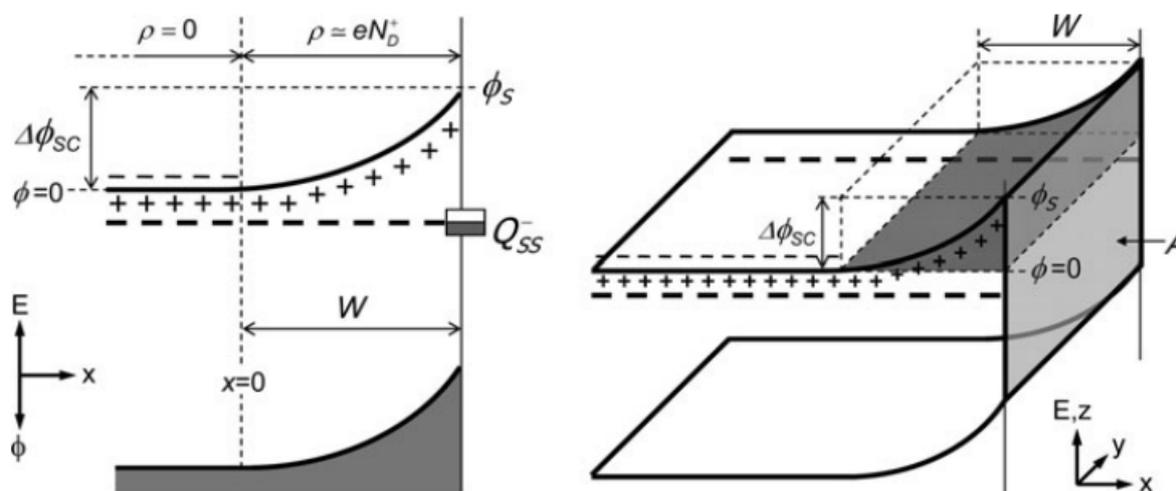


Figura 2.5: Piegamento delle bande sulla superficie di un semiconduttore di tipo n. Lo zero del potenziale è posto sul minimo della banda di conduzione all'interno del materiale

In Fig.2.5 è visibile la SCR per un semiconduttore di tipo n e il suo effetto principale, il piegamento delle bande energetiche.

Per stimare la carica presente nella SCR consideriamo l'equazione di Poisson, che pone in relazione il potenziale e la distribuzione di carica:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{d\xi}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.7)$$

dove ξ è il campo elettrico e $\rho(x)$ la densità di carica. Quest'ultima nella SCR sarà data dalla concentrazione di elettroni liberi più la concentrazione dei donatori ionizzati.

$$\rho(x) = e(N_D^+ - n) \quad (2.8)$$

Come è visibile in Eq.2.4 la concentrazione di elettroni liberi è data dalla differenza tra E_C e E_F , la quale viene modificata dal piegamento della banda $\phi(x)$, da cui si ottiene una riformulazione dell'Eq.2.4:

$$n(x) = N_C e^{-(E_C - E_F - e\phi(x))/kT} = n_b e^{e\phi(x)/kT} \quad (2.9)$$

dove n_b è la concentrazione di carica nella parte interna del semiconduttore, detta *bulk*. Essendo il *bulk* neutro la concentrazione di carica sarà pari alla concentrazione di donatori ionizzati. Ipotizzando una ionizzazione totale, dalla Eq.2.8 e 2.9 si ottiene la concentrazione totale di carica in funzione di x.

$$\rho(x) = eN_D(1 - e^{e\phi(x)/kT}) \quad (2.10)$$

Usando la Eq.2.10 nell'Eq.2.7 si ottiene un'equazione non risolvibile. Utilizzando la seguente relazione matematica si riesce però ad aggirare il problema.

$$\frac{d(\xi^2)}{dx} = 2\xi \frac{d\xi}{dx} = -2\xi \frac{\rho(x)}{\epsilon_0\epsilon_r} \frac{d\phi}{dx} \quad (2.11)$$

Essendoci una corrispondenza biunivoca tra ϕ e x , si può usare ϕ come variabile indipendente, da cui si ottiene:

$$\xi^2 = \int_0^{\phi(x)} -2 \frac{\rho(\phi)}{\epsilon_0\epsilon_r} d\phi \quad (2.12)$$

Possiamo usare la relazione che lega carica totale tra il *bulk* e il punto x nella SCR e il campo elettrico nel punto x data dalla legge di Gauss:

$$\xi = \frac{Q}{\epsilon_0\epsilon_r A} \quad (2.13)$$

dove A è l'area della superficie trasversale del semiconduttore. Dalle Eq.2.12 e 2.13 otteniamo la seguente espressione per la carica totale:

$$Q = \sqrt{-2\epsilon_0\epsilon_r A^2 \int_0^{\phi(x)} \rho(\phi) d\phi} \quad (2.14)$$

da cui possiamo ottenere la carica totale nella SCR usando l'Eq.2.10 e integrando l'Eq.2.14 tra $\phi = 0$ e $\phi = \phi_S = -\phi_{SC}$ potenziale massimo del piegamento.

$$Q_{SC} = \sqrt{-2\epsilon_0\epsilon_r A^2 \int_0^{-\phi_{SC}} eN_D(1 - e^{e\phi(x)/kT}) d\phi} = \sqrt{2\epsilon_0\epsilon_r eN_D A^2 (\phi_{SC} + \frac{kT}{e} e^{-e\phi_{SC}/kT} - \frac{kT}{e})} \quad (2.15)$$

In condizioni standard di lavoro ϕ_{SC} ha come valore massimo 0.1 V, da cui il termine esponenziale nell'Eq.2.15 è trascurabile. Al contempo sappiamo valere la relazione:

$$Q_{SC} = eN_D A W \quad (2.16)$$

Da cui possiamo ottenere un'espressione per lo spessore W combinando l'Eq.2.15 semplificata e l'Eq.2.16:

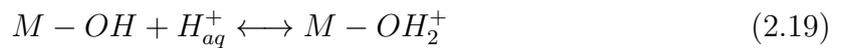
$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{eN_D} (\phi_{SC} - \frac{kT}{e})} \quad (2.17)$$

Risultati analoghi si ottengono per un semiconduttore di tipo p sostituendo la densità degli atomi donatori con quella degli accettori N_A . Valori tipici di W sono nel range 5–500 nm.[9]

2.1.2 Giunzione Semiconduttore-Liquido

Consideriamo la giunzione semiconduttore-elettrolita. La presenza di ioni nella soluzione elettrolitica causa dei particolari effetti sulla superficie di contatto del semiconduttore. In base al pH della soluzione avremo una diversa concentrazione di protoni e ioni idrossido che interagiscono con le cariche interne del semiconduttore, causando una nuova distribuzione di cariche sulla superficie della giunzione.

L'equilibrio dinamico sulla superficie consisterà in un continuo assorbimento e deassorbimento di protoni e ioni idrossido, descritto dalle reazioni chimiche:



dove la Eq.2.18 è una reazione di protonazione con costante di equilibrio k_a , mentre la Eq.2.19 è una reazione di deprotonazione con costante di equilibrio k_b . Le costanti di equilibrio dipendono dal pH dell'elettrolita e dalla acidità di Brønsted della superficie

del semiconduttore.[9] Il pH a cui la carica netta assorbita dal semiconduttore è nulla è chiamato Punto di Carica Zero (PZC). In Fig.2.6 vediamo uno schema della giunzione semiconduttore-elettrolita, in questo caso un semiconduttore di tipo n. Le cariche presenti sulla superficie sono gli elettroni degli atomi donatori del semiconduttore, i protoni e gli ioni idrossido assorbiti. A controbilanciare queste cariche vi sono gli atomi donatori ionizzati, all'interno del solido, e i protoni e ioni idrossido in soluzione, che sono però schermati da molecole di acqua a causa dell'alto momento di dipolo della molecola H_2O .

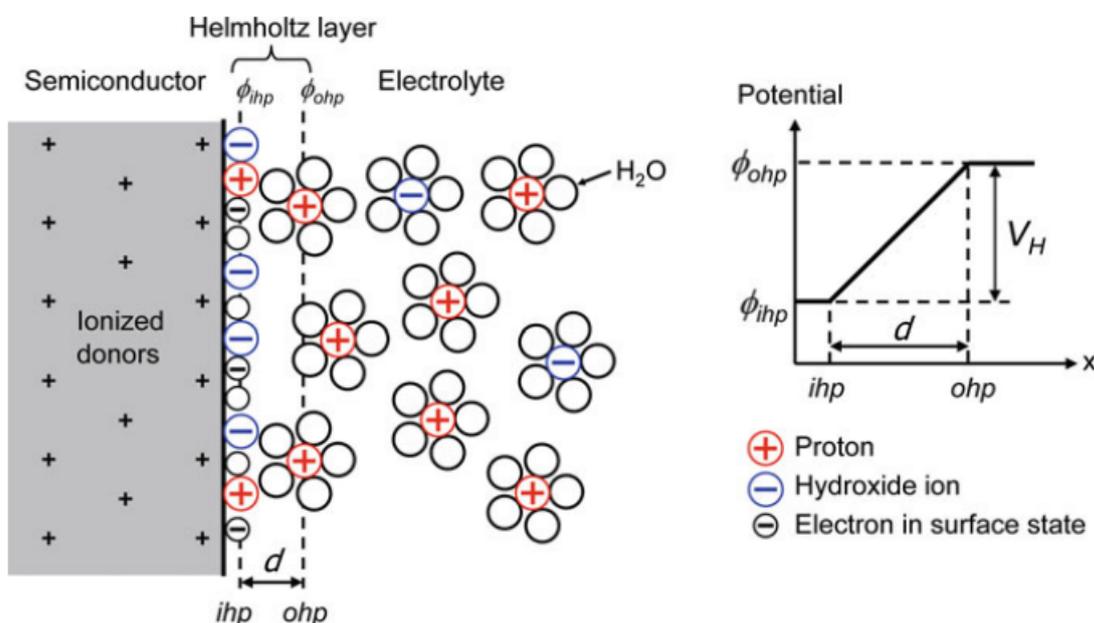


Figura 2.6: *A Sinistra* Schema della giunzione semiconduttore-elettrolita. *A Destra* Andamento del potenziale di Helmholtz in funzione della distanza dalla giunzione

La presenza di questa nube di molecole neutre fa sì che gli ioni in soluzione non possano completamente avvicinarsi alla superficie, restando a qualche Ångströms di distanza da essa. Questa regione tra gli ioni assorbiti e quelli in soluzione è chiamata strato di Helmholtz, e ha un potenziale variabile dato da:

$$V_H = \frac{Q_s d}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.20)$$

Lo spessore dello strato è di circa 2-5 Å, per uno spessore del genere la costante dielettrica dell'acqua è circa 6.

I protoni e gli ioni idrossido assorbiti quando vanno incontro al deassorbimento devono attraversare lo strato di Helmholtz, da cui acquisiscono o perdono energia a causa del potenziale di Helmholtz. Si ottengono le seguenti espressioni per le costanti di equilibrio:

$$\frac{[M - O^-][H_{aq}^+]}{[M - OH]} = k_a = \exp\left(\frac{-(\Delta G_a - eV_H)}{kT}\right) \quad (2.21)$$

$$\frac{[M - OH_2^+]}{[M - OH][H_{aq}^+]} = k_b = \exp\left(\frac{-(\Delta G_b + eV_H)}{kT}\right) \quad (2.22)$$

Sapendo che al PZC si ha: $V_H = 0$, $[M - O^-] = [M - OH_2^+]$, otteniamo dalle Eq.2.21, 2.22 la seguente espressione per il potenziale di Helmholtz:

$$V_H = \frac{2.3kT}{e} \log\left(\frac{[M - OH^-]}{[M - OH_2^+]}\right)^{1/2} + \frac{2.3kT}{e}(PZC - pH) \quad (2.23)$$

Soltamente la differenza tra le concentrazioni di protoni e ioni idrossido sulla superficie è molto piccola, da cui il primo membro della Eq.2.23 è nullo e si ottiene un'espressione semplificata:

$$V_H = \frac{2.3kT}{e}(PZC - pH) \quad (2.24)$$

Dall'Eq.2.24 possiamo calcolare che ogni incremento unitario di pH comporta un aumento del potenziale di Helmholtz di -59 mV a temperatura ambiente.

La dipendenza del potenziale di Helmholtz dal pH può essere usata per variare il potenziale massimo delle bande del semiconduttore così da aumentare il potere riducente o ossidante del fotoelettrodo. Ciò purtroppo non è applicabile per l'elettrolisi dell'acqua poiché i potenziali di riduzione e di ossidazione delle Eq.2.1 e 2.2 dipendono a loro volta dal pH secondo lo stesso andamento di V_H . Si configura comunque come un meccanismo sfruttabile in altre elettrolisi.

2.1.3 Diagramma a Bande della Cella

Tramite il diagramma a bande energetiche della cella è possibile comprendere i meccanismi che possono avvenire al suo interno. Solitamente si usa come riferimento l'energia di un elettrone nel vuoto a distanza infinita.

In Fig.2.7 è riportato il diagramma a bande per una PEC Cell con fotoanodo e contro elettrodo metallico. Notiamo che il livello di riferimento subisce delle variazioni date dalla presenza del potenziale di Helmholtz e del campo elettrico nella SCR, quindi segue il gradiente di potenziale presente nella cella. Nella Fig.2.7 è riportata l'energia di una coppia redox nell'elettrolita rispetto al livello di riferimento, indicata con $e\phi_R^*$, tuttavia essa non è conosciuta con precisione. Si stima che abbia un valore compreso tra 4.3 eV e 4.85 eV, e solitamente si usa il valore 4.5 eV.[9] Le grandezze caratterizzanti del fotoanodo sono: il posizionamento delle bande dato da E_V e E_C , l'entità del loro piegamento dato da $e\phi_{SC}$ e la differenza tra E_C ed E_F che dipende dalla concentrazione dei maggioritari all'interno del semiconduttore.

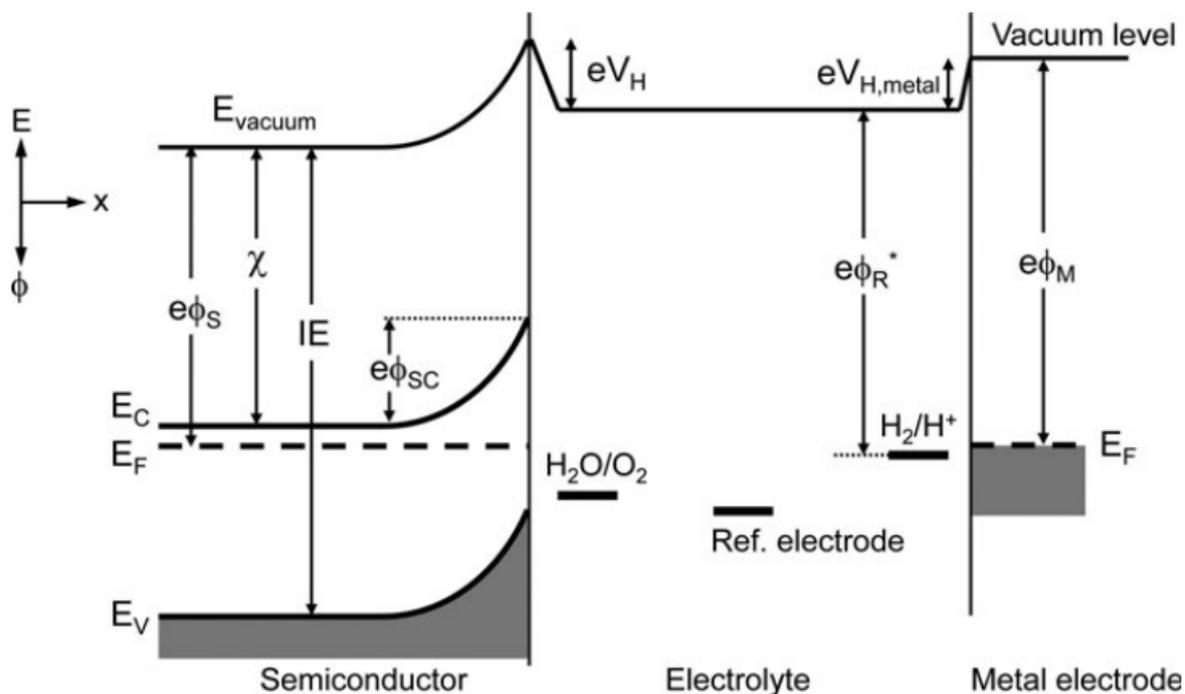


Figura 2.7: Digramma a bande per una PEC Cell con fotoanodo e controlettrodo metallico

Dal diagramma a bande possiamo capire se una reazione di ossidazione o riduzione è termodinamicamente favorita o meno. Le lacune generate nel fotoanodo possono ossidare la specie coinvolta solo se l'energia della banda di valenza è minore di quella di ossidazione, viceversa soltanto gli elettroni con energia maggiore dell'energia di riduzione della specie in questione riusciranno a compiere la reazione di riduzione.

Misurando l'energia di Fermi del semiconduttore rispetto al *reference electrode* si può determinare il potere riducende o ossidante del fotoelettrodo.

In Fig.2.8 vediamo il posizionamento delle bande di alcuni semiconduttori e i potenziali di riduzione di alcune specie atomiche. Tali valori fanno riferimento ad una soluzione elettrolitica a pH 14, in ogni caso la posizione delle bande di questi semiconduttori e alcuni dei potenziali di riduzione considerati, cambiano nella stessa maniera al variare del pH quindi le posizioni reciproche sono fisse. Le specie atomiche indicate in figura che seguono una legge diversa sono Ce^{3+}/Ce^{4+} e Ag^+/Ag .

