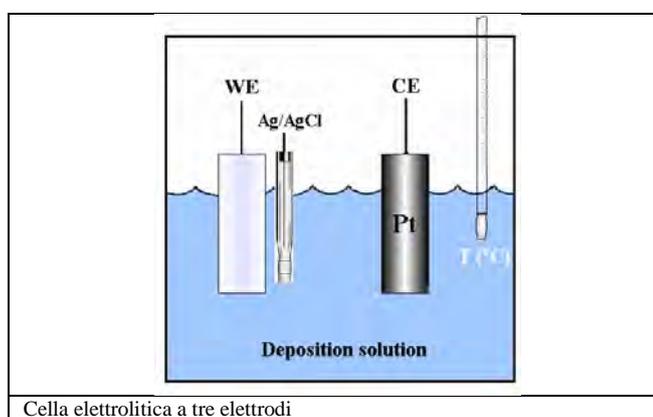


5.2 Cu₂O ottenuto mediante Elettrodeposizione

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

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

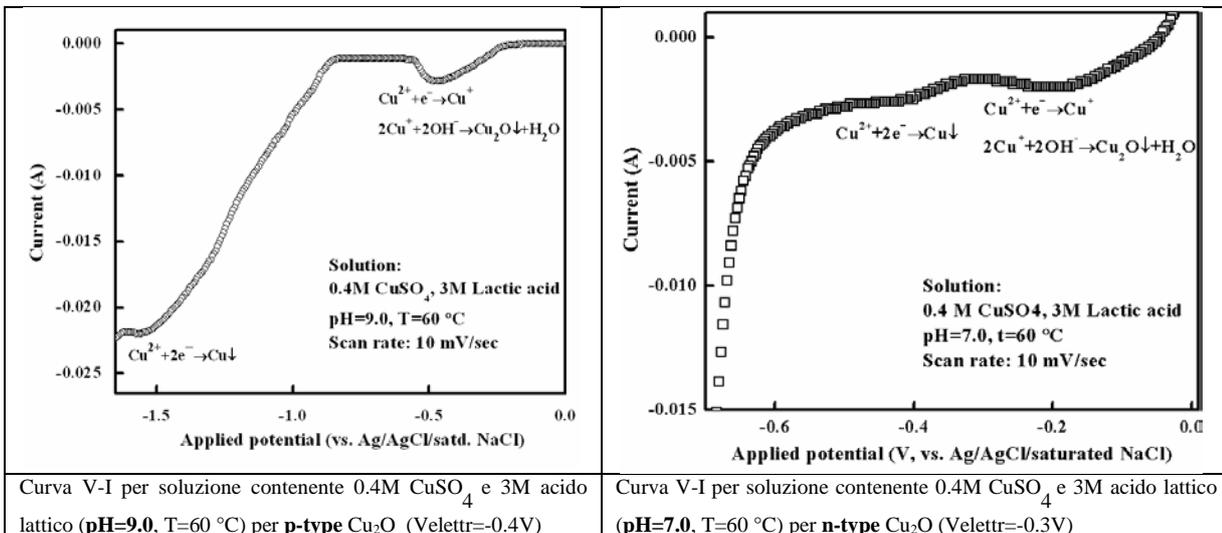


Cella elettrolitica a tre elettrodi

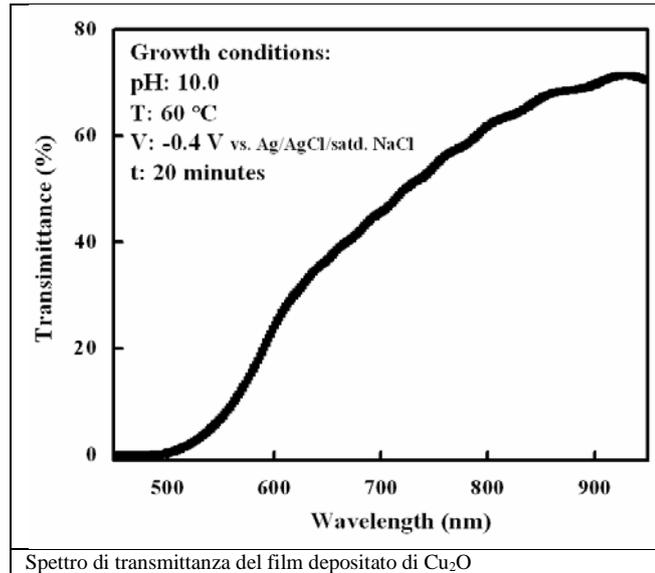
Per la deposizione di Cu₂O il pH della soluzione è accuratamente controllato tra 5.8 e 12 aggiungendo 4M NaOH e la temperatura della soluzione è mantenuta a 60°C- Cu₂O viene elettrodepositato a potenziale costante tra -0.2V e -0.4V (verso Ag/AgCl/ saturo NaCl) per 30 min.

