POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Energetica e Nucleare



Tesi di Laurea Magistrale

Materiali e processi innovativi per l'integrazione elettrocromico/fotovoltaico

Relatori

prof. Pietro Mandracci

prof. Filippo Spertino

Candidato Marco Bottalico

Anno accademico 2019/2020

Indice

1	Efficientamento energetico dell'edilizia										
	1.1	Pano	orama energetico mondiale								
	1.2	Effic	ienza energetica								
	1.3	Effic	ienza energetica nell'edilizia								
2	Di	sposi	tivi elettrocromici								
	2.1	Definizione e classificazione dei materiali cromogenici									
	2.2	Elett	rocromismo e materiali elettrocromici								
	2.3	Appl	icazione dei materiali elettrocromici20								
	2	2.3.1	Display informativi								
		2.3.2	Specchi a riflettanza variabile								
		2.3.3	Superfici a emissione variabile								
	2.4	Sma	rt windows								
		2.4.1	Film elettrocromico								
		2.4.2	Conduttore elettrico trasparente								
	2	2.4.3	Elettrolita								
3	Fo	tovol	ltaico								
	3.1	Mod	lello atomico di Bohr e modello di rappresentazione a bande di energia30								
	3.2	Port	atori di corrente nei semiconduttori intrinseci: elettroni e lacune								
		3.2.1	Concentrazione di portatori di carica in un semiconduttore intrinseco								
	3.3	Drog	gaggio dei semiconduttori								
		3.3.1	Concentrazione di portatori di carica in un semiconduttore drogato								
	3.4	Corr	ente di conduzione								
	3.5	Corr	ente di diffusione								
	3.6	Giun	zione p-n								
		3.6.1	Diodo a polarizzazione inversa								
		3.6.2	Diodo a polarizzazione diretta								

	3.7	Celle	e fotovoltaiche ed effetto fotovoltaico						
	3.8	Foto	voltaico a film sottile						
	3.9	Foto	voltaico a film sottile trasparente44						
	3.10	Sma	rt windows elettrocromiche alimentate da celle solari trasparenti44						
4	Fil	m sot	ttili e tecniche di deposizione						
	4.1	Class	sificazione delle tecniche di deposizione48						
	4.2	Depo	osizione fisica da vapore						
	4.3	Proc	essi termici						
	4.4	Sput	tering						
	4	1.4.1	Efficienza di sputtering						
	4	1.4.2	Fattori di influenza						
	4	1.4.3	Configurazioni dei processi di Sputtering						
	4.5	Depo	osizione chimica da vapore						
	4	1.5.1	Fasi di un processo CVD						
	4	1.5.2	Classificazione dei processi CVD						
	4.6	Tecn	ologia del vuoto						
5	5 Caratterizzazione dei film sottili								
	5.1 Spettrofotometria								
	5	5.1.1	Struttura generale di uno spettrofotometro						
	5	5.1.2	Classificazione degli spettrofotometri						
	5.2 Spettroscopia								
	5	5.2.1	Spettroscopia infrarossa						
	5	5.2.2	Spettroscopia ultravioletta/visibile						
	5	5.2.3	Spettroscopia Raman						
	5	5.2.4	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X						
	5.3	Profi	ilometria						
	5	5.3.1	Profilometri a stilo						
	5	5.3.2	Profilometri ottici						

6	Fa	se sp	perimentale: deposizioni e caratterizzazioni dei film di materiale							
	elettrocromico									
	6.1	Desc	crizione del sistema RF Magnetron Sputtering							
	6.2	Prep	scrizione del sistema RF Magnetron Sputtering .76 parazione dei campioni .78 posizioni di film sottile di WO ₃ su substrato in corning B270 [®] .80 Prime deposizioni di film sottile .81 Analisi spettrofotometrica UV-Vis .82 Analisi profilometrica .85 Analisi del campione GDE9 .86 alizzazione del dispositivo elettrocromico .92 perimentale: deposizioni e caratterizzazioni dei film di fotovoltaico 94							
	6.3	Dep	osizioni di film sottile di WO $_3$ su substrato in corning B270 [®] 80							
	(5.3.1	Prime deposizioni di film sottile							
6.3.2			Analisi spettrofotometrica UV-Vis							
	(6.3.3	Analisi profilometrica							
	(6.3.2 Analisi spettrofotometrica UV-Vis 6.3.3 Analisi profilometrica 6.3.4 Analisi del campione GDE9 5.4 Realizzazione del dispositivo elettrocromico Fase sperimentale: deposizioni e caratterizzazioni dei film di formatione del disposizioni dei film di formatione del disposizioni								
	6.4	Real	izzazione del dispositivo elettrocromico							
7	Fa	se sp	erimentale: deposizioni e caratterizzazioni dei film di fotovoltaico 94							
	7.1	Desc	crizione del sistema PECVD							
	7.2	7.2 Descrizione del processo PECVD								
	7.3	Dep	osizioni degli strati attivi su substrato in corning B270 [®]							
	7.4	Anal	lisi spettrofotometrica UV-Vis							
	7.5	Anal	lisi profilometrica							
	7.6	Calc	olo degli indici di rifrazione e dei coefficienti di assorbimento ottico101							
	7.7	Anal	lisi spettroscopica							
	7.8	Real	izzazione delle celle fotovoltaiche109							
	-	7.8.1	Analisi spettrofotometrica UV-Vis							
	-	7.8.2	Caratterizzazione elettrica delle celle fotovoltaiche							

Capitolo 1

Efficientamento energetico dell'edilizia

Il settore dell'edilizia è considerato uno tra i principali contribuenti al consumo mondiale di energia ed alle emissioni di gas serra: il rapporto della IEA (International Energy Agency) evidenzia che nel 2018 il settore dell'edilizia, residenziale e commerciale, è stato responsabile del 30% degli usi finali di energia e delle emissioni totali, dirette ed indirette, di CO₂ a livello mondiale.

Non solo, la loro domanda di energia, trainata da un migliore accesso nei paesi in via di sviluppo, dalla crescita demografica, dall'aumento dell'area edificata e dal miglioramento del tenore di vita nei Paesi industrializzati, è in continua crescita con un tasso del 3% circa all'anno.

Alla luce degli obiettivi di decarbonizzazione dei sistemi energetici, aumento della quota di energia proveniente da fonti rinnovabili, incremento dell'efficienza energetica dei sistemi di produzione e consumo, e riduzione delle emissioni climalteranti, perseguiti dai Paesi industrializzati insieme alle economie emergenti per contrastare i cambiamenti climatici, quello dell'edilizia rappresenta un settore con notevoli margini di miglioramento.

Nel presente capitolo, dopo una breve parantesi sulla situazione energetica, climatica, ambientale e politica mondiale, è illustrato l'enorme contributo che l'efficienza energetica potrà e dovrà offrire nei prossimi decenni in termini di contenimento e mitigazione della crescita dei consumi e delle emissioni di gas ad effetto serra.

Viene quindi esaminato il tema dell'efficientamento energetico del settore dell'edilizia: sono infatti individuati gli usi finali che nei prossimi decenni forniranno il maggior contributo in termini di risparmio energetico e, alla luce della crescente richiesta di energia per il raffreddamento degli ambienti, vengono presentate le diverse tecnologie che contribuirebbero nel ridurre l'impatto ambientale dei sistemi edilizi, con un occhio di riguardo ai sistemi integrati elettrocromici-fotovoltaici esaminati nel presente lavoro di tesi.

1.1 Panorama energetico mondiale

L'energia da sempre gioca un ruolo chiave nelle attività umane: insieme ad acqua e cibo, è un elemento essenziale per il benessere umano e la sua disponibilità è indispensabile per lo sviluppo socioeconomico di qualsiasi comunità. Nel corso della storia, l'uomo è sempre stato alla ricerca di nuove fonti di energia e tecnologie adatte al loro sfruttamento, inizialmente per garantirsi la sopravvivenza, poi per migliorare il proprio tenore di vita. In origine l'energia era costituita dal fuoco, poi si passò all'energia muscolare, spesso fornita da schiavi ed animali da soma, e quindi a forme energetiche più complesse come quella eolica (imbarcazioni a vela, mulini a vento) ed idraulica (ruote

ad acqua), fino ad arrivare con lo sviluppo della civiltà industriale allo sfruttamento dei vettori energetici fossili (i.e. carbone, petrolio e gas naturale).

Il passaggio a tali fonti energetiche rappresenta un momento cruciale nella storia della umanità: a partire dagli anni della rivoluzione industriale, fino ad arrivare ai giorni d'oggi, la domanda di energia è aumentata in maniera esponenziale, come evidenziato in Figura 1.1, sotto la pressione dei seguenti fattori: crescita della popolazione mondiale, sviluppo economico, cambiamenti culturali e tecnologici, urbanizzazione, commercio internazionale.





Questa situazione, tuttavia, non è sostenibile per almeno due motivi.

In primo luogo, ad oggi, l'85% [3] dell'approvvigionamento dell'energia mondiale, proviene da fonti fossili ed il loro consistente sfruttamento è la causa di diversi problemi. Trattandosi di fonti di energia non rinnovabili, sono destinate prima o poi ad esaurirsi; inoltre, nel caso del petrolio, non essendo ovunque disponibile sulla terra, è conseguenza di numerosi conflitti. Infine, la loro combustione genera grandi quantità di CO₂¹ ed altri inquinanti responsabili di importanti problemi ambientali, come effetto serra e cambiamenti climatici, surriscaldamento globale, depauperamento dell'ozono stratosferico, acidificazione degli oceani, inquinamento atmosferico, danneggiamento della superficie terrestre, danneggiamento degli ecosistemi naturali ecc.

¹ La produzione ed il consumo di energia sono responsabili di circa i due terzi delle emissioni globali di gas serra [2].



Figura 1.2: Evoluzione temporale delle emissioni annue mondiali di CO₂, emissioni cumulative di CO₂, concentrazione atmosferica di CO₂ e anomalia termica globale. [4]

In secondo luogo, le proiezioni indicano che la domanda di energia aumenterà significativamente nel corso dei prossimi decenni, di oltre un quarto da qui al 2040 [5], principalmente a causa del contributo dei paesi emergenti ed in via di sviluppo. Questi paesi, tuttavia, non avendo raggiunto una piena maturità tecnologica al pari delle economie industrializzate, continueranno a far affidamento per i prossimi decenni sulle fonti fossili. Le emissioni di anidride carbonica pertanto sono destinate ad aumentare, sebbene a ritmi inferiori rispetto agli anni passati, secondo le stime dell'IEA; questo trend emissivo tuttavia non si concilia affatto con quello che, a giudizio del mondo scientifico, bisognerebbe percorrere per contrastare il cambiamento climatico.

Nel corso degli ultimi anni la rilevanza della questione energetica è cresciuta notevolmente e la sempre più evidente responsabilità delle attività umane sui cambiamenti climatici ha incoraggiato i Paesi industrializzati insieme alle economie emergenti a perseguire politiche a lungo termine aventi obiettivi ambiziosi quali la riduzione dei consumi energetici, attraverso la diffusione delle pratiche di efficienza energetica, e la riduzione delle emissioni climalteranti, attraverso la decarbonizzazione dei sistemi energetici e l'incremento dell'incidenza delle fonti rinnovabili sui consumi finali lordi di energia, indispensabili per garantire uno sviluppo sostenibile.

L'Unione Europea, ad esempio, ha contribuito enormemente nella lotta ai cambiamenti climatici, sia sul piano interno, dando vita ad un complesso quadro politico-legislativo atto ad incentivare gli investimenti nel settore delle rinnovabili e nell'efficientamento energetico, che internazionale

sostenendo la necessità di definire obiettivi condivisi e vincolanti per affrontare, in maniera concreta ed efficiente, l'emergenza climatica.

Dopo i vari strumenti normativi messi a punto dall'UE per adempiere agli obiettivi definiti dal protocollo di Kyoto, per il periodo 2013-2020 l'UE ha adottato il "Pacchetto Clima e Energia", attraverso cui gli Stati membri si impegnano a ridurre le emissioni di gas serra del 20% (rispetto al 1990), alzare al 20% la quota di energia prodotta da fonti rinnovabili e portare al 20% la riduzione dei consumi energetici (migliorando l'efficienza energetica), entro il 2020.





Già nel 2017, come evidenziato dalla Fig. 1.3, numerosi Stati dell'UE sono stati in grado di rispettare gli obiettivi definiti dal "Piano 20 20 20"; per questo motivo la Commissione Europea ha proposto ulteriori obiettivi da raggiungere entro il 2030, quali la riduzione delle emissioni di gas serra del 40% (rispetto al 1990), l'aumento della quota di energia da fonti rinnovabili al 27% del consumo finale ed il risparmio del 30% attraverso l'efficientamento energetico.