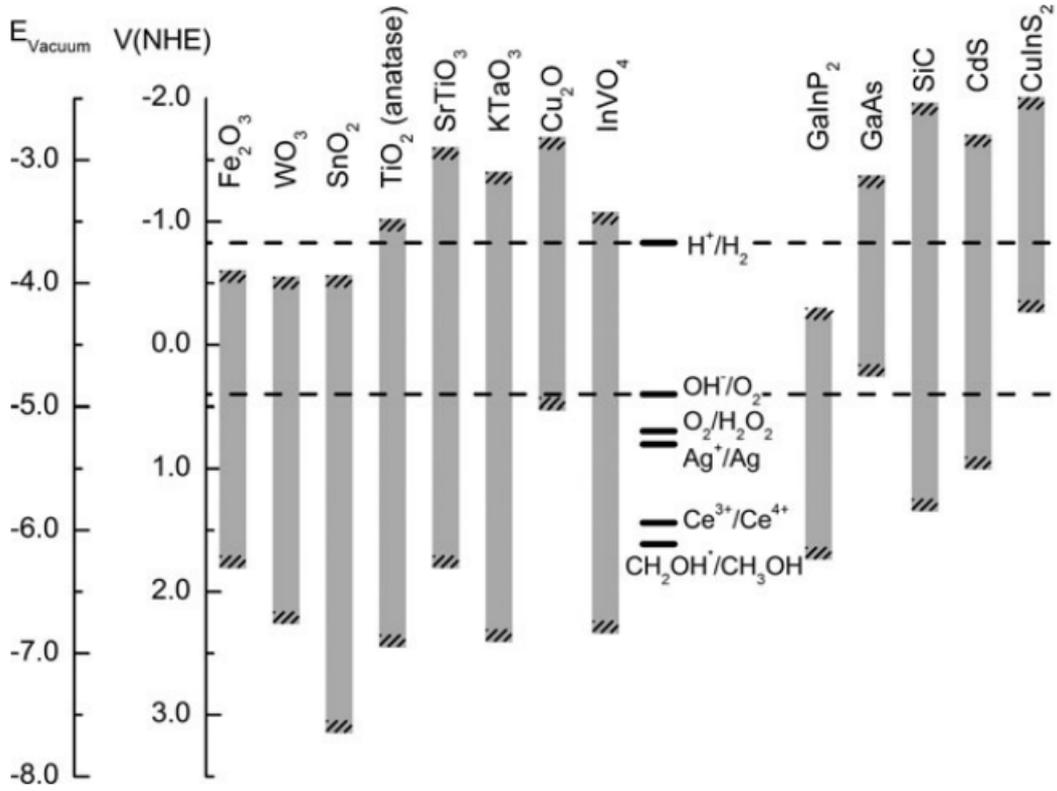


Figura 2.8: Posizione delle bande di alcuni semiconduttori e valori di potenziali di riduzione di alcune specie. I valori fanno riferimento ad una cella con elettrolita di pH 14

2.2 PEC Cell in Condizioni Operative

Quando una PEC Cell è illuminata da una sorgente il livello di Fermi della coppia di elettrodi viene aumentato a causa del fotopotenziale ΔV_{photo} , ciò causa un minore piegamento delle bande. Questo processo è visibile in 2.9.

Vicino alla giunzione liquido-semiconduttore non si ha più una situazione di equilibrio, e il livello di Fermi non risulta più definito, al suo posto viene usato il concetto di livello quasi di Fermi. Esso è definito da una misura diretta della concentrazione degli elettroni e delle lacune in un determinato punto del semiconduttore, date da:

$$n = n_0 + \Delta n = N_C e^{-(E_C - E_{F,n}^*)/kT} \quad (2.25)$$

$$p = p_0 + \Delta p = N_V e^{-(E_{F,p}^* - E_V)/kT} \quad (2.26)$$

Dove n_0 e p_0 sono le concentrazioni di portatori di carica al buio, Δn e Δp sono i portatori fotoprodotti. Per un semiconduttore di tipo n come quello in Fig.2.9 si ottiene che solo la Eq.2.26 è diversa dall'Eq.2.5, poiché la concentrazione di maggioritari è data

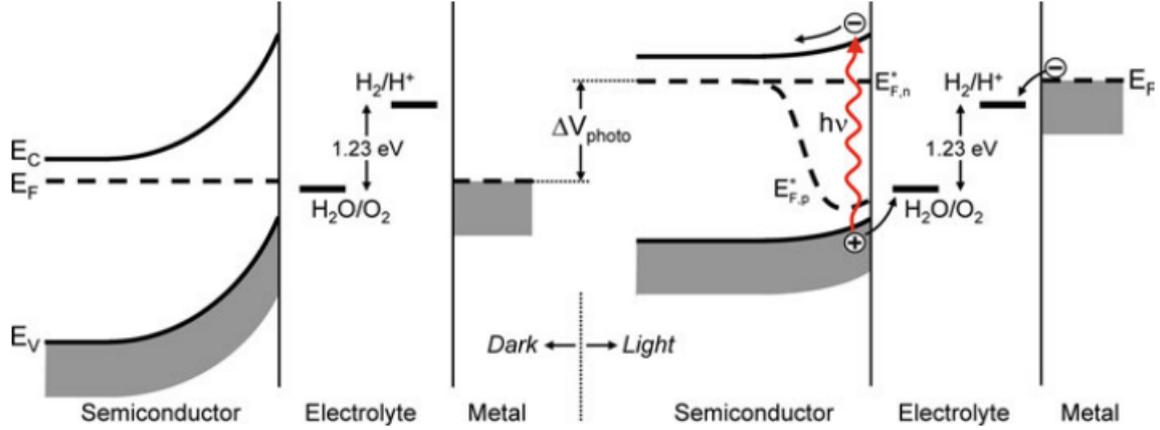


Figura 2.9: A Sinistra PEC Cell con fotoanodo al buio. A Destra PEC Cell con fotoanodo illuminata

quasi in toto dalla concentrazione intrinseca, quindi l'Eq.2.25 e 2.4 sono identiche. Ne deriva che $E_{F,n}^*$ sarà inalterato e pari al livello di Fermi degli elettrodi, mentre $E_{F,p}^*$ assume un andamento diverso visibile in Fig.2.9.

2.2.1 Caratteristica Fotocorrente-Tensione

Una descrizione teorica delle giunzioni semiconduttore/semiconduttore sotto illuminazione tra le più usate, è stata fatta da Gärtner in uno studio sulla caratteristica fotocorrente-tensione nei fotodiodi.[12]

L'espressione della densità di fotocorrente in una giunzione in polarizzazione inversa secondo Gärtner è data da:

$$j_G = j_0 + e\Phi \left(1 - \frac{e^{-\alpha W}}{1 + \alpha L_p} \right) \quad (2.27)$$

dove, Φ è il flusso luminoso incidente, α è il coefficiente di assorbimento del semiconduttore, ipotizzando una illuminazione monocromatica, W è lo spessore della SCR, L_p è la lunghezza di diffusione delle lacune e j_0 è la densità di corrente di saturazione.

Questo modello assume che non vi sia ricombinazione delle cariche della SCR e sulla giunzione.

Reichman, imponendo delle condizioni al contorno più appropriate, ha derivato la densità di fotocorrente totale della banda di valenza per un semiconduttore di tipo n[13], ottenendo la seguente espressione:

$$j_V = \frac{j_G - j_0 e^{-e\eta/kT}}{1 + \frac{j_0}{j_V^0} e^{-e\eta/kT}} \quad (2.28)$$

dove j_V^0 è il rateo di trasferimento delle lacune sulla giunzione mentre η è il sovrapotenziale, definito come la differenza tra il potenziale applicato e il potenziale di circuito aperto sotto illuminazione.

Questo modello include la possibilità di ricombinazione nella SCR. La ricombinazione aumenta all'aumentare del fotopotenziale, quando questo però è abbastanza forte da annullare il piegamento delle bande, la corrente non è più dovuta unicamente ai portatori minoritari, quindi si ha un aumento della corrente di buio e le Eq.2.27 e 2.28 non sono più applicabili. Anche in questo modello non è inclusa la ricombinazione sulla giunzione.

2.2.2 Fotocorrosione

Può capitare che le lacune fotoprodotte non vadano ad ossidare l'acqua ma il fotoanodo stesso, o similmente che gli elettroni fotoprodotti possono portare alla riduzione del fotocatodo con la formazione di un deposito metallico in soluzione. Nel primo caso parliamo di decomposizione anodica mentre nel secondo di decomposizione catodica.

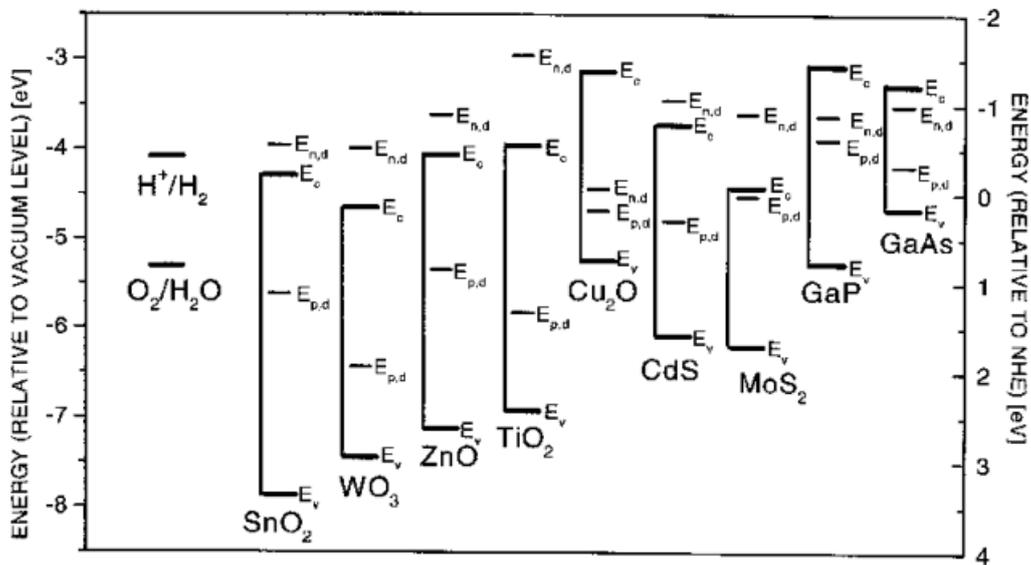


Figura 2.10: Posizione dei potenziali di decomposizione rispetto alle bande di valenza di alcuni semiconduttori

Se il livello energetico della decomposizione anodica del semiconduttore, $E_{p,d}$ è al di sotto del massimo della banda di valenza, allora il fenomeno non può verificarsi.

Similmente se il livello energetico della decomposizione catodica $E_{n,d}$ è al di sopra del minimo della banda di conduzione, non si verifica la fotocorrosione. In Fig.2.10 sono riportati i potenziali di decomposizione di alcuni semiconduttori.

Una strategia per diminuire gli effetti della fotocorrosione è l'uso di catalizzatori, sulla giunzione semiconduttore-liquido, che favoriscano il processo di ossidoriduzione dell'acqua a svantaggio di quello di fotocorrosione degli elettrodi.[9]

2.2.3 Efficienze di Conversione

Uno dei parametri più importanti di una PEC Cell è l'efficienza di conversione solare a idrogeno STH (*Solar-to-Hydrogen*). Essa è data da:

$$STH = \frac{j_{op} V_{redox} \eta_F}{P_{in}} \quad (2.29)$$

dove, j_{op} è la densità di fotocorrente operativa, P_{in} è la densità di potenza della luce incidente, V_{redox} è il potenziale di ossidoriduzione dell'acqua pari a 1.23V e η_F è l'efficienza di Faraday.[14]

Quando si considera un singolo fotoelettrodo della cella si fa invece riferimento all'efficienza di conversione dei fotoni incidenti in corrente detta IPCE (*Incident Photon to Current Conversion Efficiency*), chiamata anche efficienza quantistica esterna. Essa rappresenta la frazione di fotoni incidenti che viene convertita in coppie lacuna-elettrone, generando la corrente di elettroni che passa nel filo tra gli elettrodi. Essa è data da:

$$IPCE(\lambda) = \frac{hc}{c} \left(\frac{j_{photo}(\lambda)}{\lambda P(\lambda)} \right) \quad (2.30)$$

dove P è la potenza di luce incidente e j_{photo} è la densità di corrente fotoprodotta.

Un altro parametro utile è l'efficienza di conversione dei fotoni assorbiti in corrente APCE (*Absorbed Photon to Current Conversion Efficiency*). Essa al contrario della IPCE tiene conto della perdita di una frazione di fotoni che sono stati riflessi dell'elettrodo, viene anche chiamata efficienza quantistica interna. Si definisce tramite la IPCE come:

$$APCE(\lambda) = \frac{IPCE(\lambda)}{A(\lambda)} = \frac{IPCE(\lambda)}{1 - R - T} \quad (2.31)$$

con A, R e T i coefficienti ottici di assorbimento, riflessione e trasmissione, rispettivamente.

2.3 Requisiti Ottimali per i Fotoelettrodi

Quando si sceglie che materiale utilizzare per realizzare un fotoelettrodo è importante che esso rispetti diversi requisiti. Essi sono:

- Buon assorbimento della radiazione visibile;
- Stabilità chimica al buio e sotto illuminazione;
- Posizionamento delle bande che comprenda i potenziali di ossidazione e riduzione della specie interessata;
- Efficienza del trasporto di carica interno al semiconduttore;
- Sovratensioni piccole;
- Costo basso.

La regione dello spettro visibile assorbita dal semiconduttore è determinata dal *band gap* del materiale, al contempo sappiamo che il *band gap* minimo dev'essere tale da poter compiere l'elettrolisi dell'acqua, compensare le perdite termodinamiche del sistema e vincere le reazioni competitive agli elettrodi. Si ottiene quindi come minimo dell'*energy gap* $E_{min} = 1.9eV$ [9], da cui una lunghezza d'onda massima assorbita pari a $\lambda_{max} = hc/E_{min} = 650nm$.

Al contempo si ha che l'intensità della radiazione solare cala rapidamente sotto i 400nm, da cui si ha un limite massimo del *band gap* del materiale pari a $E_{max} = 3.1eV$. Si stima come bandgap ottimale un valore di 2.03 eV da cui si ottiene un'efficienza di conversione STH del 16.8 % [15].

La stabilità chimica dei fotoelettrodi è uno dei punti deboli delle attuali PEC Cell, come è visibile in Fig.2.10 quasi tutti i semiconduttori usati per fotoanodi vanno incontro a decomposizione anodica, anche i fotocatodi non godono di grande stabilità ma una soluzione possibile è applicare su di essi un sottile strato di un ossido metallico che presentano un'ottima resistenza alla decomposizione catodica.[14]

Anche la terza condizione rappresenta un punto debole delle PEC Cell, come è visibile in Fig.2.8 solo pochi semiconduttori hanno un *band gap* che comprenda i potenziali di ossidoriduzione dell'acqua, e ancora di meno tra essi hanno un *energy gap* accettabile rispetto all'assorbimento della radiazione visibile. I due semiconduttori della Fig.2.8 che rispettano questi due requisiti, sono inoltre instabili in soluzione acquosa a causa della fotocorrosione (CdS , Cu_2O).

Capitolo 3

Fotocatodi a base di CIGS/CdS

3.1 (Di)Seleniuro di Rame Indio Gallio CIGS

Il (di)Seleniuro di Rame Indio Gallio o più comodamente CIGS (*Copper indium gallium (di)selenide*), è una lega quaternaria formata da due semiconduttori distinti, il di-Seleniuro di Rame e Indio CIS e il di-Seleniuro di Rame e Gallio CGS. La sua formula bruta è $CuIn_yGa_{1-y}Se_2$ dove y può variare da 1 a 0 in base al rapporto tra i due semiconduttori che lo compongono. Nel caso di $x = 1$ siamo in presenza sono di CIS, viceversa per $y = 0$ vi è solo il CGS.[16]

Il CIS è una calcopirite con *energy gap* pari a $E_g^{CIS} = 1.0eV$, esso ha delle buone prestazioni nei dispositivi optoelettronici ma presenta un limite nelle applicazioni fotoelettrochimiche a causa del suo *band gap* inferiore all'energia di ossidoriduzione dell'acqua $E_{redox} = 1.23eV$.

Per migliorare le sue prestazioni è necessario aumentare in qualche modo il suo *energy gap*, ciò può essere fatto formando una miscela con un materiale a *band gap* maggiore. Il CGS risponde a questo requisito avendo *energy gap* pari a $E_g^{CGS} = 1.7eV$. [17]

Variando il parametro y varia in modo continuo il *band gap* della lega CIGS.

La relazione che lega E_g^{CIGS} al parametro y è la legge di Vegard:

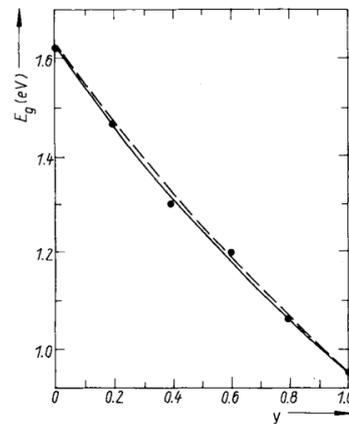


Figura 3.1: Andamento del bandgap del CIGS in base al parametro y

$$E_g^{CIGS}(y) = E_g^{CIS} + [E_g^{CGS} - E_g^{CIS} - c(1 - y)]y \quad (3.1)$$

dove c è chiamato parametro di Bowing. In Fig.3.1 è visibile l'andamento del *band gap* in funzione di y , la curva continua rappresenta il fit ottenuto dai dati sperimentali mentre la curva tratteggiata l'andamento teorico dato dall'Eq.3.1. Dal fit si può ricavare il valore del parametro di Bowing pari a $c = 0.175eV$. La presenza di c è dovuta alla differente elettronegatività dei due semiconduttori CIS e CGS che causa degli effetti di disordine nella lega di CIGS.[17]

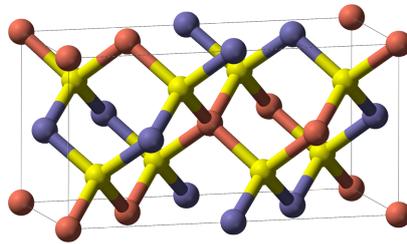


Figura 3.2: Cella unitaria del CIGS. Rosso = Cu, giallo = Se, blu = In/Ga

La struttura del CIGS in condizioni standard è visibile in Fig.3.2, essa è un cristallo di calcopirite a legami chimici a tetraedro come il CIS.

Il semiconduttore CIGS ha mostrato ottime prestazioni nelle applicazioni fotovoltaiche, una tipica efficienza per una cella solare a base di CIGS è intorno al 10% – 13% con un massimo di efficienza registrata del 19.9%.[18]

Il CIGS difatti ha un alto coefficiente di assorbimento e riesce a catturare buona parte dello spettro visibile. L'uso del CIGS come semiconduttore per PEC Cell ha diverse problematiche che possono essere risolte tramite l'uso di altri materiali.

Purtroppo essendo un composto di più elementi ha dei rapporti stechiometrici difficili da governare, inoltre 3 dei 4 materiali che lo compongono sono rari e costosi (In, Ga, Se). Il vantaggio nell'uso di questo materiale rispetto al Silicio o altri semiconduttori solitamente utilizzati per fotoelettrodi è che, a parità di efficienza, serve una minore quantità di materiale, il che comporta dimensioni minori della PEC Cell totale. Uno spessore ottimale di CIGS per fotocatodi o applicazioni fotovoltaiche è attorno a $1 \mu m$.

Uno dei principali problemi dell'uso del CIGS come fotocatodo è la sua bassa stabilità chimica e una scarsa separazione di carica. Per migliorare questi due fattori solitamente si usa un *layer* a base di un semiconduttore di tipo n sullo strato di CIGS.[19]

Semiconduttori solitamente utilizzati con il CIGS sono il Solfuro di Cadmio e l'Ossido di Zinco. In questo lavoro verrà utilizzato il Solfuro di Cadmio.