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

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



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



Per analizzare lo spettro si usa l'equazione di Tauc

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

dove

α è il coefficiente di assorbimento

n dipende dalla natura del bandgap

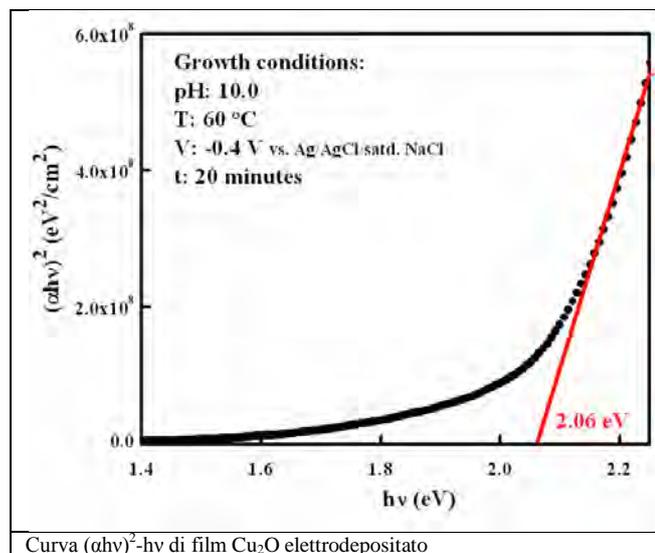
$n=1/3$ per transizione indiretta vietata

$n=1/2$ per transizione indiretta ammessa

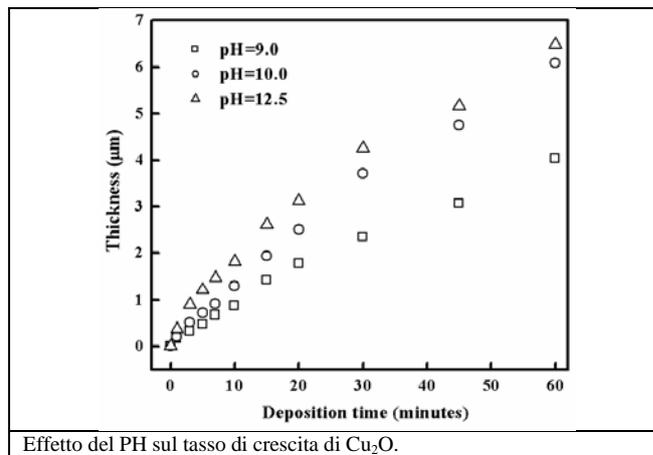
$n=2/3$ per transizione diretta vietata

$n=2$ per transizione diretta ammessa

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

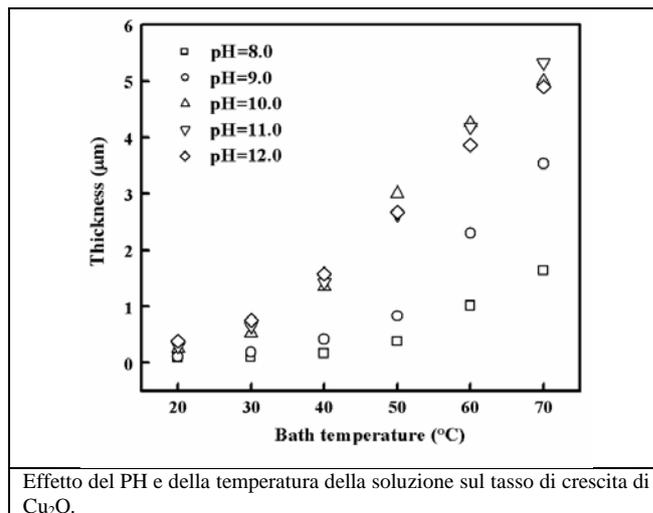


Generalmente il tasso di crescita del film dipende dal potenziale applicato (mantenuto costante), dalla temperatura della soluzione, dal tempo di elettrodeposizione, dalle specie elettroattive. Da notare che tutte le curve mostrano una crescita, ma decelerata, del tasso di crescita all'aumentare del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



Effetto del PH sul tasso di crescita di Cu₂O.