La transizione ad un'economia verde richiede ingenti investimenti, ma comporta anche rilevanti benefici ambientali: secondo le valutazioni dell'IEA, il solo perseguimento dell'efficienza energetica consentirebbe di ridurre di oltre la metà le emissioni di gas serra (60% circa) e sarebbe in grado da sola di fornire, entro il 2050, un risparmio cumulativo di CO₂ del 35%, necessario per adempiere agli obiettivi climatici globali [7]. Invece, una maggior penetrazione delle fonti rinnovabili, soprattutto nella generazione di energia elettrica, potrebbe consentire una riduzione delle emissioni di gas serra di oltre il 20% [8].

Oltre ai benefici ambientali, investire nelle energie rinnovabili si rivelerebbe utile per l'economia per due ragioni: da un lato, garantirebbe più posti di lavoro, maggiori guadagni e produttività per euro investito rispetto alle tradizionali tecnologie [9-11], dall'altro, consentirebbe di usare risorse locali e quindi di ridurre l'importazione di fonti fossili e la dipendenza energetica da altri Paesi, favorendo un'economia circolare.

Si stima che le attività legate alla generazione di energia da fonti rinnovabili (e.g. produzione, installazione, manutenzione, ingegneria, marketing ecc.), dai 10.3 milioni del 2017 [12], potrebbero offrire entro il 2030 lavoro a ben 24 milioni di persone in tutto il mondo [13]. Inoltre, gli studi condotti da Eurofound, agenzia europea per le politiche sociali e del lavoro, evidenziano che l'Europa potrebbe aumentare il prodotto interno lordo e l'occupazione al 2030, rispettivamente, del +1.1% e +0.5% finanziando la transizione energetica basata sulle tecnologie pulite. Negli Stati Uniti, invece, si stima che nel prossimo trentennio circa il 10% dei posti di lavoro sarà creato nei settori della green energy [11].

I benefici economici e non offerti dalle pratiche di efficienza energetica sono discussi di seguito.

1.2 Efficienza energetica

L'efficienza energetica si sta affermando come una delle principali risorse energetiche nel contesto degli sforzi nazionali ed internazionali per raggiungere gli obiettivi di sostenibilità ambientale di cui sopra. Notevole è il contributo fin ora offerto in termini di riduzione delle emissioni di gas serra e di contenimento della crescita mondiale della domanda di energia: difatti, secondo le stime dell'IEA (Agenzia Internazionale per l'Energia), se l'efficienza energetica non fosse migliorata dal 2000, nel 2017 la domanda mondiale di energia e le emissioni annue di gas serra sarebbero state più elevate del 12% (rispettivamente 37 EJ in più ai 300 EJ e 4 Gt CO₂-eq in più alle 32.5) [14].

Tuttavia, nei prossimi decenni sarà indispensabile investire sull'efficienza energetica molto più di quanto fatto fin ora: dagli studi condotti dall'IEA è emerso infatti che le attuali misure politiche (CPS Current Policies Scenario), ma anche le modifiche e gli obiettivi recentemente annunciati (NPS New Policies Scenario), non sarebbero sufficienti per adempiere all'obiettivo chiave dell'accordi di Parigi di limitare l'aumento a lungo termine della temperatura media globale ben al di sotto dei 2 °C rispetto ai livelli preindustriali. Nello scenario che, a parere dell'IEA, è necessario percorrere per garantire una maggior sostenibilità delle attività umane (EWS Efficient World Scenario o SDS Sustainable Development Scenario), l'efficienza energetica potrebbe fornire oltre il 40% dell'abbattimento delle emissioni di gas serra complessivamente richiesto dall'accordo di Parigi entro il 2040 (Fig. 1.4), semplicemente utilizzando le tecnologie attualmente disponibili. Ma, perché lo scenario EWS possa realizzarsi sarà necessario raddoppiare l'investimento medio annuo nelle opere di efficienza energetica da qui al 2025, per poi raddoppiarlo nuovamente a partire dal 2026.



Figura 1.4: Riduzione delle emissioni globali di anidride carbonica necessarie per raggiungere l'EWS. [17]

Inoltre, nello scenario EWS il maggior contributo alla riduzione del consumo globale di energia è offerto dal settore dei trasporti, seguito da quelli dell'edilizia (residenziale e commerciale) e dell'industria: infatti, i risparmi energetici cumulativi globali per i tre settori, nel periodo 2017-2040, in aggiunta a quelli ottenibili con lo scenario CPS (Fig. 1.5), sono rispettivamente pari a 513 EJ, 440 EJ e 390 EJ.



Figura 1.5: Risparmi energetici cumulativi globali ottenibili con lo scenario EWS (e NPS) rispetto allo scenario CPS. [14]

Nel dettaglio, l'efficientamento energetico del settore dei trasporti può avvenire in diversi modi: migliorando le prestazioni delle tecnologie già presenti sul mercato (e.g. motori a combustione interna e pneumatici più efficienti, veicoli più leggeri), scegliendo tecnologie più efficienti (e.g. propulsori elettrici), spostando la mobilità verso modalità meno dispendiose in termini di energia (e.g. da automobili/aerei ai treni) ed accorciando le distanze percorse per attività chiave (lavoro, shopping, tempo libero).

Invece, nel settore industriale diverse sono le misure per ridurre ed ottimizzare i consumi, e quindi migliorare l'efficienza energetica: utilizzo di attrezzature industriali (e.g. pompe di calore, motori elettrici, illuminazione LED) più efficienti, specie nei settori a minor intensità energetica (e.g. industria alimentare, tessile), e di impianti per il rifasamento industriale per ottimizzare i consumi e ridurre le

perdite di energia elettrica, adozione di sistemi domotici per la gestione intelligente delle risorse, riciclaggio dei materiali.

Si rimanda al prossimo paragrafo per un'analisi più dettagliata delle opportunità di risparmio offerte dal settore dell'edilizia attraverso le opere di efficientamento energetico.

È importante evidenziare che, oltre che all'ambiente, l'efficienza energetica può apportare benefici in tutti i settori dell'economia globale, con impatti diretti ed indiretti su attività economica (misurati attraverso il PIL), bilancio commerciale (i.e. differenza tra il valore delle esportazioni e quello delle importazioni di merci), occupazione, sicurezza energetica e prezzi dell'energia. Le stime evidenziano infatti che le politiche di efficienza energetica su larga scala offrono una crescita economica compresa tra il +0.25% e +1.1% all'anno e la creazione dagli 8 ai 27 milioni di posti di lavoro per milione investito [15].

L'industria, ad esempio, potrebbe guadagnare dalle misure di efficienza energetica in diversi modi, sia risparmiando sui costi energetici, e quindi riducendo i costi di esercizio e manutenzione, sia migliorando la competitività, la produttività, la qualità dei prodotti, le condizioni degli ambienti di lavoro (e quindi il benessere dei dipendenti) e la conformità ambientale. È interessante evidenziare che il valore del risparmio energetico può arrivare a superare di 2 volte e mezzo il costo del risparmio energetico, contribuendo in una riduzione sostanziale del periodo di ammortamento degli investimenti in efficienza energetica, in alcuni casi da quattro anni ad uno.

Anche il bilancio pubblico ne beneficia, sia attraverso la riduzione della spesa pubblica per l'energia (da 30 a 40 miliardi di euro nell'UE), sia attraverso le maggiori entrate fiscali, derivanti dal maggior numero di opere di efficientamento energetico e da un'attività economica più florida, e il minor budget per il pagamento della disoccupazione (da 67 a 128 miliardi di euro nell'UE); gli impatti sul bilancio pubblico sono quindi strettamente collegati agli impatti macroeconomici.

Ultimi, ma non meno importanti, sono i benefici alla salute ed al benessere, specie nel caso degli interventi di efficientamento energetico nel settore edilizio: questi infatti, migliorando la sensazione di comfort e la qualità degli ambienti interni, garantiscono un miglioramento della salute fisica (e.g. riduzione dei sintomi di malattie respiratorie, di allergie ecc.) e mentale (e.g. riduzione dello stress cronico e della depressione), nonché una riduzione della spesa sanitaria pubblica. L'UE, ad esempio, potrebbe risparmiare fino a 190 miliardi all'anno [15].

1.3 Efficienza energetica nell'edilizia

Nel 2017, il settore dell'edilizia ha contribuito per il 30% agli usi finali di energia [14] ed alle emissioni di CO₂ [16] a livello mondiale; gli edifici residenziali hanno consumato la maggior parte di questa energia (più del 75%) rispetto agli edifici commerciali e pubblici.

Nonostante l'aumento della superficie edificata (del 3% all'anno), la crescita demografica, i cambiamenti climatici, un maggior accesso all'energia elettrica nei paesi in via di sviluppo, le maggiori esigenze di comfort abitativo e la conseguente installazione di elettrodomestici laddove una volta assenti, reso possibile dal miglioramento delle condizioni economiche, il consumo di energia negli edifici è aumentato solo dello 0.8% rispetto all'anno precedente e del 20% tra il 2000 ed il 2017. I miglioramenti dell'efficienza energetica degli elettrodomestici, dei sistemi energetici e degli involucri edilizi (i.e. infissi e pareti) hanno infatti contribuito a mitigare la crescita dei consumi e grazie ad essi l'intensità energetica (i.e. consumo finale di energia per unità di superficie) è diminuita con un tasso medio annuo dell'1,6% nel periodo 2000-2017.

In tutto sono stati risparmiati 14 EJ di energia dal 2000 e il riscaldamento degli ambienti è stato l'uso finale a contribuire maggiormente al risparmio energetico, sia nel settore residenziale che in quello commerciale; nel settore commerciale, circa un quarto dei risparmi è stato ottenuto utilizzando dei sistemi di illuminazione più efficienti.





Ciò nonostante, il potenziale risparmio energetico ottenibile attraverso le opere di efficientamento accessibili a costi contenuti, è stato sfruttato soltanto parzialmente e, a giudizio dell'IEA, in futuro sarà necessario investire più di quanto fatto finora per percorrere lo scenario EWS ed adempiere all'obiettivo chiave dell'accordo di Parigi (ridurre le emissioni di gas serra al fine di mantenere l'aumento medio della temperatura globale ben al di sotto di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali). Infatti, nello scenario EWS delineato dall'IEA, nel 2040, l'edificio medio sarà più efficiente del 39% per unità di superficie ed il settore dell'edilizia avrà un consumo energetico inferiore dell'1,3% in confronto ai livelli attuali; perché ciò si realizzi, l'intensità energetica dovrà diminuire del 2.2%, in media, all'anno da qui fino al 2040.

Secondo le stime dell'IEA, tale scenario potrebbe generare un risparmio totale di ben 24 EJ entro il 2040, con il maggior contributo proveniente dal miglioramento dell'efficienza nel riscaldamento degli

ambienti, nella produzione di acqua calda sanitaria e nella cottura dei cibi (Fig. 1.7). Ad esempio, se tutti gli edifici al mondo avessero le stesse prestazioni energetiche degli edifici giapponesi o scandinavi, il consumo globale di energia per il riscaldamento potrebbe essere dimezzato, contribuendo quasi per il 50% alla riduzione dell'intensità energetica necessaria per raggiungere il tasso medio annuo richiesto dallo scenario EWS.



Figura 1.7: Miglioramenti dell'intensità energetica per i diversi usi finali (sinistra) e contributo di ognuno di essi al risparmio energetico totale nell'EWS fino al 2040 (destra). [14]

Il raffreddamento degli ambienti richiederà invece i maggiori sforzi per migliorare la sua efficienza energetica. Negli ultimi decenni infatti, la richiesta di energia per il raffreddamento degli ambienti è aumentata notevolmente, quasi raddoppiando tra il 2000 e il 2017, sulla spinta di diversi fattori, quali la maggior penetrazione dei climatizzatori, la crescente richiesta di comfort e i cambiamenti climatici, responsabili di prolungate ondate di calore e temperature molto elevate in molti paesi. La richiesta di aria condizionata è stata finora soddisfatta da elettrodomestici meno efficienti di due o tre volte rispetto alle tecnologie più performanti disponibili sul mercato.

Tutto ciò ha fatto sì che il raffreddamento degli ambienti diventasse uno degli usi finali più energivori ed inquinanti nel settore dell'edilizia: nel periodo 2000-2017, il suo contributo sui consumi totali di energia elettrica negli edifici è passato dall'11% al 18.5%, e le emissioni di CO₂ sono triplicate dal 1990 al 2018, fino a 1.130 Gt (circa il 12% delle emissioni totali di CO₂ provenienti dal settore dell'edilizia).