3.1.1 Solfuro di Cadmio CdS

Il Solfuro di Cadmio (CdS) è un composto a reticolo covalente di Cadmio e Zolfo, è un semiconduttore con *band gap* diretto pari a $E_g^{CdS} = 2.4\text{eV}$. Il CdS è storicamente usato nel settore fotovoltaico ed è tutt'ora un materiale molto investigato, nonostante sia tossico se inalato come polvere a causa della presenza del Cadmio. Attualmente si cercano materiali che presentino le sue stesse proprietà chimiche, quindi una buona stabilità e un *energy gap* nell'ordine dei 2–3 eV, ma che siano più sicuri da trattare.

Quando si sceglie un semiconduttore di tipo n come strato emettitore per un fotocatodo a base di semiconduttori di tipo p, è importante che il primo abbia *band gap* maggiore del secondo, così da permettere la trasmissione attraverso il *layer* emettitore e l'assorbimento nel *layer* assorbente. Nel nostro caso il CIGS è lo strato assorbente, difatti è un conduttore di tipo p naturale poichè il drogaggio avviene internamente a causa di difetti di punto intrinseci.[18] Il CdS è invece lo strato emettitore. Esso ha *energy gap* maggiore del CIGS ma non permette la trasmissione di tutta la luce visibile. Difatti la lunghezza d'onda massima di un fotone che può essere trasmesso è pari a 570 nm, escludendo tutti i fotoni nello spettro del blu che vengono invece assorbiti nello strato di CdS. Questi fotoni assorbiti generano coppie elettrone-lacuna che vanno subito incontro a ricombinazione, non contribuendo quindi alla fotocorrente totale. Un *layer* emettitore ottimale dovrebbe avere quindi *band gap* pari a 3.35 eV così da permettere il passaggio di tutti i fotoni nello spettro visibile.[18]

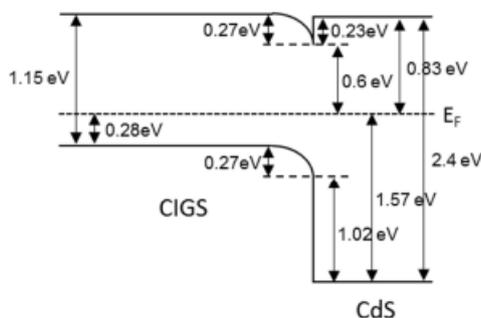


Figura 3.3: Diagramma a bande della giunzione p-n CIGS/CdS

Gli altri requisiti che lo strato emettitore deve rispettare è avere un piccolo spessore, al fine di ridurre al minimo le perdite di luce incidente, e coprire omogeneamente il *layer* assorbente, evitando la creazione di difetti di punto sulla superficie di contatto dei due strati. Lo spessore raccomandato per lo strato emettitore va dai 100 nm in giù, solitamente il valore ottimale è compreso tra 40–60 nm.[18]

La giunzione p-n di CIGS/CdS permette di migliorare consistentemente la separazione di carica nel fotocatodo. In Fig.3.3 è visibile il diagramma a bande per una giunzione CIGS/CdS dove il CIGS utilizzato ha *band gap* di 1.15 eV.[19]

Possiamo notare che il CdS, avendo il massimo della banda di valenza a energia minore del massimo del CIGS, non permette la migrazione delle lacune fotoprodotte nel CIGS verso la superficie semiconduttore-elettrolita, mentre favorisce il passaggio di elettroni che arriveranno così alla superficie compiendo la riduzione della soluzione.

3.2 Strato Protettivo di Ossido di Metallo

I fotocatodi a base di CIGS/CdS quindi presentano un buon assorbimento della radiazione visibile, un giusto posizionamento delle bande e una buona efficienza di trasporto di carica. Hanno però un difetto consistente, ovvero una scarsissima resistenza in soluzione elettrolitica. Il *layer* di CdS va incontro a fotocorrosione molto velocemente, rendendo inutile la sua aggiunta e peggiorando il fotocatodo.[10]

Una strategia per proteggere il fotocatodo dalla corrosione è l'aggiunta di uno strato protettivo a base di un ossido metallico. Gli ossidi metallici più utilizzati per questo scopo sono l'Ossido di Titanio (TiO_2), e l'Ossido di Zinco drogato con Alluminio ($ZnO : Al$).

3.2.1 Ossido di Zinco drogato con Alluminio AZO

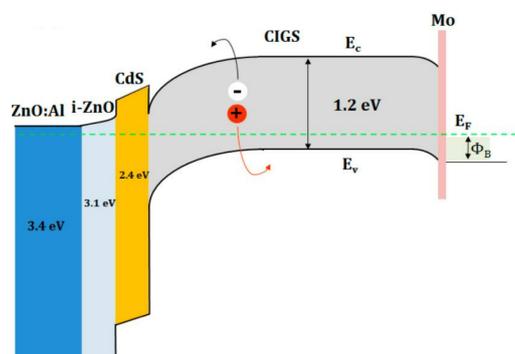


Figura 3.4: Diagramma a bande di una cella solare a base di CIGS/CdS/i-ZnO/AZO

L'Ossido di Zinco drogato con Alluminio, formula chimica $ZnO : Al$, più comunemente chiamato AZO, è un semiconduttore di tipo n, ottenuto dal drogaggio dell'Ossido di Zinco con atomi di Alluminio. L'Ossido di Zinco è un semiconduttore a banda diretta con *band gap* di $E_g^{ZnO} = 3.37 eV$, difatti a temperatura ambiente si presenta trasparente, lasciando passare la radiazione visibile.[20]

L'AZO ha un basso costo di produzione, non è tossico, presenta un'alta conducibilità ed è un ossido metallico, quindi è resistente alla fotocorrosione. Ciò lo rende un candidato interessante come strato protettivo per fotocatodi.

Oltre a svolgere la funzione protettiva, lo strato di AZO si configura come secondo *layer* emettitore, favorendo la separazione delle cariche e velocizzando il passaggio degli elettroni fotoprodotti attraverso il fotocatodo.

In Fig.3.4 è visibile un diagramma a bande per una cella solare a film sottile che usa come layer protettivo l'Ossido di Zinco drogato con Alluminio, in questo studio è stato usato anche uno strato di Ossido di Zinco non drogato per proteggere il substrato di CIGS/CdS durante la deposizione dell'AZO.[21]

3.2.2 Ossido di Titanio TiO_2

L'Ossido di Titanio, formula chimica TiO_2 , è stato il primo materiale usato per la produzione di fotoanodi nelle PEC Cell[10], difatti il suo uso principale in questo campo è nella costruzione di fotoanodi. Alcune ricerche però hanno dimostrato che l'applicazione di un sottile strato di TiO_2 su fotocatodi migliora l'efficienza dei fotoelettrodi e prolunga la loro vita in soluzione.[14][19][22]

Il TiO_2 è un semiconduttore con *band gap* di $E_g^{TiO_2} = 3.2eV$, questo valore fa riferimento al TiO_2 nella sua forma minerale nota come anatasio[23], gode di ottime qualità come la non tossicità, un basso costo di produzione e un buon trasporto di carica. A causa dell'*energy gap* elevato l'Ossido di Titanio si configura come buon *layer* protettivo poichè permette il passaggio della radiazione visibile.

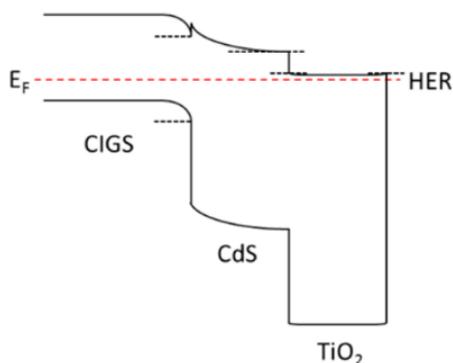


Figura 3.5: Diagramma a bande di un fotocatodo a multistrato CIGS/CdS/ TiO_2

Come visibile in Fig.3.5 il massimo della banda di valenza del TiO_2 è inferiore a quello del CdS e del CIGS, favorendo il passaggio degli elettroni verso la superficie a contatto con l'elettrolita e impedendo la ricombinazione con le lacune, che vengono invece mandate al contatto metallico.[19]

Capitolo 4

Produzione di Fotocatodi tramite *sputtering*

4.1 *Sputtering* per Deposizione di Film Sottili

Un metodo ampiamente utilizzato per la preparazione di film sottili è la polverizzazione catodica, più conosciuta con il suo nome inglese *sputtering*. Lo *sputtering* è un processo di deposizione a vapore in cui il materiale che si intende depositare, inizialmente preparato sottoforma di disco solido detto *target*, è bombardato da ioni energetici, ottenuti da un plasma situato davanti al *target*. La collisione degli ioni causa la rimozione di atomi del *target* che vanno poi a condensarsi sul substrato su cui si vuole depositare il film sottile.

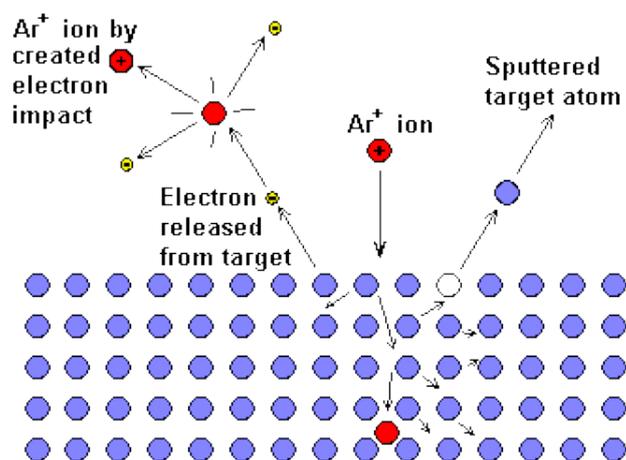


Figura 4.1: Processo di rimozione degli atomi del *target* durante lo *sputtering*

Il processo di *sputtering* avviene in una camera ad alto vuoto in cui sono presenti due elettrodi ravvicinati tra i quali viene applicata una tensione. Sul catodo viene posi-

zionato il *target* da depositare mentre il substrato su cui deve avvenire la deposizione è posizionato di fronte al *target*.

La camera a vuoto è riempita con un gas di *sputtering*, solitamente Argon, e viene portata a pressione compresa tra i $10^{-3} - 10^{-2} \text{ mbar}$. Questo gas servirà per la formazione del plasma da cui estrapolare gli ioni per il bombardamento, in particolare il plasma ottenuto da un gas a bassa pressione è chiamato scarica a luminescenza.

La rimozione degli atomi del *target* a seguito delle collisioni ioniche è data da una trasmissione di impulsi all'interno del materiale, quando l'impulso ricevuto da un atomo superficiale del *target* è maggiore della sua energia di legame esso potrà essere strappato dal materiale e sarà presente sotto forma di vapore nella camera a vuoto. Questo processo è visibile in Fig.4.1.

Di seguito andiamo ad analizzare alcuni tipi di *sputtering* utilizzati nella deposizione di film sottili.

4.1.1 DC *Sputtering*

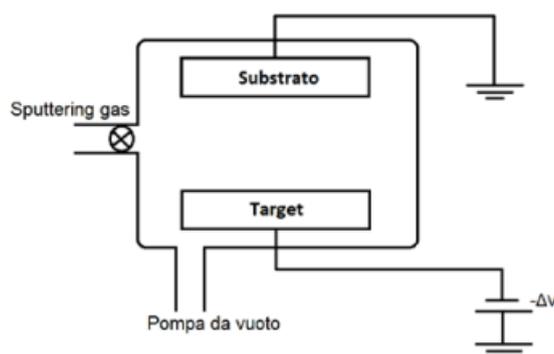


Figura 4.2: Schema di una camera a vuoto in DC *sputtering*

Il sistema di *sputtering* più semplice è il DC *sputtering*. Per ottenere la scarica a luminescenza si devono seguire diversi step. In primis si applica un potenziale a corrente continua di qualche decina di Volt sul catodo, come visibile in Fig.4.2, l'anodo può essere collegato a terra o ad un potenziale con segno inverso rispetto a quello del catodo.[24]

Inizialmente gli unici portatori di carica liberi nel gas sono quelli ottenuti dalla ionizzazione causata dai raggi cosmici, quindi saranno una piccolissima frazione del gas. Si ottiene perciò una corrente nel sistema molto bassa.

Con l'aumentare della tensione viene data energia agli ioni presenti, questi possono collidere con il catodo, rilasciando elettroni secondari, o con altri atomi del gas causando la ionizzazione, ciò è schematizzato in Fig.4.1. In questo modo aumenta rapidamente il numero di portatori di carica liberi fino a quando il processo è autosostenuto. Arrivati

a questo punto il gas inizia a emettere luce e il bombardamento ionico diventa omogeneo su tutto il *target*.

Gli atomi del *target* che vengono vaporizzati nella camera possono essere di due tipologie, atomi neutri o ioni positivi. Gli ioni positivi torneranno sul catodo non contribuendo alla deposizione. Gli atomi neutri invece si dirigono verso l'anodo poiché esso è posizionato in modo da ricevere più atomi del *target* possibili. La frazione di ioni rispetto agli atomi neutri è molto piccola, perciò si può ipotizzare che quasi tutti gli atomi estratti vadano a depositarsi sul substrato.

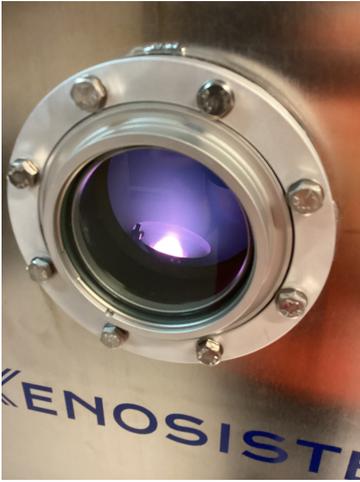


Figura 4.3: Scarica a luminescenza tipica dell'Argon durante un processo di *sputtering*

La scarica a luminescenza è visibile in Fig.4.3, la foto è stata scattata dal sistema di *sputtering* presente nel Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Bologna.

Due parametri importanti che vanno considerati quando si effettua un processo di *sputtering* sono: la resa dello *sputtering* (*sputtering yield*) e il rate di deposizione (*deposition rate*).

Il primo è definito come il numero di atomi o molecole emessi dal *target* per ione incidente, può essere considerato come una misura dell'efficienza del processo di *sputtering*. In base all'energia degli ioni incidenti si hanno due diverse formule per lo *sputtering yield*. [24]

$$Y = \frac{3\alpha}{4\pi^2} \frac{4M_l M_t}{(M_l + M_t)^2} \frac{E_l}{E_b} \quad Y = 3.56\alpha \frac{Z_l Z_t}{Z_l^{2/3} + Z_t^{2/3}} \left(\frac{M_l}{M_l + M_t} \right) \frac{S_n(E)}{E_b} \quad (4.1)$$

La prima dell'Eq.4.1 vale per ioni a energie E_l minore di 1 keV, mentre la seconda per ioni a energie maggiori. Lo *sputtering yield* in generale dipende dalla massa degli atomi *target* M_t e dalla loro energia di legame E_b , dalla massa degli ioni del gas M_l e dalla loro energia E_l , dalla pressione del gas, dall'angolo di incidenza degli ioni e dalla sezione d'urto totale del processo tramite il parametro α . Per la seconda formula si aggiunge una dipendenza dai numeri atomici degli ioni e del *target*, rispettivamente Z_l e Z_t , e da un parametro $S_n(E)$ che misura la perdita di energia per unità di lunghezza dovuta alle collisioni degli ioni con i nuclei del *target*.

Il *deposition rate* invece dipende dalla pressione all'interno della camera e dalla corrente tra anodo e catodo. Difatti a basse pressioni il libero cammino medio degli elettroni è grande, al contempo si ha che gli elettroni che vanno all'anodo sono rimpiazzati dagli elettroni ottenuti dalla ionizzazione del gas a causa della collisione con gli elettroni

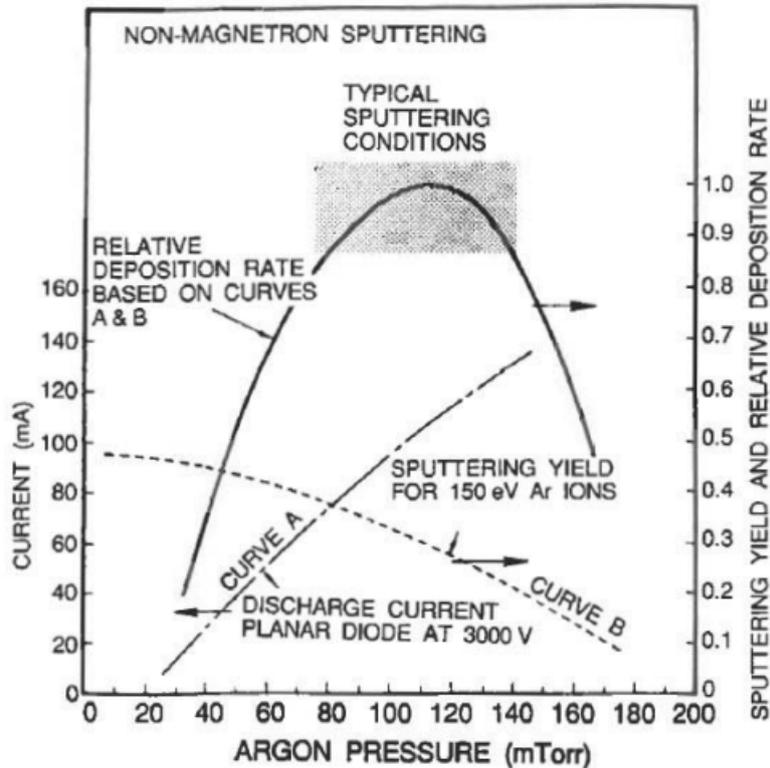


Figura 4.4: Dipendenza del *deposition rate* dalla pressione e dalla corrente per *sputtering* non magnetico

secondari. Avendo libero cammino medio ampio queste ionizzazioni hanno una bassa efficienza. Aumentando la pressione diminuisce il libero cammino medio e aumenta l'efficienza di ionizzazione, al contempo però gli atomi del *target* che sono vaporizzati nella camera, possono collidere con il gas di *sputtering* mentre si dirigono verso l'anodo, andando a diminuire l'efficienza di deposizione.

La formula del *deposition rate* è strettamente legata allo *sputtering yield* ed è la seguente:

$$R = 62.3 \frac{JY M_t}{\rho} \quad (4.2)$$

dove J è la densità di corrente di ioni, ρ è la densità del *target*, Y è lo *sputtering yield* che dipende a sua volta dalla densità di corrente di ioni.

In Fig.4.4 sono visibili i *range* di pressione e corrente in cui è ottimale operare per *sputtering* non magnetico. L'unità di misura della pressione è in mTorr, dove $1\text{Torr} \sim 1.3\text{mbar}$.

4.1.2 Radio Frequency Sputtering

Quando il *target* è costituito da un materiale non metallico, non è possibile utilizzare il DC *sputtering* poiché il materiale bersaglio accumula attorno a se ioni positivi, portando così all'assenza di corrente attorno al catodo. Per innescare il plasma con dei target isolanti è necessario usare una tensione a radio frequenza compresa tra i kHz e MHz.