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



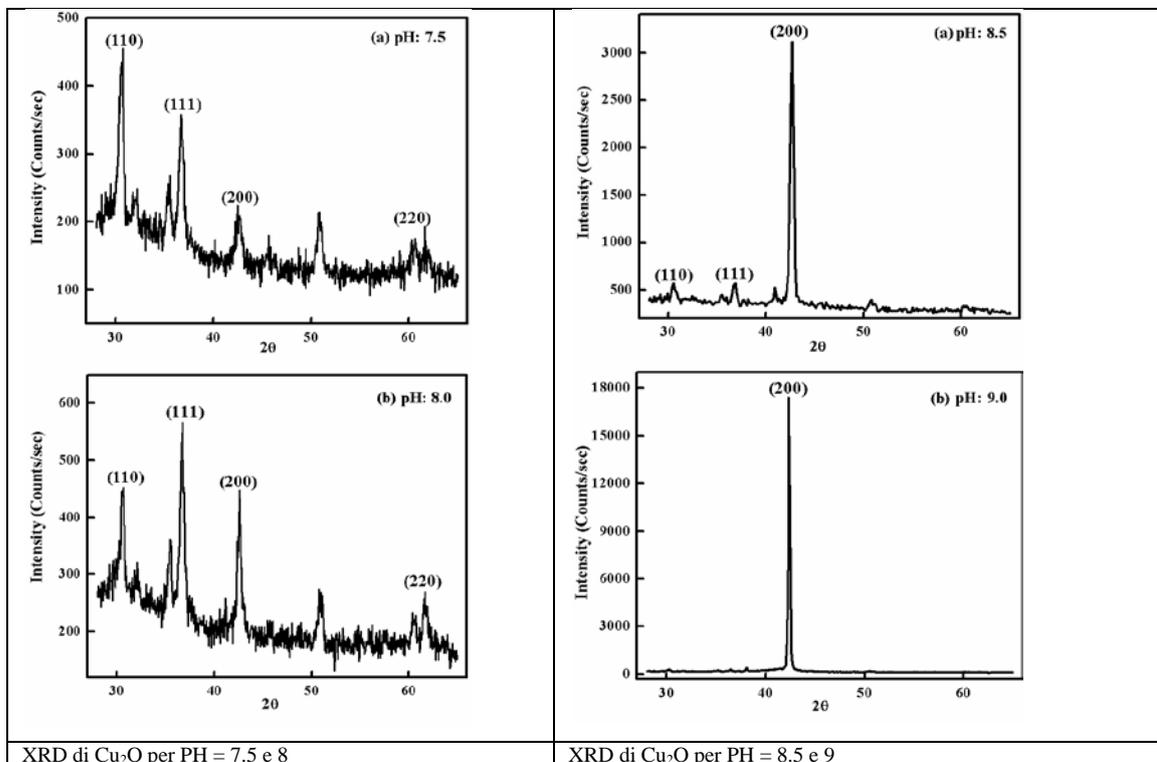
Effetto del PH e della temperatura della soluzione sul tasso di crescita di Cu₂O.