Non solo, al giorno d'oggi si stima che il raffreddamento degli ambienti è responsabile all'incirca del 10% [17] del consumo globale di energia elettrica, una percentuale alta se si considera che il settore dell'edilizia è responsabile del 50% del consumo globale di energia elettrica [18], e del 50%, o più, dei picchi di domanda nel settore residenziale, specie durante i periodi caldi.

La situazione tuttavia potrebbe ulteriormente peggiorare nel futuro: la domanda di energia per il raffreddamento degli ambienti sarà destinata ad aumentare, più di ogni altro uso finale, soprattutto a causa della crescente richiesta da parte dei paesi in via di sviluppo (e.g. India e Cina), e potrebbe persino triplicare entro il 2050 (Fig. 1.8), se non verranno adottate delle misure adeguate per il miglioramento dell'efficienza energetica.

Da qui la necessità di migliorare l'efficienza energetica di questo uso finale, oltre che incentivando l'acquisto di condizionatori più efficienti, supportando le soluzioni integrate negli edifici, come i sistemi di raffreddamento solare, per aumentare la quota di energia rinnovabile utilizzata per soddisfare questa richiesta, sia le tecnologie che migliorano l'isolamento termico, come ad esempio le finestre a bassa emissione o le finestre intelligenti, al fine di ridurre la necessità generale di raffreddamento, ma anche di riscaldamento, dello spazio.



Figura 1.8: Crescita della richiesta di energia per il raffreddamento degli spazi e potenziale risparmio energetico. [19]

In particolare, i sistemi di raffrescamento solare, o anche noti come solar cooling systems, sono una tecnologia in grado di produrre aria condizionata (o anche acqua fresca) sfruttando il calore del sole, attraverso delle opportune pompe di calore. Nel dettaglio, queste pompe di calore sono dette "ad assorbimento" e sfruttano la capacità di alcuni sali (e.g. LiBr) oppure dell'ammoniaca di assorbire acqua, per generare un ciclo frigorifero alimentato continuamente dal calore solare. Gli aspetti più interessanti di questa tecnologia consistono nella minor quantità di energia necessaria al funzionamento, in confronto ai normali condizionatori, e la contemporaneità, sia stagionale che giornaliera, tra richiesta di refrigerazione e disponibilità della risorsa primaria, ossia l'irraggiamento solare.

Invece, le finestre a bassa emissione, o anche note come low-e windows, consentono di rallentare il flusso di calore e quindi sono utili, oltre che d'estate per limitare l'ingresso di calore dall'esterno verso l'interno, anche d'inverno per contenere la dispersione termica e la fuoriuscita di calore dall'interno verso l'esterno. In particolare, esse consistono di due lastre di vetro, separate da un'intercapedine che viene riempita con un gas nobile (e.g. kripton, argon, xeno).

Molto promettente, inoltre, è la tecnologia delle finestre intelligenti, o meglio note come smart windows, che, oltre a garantire un elevato isolamento termico, consente di controllare la radiazione solare in entrata, sfruttando la proprietà dei materiali elettrocromici di cambiare reversibilmente il

proprio comportamento ottico, grazie ad uno stimolo elettrico esterno, per massimizzare il guadagno solare (solar gain) in inverno e minimizzarlo in estate, e garantire le migliori condizioni di illuminazione naturale senza fenomeni di abbagliamento.

Pertanto, le smart windows elettrocromiche (EC) sono molto più efficienti rispetto alle finestre a bassa emissione [21] poiché, a differenza di queste ultime, offrono la possibilità di controllare dinamicamente ed automaticamente la radiazione solare incidente, al fine di ottimizzare i flussi termici e luminosi in entrata e di soddisfare contemporaneamente le richieste di comfort visivo, benessere termo-igrometrico e riduzione dei consumi energetici.

Molti studi [22-24] hanno difatti evidenziato che le smart windows EC, nonostante aggiungano un ulteriore carico agli edifici, consentirebbero di risparmiare molta più energia di quanta ne consumino. In particolare, tali risparmi energetici derivano principalmente dal minor uso dei sistemi di raffreddamento, ma, in minor misura, anche dei sistemi di riscaldamento ed illuminazione.

Ad esempio, in [22] è evidenziato che l'utilizzo di smart windows EC per coprire una superficie vetrata di 140 m² in un edificio comporta un consumo di energia inferiore a quello di una lampadina da 75 watt, per passare dalla configurazione trasparente a quella colorata, e consente di ridurre fino al 49% il consumo di elettricità per il raffreddamento, fino al 16% i picchi di domanda di energia elettrica e fino al 51% i costi di illuminazione.

È interessante osservare che i benefici offerti dall'utilizzo delle smart windows EC non si limitano alla sola riduzione dei consumi energetici: innanzitutto, sostituendo i tradizionali sistemi di schermatura interni ed esterni per il controllo solare, tali finestre consentono di ridurre i costi di installazione, manutenzione e, nel caso di sistemi mobili alimentati elettricamente, gestione degli edifici.

Inoltre, le finestre EC consentono di aumentare il rapporto tra superficie vetrata e superficie opaca dell'involucro edificio, senza influire negativamente sulle prestazioni energetiche dell'edificio, e per questo assicurano una maggior libertà nella progettazione architettonica.

Per di più, le vetrate elettrocromiche garantiscono una maggior protezione dei materiali ed arredi dalle radiazioni solari dirette, responsabili di fenomeni di scolorimento e degrado.

Infine, le smart windows EC possono essere integrate con la tecnologia del fotovoltaico a film sottile trasparente e ciò migliorerebbe ulteriormente la sostenibilità e l'efficienza energetica degli edifici, in quanto si utilizzerebbe una fonte rinnovabile come l'energia solare per alimentare il materiale EC, senza dover ricorrere a sorgenti elettriche esterne.

Capitolo 2

Dispositivi elettrocromici

Obiettivo del presente capitolo è quello di offrire una panoramica generale dei materiali cromogenici, fornendo una descrizione dei fenomeni fisici alla base del loro funzionamento ed indicando le loro principali applicazioni allo stato dell'arte; maggiore enfasi è tuttavia rivolta agli elettrocromici, una sottocategoria dei materiali cromogenici, oggetto di studio del presente lavoro di tesi.

Infatti, sono illustrate le teorie più accreditate al giorno d'oggi, grazie alle quali è possibile spiegare il fenomeno dell'elettrocromismo sebbene, è necessario sottolinearlo, non sia stata ancora acquisita una completa conoscenza del meccanismo di colorazione. Viene inoltre fornita una descrizione dello schema costruttivo e del principio di funzionamento di una smart window elettrocromica.

Infine, gli ultimi due paragrafi sono dedicati alla descrizione di due importanti componenti di una finestra intelligente elettrocromica, ovvero il film conduttore trasparente e l'elettrolita: infatti, sono descritte le loro funzioni all'interno di tali finestre ed i materiali attualmente utilizzabili per la loro fabbricazione.

2.1 Definizione e classificazione dei materiali cromogenici

La definizione dei cromogenici, come quei materiali in grado di modificare reversibilmente le proprie proprietà ottiche (i.e. riflettanza, trasmittanza, assorbanza ed emittanza), e quindi il loro colore, in risposta a variazioni delle condizioni ambientali (i.e. temperatura, intensità della radiazione incidente) o stimolazioni esterne, come ad esempio impulsi elettrici (i.e. passaggio di corrente nel materiale, applicazione di un campo elettrico) o magnetici, si deve a Carl Lampert e Claes Granqvist, due importanti studiosi in materia.

Inoltre, in funzione della sorgente di energia responsabile della variazione delle proprietà ottiche, i materiali cromogenici possono essere classificati in fotocromici, termocromici, meccanocromici, chemocromici, solvatocromici e elettrocromici.

I **materiali fotocromici** sono quei materiali che modificano il proprio colore e la propria trasparenza in funzione dell'intensità della radiazione che ricevono, generalmente diventando più scuri all'aumentare di quest'ultima. In particolare, il fotocromismo è un processo chimico in cui un composto, per effetto dell'esposizione ad una radiazione elettromagnetica (generalmente UV), realizza una trasformazione reversibile tra due configurazioni energetiche con diversi spettri di assorbimento, e dunque caratterizzate da colori diversi. Per ripristinare le condizioni iniziali del composto è necessario sottoporlo ad un processo termico oppure fotochimico (i.e. esposizione ad una diversa radiazione o rimozione della sorgente luminosa).

Questi materiali pertanto trovano la loro principale applicazione nei settori in cui l'obiettivo primario è quello di limitare la radiazione ultravioletta (UV), come ad esempio nel caso delle lenti per occhiali oppure nelle smart windows, in virtù della loro capacità di ottimizzare la luce che passa attraverso, oscurandosi automaticamente quando vengono esposte ai raggi UV del sole e schiarendosi al termine dell'esposizione. Infatti, le lenti fotocromatiche impiegate negli occhiali da sole o da vista sono a tutti gli effetti delle lenti intelligenti, che garantiscono quindi la protezione dell'occhio umano dai dannosi raggi UV; le smart windows fotocromiche, invece, sono in grado di modificare autonomamente la trasmissione luminosa in base alla qualità della luce incidente sulla superficie, migliorando il confort all'interno dell'edificio, impedendo fenomeni di abbagliamento.

Un altro potenziale campo di applicazione dei materiali fotocromici è quello dell'informatica, nello specifico come dispositivi di memorizzazione ottica riscrivibili (i.e. CD-R, CD-RW, DWD, ovvero quei supporti di memoria che sfruttano raggi laser per memorizzare e riprodurre informazioni); infatti, a differenza delle tecnologie attualmente in commercio magneto-ottiche o a materiali a cambiamento di fase, che sfruttano effetti termici, i supporti di memoria fotocromici, utilizzano effetti fotonici. Pertanto, queste ultime offrono una maggiore risoluzione e velocità rispetto alle prime.



Figura 2.1: Rappresentazione schematica di un supporto di memoria ottica con fotocromico. [25]

I **materiali termocromici** consistono in quei materiali che cambiano il proprio colore in risposta ad una variazione della temperatura. Inizialmente, J.H. Day definì il termocromismo come "un facile visibile cambiamento di colore reversibile al punto di ebollizione di ciascun liquido, il punto di ebollizione del solvente in caso di una soluzione o il punto di fusione per i solidi". Successivamente la definizione di "termocromismo" è stata estesa anche ai sistemi che esibivano un cambiamento di colore in seguito al riscaldamento. Inoltre, il termocromismo è un fenomeno, reversibile e non, osservabile in numerosi ossidi metallici (e.g. VO₂, ZnO, PbO, Fe₂O₃, Cr₂O₃), ma anche in sostanze organiche. Queste ultime vengono generalmente distinte in "intrinseci", se il solo riscaldamento, senza alcun altro agente, è responsabile del cambiamento di colore nel cromoforo e la rimozione della sorgente di calore consente al pigmento di riacquisire la colorazione iniziale, e "indiretti", se il cambiamento di colore è dovuto alla reazione del cromoforo, indotta da cambiamenti fisici dell'intorno provocati dal calore. Il comportamento reversibile di questi materiali li rende idonei per numerose applicazioni, come ad esempio nell'industria aerospaziale, per modificare l'emissività delle superfici mediante

riscaldamento, oppure nel campo della sensoristica, come ad esempio le sostanze inorganiche, impiegate in vernici ed inchiostri per la segnalazione di punti caldi su componenti, o nell'industria alimentare, come indicatori di temperatura per segnalare la corretta conservazione di cibi e bevande. In ambito della sicurezza, i termocromici possono essere utilizzati per confermare l'autenticità di documenti.

I **materiali meccanocromici/piezocromici** sono capaci di cambiare colore se sottoposti ad uno stimolo meccanico (i.e. pressione). Questi materiali sono pertanto oggetto di numerosi studi, in virtù del loro potenziale utilizzo nel rilevamento dello stress dei materiali e nel monitoraggio dei guasti in situ a causa di fratture, corrosione, fatica o creep.