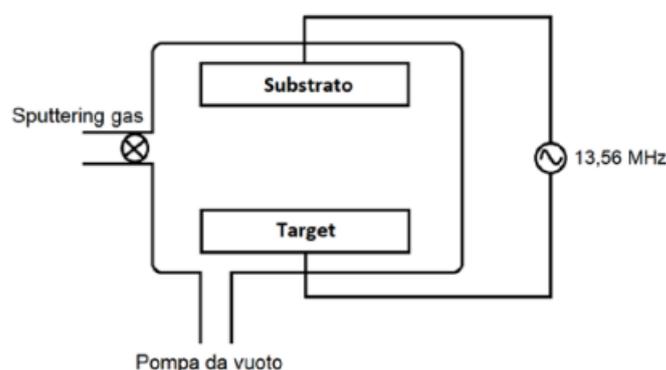


Figura 4.5: Schema di una camera a vuoto in RF *sputtering*

In Fig.4.5 è visibile lo schema di una camera a vuoto dove gli elettrodi sono sottoposti a tensione a radio frequenza. L'uso di questo tipo di tensione fa sì che il *target* si pone da solo a un potenziale negativo, simulando il funzionamento del DC *sputtering*. Ciò succede perché gli elettroni hanno mobilità maggiore degli ioni, quindi quest'ultimi, quando sono sottoposti ad un campo elettrico periodico, fanno maggior fatica degli elettroni a seguirne i cambiamenti.

Quando viene applicata la tensione periodica sul catodo si avrà che, per la metà positiva del ciclo, si forma una corrente di elettroni significativa attorno al catodo. Nella seconda metà invece circola solo una piccola corrente di ioni, avendo così alla fine del ciclo una corrente netta diversa da zero. In questo modo il *target* si pone a potenziali negativi.[23]

4.1.3 Radio Frequency Magnetron Sputtering

I processi di *sputtering* finora menzionati sono caratterizzati da un basso *deposition rate* e basse efficienze di ionizzazione del plasma. Per superare queste limitazioni si è sviluppato il *magnetron sputtering*.

Una strategia per aumentare il *deposition rate* è diminuire la pressione e aggiungere dei magneti sotto il *target*. In Fig.4.6 sono visibili i magneti. Essi creano un campo magnetico parallelo alla superficie del catodo, in modo tale che gli elettroni assumano un moto a spirale localizzato nei pressi del catodo. In questo modo aumenta il rate

di collisione tra elettroni e atomi del gas di *sputtering*, aumentando così l'efficienza di ionizzazione.

Grazie al campo magnetico aumenta la densità del plasma che porta ad un aumento della densità di corrente al catodo, allo stesso tempo è possibile diminuire la pressione all'interno della camera, portandola nel range ottimale di $10^{-2} - 10^{-3} \text{ mbar}$, aumentando perciò il *deposition rate* come si evince dall'Eq.4.2.

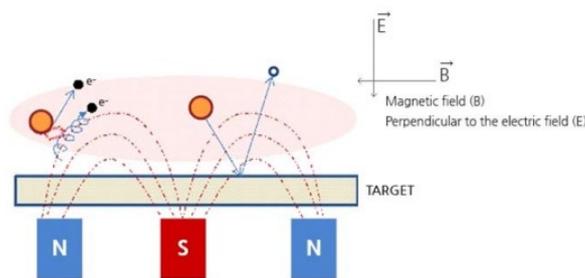


Figura 4.6: Schema del funzionamento del *magnetron sputtering* nella regione del catodo

4.2 Apparato Sperimentale per *sputtering*

I fotocatodi a base di CIGS/CdS sono stati realizzati tramite *radio frequency magnetron sputtering* nel laboratorio di Sintesi dei Materiali presso il Dipartimento di Fisica e Astronomia (DIFA) dell'Università di Bologna. Di seguito si illustra la composizione dell'apparato sperimentale utilizzato.

Le foto riportate sono state scattate da me nel corso dell'esperienza nei laboratori del dipartimento.

4.2.1 Camera da vuoto

La camera da vuoto è uno strumento, solitamente in acciaio inossidabile, dal quale viene estratta l'area, tramite l'uso di una o più pompe da vuoto, in modo tale da creare un ambiente a bassa pressione necessario per i processi di *sputtering*.

In Fig.4.7 è visibile la camera da vuoto presente nel Laboratorio di Sintesi dei Materiali del DIFA, in particolare è una *Kenosistec KS 500 V*. In Fig.4.8 è visibile l'interno della camera. Vediamo che nella sua parte inferiore è possibile montare contemporaneamente 3 catodi, i quali possono essere coperti da *shutter* in base al loro utilizzo. Il vantaggio di poter lavorare con più catodi contemporaneamente è quello di effettuare deposizioni di diversi materiali sullo stesso substrato senza dover aprire la camera da vuoto. In questo modo si evitano contaminazioni dovute alla reintroduzione di aria nella camera.



Figura 4.7: Camera da vuoto nel Laboratorio di Sintesi dei Materiali



Figura 4.8: Interno della camera da vuoto

I catodi operativi devono essere raffreddati continuamente durante la deposizione, per far ciò si usa solitamente acqua corrente. Al di fuori della camera è presente un meccanismo di disattivazione, detto *interlock*, che blocca qualsiasi processo in corso se viene a mancare il flusso d'acqua.

Nella sezione superiore è presente l'anodo su cui viene montato il substrato tramite un portacampioni. In questo apparato il portacampioni ha la possibilità di ruotare così da rendere più omogenea la deposizione del materiale.[25]

4.2.2 Pompe da vuoto e sensori

Una pompa da vuoto è un dispositivo meccanico utilizzato per creare e mantenere il vuoto in una camera a cui è collegata attraverso delle condutture. Le pompe da vuoto si distinguono per diversi fattori, alcune sono più efficaci con alcuni tipi di gas piuttosto che con altri, e ognuna opera in un *range* specifico. In base al *range* in cui operano, possiamo classificare le pompe in tre categorie.

Le pompe che permettono di ottenere un vuoto preliminare, in Fig.4.9 in blu, sono dette pompe primarie. Per poter utilizzare una pompa secondaria, ovvero una pompa che opera nel range dell'alto vuoto, è necessario che prima venga raggiunto il vuoto

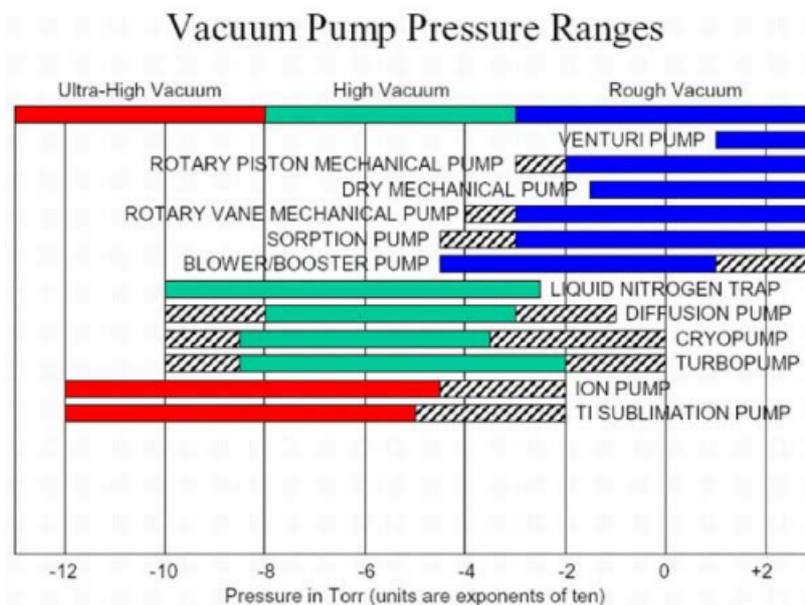


Figura 4.9: Range di pressioni in cui operano le principali tipologie di pompe da vuoto

preliminare tramite una pompa primaria. In Fig.4.9 le pompe secondarie sono in verde, mentre quelle per ultra vuoto sono in rosso.

In un setup sperimentale come il nostro, in cui si desidera raggiungere l'alto vuoto, è necessario utilizzare due pompe tra loro collegate. Nel nostro caso è stata utilizzata una pompa Scroll *Agilent Technologies IDP-10*, come pompa preliminare, mentre come pompa secondaria è stata usata una pompa turbomolecolare composta *Edwards EXT255H DN100 CF*.

La pompa secondaria è direttamente collegata al retro della camera da vuoto, tale collegamento è visibile in Fig.4.10 dove la pompa turbo è il tubo cilindrico. Ad essa viene collegata la pompa primaria, visibile in Fig.4.11 poggiata sul pavimento in basso a destra. Il pannello di controllo della pompa turbo è visibile in Fig.4.11 ed è il dispositivo a destra della fascia centrale.

La pompa scroll IDP-10 ha come pressione limite $2 \cdot 10^{-2} mbar$ [26], mentre la pompa turbo EXT255H raggiunge i $1.9 \cdot 10^{-7} mbar$, per arrivare a questa pressione di alto vuoto è necessario accendere la pompa scroll per creare il vuoto preliminare e dopo qualche minuto azionare la pompa turbo. Il tempo operativo per il raggiungimento della pressione limite della pompa turbo è di circa un giorno.[23]

Per misurare la pressione all'interno della camera si usano due diversi sensori. Il sensore a range più ampio è un *Pfeiffer Compact Full Range Gauge PKR 251*, e permette di misurare pressioni comprese tra $1000 - 10^{-9} mbar$. Si usa nella fase di svuotamento ed immissione del gas in camera. Il display di questo sensore è visibile in Fig.4.11, esso

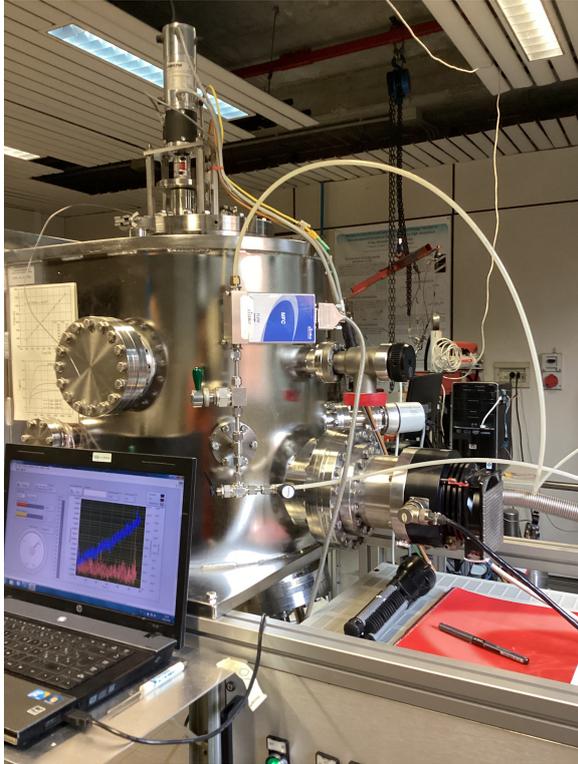


Figura 4.10: Apparato sperimentale collegato alla camera da vuoto



Figura 4.11: Sezione di controllo dell'apparato sperimentale

è il primo dispositivo a sinistra della fila centrale.

Per la fase operativa di deposizione si usa un sensore *MKS absolute Baratron*, esso ha *range* operativo $10^{-1} - 10^{-4} \text{ mbar}$, e risulta molto più preciso del primo, con una accuratezza del 0.5% .[24]

Il gas di *sputtering* utilizzato è Argon e viene immesso nella camera tramite un regolatore di flusso *MKS GE50A*. Il flusso di gas e la pressione nella camera misurata dal *MKS absolute Baratron* sono monitorati tramite un programma scritto in *LabVIEW* progettato da un ricercatore post-doc del DIFA, l'interfaccia utente del software è visibile in parte in Fig.4.10, così come il flussimetro, ovvero il dispositivo in blu collegato alla camera da vuoto.

La potenza del voltaggio tra gli elettrodi della camera è controllata dal generatore di radio frequenza, visibile in Fig.4.11 in basso a sinistra. Esso è collegato al catodo mentre l'anodo è collegato alla messa a terra del laboratorio. Una volta impostata la potenza, gli altri parametri vengono automaticamente gestiti dal generatore.

Nella camera è presente una lampada al quarzo nella regione dell'anodo, essa ha la funzione di riscaldare i substrati poiché alcuni materiali necessitano di determinate

temperature per poter formare la struttura cristallina desiderata.



Figura 4.12: Lampada al quarzo accessa per riscaldare il substrato

La lampada riscalda il substrato tramite cicli di accensione e spegnimento a feedback negativo. La lampada è visibile in Fig.4.12, mentre il suo sistema di controllo è visibile in Fig.4.11 e fa parte del dispositivo superiore che è adibito al controllo della camera in generale.

La temperatura all'interno della camera è misurata da una termocoppia collegata al sistema di controllo della camera. La termocoppia in camera è situata a qualche centimetro di distanza dal substrato poiché deve essere data la possibilità ai portacampioni di ruotare liberamente, ne deriva che la temperatura misurata è minore di quella effettiva del substrato. Per ottenere la temperatura effettiva del substrato è stata effettuata una calibrazione preliminare della termocoppia, ponendo una seconda termocoppia nella regione del substrato con rotazione spenta.

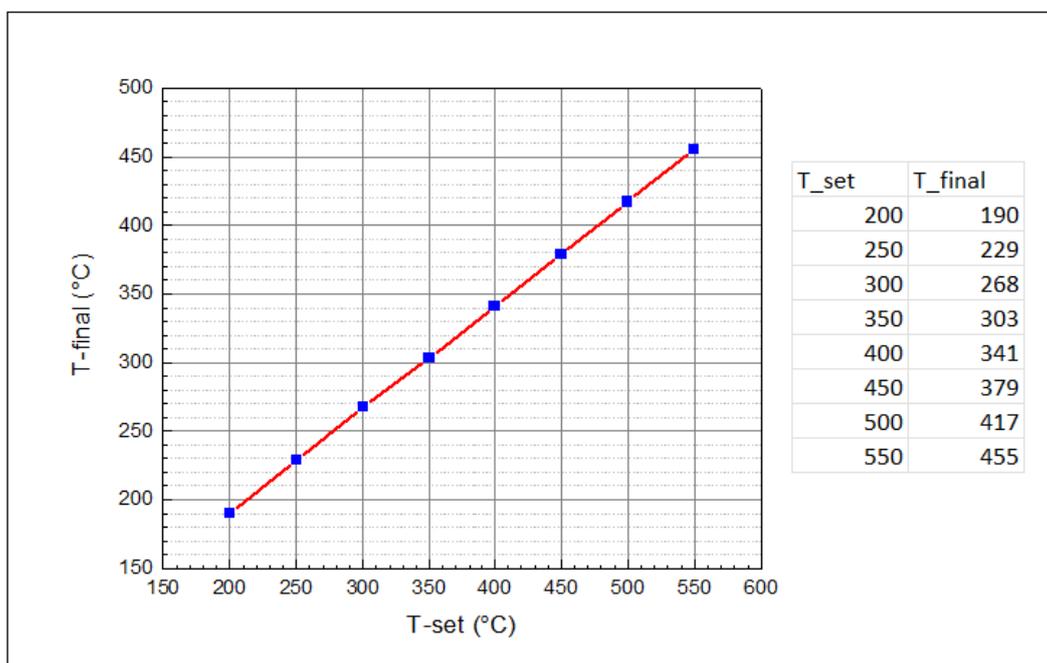


Figura 4.13: Retta di calibrazione della termocoppia. L'asse x riporta la temperatura impostata esternamente, l'asse y quella effettivamente misurata

In Fig.4.13 è visibile la retta di calibrazione della termocoppia, con equazione caratteristica pari a $y = 0.7538x + 40.071$. Il software di *LabVIEW* che monitora la temperatura è stato calibrato di conseguenza così da riportare l'effettiva temperatura del substrato.

I tempi necessari per il raggiungimento della temperatura voluta variano in base alla temperatura. Per temperature maggiori il procedimento sarà più veloce poiché la lampada raggiunge la stabilità più facilmente, ad esempio per ottenere una temperatura di 550°C è necessario lasciar operare la lampada per 50 minuti. Al contrario per temperature minori il tempo necessario è maggiore, ad esempio per una temperatura di 200°C è necessario un tempo di 1 ora e 25 minuti.

4.3 Campioni realizzati

Si riporta di seguito la procedura per depositare dei film sottili utilizzata in laboratorio.

In primis è necessario preparare l'alto vuoto nella camera, circa 10^{-7}mbar , lasciando lavorare le due pompe per le precedenti 24 ore. Una volta fatto ciò si parte con l'apertura dell'acqua per raffreddare il catodo, e successivamente si aprono i rubinetti dell'Argon. Settando il flusso a 20 sccm (*standard cubic centimeter per minute*), la pressione salirà fino ad arrivare alla pressione di lavoro, ovvero $8 \cdot 10^{-3}\text{mbar}$. Affinchè si inneschi il plasma è necessaria una pressione leggermente superiore a quella di lavoro, per far ciò viene spenta la pompa turbo, si attiva il generatore di radio frequenza e si attende che la pressione arrivi a $3 \cdot 10^{-2}\text{mbar}$. Arrivati a tale pressione si aumenta gradualmente la potenza della tensione fino ad arrivare a 20 W, a questo punto il plasma si innescherà nella regione del target. Possiamo quindi accendere la pompa turbo affinché la pressione torni al valore della pressione di lavoro. Fatto ciò si regola la potenza fino al valore desiderato, si accende la rotazione del substrato e si apre lo *shutter* di quest'ultimo, dando il via alla deposizione.

Durante questo anno accademico sono stati realizzati diversi campioni con diversi spessori per poter studiare le caratteristiche dei singoli materiali coinvolti e delle giunzioni formate da questi materiali. In Fig.4.14 sono visibili dei campioni di CIGS/CdS realizzati in ottobre per studiare la giunzione p-n tra i due materiali.

I campioni realizzati per studiare i materiali sono stati depositati su altri tre diversi substrati. Uno composto da *soda lime glass*, un materiale isolante ampiamente usato per i vetri comuni. Su questo campione vengono compiute misure a 4 punti per misurare la resistività del materiale e misure di diffrazione di raggi X, in Fig.4.14 è il campione più grande centrale. Un altro substrato è composto unicamente da silicio per compiere misure con il microscopio elettronico a scansione, in Fig.4.14 vi sono due campioni di questo tipo, sono quelli con una colorazione più tendente al grigio, uno di questi campioni è stato spezzato per compiere delle analisi sullo spessore dei materiali depositati. L'ultimo substrato è formato da un materiale conduttivo che funge da *back contact* in cella fotoelettrochimica.