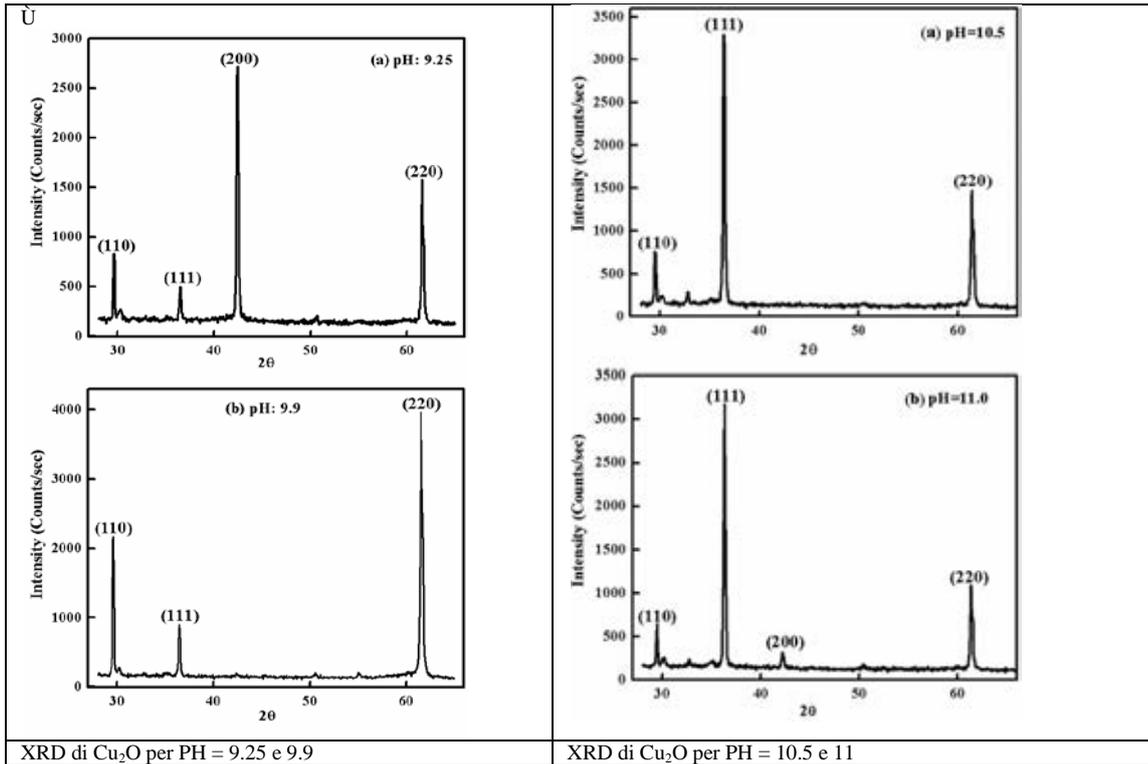
Generalmente la crescita dei cristalli avviene in due passi: nucleazione e crescita dei grani. A una data temperatura lo spessore del film è dato principalmente dalla