I **materiali chemocromici** esibiscono una variazione di colore a seguito di un cambiamento della composizione chimica. Nella categoria dei materiali chemocromici rientrano i materiali gasocromici, halocromici e ionocromici, che cambiano colore rispettivamente entrando a contatto con un gas (e.g. H₂), al variare dell'acidità (i.e. pH) dell'ambiente circostante oppure in presenza di ioni. Una possibile applicazione dei materiali gasocromici è nel campo delle smart windows; infatti, le finestre a gasocromico sfruttano la proprietà di film sottili trasparenti in ossido di tungsteno di colorarsi in presenza di un flusso gassoso di idrogeno, per effetto di reazioni redox e grazie all'impiego di idonei catalizzatori. Nel dettaglio, una finestra a gasocromico consiste di due vetri, di cui uno ricoperto da un film di ossido di tungsteno, sul quale si deposita un sottile strato di catalizzatore (e.g. Pt), separati da un'intercapedine. Introducendo quindi nell'intercapedine una miscela di argon e idrogeno (con concentrazione di H₂ al di sotto del limite inferiore di infiammabilità), si induce la colorazione dell'ossido di tungsteno; per scolorire l'ossido si introduce invece una miscela di argon e ossigeno. Sebbene questi dispositivi abbiano un minor consumo energetico rispetto ai sistemi elettrocromici e siano in grado di ridurre la trasmissività in pochi secondi, la loro stabilità necessità dei miglioramenti, soprattutto a causa del rapido degradamento del catalizzatore.



Figura 2.2: Rappresentazione schematica di una smart window a gasocromico. [25]

I materiali halocromici trovano impiego nella carta copiativa. In particolare, questa carta è composta da due fogli, di cui quello superiore è ricoperto sulla faccia posteriore di microcapsule contenenti un colorante halocromico e quello inferiore è ricoperto sulla faccia anteriore di una sostanza acida. Pertanto, l'applicazione di una pressione sul foglio superiore consente il rilascio dell'inchiostro halocromico che, entrando in contatto con la sostanza acida, si colora riproducendo l'immagine calcata.



Figura 2.3: Struttura di un foglio di carta copiativa. [25]

I materiali solvatocromici sono quei materiali sensibili a specifici solventi (liquidi o gassosi), capaci di modificare le proprie caratteristiche ottiche (i.e. spettro di emissione o di assorbimento), e dunque il colore, se disciolti in essi. Un esempio di solvatocromici è rappresentato dai materiali idrocromici, che cambiano colore entrando in contatto con acqua oppure in presenza di umidità. Le principali applicazioni dei materiali solvatocromici avvengono nel campo della sensoristica, ad esempio per segnalare la presenza di metanolo nella nafta (indispensabile per l'identificazione dei petroli), grazie alla loro capacità di determinare la presenza e la concentrazione di un solvente, oppure nell'elettronica molecolare come interruttori molecolari.

2.2 Elettrocromismo e materiali elettrocromici

L'elettrocromismo è quel fenomeno associato alla variazione reversibile e persistente delle proprietà ottiche di sostanze elettroattive, meglio note come materiali elettrocromici, prodotto dall'applicazione di un campo elettrico a tensione relativamente bassa (1-5 V), che induce un flusso di elettroni e ioni all'interno del materiale e quindi processi di ossidazione/riduzione dello stesso.

I materiali elettrocromici possono essere classificati secondo diversi criteri; ad esempio, essi possono essere distinti in inorganici, come gli ossidi dei metalli di transizione (i.e. W, Mo, Ir, Ti, Mn, V, Ni, Co, Nb ecc.) ed i non-ossidi (e.g. solfuro di W, grafite, ferrocianuro ferrico, InN_x, SnN_x ecc.), ed in organici. In particolare, gli ossidi metallici possono essere ulteriormente distinti in elettrocromici catodici (e.g. ossido di tungsteno), quando il passaggio dallo stato incolore a quello colorato è prodotto dall'assorbimento di ioni/protoni ed elettroni e dunque da un processo di riduzione, ed in anodici (e.g. ossido di nichel ed iridio), se invece la colorazione avviene a seguito di un processo di ossidazione e quindi di rilascio di ioni/protoni ed elettroni. Nella seguente figura sono indicati i metalli capaci di formare ossidi elettrocromici catodici ed anodici.

н				Ca	atho	dic c	olor	ation	n								He
Li	Be		Anodic coloration										С	Ν	0	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	Ρ	S	CI	Ar
к	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Мо	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	1	Xe
Cs	Ba	La	HI	Та	W	Re	Os	lr	Pt	Au	Hg	TI	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Figura 2.4: Tavola periodica degli elementi; le caselle evidenziate in grigio chiaro e scuro indicano i metalli di transizione che producono elettrocromici catodici ed anodici rispettivamente. [26]

La precedente figura evidenzia che gli ossidi di vanadio esibiscono un comportamento elettrocromico intermedio: infatti il pentossido V_2O_5 (con V^{5+}) mostra sia una colorazione catodica che una anodica entro diversi intervalli di lunghezze d'onda, mentre il diossido VO_2 (con V^{4+}) ha un comportamento anodico.

Un ulteriore criterio, basato sugli assorbimenti caratteristici dei loro stati elettronici, consente di classificare gli elettrocromici nelle seguenti tre categorie:

- La prima categoria include quei materiali elettrocromici che possiedono almeno uno stato colorato ed uno incolore.
- La seconda categoria comprende quei materiali con due stati redox entrambi assorbenti nel visibile e quindi che non possiedono uno stato incolore.
- La terza categoria comprende quei materiali detti a cromismo multiplo o multicromici, ovvero quei sistemi che possiedono più di due stati con diverso spettro di assorbimento ed elettronicamente accessibili.

Un altro criterio spesso utilizzato per la distinzione degli elettrocromici classifica tali materiali nelle seguenti tre classi:

 Elettrocromici di Tipo-I, ovvero composti solubili (e.g. viologeni) che rimangono in soluzione per tutto il processo elettrocromico coinvolto. Questi elettrocromici solubili, infatti, interagendo con l'elettrodo appropriato (i.e. catodo/anodo se il processo di colorazione è il risultato di una reazione di riduzione/ossidazione) cambiano colore, per poi ritornare nella soluzione elettrolitica, modificandone il suo colore.

- Elettrocromici di Tipo-II, ovvero quelle sostanze solubili nell'elettrolita nella loro forma incolore ma che, in seguito al trasferimento di un elettrone, si presentano come un solido colorato insolubile sulla superficie dell'elettrodo appropriato.
- Elettrocromici di Tipo-III, che durante tutto il processo rimangono allo stato solido. Questa classe di materiali include tutti gli elettrocromici di matrice inorganica, generalmente ottenuti sotto forma di film sottili, mediante tecniche di evaporazione in vuoto, sputtering, spray-deposition, elettrodeposizione, chemical vapor deposition (CVD) e metodi sol-gel (si rimanda al Capitolo 4 I film sottili e tecniche di deposizione per maggiori dettagli).

2.3 Applicazione dei materiali elettrocromici

Allo stato dell'arte i materiali elettrocromici trovano la loro principale applicazione sia nel settore edilizio, per la realizzazione delle cosiddette smart windows (i.e. vetrate intelligenti), in grado di controllare la quantità di radiazione solare o di luminosità che entra in edifici, veicoli, aerei ecc., al fine di garantire un comfort ambientale insieme ad una riduzione dei consumi energetici per il riscaldamento o raffreddamento degli ambienti, sia nel settore automobilistico, come specchietti retrovisori antiabbagliamento o tettucci. I materiali elettrocromici possono venire utilizzati anche in displays per orologi, computer portatili e insegne informative, e nel settore dell'industria aereospaziale.



Figura 2.5: Schema di funzionamento di quattro diverse applicazioni dei dispositivi elettrocromici. [26]

In generale, i dispositivi elettrocromici hanno numerose proprietà d'interesse per le loro applicazioni: manifestano memoria a circuito aperto, in maniera del tutto analoga alle batterie elettriche, grazie alla trascurabile conduttività elettronica dello strato elettrolita, per cui sono in grado di mantenere inalterate le proprietà ottiche per lunghi periodi di tempo, anche al termine dell'immissione di corrente, senza la necessità di alimentare continuamente il campo elettrico. Tutto ciò si traduce in un notevole risparmio energetico, soprattutto nei dispositivi di modeste dimensioni, potenzialmente sfruttabile per i display, come alternativa alle tecnologie LED e LCD attualmente più diffuse.

Inoltre, nel settore delle finestre intelligenti, è da sottolineare la possibilità di regolare l'assorbimento ottico su un livello compreso fra gli stati a minimo e massimo assorbimento. Per di più, i cambiamenti ottici avvengono lentamente e in tempi compresi fra pochi secondi a decine di minuti, in funzione delle dimensioni fisiche dei dispositivi, confrontabili con i tempi necessari all'occhio umano per adattarsi ad una variazione luminosa. Infine, dato che le variazioni delle proprietà ottiche dei dispositivi elettrocromici sono il risultato di cambiamenti su scale atomiche, queste non sono percepibili dall'uomo.

2.3.1 Display informativi

Nei display ad elettrocromico la colorazione è il risultato di un cambiamento chimico (del cromoforo) piuttosto che di un effetto di emissione luminosa da parte di diodi o di interferenza di cristalli liquidi, sfruttati rispettivamente nei dispositivi LED e LCD, per cui la colorazione rimane anche quando è interrotta la loro alimentazione elettrica. In altri termini, i display, così come tutti i dispositivi elettrocromici, manifestano un effetto memoria a circuito aperto, sfruttabile nei cartelloni informativi di grande estensione per minimizzare i consumi. Ulteriori vantaggi offerti dall'impiego dei materiali elettrocromici nei display consistono nell'alto contrasto e nell'angolo di visuale non ristretto rispetto alle tecnologie LED ed LCD. Per contro, la difficoltà nell'ottenere colori pieni ed una colorazione uniforme su vasta area, unita all'alto costo di produzione, ma soprattutto la relativa lentezza nella risposta alle sollecitazioni ed i problemi di stabilità a lungo termine, hanno rallentato la diffusione di questa tecnologia a favore di quella LCD negli ultimi decenni del 20esimo secolo.

Al giorno d'oggi, comunque, la tecnologia elettrocromica comincia a manifestare una maggior stabilità e pertanto viene adoperata nelle applicazioni in cui non sia richiesta una elevata velocità di risposta (e.g. insegne informative aereoportuali, ferroviarie, ecc.).

2.3.2 Specchi a riflettanza variabile

L'utilizzo dei materiali elettrocromici negli specchi con riflettanza speculare variabile (e.g. specchietti retrovisori antiabbagliamento per autovetture) rappresenta l'applicazione più matura e consolidata di tali materiali. Dal punto di vista costruttivo, gli specchi a riflettanza variabile essendo dei dispositivi

capaci di regolare la riflettanza, si distinguono dagli altri apparecchi elettrocromici: infatti, dietro il film elettrocromico è inserito uno strato di materiale riflettente, come ad esempio uno specchio.

2.3.3 Superficie a emissione variabile

Le superfici ad emissione variabile, illustrate nella figura 2.5 (d), consistono in dispositivi ricoperti, sulla faccia esposta, di un film di materiale elettrocromico (i.e. ossido di tungsteno cristallino). Modificando l'emittanza termica del film elettrocromico, mediante processi di intercalazione/ deintercalazione di ioni, è possibile controllare la potenza radiativa emessa dalla superficie, appunto proporzionale all'emittanza. Tali superfici ad emissione variabile possono essere quindi impiegate per il controllo della temperatura in condizioni in cui lo scambio termico radiativo è prevalente su conduzione e convezione, come ad esempio per i veicoli spaziali.

2.4 Smart windows

Le smart window, sfruttando la capacità dei materiali elettrocromici di modificare le proprie caratteristiche ottiche di trasmissione a seguito dell'applicazione di un campo elettrico, consentono di controllare intelligentemente l'ingresso della luce solare, e quindi del corrispondente guadagno termico, al fine di garantire un confort termico e luminoso dell'ambiente interno. L'impiego di tali "finestre intelligenti" può avvenire sia nel settore edilizio, per migliorare l'efficienza energetica degli edifici, grazie ad un miglior isolamento termico e all'abbattimento dei consumi energetici (per riscaldamento, climatizzazione ed illuminazione), sia nei mezzi di trasporto (i.e. automobili, aerei, treni, navi). È necessario comunque evidenziare che le smart windows elettrocromiche, a differenza di quelle fotocromiche e termocromiche, possono essere controllate a comando in quanto consentono la modulazione delle proprietà ottiche in maniera del tutto indipendente da fattori climatici esterni non controllabili (i.e. intensità raggi UV e temperatura).

Come evidenziato dalla seguente figura, una finestra intelligente elettrocromica consiste dei seguenti 5 strati compresi tra due superfici vetrate esterne.