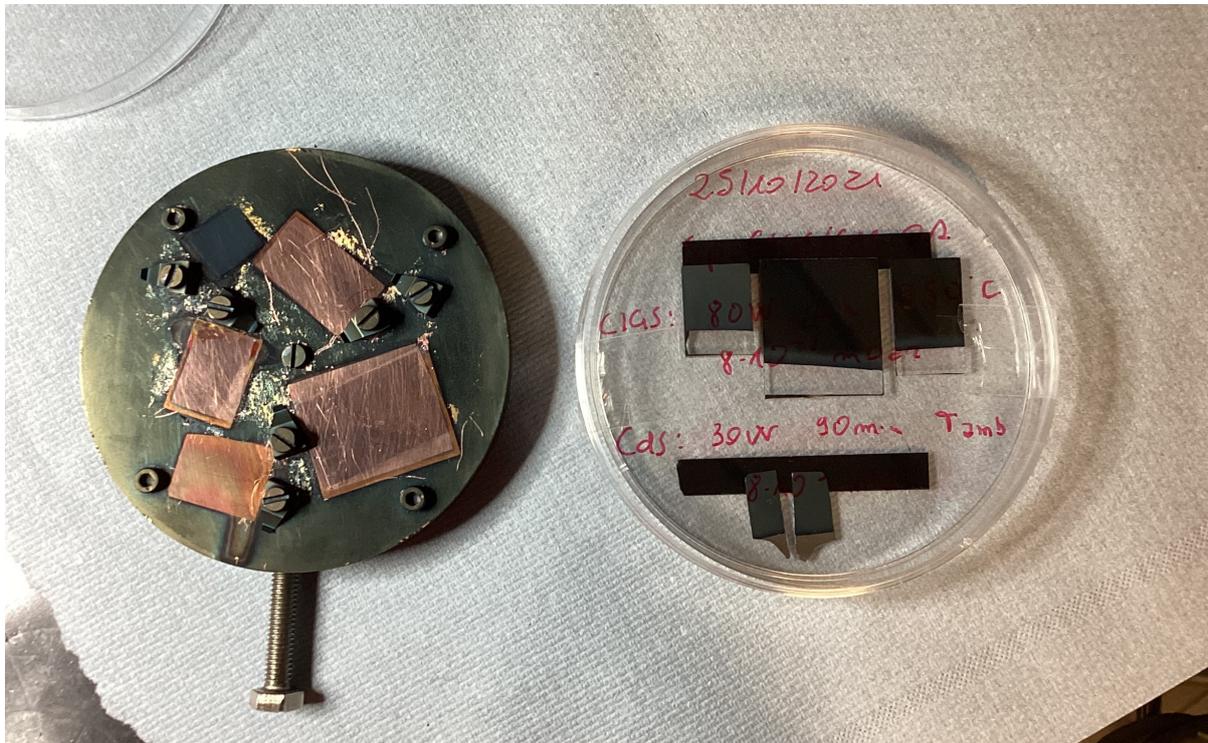


Figura 4.14: Campioni di CIGS/CdS rimossi dal portacampioni al termine della deposizione del CdS

In questa tesi analizzeremo più specificatamente i 4 fotocatodi finali realizzati. Lo scopo di questi diversi fotocatodi è analizzare il contributo di ogni *layer* discusso precedentemente, al fotocatodo. L'analisi è compiuta partendo dall'elettrodo più semplice possibile, ovvero un fotocatodo formato da un unico semiconduttore, fino ad arrivare all'elettrodo più complesso, ovvero un fotocatodo a multigiunzione.

I semiconduttori sono stati depositati su due substrati per cella fotoelettrochimica diversi. Un substrato è costituito da Ossido di Stagno drogato con Fluoro (FTO) mentre il secondo è fatto in Molibdeno (Mo). Il Mo è già utilizzato nelle PEC Cell ma presenta lo svantaggio di non essere trasparente, rendendo impossibili delle misure a fotocatodo girato, ovvero delle misure in cui viene illuminata la regione posteriore del fotocatodo, cioè il *back contact*. Il FTO è usato come sostituto dell'ITO (Ossido di Stagno drogato con Indio), materiale già utilizzato nelle PEC Cell ma che si cerca di rimpiazzare a causa della presenza dell'Indio. In questa tesi sono stati analizzati soltanto i fotocatodi con FTO.

Il fotocatodo più semplice è dato unicamente da CIGS con un sottile strato di ossido di metallo per proteggerlo in cella. Si riportano di seguito i parametri di deposizione dei materiali.

Material	Press(mbar)	Time(min)	Thick(nm)	Tset(°C)	Power(W)	DCbias(V)
CIGS	$8 \cdot 10^{-3}$	300	1000	411	80	316
TiO2	$8 \cdot 10^{-3}$	60	100	212	75	352

Il nome esteso di questo campione è FTO-CIGS-TiO2, di seguito useremo la sigla FCT.

Il secondo fotocatodo che consideriamo è dato dalla giunzione p-n di CIGS/CdS con un sottile strato di ossido di titanio. Si riportano di seguito i parametri di deposizione dei materiali.

Material	Press(mbar)	Time(min)	Thick(nm)	Tset(°C)	Power(W)	DCbias(V)
CIGS	$8 \cdot 10^{-3}$	300	1000	411	80	316
CdS	$8 \cdot 10^{-3}$	90	50	212	30	181
TiO2	$8 \cdot 10^{-3}$	60	100	212	75	352

Anche in questo caso il nome completo del campione è FTO-CIGS-CdS-TiO2 ma di seguito verrà riportata solo la sigla FCCT.

Il terzo fotocatodo che consideriamo è dato dalla giunzione p-n di CIGS/AZO con un sottile strato di ossido di titanio. Si riportano di seguito i parametri di deposizione dei materiali.

Material	Press(mbar)	Time(min)	Thick(nm)	Tset(°C)	Power(W)	DCbias(V)
CIGS	$8 \cdot 10^{-3}$	300	1000	411	80	316
AZO	$8 \cdot 10^{-3}$	240	400	212	40	238
TiO2	$8 \cdot 10^{-3}$	60	100	212	75	352

Il nome completo del campione è FTO-CIGS-AZO-TiO2, con sigla FCAT.

Infine consideriamo il catodo più complesso dato dalla multigiunzione di CIGS/CdS/AZO con un sottile strato di ossido di titanio. Si riportano di seguito i parametri di deposizione dei materiali.

Material	Press(mbar)	Time(min)	Thick(nm)	Tset(°C)	Power(W)	DCbias(V)
CIGS	$8 \cdot 10^{-3}$	300	1000	411	80	316
CdS	$8 \cdot 10^{-3}$	90	50	212	30	181
AZO	$8 \cdot 10^{-3}$	240	400	212	40	238
TiO2	$8 \cdot 10^{-3}$	60	100	212	75	352

Nominiamo il campione realizzato FTO-CIGS-CdS-AZO-TiO2 con sigla FCCAT.

Capitolo 5

Caratterizzazione dei Fotocatodi

5.1 Microscopio Elettronico a Scansione

Il microscopio elettronico a scansione, in inglese *Scanning Electron Microscope* SEM, utilizza gli elettroni per “illuminare” l’oggetto da osservare. Gli elettroni, detti primari, sono focalizzati mediante lenti elettromagnetiche, ovvero condensatori, ed il fascio viene fatto passare su una regione rettangolare del campione in modo da scansionarlo riga per riga.[24]

Il vantaggio di usare un microscopio elettronico piuttosto che uno ottico risiede nella lunghezza d’onda degli elettroni. Essa è molto più piccola della lunghezza d’onda della luce visibile, il che permette di avere un potere risolutivo decisamente maggiore dei microscopi ottici.[27]

In Fig.5.1 è visibile il microscopio elettronico presente nei locali del DIFA, in particolare esso è un *Cambridge Stereoscan 360* a emissione termoionica. La colonna ospita nel suo corpo le lenti elettromagnetiche che focalizzano il fascio, mentre nella sua parte superiore vi è la sorgente di elettroni, costituito da un filo di Tungsteno attraverso il quale viene fatta passare della corrente.

Tra catodo e anodo, dove il catodo è il filamento, possono esserci dai 200 V ai 40 kV, da cui si ottengono elettroni con energia compresa tra 0.2–40 keV.

Il dispositivo bianco sul lato sinistro del SEM è lo spettrometro a raggi X. Nella parte posteriore della camera è attaccata una pompa da vuoto. Difatti per usare il SEM è necessario creare del vuoto preliminare per evitare interferenze con l’aria.

In Fig.5.2 è visibile l’interno della camera nel quale vengono posizionati i campioni da analizzare, nella foto i campioni sono stati rimossi ed è mostrato il meccanismo di posizionamento manuale del portacampioni.

Quando gli elettroni interagiscono con il campione vengono prodotti diversi segnali di risposta, visibili in Fig.5.3. Dagli elettroni secondari si ottengono informazioni generalmente limitate alla morfologia superficiale, dagli elettroni retrodiffusi si ottengono invece



Figura 5.1: SEM *Cambridge Stereoscan 360* usato in laboratorio



Figura 5.2: Interno della camera del SEM

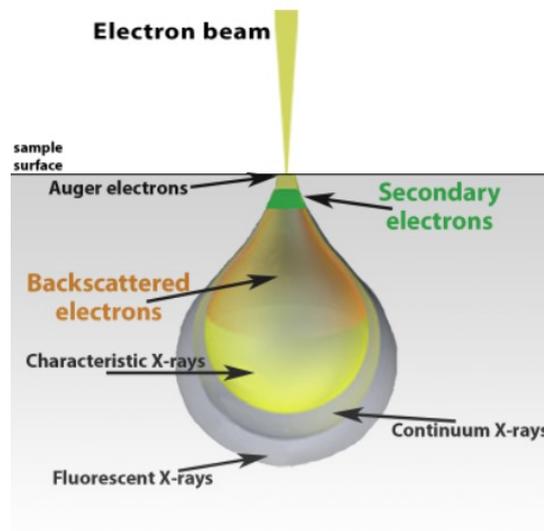


Figura 5.3: Rappresentazione del volume d'interazione del fascio elettronico

informazioni da una profondità maggiore e legate anche alle differenze nella composizione del campione, i raggi X sono infine utili per determinare la composizione atomica del campione.

I due segnali più utilizzati nei SEM sono gli elettroni secondari e i raggi X. Gli elettroni secondari permettono di avere informazioni sulla morfologia superficiale del campione, riuscendo a ricostruire immagini ad alta precisione. Questi elettroni sono emessi a causa dell'urto tra elettroni primari e elettroni di valenza del materiale. I raggi X vengono invece analizzati nelle misure EDX (*Energy-Dispersive x-ray spectroscopy*), queste misure ci permettono di determinare la composizione del materiale scansionato. Questo perché l'emissione dei raggi X è dovuta ad una riorganizzazione degli elettroni più vicini al nucleo. Quando un elettrone primario urta un elettrone delle *shell* più interne, quest'ultimo viene espulso dal nucleo, lasciando una lacuna in una posizione energeticamente favorita. Un altro elettrone di una *shell* interna scenderà nella lacuna vuota, emettendo radiazione elettromagnetica molto energetica poiché i livelli elettronici più interni hanno alte energie. Lo spettro di emissione di questi raggi X è caratteristico per ogni atomo, il che permette di rilevare le specie atomiche presenti nel materiale.

5.1.1 Analisi dei Campioni Preliminari

Il SEM è stato utilizzato principalmente sui campioni preliminari per verificare che lo *sputtering* producesse degli strati con le caratteristiche desiderate. Difatti in base alla temperatura scelta durante il processo di *sputtering* è possibile che si formino alcune strutture cristalline piuttosto che altre.

Nelle Fig.5.4, 5.5, 5.6 vediamo un campione di CIGS/CdS con spessori pari a 630 nm e 250 nm rispettivamente, nominato Sp-CIGS-CdS-02, depositato su FTO. Il CIGS è stato depositato a 350°C e potenza pari a 80 W, mentre il CdS è stato depositato a temperatura ambiente e potenza pari a 30 W.

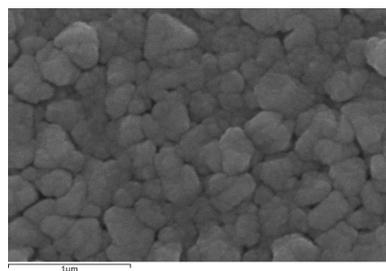
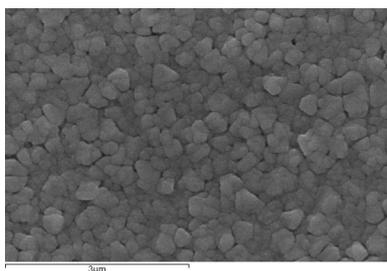
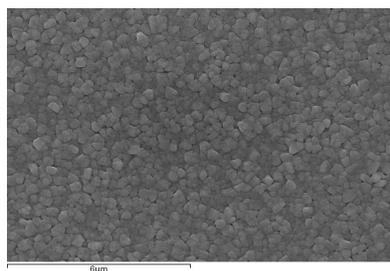


Figura 5.4: Morfologia campione Sp-CIGS-CdS-02 in grandimento 10'000x

Figura 5.5: Morfologia campione Sp-CIGS-CdS-02 in grandimento 20'000x

Figura 5.6: Morfologia campione Sp-CIGS-CdS-02 in grandimento 40'000x

Gli agglomerati sono grani di CIGS mentre il CdS ricopre il CIGS senza modificarne la struttura.

Altri campioni in cui il CIGS è stato depositato a temperature e potenze diverse, hanno presentato morfologie irregolari o grani troppo piccoli. Ad esempio un campione depositato per 4 ore a 80 W e temperatura di 450 °C, ha presentato delle colonne isolate di CIGS alte più di 800 nm. Dopo diversi tentativi, i parametri migliori per avere delle strutture regolari con dimensioni nell'ordine dei 10^2 nm sono quelli usati nei campioni riportati in figura.

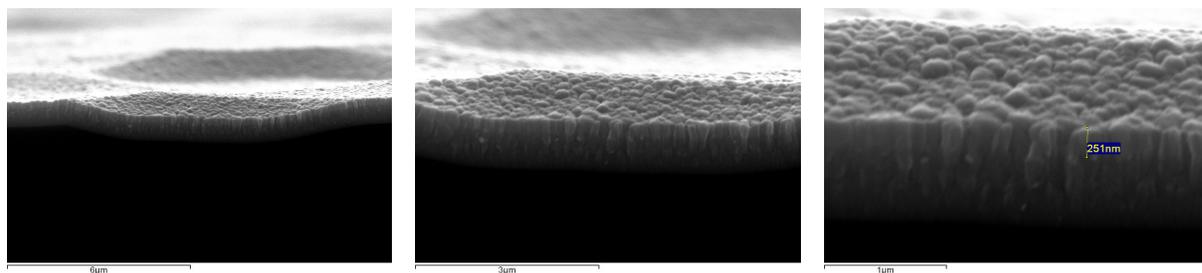


Figura 5.7: *Cross section* Sp-CIGS-CdS-02 ingrandimento 10'000x

Figura 5.8: *Cross section* Sp-CIGS-CdS-02 ingrandimento 20'000x

Figura 5.9: *Cross section* Sp-CIGS-CdS-02 ingrandimento 40'000x

Lo stesso campione, depositato su Silicio, è stato analizzato per misurare la *cross section*, ovvero lo spessore dei singoli strati depositati. Nelle Fig.5.7, 5.8, 5.9 è visibile la *cross section* del campione a diversi ingrandimenti, in particolare nella Fig.5.9 possiamo notare lo strato di CdS di colore leggermente più chiaro rispetto al CIGS. Il suo spessore è 250 nm.

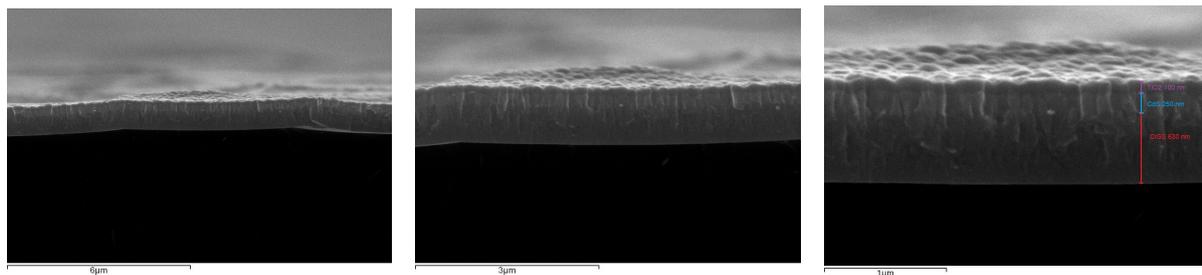


Figura 5.10: *Cross section* Sp-CIGS-CdS-TiO2-01 ingrandimento 10'000x

Figura 5.11: *Cross section* Sp-CIGS-CdS-TiO2-01 ingrandimento 20'000x

Figura 5.12: *Cross section* Sp-CIGS-CdS-TiO2-01 ingrandimento 40'000x

Sullo stesso campione è stato successivamente depositato uno strato di 100 nm di TiO_2 a temperatura ambiente e sono state ripetute le misure nel microscopio elettronico per verificare la corretta deposizione dell'ossido metallico. Inoltre tramite misure EDX è

stata verificata la composizione del campione. Dopo la deposizione di TiO_2 il campione è stato rinominato Sp-CIGS-CdS-TiO2-01.

Nelle Fig.5.10, 5.11, 5.12 è visibile la *cross section* a diversi ingrandimenti, possiamo notare lo strato di TiO_2 depositato che si differenzia per colore dallo strato di CdS, anch'esso non modifica la macrostruttura dei grani. Questo campione di prova ha degli spessori non ottimali per l'uso in cella fotoelettrochimica, per questo è stato realizzato un secondo campione di prova, nominato Sp-CIGS-CdS-TiO2-02, con spessori pari a 900nm, 100 nm, 50 nm rispettivamente e temperature identiche a quelle del campione 01.

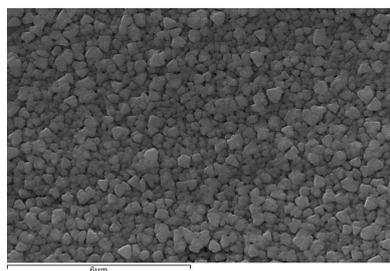


Figura 5.13: Morfologia Sp-CIGS-CdS-TiO2-02 ingrandimento 10'000x

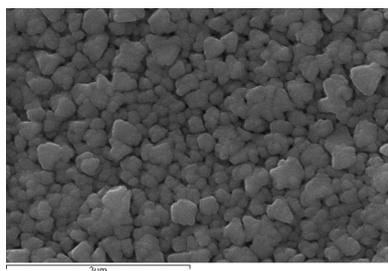


Figura 5.14: Morfologia Sp-CIGS-CdS-TiO2-02 ingrandimento 20'000x

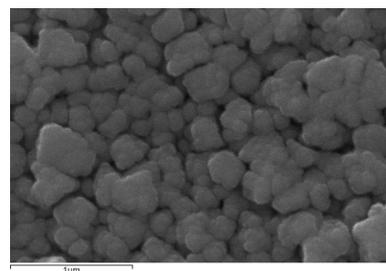


Figura 5.15: Morfologia Sp-CIGS-CdS-TiO2-02 ingrandimento 40'000x

Il nuovo campione è stato depositato su Silicio e su Molibdeno, per il campione con substrato di Mo è stata analizzata la morfologia superficiale e successivamente è stato testato in cella fotoelettrochimica. Il campione con substrato di Si è stato analizzato nel SEM per misurare la sua *Cross Section*.