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

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

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



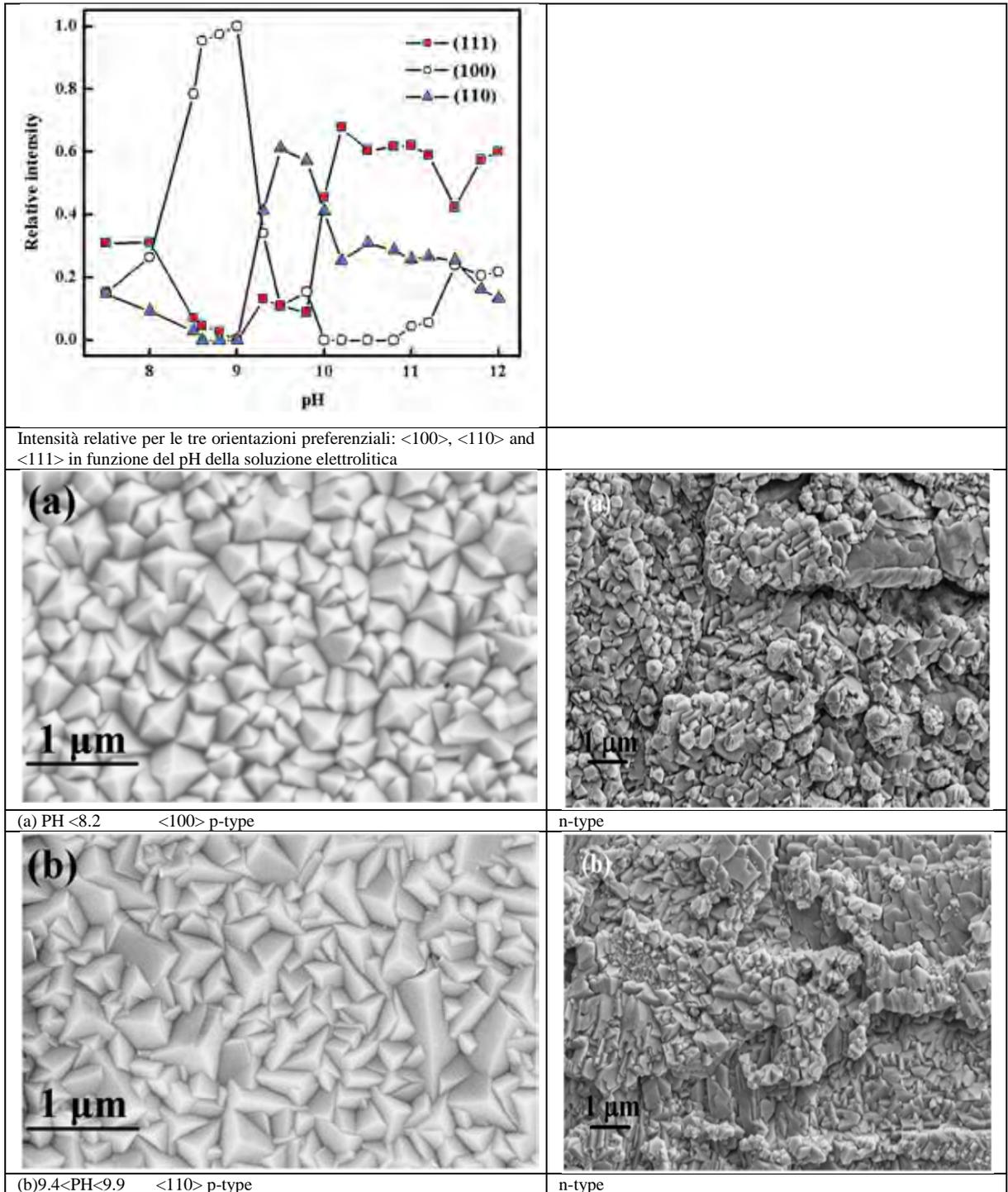


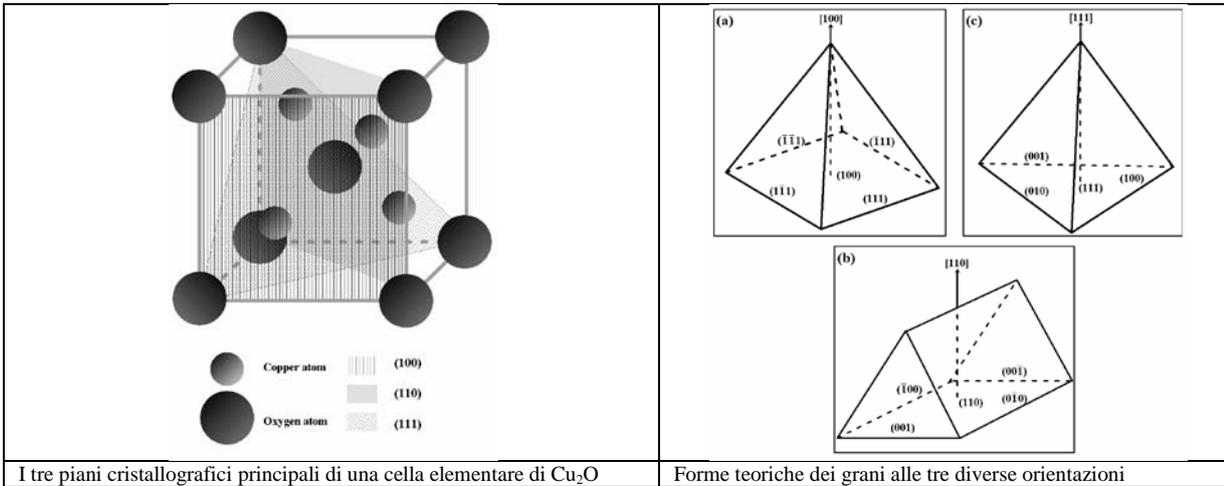
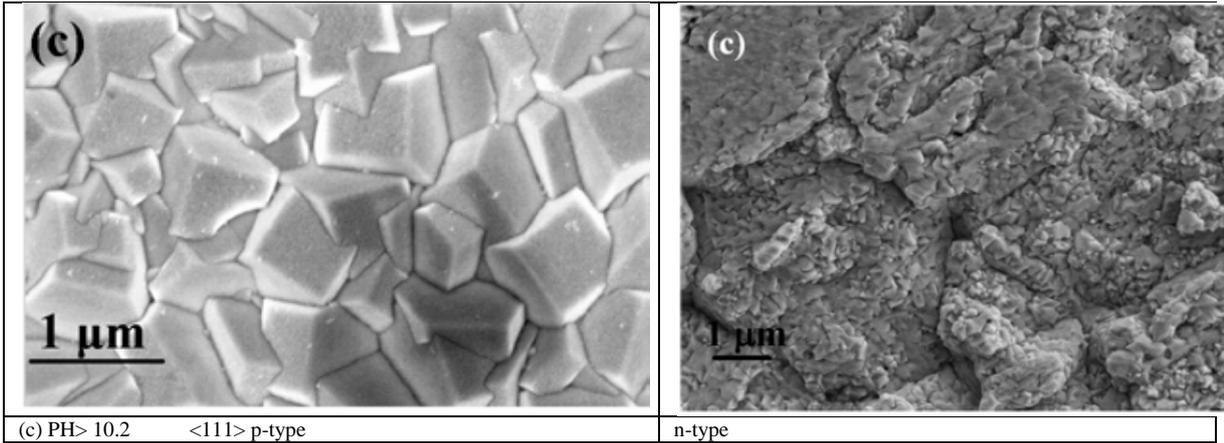
I campioni con orientamento <100> appaiono come piramidi a 4 facce e con dimensione media dei grani pari a 0.3 μm