Figura 2.6: Sezione di una finestra intelligente elettrocromica. [25]

Entrambe le superfici vetrate, che svolgono una funzione di substrato, sono rivestite di un sottile strato di materiale conduttore trasparente, e.g. Indium Tin Oxide (ITO) o Fluorine Doped Tin Oxide (FTO). Su uno dei vetri rivestiti del film conduttore, è depositato un sottile strato di materiale elettrocromico, che svolge la funzione di elettrodo di lavoro, mentre sull'altro supporto è depositato o un materiale in grado di immagazzinare gli ioni o un secondo elettrocromico (con proprietà complementari al primo), per formare il cosiddetto controelettrodo o elettrodo ausiliario; i due elettrodi sono separati da un film più spesso di elettrolita (e.g. polimero).

Infatti, per ottenere una maggior variazione di trasmittanza fra lo stato incolore e quello colorato, non ché una miglior neutralità di colore, si possono impiegare due materiali elettrocromici complementari, ovvero uno catodico e l'altro anodico. Così facendo, la colorazione degli elettrocromici catodico ed anodico, mediante processi di riduzione ed ossidazione rispettivamente, avverrà contemporaneamente, permettendo di ridurre ulteriormente la trasmittanza nello stato colorato, rispetto al corrispondente dispositivo privo di elettrocromico come elettrodo ausiliario.

Talvolta è possibile semplificare il dispositivo con una configurazione a 4 strati: infatti, è possibile eliminare lo strato di elettrodo ausiliario, affidando il compito di immagazzinare gli ioni al TCO.



Figura 2.7: Schematizzazione del principio di funzionamento di un dispositivo elettrocromico; le frecce indicano il movimento degli ioni a seguito dell'applicazione di un campo elettrico. [26]

Il funzionamento di una smart window, così come quello di un qualsiasi dispositivo elettrocromico, è di seguito descritto: l'applicazione di una differenza di tensione (dell'ordine di 1÷5 V) ai capi dei film di conduttori trasparenti, attiva un flusso di cationi o protoni (i.e. H⁺) attraverso l'elettrolita e di elettroni attraverso il conduttore esterno (questi ultimi sono indispensabili a mantenere la neutralità elettrica del materiale elettrocromico), e quindi processi di inserimento ed estrazione. Nel dettaglio, quando il potenziale elettrico innesca una reazione di ossidazione del elettrocromico anodico, e dunque il rilascio

di ioni/protoni ed elettroni, ed una reazione di riduzione del elettrocromico catodico, e quindi l'assorbimento degli stessi ioni/protoni ed elettroni rilasciati dal controelettrodo, il dispositivo passa nella configurazione colorata. Il ripristino della configurazione incolore può essere realizzato attraverso l'applicazione di un potenziale inverso.

Ad esempio, supponendo di impiegare come film elettrocromici catodico ed anodico rispettivamente WO₃ e NiO, il passaggio dalla configurazione incolore a quella colorata e viceversa è il risultato delle seguenti due reazioni:

 $WO_{3 (incolore)} + H^+ + e^- \longrightarrow HWO_{3 (colorato)}$

 $Ni(OH)_{2 (incolore)} \rightarrow NiOOH_{(colorato)} + H^+ + e^-$

nel caso di intercalazione/deintercalazione di protoni H⁺.

Nei seguenti paragrafi verranno fornite ulteriori indicazioni riguardo ciascuno degli strati che costituiscono una finestra elettrocromica.

2.4.1 Film elettrocromico

Il principio fisico alla base del meccanismo di colorazione dei materiali elettrocromici non è tuttora interamente compreso e le diverse teorie sviluppate nel corso del XX secolo per spiegare l'effetto elettrocromico risultano ancora controverse.

Tuttavia, molti studiosi concordano sul fatto che l'elettrocromismo è una diretta conseguenza della struttura geometrica ed elettronica degli ossidi di metalli di transizione.

Pertanto, prima di descrivere le principali teorie, è importante discutere la struttura geometrica di un ossido metallico di transizione e le sue proprietà elettroniche. Più in particolare, la quasi totalità delle molecole di ossidi metallici elettrocromici, fatte alcune eccezioni per il pentossido di vanadio e l'ossido di nichel idrato, presentano una geometria ottaedrica MO₆, con l'atomo metallico M posizionato esattamente al centro e gli atomi di ossigeno disposti sui 6 vertici dell'ottaedro.

Inoltre, due molecole MO₆ adiacenti nel reticolo cristallino condividono o un vertice (i.e. un atomo di ossigeno) o un lato (i.e. una coppia di atomi ossigeno), come evidenziato dalla rappresentazione schematica in Figura 2.8.

Da tale geometria ottaedrica dipendono le proprietà elettroniche degli ossidi di metalli di transizione: infatti, le bande 2p degli atomi di ossigeno (la cui configurazione elettronica è $1s^2 2s^2 2p^4$) sono separate dalle bande d degli atomi metallici e queste ultime, a causa della geometria ottaedrica, si scindono nelle bande e_g e t_{2g}.



Figura 2.8: Schematizzazione del reticolo cristallino di un ossido metallico MO₆.

L'elettrocromismo esibito da questi materiali è strettamente correlato alla struttura elettronica: infatti, nel caso di ossidi cationici (Figura 2.9a), nella configurazione incolore le bande O2p sono completamente occupate dagli elettroni e l'intervallo di banda proibita che separa le O2p dalle bande d degli atomi metallici è molto grande perché gli elettroni possano saltare in queste ultime; ciò rende i film di questi materiali trasparenti. L'inserimento degli elettroni, necessari per bilanciare elettricamente gli ioni intercalati, causa il riempimento delle bande d degli atomi metallici ed essi vengono ritenuti responsabili dei fenomeni di assorbimento ottico, come descritto dalle teorie di seguito esposte.

Invece, nel caso di ossidi anodici (Figura 2.9b), nella configurazione incolore le bande t_{2g} sono completamente occupate e l'intervallo di banda proibita fra le bande t_{2g} e e_g è abbastanza grande da impedire agli elettroni di saltare in quest'ultima. L'estrazione degli elettroni, necessari per bilanciare elettricamente gli ioni deintercalati, causa lo svuotamento delle bande t_{2g} ; in questo caso, gli elettroni che rimangono sono responsabili dei fenomeni di assorbimento ottico.

Infine, nella Figura 2.9c è rappresentata la struttura elettronica a bande di V₂O₅ che, come già indicato nel paragrafo introduttivo, presenta un comportamento elettrocromico intermedio attribuibile deviazione dalla geometria ottaedrica, responsabile della presenza di una banda sottile nell'intervallo di banda proibita.



Figura 2.9: Struttura elettronica a bande di energia per gli elettrocromici catodici (a), anodici (b) ed intermedi (c); le regioni ombreggiate indicano i livelli energetici occupati dagli elettroni. [27]

Di seguito vengono illustrate le teorie più accreditate ed attendibili, facendo riferimento ad uno dei materiali inorganici elettrocromici, ovvero il triossido di tungsteno, per il quale sono disponibili numerosi testi e pubblicazioni, a dimostrazione del grande lavoro di ricerca ad esso dedicato, ma al tempo stesso largamente impiegato nei dispositivi elettrocromici attualmente in commercio.

Nel caso di film di ossido di tungsteno amorfo, le teorie che meglio spiegano l'effetto elettrocromico sono quelle del centro di colore, dell'assorbimento del polarone (i.e. quasiparticella composta da un elettrone più il campo di polarizzazione che l'accompagna) e del trasferimento di carica elettrica (i.e. elettrone) fra due stati metallici a diverso stato di ossidazione (IVCT, Intervalance Charge Transfer).

La teoria del centro di colore utilizza appunto il concetto di centro di colore, ovvero un tipo di difetto cristallografico in cui una vacanza anionica è riempita da uno o più elettroni, a seconda della carica elettrica della vacanza stessa. Tali elettroni, eccitandosi nello spettro visibile, rendono colorato il materiale normalmente trasparente. Nel caso dei film di ossido di tungsteno amorfo, la teoria sostiene che i centri di colore coincidono con gli atomi di W nello stato di ossidazione W⁵⁺, presenti nella molecola MWO₃ ottenuta dalla reazione chimica di riduzione di WO₃, ovvero dall'intercalazione dei generici ioni M⁺ (i.e. protoni H⁺ o ioni di metalli alcalini di piccole dimensioni, come Li⁺ o Na⁺) in essa. Infatti, come documentato da analisi sperimentali (e.g. XPS), nei film di ossido di tungsteno amorfo intercalati con ioni M⁺, gli atomi di W possono trovarsi negli stati di ossidazione +6 e +5, ed il contenuto di W⁵⁺ cresce all'aumentare della concentrazione degli ioni M⁺ intercalati e quindi della molecola MWO₃.

La teoria del polarone invece, sostiene che la colorazione di un materiale elettrocromico è il risultato dell'assorbimento del fotone nel processo di trasferimento di un polarone, e quindi di un elettrone, tra siti atomici di W vicini, con diverso stato di ossidazione. Infatti, è proprio grazie all'assorbimento del

fotone che possono essere attivati i salti dei polaroni tra siti atomici vicini, indicati con i e j e schematizzati dalle seguenti reazioni:

$$W_i^{5+} + W_j^{6+} + fotone \longrightarrow W_i^{6+} + W_j^{5+}$$
$$W_i^{5+} + W_j^{5+} + fotone \longrightarrow W_i^{6+} + W_j^{4+}$$

dove gli atomi di W con stato di ossidazione 5+ sono ottenuti dall'intercalazione di ioni M⁺ nel triossido di tungsteno. Pertanto, l'assorbimento dei fotoni dello spettro visibile della radiazione solare è responsabile dell'acquisizione di una colorazione da parte del materiale elettrocromico.

Infine, la teoria IVCT, dove la sigla sta per Intervalence Charge Transfer, sostiene che la variazione delle proprietà ottiche è conseguenza del fenomeno fisico fotoindotto in cui gli elettroni si spostano fra siti atomici vicini a diverso stato di ossidazione. Tale teoria è quindi molto simile a quella dei piccoli polaroni, sebbene fornisca una descrizione meno dettagliata dell'assorbimento fotonico.

Nel caso di film in ossido di tungsteno cristallino, le teorie più consolidate, come quella di Drude o la più dettagliata di Gerlach, focalizzano la loro attenzione sugli effetti degli elettroni liberi, sostenendo infatti che la variazione delle proprietà ottiche, indotta dalla contemporanea iniezione (o estrazione, per gli ossidi anodici) di ioni/protoni ed elettroni, è la conseguenza del cambiamento di densità degli elettroni liberi.

Il film elettrocromico deve soddisfare una serie di requisiti, tra cui i principali sono: modulazione ottica ed efficienza di colorazione (definita come il rapporto fra la densità ottica, ottenuta dal prodotto del coefficiente di assorbimento e lo spessore del film, e la densità di carica introdotta/ estratta) più larghe possibile ed alte conducibilità ionica ed elettronica, affinché i processi di colorazione/sbiancamento non siano eccessivamente lenti. In particolare, la conducibilità ionica è correlata alla nanoporosità del film ed aumenta al crescere di quest'ultima. Il materiale elettrocromico inoltre, come qualsiasi altro componente del dispositivo, deve mantenere inalterate o esibire soltanto una piccola degradazione dopo un numero consistente di cicli di colorazione/sbiancamento. Infine, anche i tempi di sbiancamento e colorazione (i.e. intervallo di tempo necessario per raggiungere il 90% del massimo campo di modulazione), il consumo totale di energia, la tensione di esercizio e l'intervallo di temperatura di funzionamento sono importanti non soltanto per il film elettrocromico, ma per l'intero dispositivo.

2.4.2 Conduttore elettrico trasparente

Il conduttore elettrico trasparente richiede particolare attenzione, in quanto molto spesso è la parte più costosa dei dispositivi elettrocromici, specie se realizzato con un ossido a base di Indio. Obiettivo del presente paragrafo è quello di illustrare i due gruppi di materiali di particolare interesse per l'uso

come conduttori elettrici trasparenti, ovvero gli ossidi semiconduttori pesantemente drogati ed i metalli (impiegati sottoforma di film sottilissimi); sono inoltre presentate delle alternative ai materiali di cui sopra.

Gli **ossidi semiconduttori pesantemente drogati** si ottengono a partire da materiali ospite ad ampia banda proibita, come ad esempio In₂O₃, SnO₂, TiO₂ o ZnO, drogandoli, o per sostituzione di alcuni atomi o per riempimento delle vacanze di ossigeno, mediante elementi come Sn, Zn, Al, Ga, In, Si, B, F, Sb, Nb. Si ottengono quindi degli ossidi drogati come In₂O₃:Sn (ITO), In₂O₃:Zn, ZnO:Ga, ZnO:In, ZnO:Si, ZnO:B, SnO₂:F (FTO), SnO₂:Sb, SnO₂:Nb e TiO₂:Nb.