Nelle Fig.5.13,5.14, 5.15 è visibile la morfologia del campione, in questo caso i grani di CIGS sono ben visibili, più definiti rispetto al campione Sp-CIGS-CdS-02, poiché lo strato superficiale è più sottile.

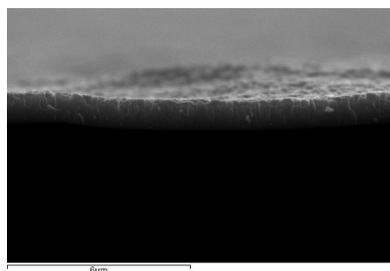


Figura 5.16: *Cross section* Sp-CIGS-CdS-TiO2-02 ingrandimento 10'000x

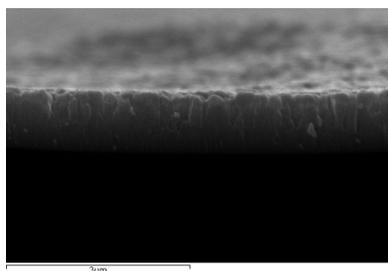


Figura 5.17: *Cross section* Sp-CIGS-CdS-TiO2-02 ingrandimento 20'000x

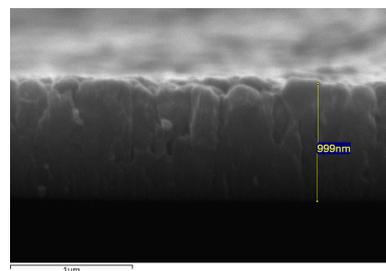


Figura 5.18: *Cross section* Sp-CIGS-CdS-TiO2-02 ingrandimento 40'000x

Dall'analisi della *cross section*, visibile nelle Fig.5.16, 5.17, 5.18 non riusciamo più a distinguere gli strati di CdS e TiO₂, questo perché sono troppo sottili. In particolare in Fig.5.18 notiamo che quasi tutto lo spessore del campione è interamente attribuibile al CIGS.

Infine andiamo a vedere il medesimo campione dopo essere stato analizzato in cella fotoelettrochimica.

Durante l'analisi in cella è stato osservato un comportamento insolito, riconducibile ad un deterioramento del campione. Nel SEM si è osservato l'effettivo deterioramento.

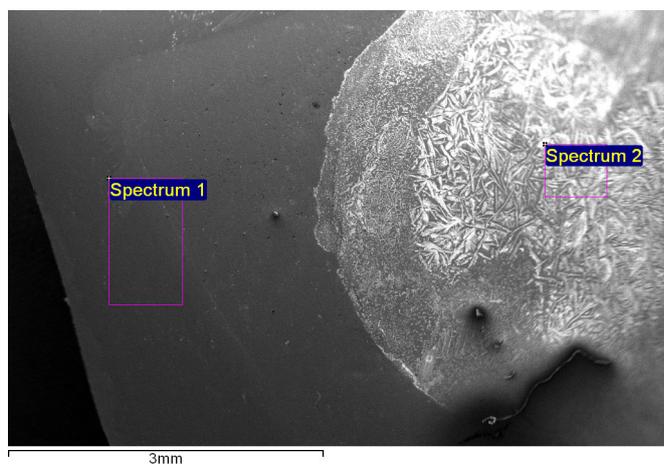


Figura 5.19: Campione Sp-CIGS-CdS-TiO₂-02 dopo l'analisi in PEC Cell, visione centrale

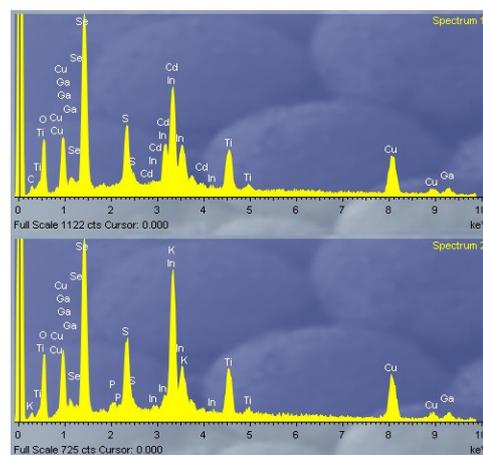


Figura 5.20: *Energy-Dispersive x-ray spectroscopy*

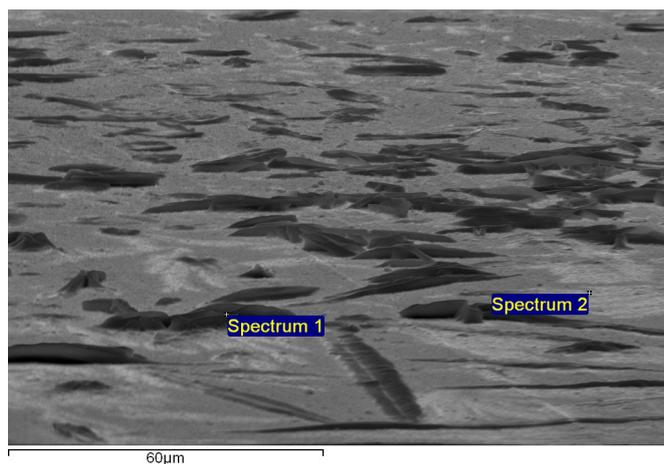


Figura 5.21: Campione Sp-CIGS-CdS-TiO₂-02 dopo l'analisi in PEC Cell, visione inclinata

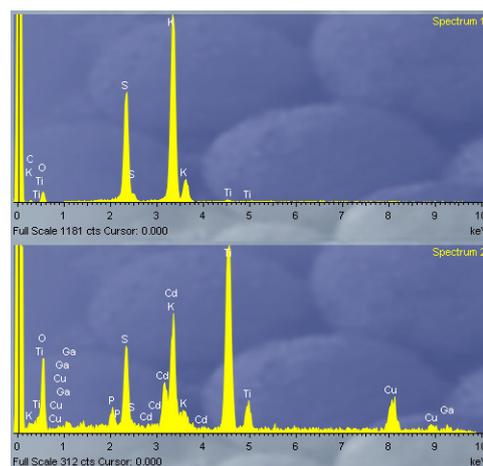


Figura 5.22: *Energy-Dispersive x-ray spectroscopy*

In Fig.5.19 sono visibili due regioni molto differenti del campione. Nella regione omogenea di sinistra il campione risulta intatto, difatti tramite l'analisi EDX visibile in Fig.5.20 riferita allo spettro 1, è possibile notare la presenza di tutte le specie atomiche del materiale. Nella regione biancastra di destra vi è stata una forte reazione con l'elettrolita in cella. Difatti dall'EDX visibile in Fig.5.20 riferita allo spettro 2, notiamo la presenza di due nuove specie atomiche, il Fosforo P e il Potassio K, mentre non vi è più traccia del Cadmio Cd. In cella è avvenuta la riduzione del catodo, difatti le increspature visibili sono l'ossido di titanio che si è spezzato, lasciando scoperto lo strato di CdS che ha reagito con l'elettrolita a base di Potassio e Fosforo.

Andando ad analizzare tali increspature a campione inclinato, visibile in Fig.5.21, possiamo notare che nelle regioni più scure vi è una forte presenza di Potassio e Zolfo mentre vi è la totale assenza del Cadmio. Ciò lo vediamo dallo spettro 1 in Fig.5.22. L'assenza del Cadmio può essere dovuta ad una reazione di fotoriduzione avvenuta sul catodo che potrebbe aver depositato il metallo in soluzione.

Nelle regioni omogenee, analizzate nello spettro 2 visibile in Fig.5.22, è ancora presente in grandi quantità il Titanio, segno che il TiO_2 è integro in questa regione. Vediamo inoltre anche la presenza di Cadmio, da cui l'integrità dello strato di CdS.

5.2 Misure in Cella Fotoelettrochimica

Quando si analizza un fotoelettrodo le informazioni più importanti vengono date dalle misure di fotocorrente. Per effettuare tali misure bisogna usare il fotoelettrodo in cella fotoelettrochimica, simulando una illuminazione simile a quella del sole e monitorando tensioni e correnti tra gli elettrodi. In Fig.5.23 è visibile uno schema dell'apparato utilizzato in laboratorio per caratterizzare i fotocatodi. Gli elementi fondamentali di questo apparato sono la PEC cell, il potenziostato e la sorgente luminosa.

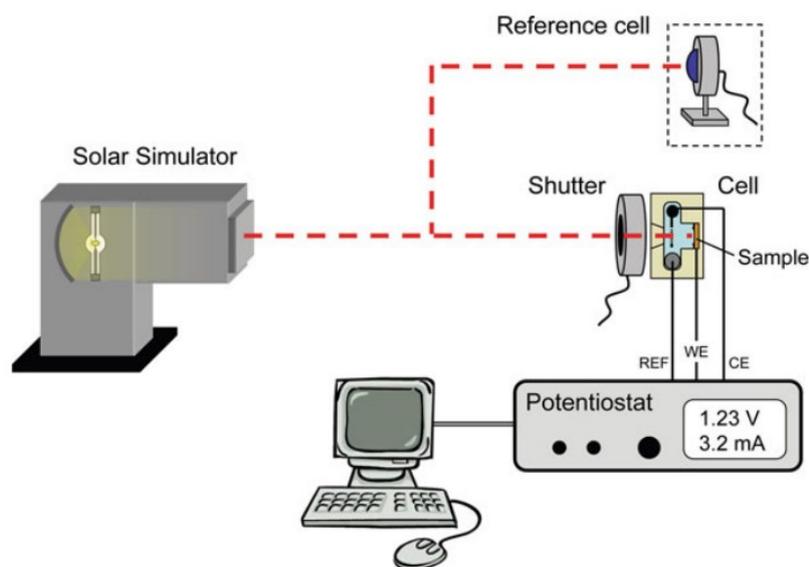


Figura 5.23: Schema dell'apparato sperimentale usato per le misure di fotocorrente

La cella fotoelettrochimica utilizzata è stata realizzata al DIFA[23] ed è costituita da PEEK (polietere etere chetone), ovvero un polimero termoplastico organico incolore con un'eccellente resistenza chimica. In Fig.5.24 è visibile uno schema 3D della cella utilizzata, in particolare si può notare che la finestra da cui entra la luce è in quarzo piuttosto che in vetro. Questo perché il vetro scherma i raggi UV, al contrario il quarzo è trasparente allo spettro UV e al vicino IR.[28]

La cella presenta una cavità che va riempita con l'elettrolita e sopra la quale vengono posizionati il *counter electrode* CE, costituito da un elettrodo in platino, e il *reference eletrode* RE, nel nostro caso un elettrodo in argento/cloruro d'argento (Ag/AgCl) saturo con cloruro di potassio. Il *working electrode* WE è costituito dal campione in analisi posto nel portacampione.

Il portacampione è costituito da due dischi concentrici che possono essere montati sulla camera tramite viti filettate. Il fotoelettrodo è completamente immerso in soluzione ma è necessario evitare il contatto diretto tra soluzione e *back contact*, per fare ciò viene

utilizzato un o-ring di PDMS (polidimetilsilossano), un polimero siliconico trasparente, resistente all'ossidazione e dalle buone proprietà isolanti, che viene posto sul fotoelettrodo, schermando la regione del campione dove è presente solo il *back contact*.^[28] Il fotocatodo è collegato all'apparato sperimentale tramite l'applicazione di un nastro di rame sul *back contact* collegato esternamente al potenziostato.

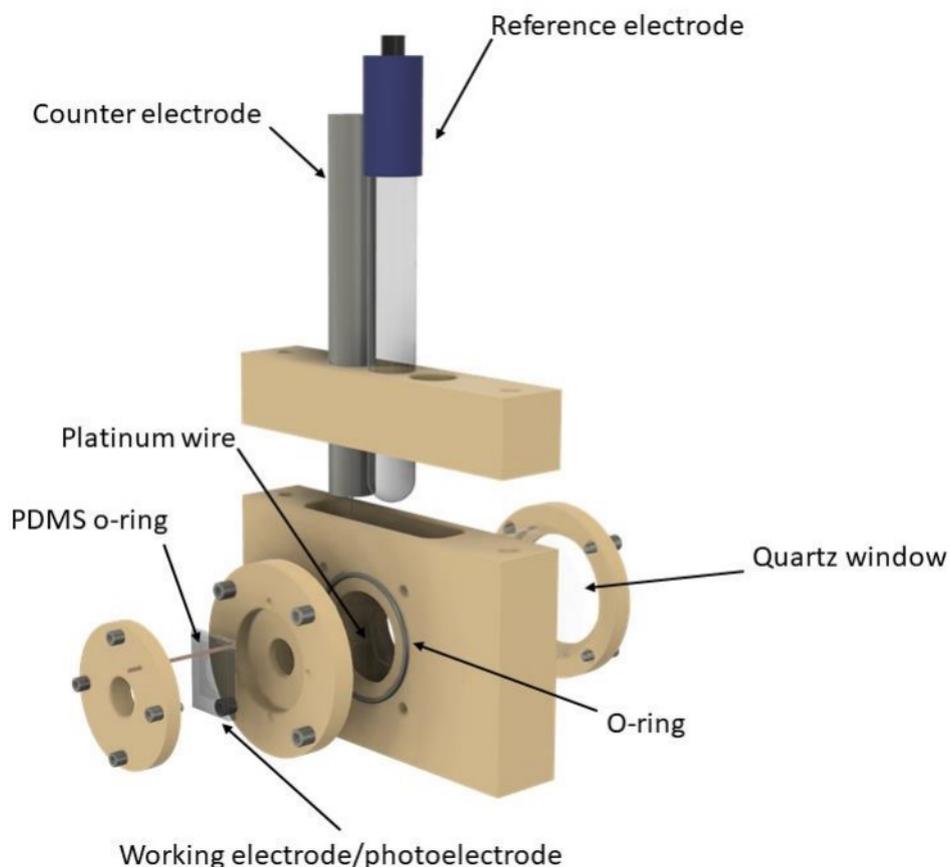


Figura 5.24: Schema 3D della PEC Cell utilizzata

Il potenziostato è fondamentale nell'apparato di misura, il suo compito è quello di misurare il potenziale tra il WE e il RE, e far sì che questo potenziale sia uguale a quello impostato dall'utente. Per garantire ciò, il potenziostato cambia il potenziale applicato al CE. Il potenziale che effettivamente conosciamo è quindi il potenziale tra WE e RE mentre il potenziale sul CE è sconosciuto.^[23]

In laboratorio è stato usato un potenziostato *Autolab PGSTAT204*, equipaggiato con un modulo per spettroscopia di impedenza elettrochimica *FRA32M*, così da poter

effettuare tutte le misure fotoelettrochimiche. Le operazioni da compiere sulla cella sono scelte dall'utente tramite un programma scritto sul software *NOVA*.

Le misure di potenziale visualizzate sul programma sono riferite alla differenza di tensione tra WE e RE, nel nostro caso il *reference electrode* utilizzato non è l'elettrodo standard di riferimento, ovvero il *Normal Hydrogen Electrode* NHE. Per rendere le misure effettuate confrontabili con altri studi è necessario operare una conversione del potenziale. Questa conversione si basa sul RE utilizzato e sul pH della soluzione in cella, nel nostro caso la soluzione utilizzata è data da 150 ml di NaH_2PO_4 0.1 M più 3 ml di Na_2HPO_4 0.1 M, da cui otteniamo un pH della soluzione pari a 5. Per ottenere i valori di potenziale standard bisogna sommare, al valore misurato, il valore di riferimento dell'elettrodo Ag/AgCl, pari a 0.1976 V, più il valore del pH moltiplicato per 0.059 V, da cui nel nostro caso si ottiene un fattore pari a 0.4926 da sommare ai potenziali misurati.

La sorgente luminosa utilizzata è una lampada a LED COB della *Seoul semiconductors* che imita fedelmente lo spettro solare sulla superficie terrestre, ovvero lo standard AMG 1.5.

In questa tesi le uniche misure di fotocorrente che verranno analizzate sono le spettroscopie di impedenza elettrochimica dei 4 fotocatodi finali.

5.2.1 Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica

La spettroscopia di impedenza elettrochimica, in inglese *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, da cui l'acronimo EIS, è una tecnica utilizzata per misurare l'impedenza di un sistema elettrochimico. Essa consiste nello stimolare il sistema indagato con un segnale di tensione sinusoidale, variandone la frequenza in un *range* ampio, nel nostro caso da 0.1 Hz a 100 kHz, e nel contempo misurare la risposta del sistema in corrente o in tensione. Se l'ampiezza del segnale applicato non è elevata, possiamo ipotizzare che il sistema risponda in maniera lineare, rendendo possibile l'utilizzo della legge di Ohm per stimare l'impedenza:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta V(\omega)}{I(\omega)} \quad (5.1)$$

dove, $Z(\omega)$ è la funzione di risposta del sistema, cioè l'impedenza. Questa è un numero complesso composto da modulo e fase, entrambe queste quantità dipendono dalla frequenza del segnale ω , variando la frequenza si ottiene l'andamento di $Z(\omega)$ in funzione di ω .

Per rappresentare l'impedenza si usano due tipi di grafici, uno è il diagramma di Nyquist dove viene graficata la parte immaginaria di $Z(\omega)$ in funzione della parte reale, da questo tipo di grafico però non otteniamo informazioni sulla dipendenza dell'impedenza dalla frequenza. Per ovviare a questo problema si utilizzano i grafici di Bode che mostrano l'andamento del modulo e della fase in funzione della frequenza.

Poiché utilizziamo l'Eq.5.1 possiamo modellizzare il nostro sistema elettrochimico come un sistema circuitale, si parla in questo caso di circuito equivalente del sistema.

I modelli circuitali utilizzati sono solitamente composti da semplici elementi passivi come resistori, condensatori e induttori, collegati fra loro in serie o peralelo. Ogni modello costruito ha una risposta diversa quando sottoposto a segnali esterni; l'obbiettivo è quello di trovare il circuito la cui impedenza sia il più possibile simile a quella del sistema sotto esame. Per fare ciò, dopo aver ipotizzato il circuito, viene eseguito un fit sui dati misurati per verificare la correttezza dell'ipotesi. Da questo fit otteniamo anche i valori di resistenza, capacità e induttanza degli elementi utilizzati. Ogni elemento che viene utilizzato ha un significato preciso e modella un fenomeno fisico diverso; di seguito viene spiegato quello degli elementi comuni.