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

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

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





I tre piani cristallografici principali di una cella elementare di Cu₂O

Forme teoriche dei grani alle tre diverse orientazioni

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

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

C_{CS}² = capacità della regione spaziale

ε = costante dielettrica del Cu₂O

ε₀ = permittività del vuoto

A = area dell'elettrodo Working

N_A = concentrazione dei portatori

V = tensione applicata

V_{fb} = potenziale della flat band

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

T = temperatura assoluta (298 K)

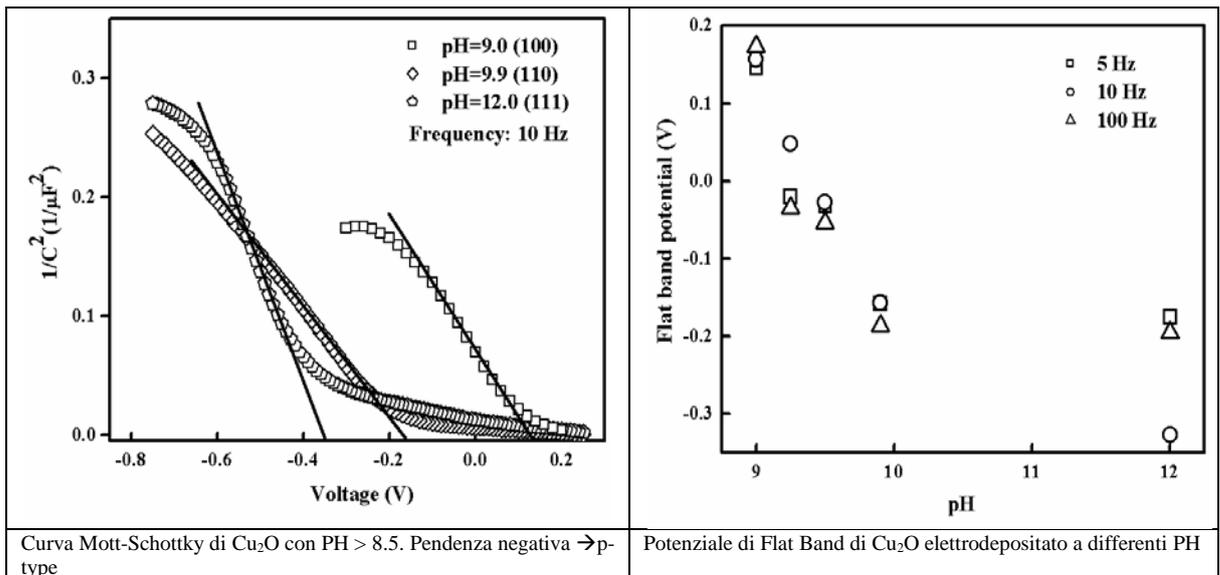
e = carica elettronica ($1.6 \cdot 10^{-19}$ C)

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

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

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

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



Il Cu_2O è noto come semiconduttore p-type .