La loro fabbricazione richiede un preciso controllo stechiometrico dei flussi gassosi, che per evidenti ragioni avviene con un lento tasso di deposizione, e se fatti correttamente, i film di ossidi semiconduttori drogati si mostrano duri, compatti, fortemente attaccati al substrato e chimicamente inerti. Diversi ossidi, inoltre, possiedono una bassa resistività (inferiore a $10^{-4} \Omega$ cm) insieme ad una eccellente trasmittanza nella maggior parte dello spettro solare (i.e. luce visibile e vicino infrarosso) e durabilità.

ITO costituisce l'ossido più utilizzato, non soltanto nei dispositivi elettrocromici ma anche nelle celle solari e diodi ad emissione luminosa; tuttavia, il suo impiego è limitato dagli elevati costi, sebbene l'indio non sia il più raro tra gli elementi sulla superficie terrestre, e dalla necessità di tener sotto stretto controllo il processo di deposizione. I film di ossidi di Zinco (e.g. ZnO:Ga, ZnO:Al) possono raggiungere proprietà ottiche ed elettroniche confrontabili con quelle dei film in ITO ma, per contro, il processo di deposizione supervisione. I film di FTO e TiO₂:Nb, invece, devono essere depositati su vetri caldi.

Appare quindi evidente che non esiste il miglior materiale, poiché ciascun ossido offre sia dei vantaggi, sia dei problemi e delle difficoltà per il processo di deposizione.

I **conduttori trasparenti metallici** possono mostrare delle interessanti proprietà, come ad esempio la capacità di eliminare la barriera fra il film elettrocromico e lo stesso strato conduttore, che si oppone al flusso di elettroni. Inoltre, i principali metalli usati per i film trasparenti (i.e. metalli da conio, ossia Au, Cu e Ag) hanno una conducibilità elettrica superiore di due ordini di grandezza di quella dei migliori ossidi conduttori trasparenti, il che vuol dire che si possono realizzare dei film molto più sottili di quelli in ossidi metallici, in grado di garantire un'ottima trasmittanza.

In aggiunta, dal momento che non sono richieste condizioni stechiometriche dei gas durante la deposizione, questa può essere realizzata con un tasso maggiore; per contro, i film ottenuti sono molli, porosi, spesso debolmente attaccati al substrato, cataliticamente attivi e chimicamente reattivi, a seconda delle condizioni esterne. La resistività elettrica è fortemente correlata allo spessore.

Un difetto dei conduttori in metallo da conio consiste nel fatto che la riflettanza dell'interfaccia limita la trasmittanza del film, ma quest'ultima può essere migliorata notevolmente se il film metallico è posizionato tra due strati trasparenti antiriflesso (e.g. ossido di metallo di transizione, come TiO₂).

Esistono diverse alternative ai film di ossidi metallici semiconduttori e di metalli da conio, come ad esempio i materiali a base di carbonio (i.e. grafene, nanotubi di carbonio), maglie di nanofili metallici, alcuni materiali organici (e.g. PEDOT). Anche griglie o maglie metalliche macroscopiche possono risultare di interesse, sebbene sono causa di effetti di scattering ed ombreggiatura indesiderati.

2.4.3 Elettrolita

Oltre agli strati di materiali elettrocromico e conduttore trasparente, un dispositivo elettrocromico contiene anche uno strato di materiale elettrolitico, che consente la migrazione degli ioni, ma impedisce invece il passaggio degli elettroni. Pertanto, un materiale per poter essere impiegato come elettrolita, deve possedere un'ottima conducibilità ionica (tra 10^{-4} e 10^{-7} S/cm) ed un'elevata resistività elettrica (superiore a $10^{12} \Omega$ cm), cioè deve essere conduttore dal punto di vista ionico ed isolante da quello elettrico, oltre ad una buona durabilità sotto irraggiamento solare. Il materiale elettrolitico può svolgere anche altre funzioni secondarie, come ad esempio quelle di unire le due parti (film elettrocromico, conduttore trasparente, substrato), protezione antifurto, isolamento acustico e smorzamento delle radiazioni del vicino infrarosso.

Tre tipi di elettroliti sono di interesse per i dispositivi elettrocromici: film solidi sottili, strati polimerici e liquidi ionici. Bisogna comunque sottolineare che gli elettroliti nella maggior parte dei casi sono brevettati dalle stesse aziende costruttrici di dispositivi elettrocromici e poche informazioni vengono fornite riguardo la loro composizione chimica.

Generalmente gli elettroliti polimerici ed i liquidi ionici vengono utilizzati nei dispositivi elettrocromici più spessi rispetto a quelli in cui si usano i film sottili solidi.

Capitolo 3

Fotovoltaico

Nel presente capitolo si intende fornire dei fondamenti di fisica dei semiconduttori, indispensabili per una miglior comprensione dei meccanismi di funzionamento delle tecnologie fotovoltaiche. Nella parte introduttiva del capitolo vengono richiamati alcuni elementi di elettronica quantistica, necessari per la comprensione delle proprietà elettriche dei materiali. Sono quindi analizzati i fenomeni di trasporto nei semiconduttori e descritte le modalità attraverso cui migliorare le prestazioni elettriche di tali materiali. Si passa alle giunzioni p-n, dispositivi elettronici comunemente usati come diodi, che consentono il flusso di corrente in una sola direzione e non in quella opposta. La parte finale del capitolo è dedicata alla tecnologia del fotovoltaico, specie del fotovoltaico "trasparente", della quale vengono elencate le principali applicazioni allo stato dell'arte.

3.1 Modello atomico di Bohr e modello di rappresentazione a bande di energia

Il modello atomico di Bohr ed il modello di rappresentazione a bande di energia consentono di descrivere la disposizione degli elettroni, in termini di livelli di energia, attorno al nucleo (i.e. insieme di protoni e neutroni) dell'atomo di appartenenza, rispettivamente in un atomo idealmente isolato e nella materia (agglomerato di atomi). In particolare, il **modello atomico di Bohr**, valido solo per l'atomo di idrogeno, si basa sui seguenti due postulati:

 il primo postulato afferma che il modulo del momento angolare dell'elettrone che orbita intorno al nucleo è quantizzato, cioè è un multiplo intero della quantità ^h/_{2π}. Il primo postulato consente pertanto di calcolare il raggio delle orbite circolari, fisse e quantizzate, descritte dagli elettroni attorno al nucleo²:

$$m v r = n \frac{h}{2\pi}$$
 (3.1) \rightarrow $r = \varepsilon_0 \frac{n^2}{\pi} \frac{h^2}{m e^2}$ (3.2)

dove m, v ed e sono massa, velocità e carica dell'elettrone, h è la costante di Planck, ε_0 è la costante dielettrica del vuoto ed n è il numero quantico principale (n \ge 1).

² Ricavando dalla (3.1) la velocità v con cui l'elettrone percorre l'orbita definita dal numero quantico principale n ed inserendola nell'equazione di equilibrio $F_c = F_e$, dove $F_c = \frac{1}{r} mv^2$ è la forza centripeta e $F_e = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{r}$ è la forza elettrostatica di Coulomb esercitata dal nucleo, si ottiene l'espressione (3.2) dei raggi delle orbite.

Inoltre, ciascuna di tali orbite è caratterizzata da un livello energetico E_n quantizzato³, dipendente dal numero quantico principale n tramite:

$$E_n = -\frac{1}{n^2} \frac{2 \pi m e^4}{h^2}$$
(3.3)

 il secondo postulato sostiene che l'atomo irradia energia soltanto quando un elettrone si sposta da un'orbita stazionaria ad un'altra, per effetto dell'assorbimento di energia. L'elettrone che acquisisce energia, infatti, salta su un'orbita a maggiore energia; tuttavia, essendo instabile, l'elettrone ritorna nel livello energetico stazionario iniziale, emettendo un fotone di energia pari alla differenza di energia tra le due orbite.

Nell'atomo di idrogeno, il modello di Bohr prevede che l'unico elettrone presente occupi l'orbita corrispondente al numero quantico principale n = 1, detta stato fondamentale.

Nel caso di atomi con un maggior numero di elettroni (Z > 1) il modello di Bohr non è più valido: infatti, si osserva che per ciascun livello energetico (ovvero per ogni numero quantico principale) si possono distinguere due sottolivelli corrispondenti a diverse disposizioni spaziali degli elettroni. Tali sottolivelli sono definiti dai numeri quantici I (ampiezza del momento della quantità di moto) ed m (componente assiale del momento della quantità di moto).

Per di più, secondo il principio di esclusione di Pauli, non più di due elettroni possono avere la stessa disposizione spaziale, ossia occupare lo stesso sottolivello energetico, purché abbiano spin m opposto. Inoltre, in questi elementi si possono distinguere gli elettroni di core e quelli di valenza: i primi occupano i livelli energetici ad energia più bassa, e sono quindi più vicini al nucleo e più legati all'atomo, i secondi sono debolmente attratti dal campo elettrico del proprio nucleo poiché più lontani dallo stesso e poiché la sua carica positiva è in parte schermata dagli elettroni di core. Gli elettroni di valenza, in aggiunta, partecipano attivamente ai legami con altri atomi.

Il **modello di rappresentazione a bande di energia** consente di descrivere l'interazione tra più atomi sulla base delle seguenti evidenze sperimentali:

- i livelli energetici più interni a minor energia, occupati dagli elettroni di core, sono pochissimo perturbati dalle normali forze interatomiche;
- i livelli energetici più esterni, occupati dagli elettroni di valenza, interagiscono fra di loro.

Poiché non è possibile che gli elettroni di valenza di due atomi identici, aventi la stessa energia e lo stesso spin quando lontani fra loro, stiano su uno stesso livello energetico quando vicini, i livelli energetici equivalenti di ogni singolo atomo non si unificano in uno, ma si distribuiscono con una

³ L'espressione (3.3) si ottiene sostituendo la (3.2) nell'espressione dell'energia E dell'elettrone, somma dell'energia cinetica centripeta E_c e dell'energia potenziale elettrostatica E_e .

piccola differenza fra loro, formando la **banda di valenza**. Anche i livelli energetici non occupati dagli elettroni di valenza si distribuiscono per formare la **banda di conduzione**.

Le due bande sono separate da un intervallo E_g, detto banda proibita, in cui non ci sono livelli energetici possibili per l'elettrone; sulla base dell'entità dell'intervallo E_g è possibile distinguere i materiali:

- conduttori, per i quali le bande di conduzione e di valenza sono sovrapposte e quindi gli elettroni di valenza sono liberi di muoversi;
- isolanti, per i quali la differenza energetica tra le due bande (E_g > 3 eV) è tale da impedire agli elettroni di passare dalla banda di valenza a quella di conduzione;
- semiconduttori, per i quali le bande hanno una differenza energetica (0.2< E_g < 2 eV) tale da poter essere superata fornendo un'energia dell'ordine di alcuni eV.





3.2 Portatori di corrente nei semiconduttori intrinseci: elettroni e lacune

Si consideri un cristallo di silicio, un materiale semiconduttore largamente utilizzato dall'industria dell'elettronica per la fabbricazione di dispositivi a semiconduttore e di celle solari. Tale elemento⁴ possiede 4 elettroni di valenza che, alla temperatura T = 0 K, sono legati covalentemente con altri 4 atomi di silicio. Pertanto, a T = 0 K, il silicio si comporta come un materiale isolante dal momento che gli elettroni di valenza sono bloccati nella banda di valenza e non esistono elettroni liberi disponibili alla conduzione elettrica.

⁴ La configurazione elettronica del silicio (Z = 14) è [Ne] $3s^2 3p^2$.



Figura 3.2: Rappresentazione schematica del reticolo cristallino di silicio; a) rappresenta la configurazione a T = 0 K, b) la configurazione a T > 0 K.

A temperature T > 0 K, gli atomi acquisiscono energia termica e se questa diventa maggiore di E_g , alcuni legami covalenti si spezzano, dando origine a degli elettroni eccitati che passano dalla banda di valenza a quella di conduzione, detti elettroni liberi (pallino rosso). Tali elettroni, capaci di spostarsi da un atomo all'altro, sono responsabili del suo comportamento conduttore. Inoltre, al posto dell'elettrone eccitato viene a formarsi una lacuna (pallino bianco), che nella rappresentazione a bande equivale ad una mancanza di elettrone nella banda di valenza.



Figura 3.3: Lacuna ed elettrone di conduzione nella rappresentazione a bande.