Nel caso di un resistore la sua impedenza è semplicemente data dal valore della sua resistenza, essa è quindi reale e indipendente dalla frequenza. In generale questo elemento viene utilizzato per rappresentare la resistenza dell'elettrolita, del semiconduttore o dei contatti interni alla cella, quando viene utilizzato in parallelo ad un condensatore rappresenta invece la resistenza presente all'interfaccia semiconduttore/elettrolita, attraverso la quale avviene il trasporto di carica. Quando il valore di tale resistenza è molto elevato ci sono due possibili spiegazioni: la prima è che, a campione illuminato, vi è una certa difficoltà nel trasferimento di carica dall'elettrolita al semiconduttore e questo suggerisce una certa lentezza delle reazioni di ossido-riduzione sull'interfaccia; la seconda è che il campione non è illuminato, difatti, in questo caso, le cariche libere non sono proprio presenti sull'interfaccia del semiconduttore.[28]

Per quando riguarda un condensatore la sua impedenza è data da $Z_C = 1/i\omega C$. Essa è immaginaria pura ed è inversamente proporzionale alla frequenza. La capacità del condensatore del circuito equivalente rappresenta la capacità della SCR del semiconduttore.[23]

Un altro elemento molto utilizzato nella modellizzazione dei circuiti equivalenti è il *Constant Phase Element* CPE. Questo elemento va a sostituire un condensatore quando non possiamo ipotizzare che le superfici degli strati che compongono il fotoelettrodo, siano piatte e omogenee come quelle di un condensatore ideale. La mancanza di omogeneità della superficie viene modellata attraverso un CPE, la cui impedenza è $Z_Q = 1/Y_Q(i\omega)^n$, dove Y_Q è l'ammettenza di un condensatore ideale e n è una costante empirica compresa tra 0 e 1. Se $n = 1$ allora il CPE è un condensatore ideale, mentre per $n = 0$ esso rappresenta un resistore. Dai valori di Y_Q e n di un CPE è possibile ricavare la capacità del condensatore equivalente.[28] Per fare ciò si usa la formula $C_Q = Y_Q(\omega_{max})^{n-1}$, dove ω_{max} è la frequenza a cui la parte immaginaria dell'impedenza Z_Q ha il suo massimo.[9]

Per ogni campione sono state compiute 6 diverse misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica. In primis sono state compiute 3 misure a luce spenta a potenziali diversi, nello specifico a potenziali pari a: 0.4 V vs NHE, 0.3 V vs NHE, 0.2 V vs NHE. Successivamente sono state compiute le stesse misure con luce accesa.

5.2.2 FCT: EIS e circuito equivalente

Analizziamo il campione più semplice FCT. Per tutte le misure compiute il circuito equivalente più adatto è formato da una resistenza ed un CPE in parallelo, posti in serie con una resistenza. Tale circuito è visibile in Fig.5.25. Questo circuito è ampiamente utilizzato per descrivere gli elettrodi porosi e prende il nome di circuito di Randles.[23]

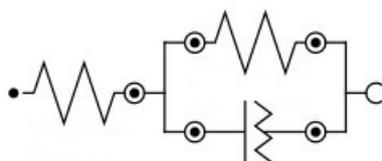


Figura 5.25: Circuito di Randles

La resistenza in serie è data dai contributi resistivi del *bulk* del fotocatodo, del contatto tra fotocatodo e *back contact* e dell'elettrolita. La maglia formata da resistenza e CPE in parallelo rappresenta invece la SCR e la superficie semiconduttore/elettrolita.

Di seguito riportiamo i grafici di Bode, Fig.5.26, 5.27, e il diagramma di Nyquist, Fig.5.28 nel caso di cella illuminata. Gli andamenti al buio sono molto simili a quelli sotto illuminazione, ciò che cambia sono i parametri dei fit. I fit realizzati partendo dal circuito in Fig.5.25 sono risultati tutti appropriati, riportando un $\tilde{\chi}^2$ nell'ordine dei centesimi.

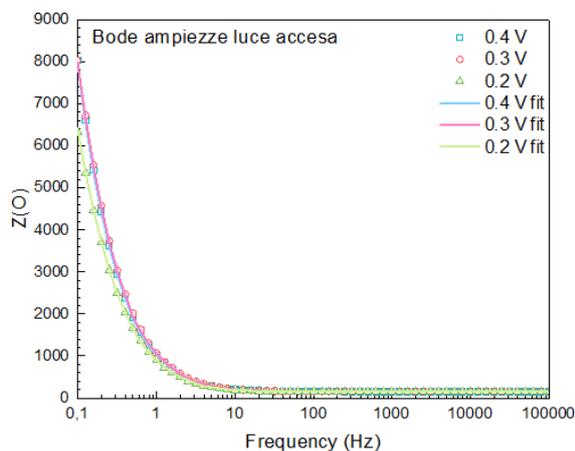


Figura 5.26: FCT: Grafico di Bode dell'ampiezza

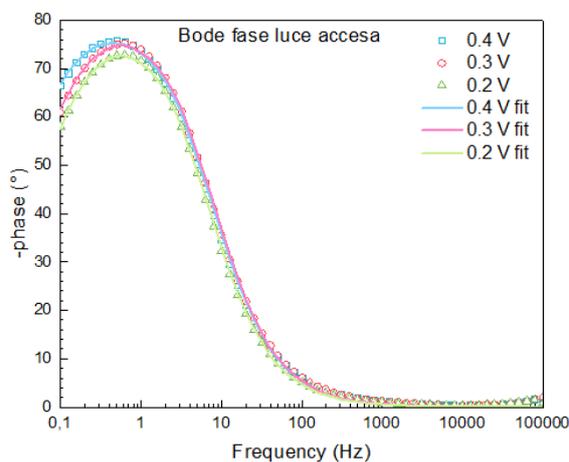


Figura 5.27: FCT: Grafico di Bode della fase

Dai fit abbiamo ottenuto i valori delle due resistenze, e della capacità equivalente del CPE. Tutti i valori riportati nelle prossime tabelle sono normalizzati per l'area del

campione a contatto con l'elettrolita, tale area è quella di un cerchio con diametro di 1 cm.

	0.4 V buio	0.3 V buio	0.2 V buio	0.4 V luce	0.3 V luce	0.2 V luce
R_s	186 Ω	188 Ω	190 Ω	191 Ω	188 Ω	183 Ω
R_p	42.3 $k\Omega$	32.2 $k\Omega$	24.2 $k\Omega$	37.3 $k\Omega$	27.3 $k\Omega$	19.0 $k\Omega$
C_p	275 μF	250 μF	295 μF	265 μF	242 μF	292 μF

La resistenza dell'elettrolita R_s ha un valore stabile, notiamo invece che la resistenza in parallelo varia in base all'illuminazione da cella, a parità di potenziale questa è minore di circa 5 $k\Omega$ quando la cella è illuminata. Ciò ci fa capire che l'illuminazione innesca la produzione di coppie elettrone-lacuna, da cui un aumento della separazione di carica all'interno del semiconduttore.

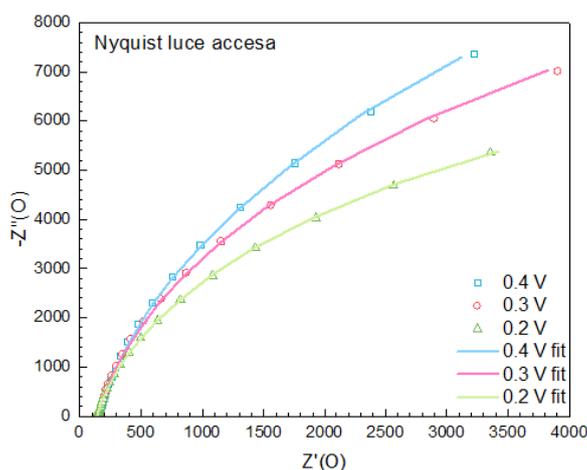


Figura 5.28: FCT: Diagramma di Nyquist

5.2.3 FCCT: EIS e circuito equivalente

Andiamo ora ad analizzare il campione FCCT. Per tutte le misure compiute il circuito equivalente più adatto è risultato il circuito di Randles.

Di seguito riportiamo i grafici di Bode, Fig.5.29, 5.30, e il diagramma di Nyquist, Fig.5.31 nel caso di cella illuminata. Anche in questo caso gli andamenti al buio sono molto simili a quelli sotto illuminazione.

I fit realizzati partendo dal circuito in Fig.5.25 sono risultati tutti appropriati, riportando un $\tilde{\chi}^2$ nell'ordine dei millesimi.

Riportiamo di seguito i valori delle due resistenze, e della capacità equivalente del CPE ottenuti dai fit e normalizzati.

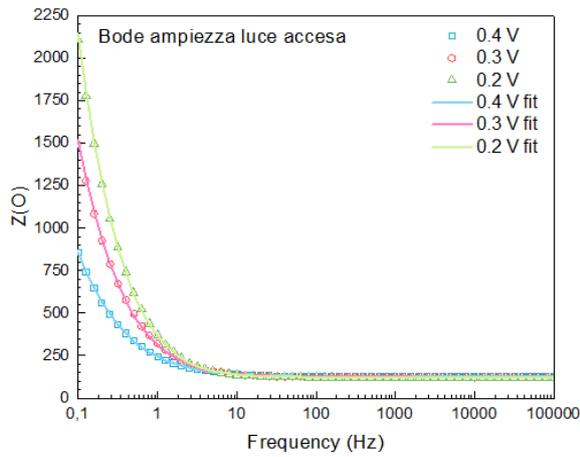


Figura 5.29: FCCT: Grafico di Bode dell'ampiezza

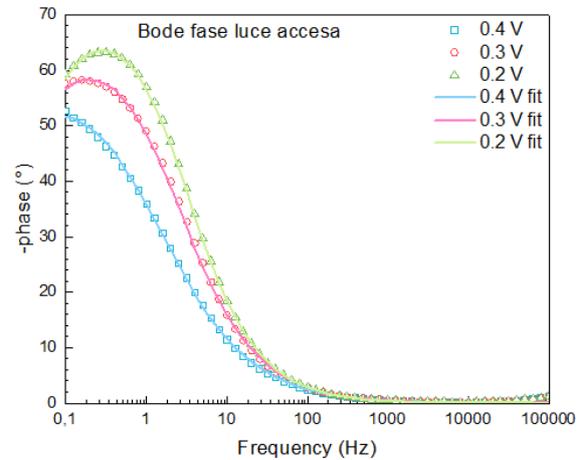


Figura 5.30: FCCT: Grafico di Bode della fase

	0.4 V buio	0.3 V buio	0.2 V buio	0.4 V luce	0.3 V luce	0.2 V luce
R_s	155 Ω	158 Ω	159 Ω	158 Ω	155 Ω	153 Ω
R_p	11.5 $k\Omega$	10.8 $k\Omega$	12.9 $k\Omega$	10.2 $k\Omega$	9.17 $k\Omega$	9.36 $k\Omega$
C_p	6.76 mF	1.87 mF	1.04 mF	6.21 mF	1.87 mF	1.06 mF

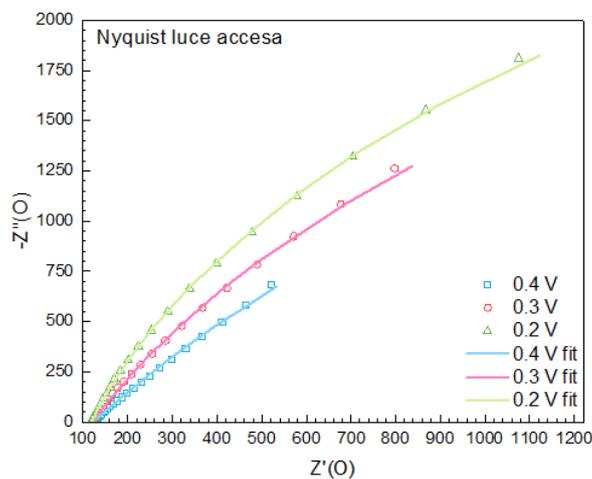


Figura 5.31: FCCT: Diagramma di Nyquist

Vediamo che anche in questo caso la resistenza in serie è stabile e presenta un valore leggermente inferiore. Notiamo anche che la resistenza in parallelo diminuisce quando il campione è illuminato, seppur solamente di qualche $k\Omega$. Confrontando questi valori con quelli relativi al FCT notiamo che le resistenze in gioco sono minori di $10k\Omega$ o più.

Ciò ci fa capire che l'aggiunta del CdS aiuta la separazione di carica, rendendo il FCCT un elettrodo migliore del FCT. Purtroppo la differenza tra la resistenza in parallelo con cella al buio e cella illuminata è molto piccola, il che ci fa capire che questo campione ha scarse prestazioni come fotocatodo.

5.2.4 FCAT: EIS e circuito equivalente

Analizziamo il campione FCAT. In questo caso è stato usato un altro circuito equivalente per fittare le misure. Il circuito usato risulta più complesso del circuito di Randles, difatti presenta due maglie di resistenza e CPE in parallelo, come visibile in Fig.5.32.

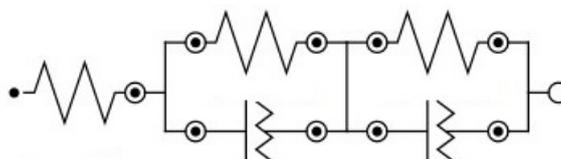


Figura 5.32: Circuito equivalente

La presenza di due maglie è da attribuire alla presenza di una seconda regione di carica interna, da cui la capacità aggiuntiva, oltre alla SCR aggiuntiva ci sarà anche la presenza di una giunzione semiconduttore/semiconduttore, da cui la resistenza in più. La resistenza in serie invece è sempre data dai contributi resistivi del *bulk* del fotocatodo, del contatto tra fotocatodo e *back contact* e dell'elettrolita. La prima maglia a sinistra dovrebbe rappresentare la regione di contatto tra semiconduttore ed elettrolita mentre la maglia di destra rappresenta la regione più interna al fotocatodo, ovvero la regione di contatto tra CIGS e AZO.

Di seguito riportiamo i grafici di Bode, Fig.5.33, 5.34, e il diagramma di Nyquist, Fig.5.35 nel caso di cella illuminata. Anche in questo caso gli andamenti al buio sono più o meno simili a quelli sotto illuminazione.

I fit realizzati partendo dal circuito in Fig.5.32 sono risultati adatti nella maggior parte dei casi, riportando un $\tilde{\chi}^2$ nell'ordine dei centesimi.

Riportiamo di seguito i valori delle tre resistenze, e delle due capacità equivalenti dei CPE ottenuti dai fit e normalizzati.

	0.4 V buio	0.3 V buio	0.2 V buio	0.4 V luce	0.3 V luce	0.2 V luce
R_s	158 Ω	159 Ω	163 Ω	162 Ω	158 Ω	157 Ω
R_{p1}	4.07 $k\Omega$	1.83 $k\Omega$	16.0 $k\Omega$	3.51 $k\Omega$	1.62 $k\Omega$	14.4 $k\Omega$
C_{p1}	32.1 μF	56.7 μF	646 μF	39.7 μF	70.8 μF	820 μF
R_{p2}	1.40 $T\Omega$	1.40 $T\Omega$	1.20 $k\Omega$	1.40 $T\Omega$	183 $k\Omega$	1.09 $k\Omega$
C_{p2}	453 mF	2.76 F	115 μF	368 mF	982 μF	126 μF

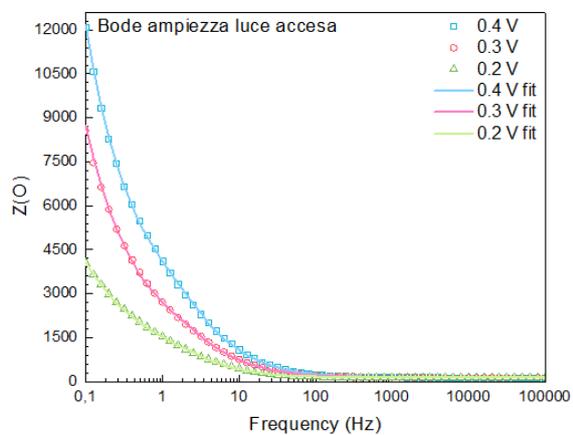


Figura 5.33: FCAT: Grafico di Bode dell'ampiezza

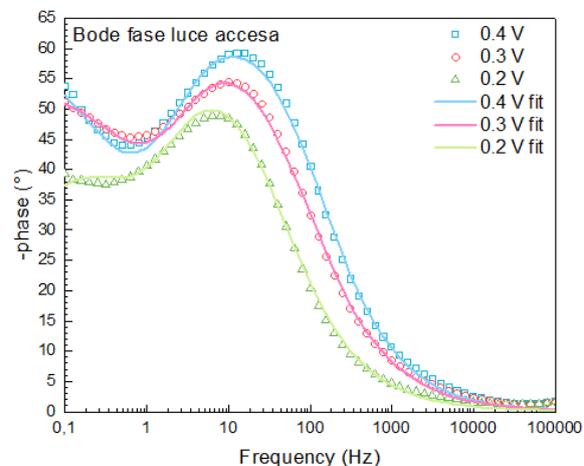


Figura 5.34: FCAT: Grafico di Bode della fase

Questi valori risultano in alcuni casi estremamente elevati, difatti a potenziali poco catodici abbiamo valori di resistenze nell'ordine dei $T\Omega$, quindi una totale ostruzione dei portatori di carica sulla giunzione semiconduttore/semiconduttore. Al potenziale più catodico questa ostruzione sembra venir meno completamente, ottenendo dei valori di resistenza molto bassi ma aumentando la resistenza della seconda giunzione.

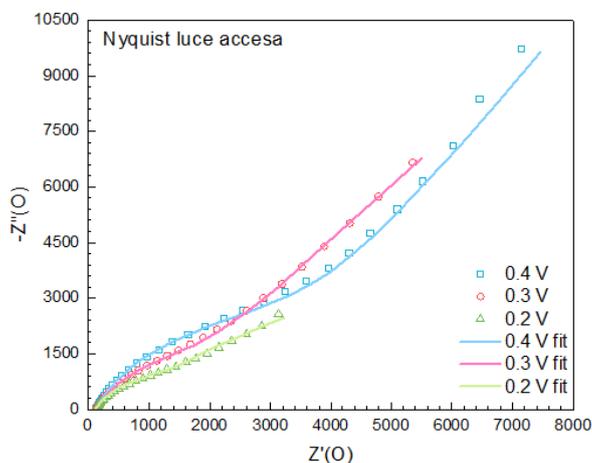


Figura 5.35: FCAT: Diagramma di Nyquist

5.2.5 FCCAT: EIS e circuito equivalente

Andiamo infine ad analizzare il campione FCCAT. Per tutte le misure compiute il circuito equivalente più adatto è risultato il circuito di Randles.

Di seguito riportiamo i grafici di Bode, Fig.5.36, 5.37, e il diagramma di Nyquist, Fig.5.38 nel caso di cella illuminata. Anche in questo caso gli andamenti al buio sono abbastanza simili a quelli sotto illuminazione.