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

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

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

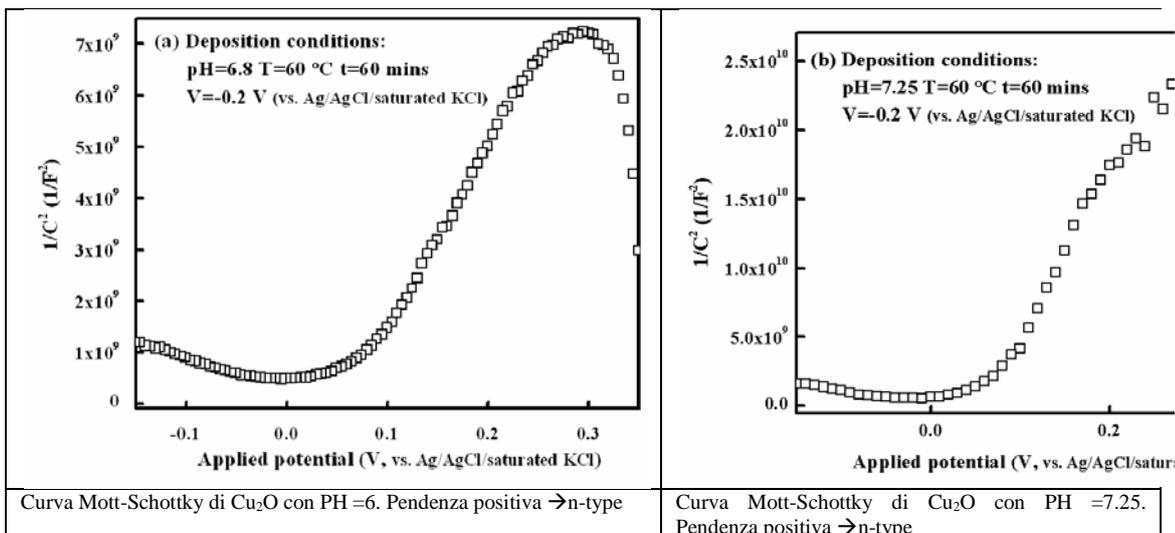
Per la realizzazione di Cu₂O n-type si sono usati campioni di rame 1x4cm purezza 99,9% come elettrodo working e platino come elettrodo counter. La soluzione elettrolitica contiene 0.4 M di solfato di rame e 3M di acido lattico solo che ora il PH è controllato tra 6.5 e 7.5 aggiungendo 4M NaOH. Il potenziale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

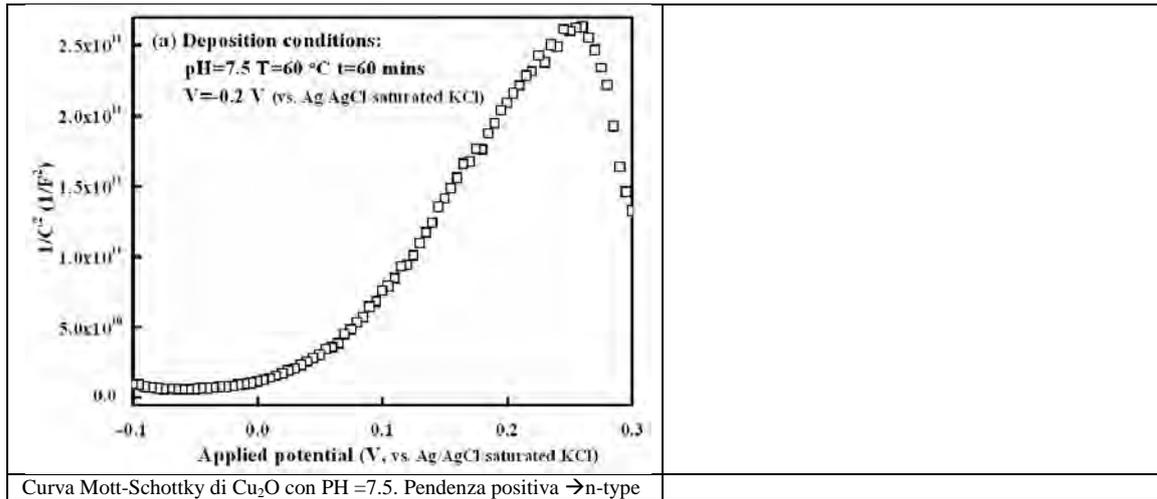
La granularità a bassi PH è molto meno regolare e i grani molto più piccoli di quelli ottenuti ad elevati PH.

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

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

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





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

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

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

Di seguito i valori ricavati:

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

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

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

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

Si è visto che Cu₂O elettrodepositato a PH<7.5 genera corrente anodica indicando un comportamento da semiconduttore di tipo n.

Si è visto che Cu₂O elettrodepositato a PH=11 genera corrente anodica indicando un comportamento da semiconduttore di tipo p.