3.2.1 Concentrazione di portatori di carica in un semiconduttore intrinseco

In un semiconduttore intrinseco⁵ la generazione di un elettrone di conduzione (o elettrone libero) implica la rottura di un legame covalente tra due suoi atomi, per effetto dei meccanismi di agitazione termica, e la formazione di una lacuna. Pertanto, in un semiconduttore intrinseco, la concentrazione delle lacune p sarà sempre uguale a quella degli elettroni (di conduzione) n:

$$n = p = n_i \tag{3.4}$$

⁵ "Semiconduttore estremamente puro, con una percentuale insignificante di altri elementi contaminanti, le cui caratteristiche fisiche del cristallo dipendono unicamente dal semiconduttore utilizzato". [40]

dove n_i è chiamata **concentrazione di portatori intrinseca** e dipenda dalla temperatura assoluta T, cioè dall'energia termica disponibile per ionizzare l'atomo di semiconduttore, e dal materiale tramite E_g (che quantifica l'intensità del legame covalente):

$$n_i = B T^3 e^{-\frac{E_g}{2kT}}$$
(3.5)

dove B è un parametro che dipende dal materiale e k è la costante di Boltzmann.

Si osservi che, all'equilibrio termodinamico, la concentrazione intrinseca n_i è il risultato della compensazione di due meccanismi opposti, quello di generazione di coppie elettrone-lacuna, da un lato, tanto più rapido quanto più alta è la temperatura, e quello di ricombinazione, dall'altro, tanto più probabile quanto più alta è la concentrazione dei portatori di carica. Tali due meccanismi avvengono con la stessa velocità, per cui tante coppie si creano nell'unità di tempo quante si ricombinano. Ne consegue che il prodotto n \cdot p è una grandezza caratteristica di ogni semiconduttore, dipendente dalla sua temperatura.

In base alla (3.4), il prodotto n · p, noto come legge di azione di massa, si può esprimere anche come:

$$n \cdot p = n_i^2 \tag{3.6}$$

3.3 Drogaggio dei semiconduttori

I processi di **drogaggio** costituiscono l'unico metodo attraverso il quale è possibile aumentare la concentrazione di portatori di carica in un semiconduttore e quindi la conduttività elettrica: infatti, non è possibile introdurre dall'esterno cariche elettriche, in quanto si modificherebbe la neutralità elettrica del cristallo e verrebbero ad instaurarsi delle grandi forze elettriche di reazione.

In particolare, un processo di drogaggio consiste nel diffondere nel semiconduttore intrinseco atomi neutri di altri elementi del III o V gruppo della tavola periodica, che prendono il posto di alcuni suoi atomi nel reticolo cristallino; in questo modo, gli atomi droganti, avendo un numero di elettroni di valenza inferiore (atomi trivalenti) o superiore (atomi pentavalenti) di un'unità rispetto a quelli del semiconduttore stesso, introducono ulteriori lacune o elettroni, rispettivamente, rispetto a quelle presenti nel semiconduttore intrinseco.

Ad esempio, quando un atomo drogante pentavalente (e.g. P, As, Sb) prende il posto di un atomo di semiconduttore, uno dei suoi 5 elettroni di valenza non partecipa al legame covalente con i 4 atomi di semiconduttore vicini nel reticolo cristallino (Fig. 3.4a). Tale elettrone è quindi poco vincolato al cristallo e sarà disponibile per il trasporto di corrente, in quanto l'energia necessaria per liberarlo dal suo atomo, dell'ordine di meV, è molto più piccola di quella necessaria per rompere un legame covalente E_g; è sufficiente infatti la sola agitazione termica per ionizzare l'atomo di drogante.
Tutto ciò viene rappresentato nel diagramma a bande di energia da un livello energetico donore E_D (Fig. 3.4b), situato al di sotto della banda di conduzione di una quantità pari all'energia necessaria per allontanare l'elettrone di valenza che non interviene nel legame covalente dall'atomo pentavalente. Gli elementi pentavalenti, in virtù della loro capacità di liberare un portatore di carica negativa (elettrone) sono definiti **donori** ed i semiconduttori drogati con tali atomi sono detti di tipo **n**.



Figura 3.4: Reticolo cristallino di un semiconduttore (Si) drogato n, sulla sinistra, e diagramma a bande di energia corrispondente, sulla destra.

Si osservi che in un semiconduttore drogato n, non soltanto aumenta la concentrazione di elettroni, ma diminuisce anche quella di lacune, rispetto alle concentrazioni intrinseche, a causa di una maggior probabilità di ricombinazione dei portatori di carica.

Invece, quando un atomo drogante trivalente (e.g. B, Al, Ga) prende il posto di un atomo di semiconduttore, i suoi 3 elettroni di valenza si legano covalentemente con 3 dei 4 atomi di semiconduttore circostanti (Fig. 3.5a); un atomo di semiconduttore, quindi, non lega covalentemente con l'atomo di drogante e questa vacanza di elettroni costituisce una lacuna e⁺.



Figura 3.5: Reticolo cristallino di un semiconduttore (Si) drogato p, sulla sinistra, e diagramma a bande di energia corrispondente, sulla destra.

Tale lacuna esercita una grande forza sugli elettroni di valenza di atomi di semiconduttore adiacenti e solo una piccola quantità di energia, dell'ordine di meV, è necessaria perché un elettrone vada ad occuparla, come mostrato dal diagramma a bande di energia (Fig. 3.5b), in cui è introdotto un livello energetico accettore E_A poco al di sopra della banda di valenza.

In particolare, la differenza di energia fra i livelli $E_A e E_V$ si giustifica nel seguente modo: la forza del legame non saturato dovuto alla presenza dell'atomo di drogante è meno intensa della forza del legame non saturato di un atomo di semiconduttore in quanto l'atomo di semiconduttore, privato di un elettrone, si ionizzerebbe ed eserciterebbe una maggior forza elettrostatica sull'elettrone di quanto possa fare l'atomo di drogante elettricamente neutro.

Gli elementi trivalenti, in virtù della loro capacità di liberare un portatore di carica positiva (lacuna) sono definiti **accettori** ed i semiconduttori drogati con tali atomi sono detti di tipo **p**.

Si osservi che in un semiconduttore drogato p, non soltanto aumenta la concentrazione di lacune, ma diminuisce anche quella di elettroni, rispetto alle concentrazioni intrinseche, a causa di una maggior probabilità di ricombinazione dei portatori di carica.

3.3.1 Concentrazione di portatori di carica in un semiconduttore drogato

In un semiconduttore drogato n i portatori di carica maggioritari sono gli elettroni, generati sia dalla rottura di alcuni legami covalenti (insieme alle lacune) per eccitazione termica, in concentrazione n, sia dalla ionizzazione di tutti gli atomi di drogante a temperatura ambiente, in concentrazione N_D pari proprio la concentrazione di atomi donori. La concentrazione totale di elettroni n_n è quindi:

$$n_n = n + N_D \approx N_D \tag{3.7}$$

Generalmente si trascura la concentrazione n essendo inferiore di diversi ordini di grandezza alla concentrazione N_D . Le lacune, invece, sono i portatori di carica minoritari e la loro concentrazione p_n è inferiore rispetto a quella intrinseca n_i , poiché la maggior concentrazione di elettroni determina una maggior probabilità di ricombinazione dei portatori di carica. All'equilibrio termico, tale concentrazione p_n può essere ricavata dalla legge di azione di massa:

$$p_n = \frac{n_i^2}{n_n} \approx \frac{n_i^2}{N_D} \tag{3.8}$$

Analogamente per un semiconduttore p, le concentrazioni di lacune p_p e di elettroni n_p valgono:

$$p_p = p + N_A \approx N_A \tag{3.9}$$

$$n_p = \frac{n_i^2}{p_p} \approx \frac{n_i^2}{N_A} \tag{3.10}$$

3.4 Corrente di conduzione

L'applicazione di un campo elettrico E esterno al semiconduttore dà origine ad un moto ordinato degli elettroni liberi in banda di conduzione e delle lacune, immaginate come delle cariche elettriche positive, in banda di valenza, determinando le **correnti di deriva o di conduzione** I_e e I_p, rispettivamente. La corrente complessivamente prodotta dal campo elettrico esterno è la somma delle correnti associate ai moti degli elettroni di conduzione e delle lacune:

$$I_{deriva} = I_e + I_p \tag{3.11}$$

In generale, la corrente corrispondente al flusso di N portatori di carica q all'interno di un condotto di lunghezza L e sezione trasversale A, nell'intervallo di tempo Δt , è espresso dalla seguente formula:

$$I = \frac{N q}{\Delta t} = \frac{N q v}{L}$$
(3.12)

essendo $v = \frac{L}{\Delta t}$ la velocità media di deriva delle cariche nel condotto. Assumendo una distribuzione uniforme di corrente nella sezione trasversale, la densità si calcola nel seguente modo:

$$I = \frac{I}{A} = \frac{N q v}{L A} = \frac{N q v}{V}$$
(3.13)

Supponendo che le cariche siano elettroni, il rapporto N/V è la concentrazione n per unità di volume, per cui la (3.13) si riscrive nel seguente modo:

$$J_n = n \, q \, v_n \tag{3.14}$$

Equivalentemente per le lacune si ha:

$$J_p = p \ q \ v_p \tag{3.15}$$

La densità di corrente di conduzione totale, J_{deriva}, è quindi pari alla somma delle due densità; si osservi che gli elettroni di conduzione e le lacune, pensate come delle cariche positive, si muovono nel cristallo nella direzione dettata dal campo elettrico, ma in versi opposti. Pertanto, i flussi dei portatori di carica generano correnti concordi nel verso.

$$J_{deriva} = J_n + J_p = n q v_n + p q v_p = (n v_n + p v_p) q$$
(3.16)

Inoltre, le velocità di deriva v_n e v_p sono legate al campo elettrico E applicato tramite le mobilità degli elettroni, μ_n , e delle lacune, μ_p :

$$\nu_n = \mu_n E = \frac{q \tau_c}{m_n^*} E \tag{3.17}$$

$$v_p = \mu_p E = \frac{q \tau_c}{m_p^*} E$$
 (3.18)

avendo indicato con $m_n^* e m_p^*$ le masse efficaci dell'elettrone e della lacuna e con τ_c il tempo medio tra un urto e l'altro. Infatti, i portatori di carica si muovono nel reticolo cristallino, nella direzione definita dal campo elettrico, urtando contro gli ioni di carica elettrica opposta alla propria. La (3.16) diventa quindi:

$$J_{deriva} = (n \,\mu_n + p \,\mu_p) \, q \, E = \sigma \, E \tag{3.19}$$

La grandezza σ nella (3.19) è chiamata **conduttività elettrica** ed esprime l'attitudine di un corpo, in generale, a lasciar fluire una corrente quando immerso in un campo elettrico.

È quindi evidente che la conduttività elettrica di un semiconduttore dipenda dalla concentrazione dei portatori di carica, nonché dal livello di drogaggio. È necessario osservare che la corrente di deriva, in un semiconduttore estrinseco, è prodotta dai portatori maggioritari: infatti, per i semiconduttori di tipo n (n_n >> p_n), la corrente di deriva J_n >> J_p, per cui J_{deriva} \approx J_n, mentre, per i semiconduttori di tipo p (p_p >> n_p), la corrente di deriva J_p >> J_n, per cui J_{deriva} \approx J_p.

3.5 Corrente di diffusione

In aggiunta alla corrente di conduzione, il trasporto di cariche elettriche in un semiconduttore può avvenire anche mediante il meccanismo di diffusione. In particolare, la presenza di un gradiente di concentrazione di portatori di carica in un semiconduttore attiva un trasferimento netto di cariche dalla regione a maggiore a quella a minor densità, propriamente definito **moto di diffusione**.

Infatti, le cariche elettriche si muovono in maniera casuale ed equiprobabile in ogni direzione nel reticolo cristallino grazie alla loro energia termica. In presenza di un gradiente di concentrazione però, se si considera una superficie ideale di separazione tra le due regioni, è ragionevole affermare che ci sono più movimenti casuali dalla regione a maggiore verso quella a minore densità, che nel senso opposto.

Questo fenomeno quindi genera un flusso netto di cariche e quindi una **corrente di diffusione**, proporzionale, tramite un coefficiente di diffusione D, al gradiente di concentrazione:

$$J_{diffusione} = J_{diff, n} + J_{diff, p} = \left(D_n \nabla_n - D_p \nabla_p\right) q$$
(3.20)

in cui D_n e D_p sono le **costanti di diffusione** per gli elettroni e per le lacune. Bisogna sottolineare che i segni dei due addendi sono opposti poiché lo stesso gradiente produce flussi nello stesso verso e quindi correnti opposte.