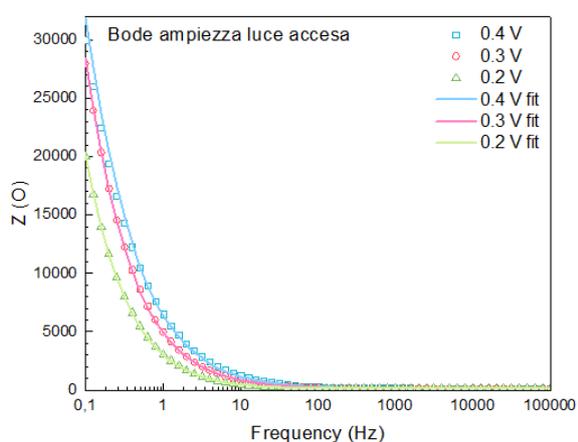


Figura 5.36: FCCAT: Grafico di Bode dell'ampiezza

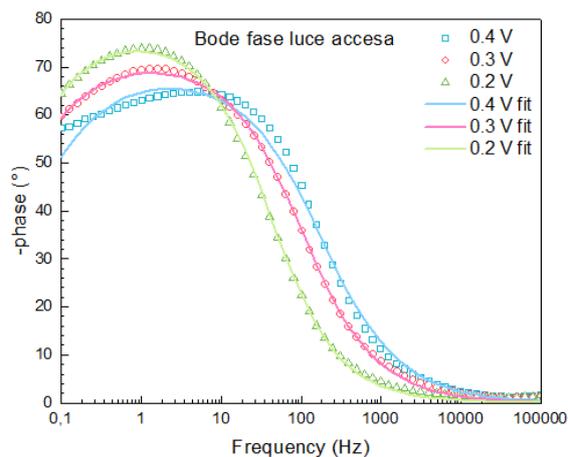


Figura 5.37: FCCAT: Grafico di Bode della fase

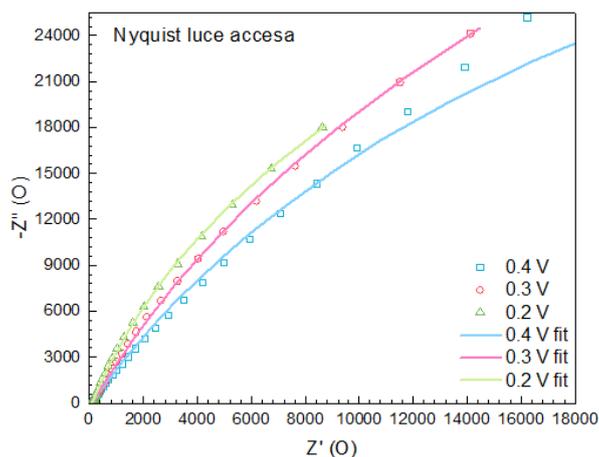


Figura 5.38: FCCAT: Diagramma di Nyquist

I fit realizzati partendo dal circuito di Randles sono risultati appropriati, riportando un $\tilde{\chi}^2$ nell'ordine dei centesimi.

Riportiamo di seguito i valori delle due resistenze, e della capacità equivalente del CPE ottenuti dai fit e normalizzati.

	0.4 V buio	0.3 V buio	0.2 V buio	0.4 V luce	0.3 V luce	0.2 V luce
R_s	152 Ω	159 Ω	163 Ω	154 Ω	157 Ω	155 Ω
R_p	160 $k\Omega$	265 $k\Omega$	196 $k\Omega$	125 $k\Omega$	160 $k\Omega$	114 $k\Omega$
C_p	72.1 μF	90.3 μF	125 μF	45.5 μF	91.6 μF	118 μF

Vediamo che anche in questo caso la resistenza in parallelo diminuisce quando il campione viene illuminato. Purtroppo le resistenze in gioco sono estremamente alte anche per campione illuminato, il che ci fa supporre delle pessime prestazioni come fotocatodo.

5.2.6 Confronto dei Campioni

Per analizzare l'effetto degli strati aggiunti di volta in volta ai campioni, è utile confrontare i valori di resistenza della giunzione semiconduttore/elettrolita e quelli della capacità della *space charge region*. Per fare ciò sarebbe auspicabile avere lo stesso circuito equivalente per i 4 campioni, mentre questo accade per 3 campioni su 4.

Il campione FCAT ha infatti un comportamento anomalo e possiamo dire con certezza che non ha delle prestazioni adeguate come fotoelettrodo. I valori di resistenza nell'ordine dei T Ω ci fanno ipotizzare che sulla superficie di contatto CIGS/AZO avvengono dei fenomeni di ricombinazione delle cariche, il che non permette la migrazione degli elettroni sulla superficie del fotocatodo.

Di seguito confronteremo i campioni FCT, FCCT ed FCCAT che presentano un comportamento simile tra loro.

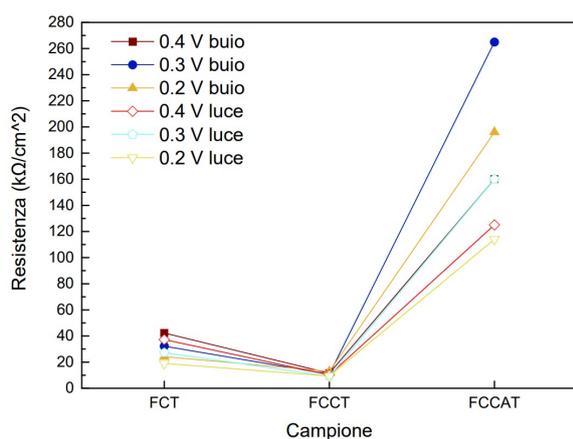


Figura 5.39: Confronto dei valori di resistenza della giunzione

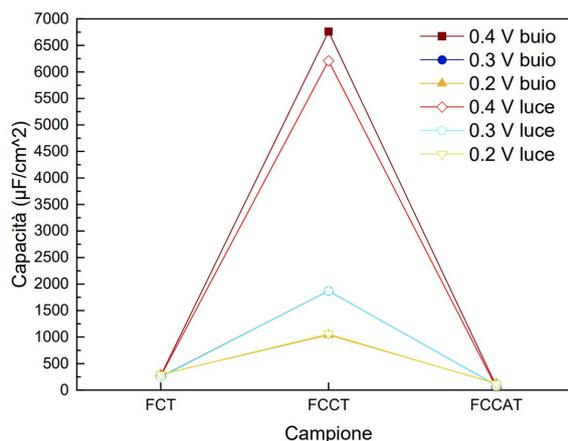


Figura 5.40: Confronto dei valori di capacità della SCR

In Fig.5.39 possiamo vedere le resistenze della giunzione semiconduttore/elettrolita per i 3 campioni. Il campione che presenta valori di resistenza minori è il FCCT, seppur non dimostrando un significativo cambiamento tra campione al buio e illuminato. Confrontando i campioni FCT e FCCT notiamo un calo dei valori di resistenza pari ad un fattore due. I valori maggiori di resistenza sono dati dal campione FCCAT, ovvero il campione più complesso. Le resistenze in gioco calano significativamente quando il campione è illuminato ma presentano comunque dei valori più alti rispetto agli altri campioni.

In Fig.5.40 vediamo i valori della capacità di SCR per i 3 campioni. Il campione con maggiore capacità è il FCCT, vediamo che a potenziali più catodici diminuiscono i valori di capacità ma al contempo non vi sono differenze significative tra campione al buio e illuminato a parità di potenziale. Ciò ci porta a ipotizzare che il campione FCCT non abbia delle buone prestazioni come fotocatodo, poiché le differenze dei valori di resistenza e di capacità sono minime.

In generale i valori di capacità della SCR dei 3 campioni sono piuttosto alti se paragonati ai tipici valori riportati in letteratura, pari a 10–1000 nF/cm^2 . [9] I valori ottenuti quindi, superano quelli standard di 1 o 2 ordini di grandezza. Questi valori elevati possono essere dovuti a irregolarità nella struttura dei campioni. [29]

Capitolo 6

Conclusioni

L'obiettivo di questa tesi è studiare la realizzazione di fotocatodi a base di CIGS/CdS tramite *RF Magnetron sputtering*. Il lavoro si è articolato in due fasi principali.

La prima fase consiste nella fabbricazione di campioni di prova per testare l'apparato di *sputtering* e individuare i migliori parametri da utilizzare nella fabbricazione dei campioni definitivi. Per testare l'apparato di *sputtering* sono stati utilizzati diversi metodi, quello su cui si è incentrato questa tesi è l'analisi dei campioni prodotti tramite microscopio elettronico a scansione.

La seconda fase consiste nell'analisi dei campioni definitivi in cella fotoelettrochimica per verificare che essi si comportino come fotocatodi. La caratterizzazione di questi campioni è avvenuta tramite l'uso di diverse tecniche di misura, questa tesi si è concentrata sulle misure di spettroscopia di impedenza elettrochimica.

I risultati riportati ci dicono che l'apparato di *sputtering* funziona correttamente. Difatti dall'analisi al SEM i campioni presentano tutte le caratteristiche ipotizzate, ovvero spessori ideali e struttura cristallina in grani nell'ordine di grandezza dei nanometri.

Risultati meno incoraggianti arrivano dalla caratterizzazione dei campioni definitivi. Dalle EIS vediamo che questi non si presentano come fotocatodi prestanti.

Le conclusioni che possiamo trarre sono le seguenti.

Il CIGS da solo non è performante per la costruzione di fotocatodi. La EIS del campione FCT rivela infatti una resistenza abbastanza alta della giunzione semiconduttore/elettrolita, il che ci fa ipotizzare una scarsa mobilità di carica interna al CIGS. L'aggiunta dello strato emettitore di CdS migliora discretamente le prestazioni in cella, confermando la necessità di usare uno strato aggiuntivo. Nel contempo l'uso dell'AZO come strato emettitore si è rivelato fallimentare, peggiorando drasticamente le prestazioni del fotocatodo.

Una possibile spiegazione per le pessime prestazioni dei campioni FCAT e FCCAT, sono i parametri con cui è stato depositato l'AZO. Difatti da altre analisi compiute su un campione di AZO puro si è misurata una bassissima conducibilità, risultato apertamente in contrasto con l'ipotesi teorica di materiale altamente conduttivo. Il motivo di questa

bassa conducibilità è stato attribuito ad una possibile ossidazione del campione quando questo viene a contatto con l'aria, dopo esser stato estratto dalla camera da vuoto per lo *sputtering*. Per ovviare questo problema l'AZO è stato depositato in serie con l'Ossido di Titanio, così da non rendere necessaria l'apertura della camera per la sostituzione del *target*. Nonostante ciò possiamo vedere che persistono le prestazioni pessime in cella fotoelettrochimica. Un aspetto su cui si può intervenire è il cambio dei parametri di *sputtering*. Realizzare altri campioni con strati di AZO a potenze e temperature diverse potrebbe far luce su questi risultati.

Infine possiamo concludere che il *target* di CIGS utilizzato non permette di produrre film sottili ideali per l'uso in cella fotoelettrochimica. Diversi studi hanno mostrato che questo materiale presenta delle prestazioni incoraggianti come fotocatodo, perciò possiamo escludere che il problema risieda nella scelta del materiale. Il *target* utilizzato non è stato realizzato in dipartimento, ed ha una stechiometria fissa e non modificabile. Una soluzione è quella di produrre autonomamente in dipartimento dei film sottili di CIGS partendo dagli elementi primari così da poter modificare a proprio piacimento la stechiometria. In questo modo difatti si riuscirebbe ad intervenire su alcuni parametri fondamentali del campione, come la sua conducibilità.

Bibliografia

- ¹UNFCCC, *The Paris Agreement*, <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>.
- ²International Energy Agency, *World energy outlook 2019*, <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019>.
- ³US Energy Information Administration, *International Energy Outlook*, <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>.
- ⁴C. ISO, *What the duck curve tells us about managing a green grid*, <https://www.caiso.com>.
- ⁵R. H. Petrucci, C. Bissonnette, F. G. Herring e J. D. Madura, *General Chemistry. Principles and Modern Applications*, 11th Edition (Pearson, 2016).
- ⁶A. Boni, «Electrochemistry of Nanocomposite Materials for Energy Conversion», tesi di dott. (Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, 2016).
- ⁷J. Keable e B. Holcroft, «Economic and Business Perspectives», in *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, a cura di R. van de Krol e M. Grätzel (Springer, 2012).
- ⁸International Energy Agency, *The future of Hydrogen*, <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.
- ⁹R. van de Krol e M. Grätzel, *Photoelectrochemical Hydrogen Production*, *Electronic Materials: Science & Technology* (Springer, 2012) cap. 1,2,3.
- ¹⁰S.-C. Wang, J.-H. Yun e L.-Z. Wang, «Nanostructured Semiconductors for Bifunctional Photocatalytic and Photoelectrochemical Energy Conversion», in *Semiconductors for Photocatalysis*, a cura di L. W. Zetian Mi e C. J. (Eds.), 1st Edition, *Semiconductors and Semimetals Volume 97* (Elsevier Inc, 2017).
- ¹¹S.-C. Wang, J.-H. Yun e L.-Z. Wang, «Visible Light Responsive Metal Oxide Photocatalysts for Photoelectrochemical Water Splitting: a Comprehensive Review on Rational Materials Design», *Journal of Inorganic Materials*, **10.15541/jim20170352** (2018).
- ¹²W. W. Gärtner, «Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors», *Physical Review (Series I)* **116**, **10.1103/physrev.116.84** (1959).

- ¹³J. Reichman, «The current-voltage characteristics of semiconductor-electrolyte junction photovoltaic cells», *Applied Physics Letters* **36**, 10.1063/1.91551 (1980).
- ¹⁴K. Sivula e R. van de Krol, «Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion», *Nature reviews. Materials* **1**, 10.1038/natrevmats.2015.10 (2016).
- ¹⁵A. Murphy, P. Barnes, L. Randeniya, I. Plumb, I. Grey, M. Horne e J. Glasscock, «Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes», *International Journal of Hydrogen Energy* **31**, 10.1016/j.ijhydene.2006.01.014 (2006).
- ¹⁶M. Peperoni, «Growth and characterization of a CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂/CdS photocathode», tesi di laurea mag. (Alma Mater Studiorum - University of Bologna, 2021).
- ¹⁷T. Tinoco, C. Rincón, M. Quintero e G. P. Sánchez, «Phase Diagram and Optical Energy Gaps for CuIn_yGa_{1-y}Se₂ Alloys», *Physica status solidi* **124**, 10.1002/pssa.2211240206 (1991).
- ¹⁸H. Efstathiadis e A. Filios, «CuInGaSe Based Thin Films for Photovoltaic Solar Cells», in *Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies*, a cura di S. Anwar, H. Efstathiadis e S. Qazi, 1^a ed. (IGI Global, 2012).
- ¹⁹B. Koo, S.-W. Nam e R. H. et al, «Tailoring Photoelectrochemical Performance and Stability of Cu(In,Ga)Se₂ Photocathode via TiO₂-Coupled Buffer Layers», *ACS Applied Materials and Interfaces* **9**, 10.1021/acscami.6b15168 (2017).
- ²⁰A. Sposito, «Progettazione e realizzazione di un dispositivo elettro-ottico in ossido di zinco» (Università degli Studi di Palermo, 2009).
- ²¹S. Alhammadi, H. Park e W. K. Kim, «Optimization of Intrinsic ZnO Thickness in Cu(In,Ga)Se₂-Based Thin Film Solar Cells», *Materials (Basel)* **12**, 10.3390/ma12091365 (2019).
- ²²J. Zhao, T. Minegishi, L. Zhang, G. M. Zhong, M. Nakabayashi, G. Ma, T. Hisatomi, M. Katayama, S. Ikeda, N. Shibata, T. Yamada e K. Domen, «Enhancement of Solar Hydrogen Evolution from Water by Surface Modification with CdS and TiO₂ on Porous CuInS₂ Photocathodes Prepared by an Electrodeposition-Sulfurization Method», *Angewandte Chemie* **53**, 10.1002/anie.201406483 (2014).
- ²³A. Piccioni, «Studies of the charge carrier dynamics and photoelectrocatalytic properties of V-Modified TiO₂ thin films», tesi di dott. (Alma Mater Studiorum - University of Bologna, 2021).
- ²⁴M. Bischi, «Realizzazione di un impianto di magnetron sputtering per la deposizione di film sottili», tesi di laurea mag. (Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna, 2018).
- ²⁵Kenosistec, *Thin film deposition systems*, <https://www.kenosistec.com/en/thin-film-deposition-systems/sputtering-systems/>.

- ²⁶Agilent Technologies, *IDP-10 Dry Scroll vacuum Pump usermanuals*, <https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/public>.
- ²⁷Nanoscience, *Scanning Electron Microscopy*, <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy>.
- ²⁸A. Piccioni, «Preparazione e caratterizzazione fotoelettrochimica di fotoelettrodi nanostrutturati di biossido di titanio drogato vanadio (V:TiO₂)», tesi di laurea mag. (Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna, 2017).
- ²⁹Z. Chen, H. N. Dinh e E. Miller, *Photoelectrochemical Water Splitting - Standards, Experimental Methods, and Protocols*, Springer Briefs in Energy (Springer, 2013) cap. 6.

Ringraziamenti

Questi tre anni passati nel Dipartimento di Fisica e Astronomia di Bologna non sono stati soltanto formativi del punto di vista accademico, ma hanno rappresentato un punto di svolta nel mio essere al mondo. Questo lavoro di tesi in particolare mi ha indicato un percorso da seguire per il futuro, facendomi sentire un po' più sicura quando penso agli anni di grandi cambiamenti che tutto il mondo si presta ad affrontare.

Innanzitutto vorrei ringraziare chi mi ha accompagnato in questo percorso di tesi. Ringrazio il professor Pasquini per la sua continua disponibilità e per avermi fatto sentire parte del suo team in questi mesi. Ringrazio Alberto per la pazienza che ha avuto nell'insegnarmi a vivere in un laboratorio, aiutandomi a capire il perché di questo lavoro e l'importanza della ricerca. Ringrazio Pierpaolo per la fiducia che mi ha dato e per i preziosi consigli per il futuro.

Un grande ringraziamento va a tutta la mia famiglia, in particolare ai miei genitori per avermi sostenuta in questi tre anni fuori casa e per non aver mai dubitato delle mie scelte, e a mio fratello per esser sempre stato la mia stella polare.

Grazie a chi mi ha mostrato questa strada per il mio futuro, grazie a Cinzia per avermi portata con se a conoscere le meraviglie del mondo della ricerca, e grazie al professor Ferrandini per avermi insegnato in un anno quanto la Fisica sia bella ed appagante.

Ringrazio infine chi mi ha accompagnata in questi anni difficili, tra coprifuochi, isolamenti e dubbi per il futuro. Grazie ad i miei amici di Bari, che nonostante la distanza mi fan sempre sentire come se non me ne fossi mai andata. Grazie ai miei amici di Bologna, che mi hanno aiutato a costruire una nuova casa in questa meravigliosa città. Grazie ad Ettore che mi è sempre stato vicino, soprattutto nei momenti in cui più ne avevo bisogno, e che mi ha mostrato quanto si può star bene se si ha al fianco la persona che si ama.