3.6 Giunzione p-n

Una giunzione p-n è l'interfaccia che separa in un semiconduttore due regioni con drogaggio di tipo differente, ottenuta facendo diffondere in un cristallo atomi donori, da un lato, ed atomi accettori, dall'altro. Indipendentemente dai procedimenti tecnologici con cui vengono prodotte tali giunzioni, è indispensabile che la variazione di concentrazione di atomi di impurità, a loro interno, si realizzi in una sottile zona. In questo modo vengono a formarsi dei fortissimi gradienti di concentrazione al suo interno, responsabili della diffusione dei portatori di carica maggioritari verso la regione a minor concentrazione, dove possono ricombinarsi con i portatori di segno opposto: difatti, alcuni elettroni (portatori di carica maggioritari della regione n) diffondono verso la zona p, ricombinandosi con le lacune, mentre alcune lacune (portatori di carica maggioritari della regione p) diffondono verso la zona n, ricombinandosi con gli elettroni.

La ricombinazione elettrone-lacuna crea quindi una zona priva di portatori di carica liberi, meglio definita come **regione di svuotamento** o **di carica spaziale**, dal momento che gli atomi in essa presenti si ionizzano: infatti, gli atomi nella regione p, acquisendo per ricombinazione un elettrone, diventano ioni negativi, mentre gli atomi nella regione n, acquisendo per ricombinazione una lacuna (cioè perdendo un elettrone), diventano ioni positivi.

In altre parole, nella regione di carica spaziale si accumula una carica elettrica, responsabile della formazione di un campo elettrico, detto di **built-in**, con direzione tale da opporsi ad un'ulteriore diffusione di portatori maggioritari e favorire invece un flusso dei portatori minoritari in verso opposto. Riassumendo in una giunzione p-n si instaurano la corrente di diffusione, prodotta dai portatori maggioritari, e la corrente di deriva (o conduzione), prodotta dai portatori minoritari che si formano per eccitazione termica; all'equilibrio elettrostatico la diffusione dei portatori maggioritari è compensata dal moto di conduzione in verso opposto dei portatori minoritari e le due correnti si bilanciano.



Figura 3.6: Regione di carica spaziale e profili di concentrazione dei portatori di carica in una giunzione p-n. [41]

Dotando di un collegamento elettrico le regioni p ed n di una giunzione p-n si ottiene un dispositivo elettronico a due terminali, detto **diodo a giunzione** o **diodo a semiconduttore**, che permette alle cariche elettriche di scorrere in una direzione e non in quella opposta. Inoltre, collegando tale diodo ad un generatore di tensione, si possono distinguere i seguenti due casi.

3.6.1 Diodo a polarizzazione inversa

Un diodo a polarizzazione inversa si ottiene quando le regioni p ed n della giunzione sono collegate ai terminali negativo e positivo, rispettivamente, del generatore. Il generatore pertanto produce un campo elettrico che, sommandosi a quello prodotto dalla ionizzazione degli atomi della regione di carica spaziale, induce un ulteriore allontanamento dalla giunzione delle lacune, nella regione p, e degli elettroni, nella regione n. Ne consegue dunque un ampliamento della stessa regione di carica spaziale. Tuttavia, questo allargamento non può procedere all'infinito dal momento che ulteriori lacune ed elettroni dovrebbero essere forniti dalle regioni n e p, rispettivamente, dove sono i portatori di carica minoritari; teoricamente questo vorrebbe dire una corrente nulla.

In realtà, una piccola corrente scorre attraverso la giunzione per effetto delle lacune e degli elettroni generati, per eccitazione termica, nel diodo: infatti, le lacune prodotte nella regione n e gli elettroni prodotti nella regione p generano la **corrente inversa di saturazione** I_R, muovendosi attraverso il diodo.



Figura 3.7: Diodo a polarizzazione inversa. [41]

Si osservi che la corrente inversa di saturazione cresce all'aumentare della temperatura, in virtù del maggior numero di coppie elettrone-lacune generate per eccitazione termica; di conseguenza diminuisce la resistenza elettrica del diodo all'aumentare della temperatura.

3.6.2 Diodo a polarizzazione diretta

Un diodo a polarizzazione diretta si ottiene quando le regioni p ed n della giunzione sono collegate ai terminali positivo e negativo, rispettivamente, del generatore. Il generatore quindi genera un campo elettrico che, a partire dalla condizione di equilibrio elettrostatico tra i processi di diffusione dei portatori maggioritari e quelli di conduzione dei portatori minoritari, favorisce un'ulteriore migrazione

di lacune dalla regione p verso la regione n e di elettroni nel senso opposto. A tali flussi di portatori di carica corrispondono due correnti equiverse, la cui somma è detta corrente diretta.

Inoltre, per effetto di tale migrazione di portatori maggioritari, la regione di carica spaziale si assottiglia.



Figura 3.8: Diodo a polarizzazione diretta. [41]

3.7 Celle fotovoltaiche ed effetto fotovoltaico

Una cella fotovoltaica, o anche detta cella solare, non è altro che un fotodiodo a semiconduttore in grado di sfruttare l'effetto fotovoltaico per convertire la radiazione luminosa incidente in energia elettrica.

In particolare, in fisica dello stato solido, per effetto fotovoltaico si intende quel fenomeno fisico che si realizza quando un elettrone, eccitato a causa dell'assorbimento di un fotone incidente sul materiale (generalmente semiconduttore), passa dalla banda di valenza nella banda di conduzione. Ricordando che l'energia di un fotone è espressa dalla seguente:

$$E_{ph} = h \,\nu = h \,\frac{c}{\lambda} \tag{3.21}$$

dove h è la costante di Planck, v e λ sono la frequenza e la lunghezza d'onda della radiazione luminosa, c è velocità della luce nel vuoto, e che la distanza fra le bande di conduzione e di valenza è la cosiddetta banda proibita E_g, si deduce che non tutti i fotoni sono in grado di innescare l'effetto fotovoltaico. Infatti, il fotone incidente deve aver energia E_{ph} \geq E_g e quindi lunghezza d'onda $\lambda \leq \lambda_c$:

$$\lambda_c = h \frac{c}{E_g} \tag{3.22}$$

Pertanto, quando un flusso luminoso sufficientemente energetico incide sul materiale, un certo numero di elettroni, assorbendo i fotoni, acquisisce un'energia sufficiente per rompere i legami covalenti con i rispettivi atomi e passare dalla banda di valenza in quella di conduzione; al tempo stesso, il loro passaggio è responsabile della formazione di un equivalente numero di lacune in banda di valenza. In altre parole, si ha una generazione stimolata di coppie elettrone-lacuna.

Se i portatori di carica vengono generati in prossimità della giunzione, per effetto del campo elettrico di built-in, vengono immediatamente separati ed è impedita la loro ricombinazione.

Dunque, gli elettroni vengono respinti verso la regione n del semiconduttore, mentre le lacune sono trascinate verso la regione p. Una volta attraversato il campo, gli elettroni liberi e le lacune non tornano più indietro perché il campo, agendo come un diodo, impedisce loro di invertire marcia.

Inoltre, la ripetuta migrazione dei portatori di carica è responsabile dell'accumulo di carica positiva nella regione p e di carica negativa nella regione n, causando quindi la polarizzazione diretta della giunzione. Questa separazione delle cariche dà così origine ad una differenza di potenziale tra le estremità della giunzione, capace di far circolare una corrente elettrica in un eventuale circuito resistivo esterno. Invece, se la generazione avviene lontano dalla zona di giunzione, generalmente le cariche libere si ricombinano prima che possano raggiungere il bordo della regione di carica spaziale.

3.8 Fotovoltaico a film sottile

Sfruttare l'energia del sole per produrre elettricità si è dimostrata una delle soluzioni più interessanti e promettenti alla crisi energetica mondiale, conseguenza dell'intreccio tra la crescente domanda di energia, l'esaurimento delle risorse fossili e la necessità di salvaguardare la salute dell'uomo e dell'ambiente: l'energia solare infatti, insieme alle altre forme di energie rinnovabili e alternative a quella fossile (i.e. eolica, idroelettrica e geotermica), essendo prodotta da una fonte pulita, naturale, largamente disponibile ed inesauribile come il sole, consentirebbe una maggiore sostenibilità ambientale delle attività umane e non solo.

La tecnologia in grado di convertire la luce solare in elettricità, ovvero una cella solare, deve tuttavia essere affidabile ed economica per competere con le altre fonti energetiche, fossili e rinnovabili. Per questo motivo diverse tecnologie solari tra cui wafer, film sottile e organico, sono state studiate con l'obiettivo di migliorarne l'affidabilità e l'efficienza, minimizzandone al tempo stesso i costi.

Attualmente la tecnologia in grado di offrire le migliori performance è rappresentata dai wafer in silicio cristallino⁶ (monocristallino o policristallino) oppure in arseniuro di gallio GaAs, i cui dispositivi sono utilizzati in applicazioni militari o spaziali a causa dei costi maggiori. Questa tecnologia, se da un lato offre la più alta efficienza di conversione energetica, non può competere dall'altro con i minor costi delle celle a film sottile, in virtù del minore utilizzo di materiale e del minor consumo di energia durante il processo di fabbricazione.

Le celle a film sottile (thin film solar cells), oltre ai benefici economici, offrono numerosi vantaggi: il fotovoltaico a film sottile, pur non avendo attualmente delle efficienze confrontabili con quelle delle

⁶ I pannelli fotovoltaici costituiti da celle al silicio cristallino rappresentano una quota del 70% del mercato fotovoltaico globale [42].

celle al silicio cristallino, non ha ancora raggiunto una completa maturità tecnologica ed offre ampi margini di miglioramento.

I pannelli a film sottile, inoltre, sono produttivi anche in condizioni di poca luminosità, con luce diffusa, o con un'inclinazione non ottimale; sono dunque installabili in posizione verticale o orizzontale, o non perfettamente a sud, offrendo comunque un rendimento superiore rispetto ai moduli fotovoltaici in silicio cristallino.

Queste caratteristiche, unite alla flessibilità, al ridotto spessore e alla minor dipendenza dell'efficienza dalla temperatura di funzionamento, offrono un grande potenziale di crescita, specialmente nel contesto residenziale: infatti, i pannelli fotovoltaici a film sottile possono rivestire intere facciate di edifici e, nel caso delle tecnologie solari "trasparenti", possono integrarsi nelle superfici vetrate, e quindi consentirebbero di sfruttare le grandi superfici perimetrali per la produzione di energia elettrica, senza occupare nuovi spazi.

I moduli fotovoltaici a film sottile attualmente disponibili sul mercato possono essere classificati sia per il tipo di supporto che per i materiali semiconduttori con cui è realizzato il film.

Nel dettaglio, i supporti possono essere sia di vetro che di materiali plastici: nel primo caso il modulo fotovoltaico si presenta rigido, mentre nel secondo caso il modulo risulta essere molto più flessibile e adattabile a superfici irregolari e non piane.

I materiali semiconduttori comunemente impiegati sono:

- silicio amorfo⁷ (a-Si) o carburo di silicio amorfo (a-SiC);
- tellururo di cadmio (CdTe). I pannelli al CdTe costituiscono la tecnologia solare a film sottile a più alta efficienza e a minor costi, e pertanto sono la tipologia attualmente più diffusa in commercio. Per contro questo materiale contiene una grande quantità di cadmio, sostanza cancerogena per l'uomo.
- seleniuro di rame, indio e gallio (CIGS) o diseleniuro di rame e indio (CIS). I pannelli al CIGS di piccole dimensioni hanno raggiunto un'efficienza del 20%, ma su larga scala presentano delle prestazioni molto più basse. I pannelli al CIS, invece, hanno efficienze molto più basse.
- arseniuro di gallio (GaAs). I pannelli al GaAs offrono elevate prestazioni, ma i costi elevati li rendono interessanti soltanto per applicazioni aerospaziali o militari.

Questi materiali sono tutti semiconduttori a banda diretta, caratteristica indispensabile per poterli utilizzare sotto forma di film sottili.

⁷ Una struttura amorfa è senza una struttura in cui gli atomi formano un reticolo disordinato e senza un ordine prestabilito.

3.9 Fotovoltaico a film sottile trasparente

Tra le tecnologie a film sottile attualmente in commercio o in fase di sperimentazione, i cosiddetti pannelli fotovoltaici "trasparenti" costituiscono una tipologia molto interessante: tali pannelli, infatti, in virtù della loro capacità di assorbire solo alcune componenti dello spettro solare, risultano più o meno opachi ad occhio nudo. Questa tecnologia costituisce quindi una valida alternativa alle tradizionali superfici vetrate, non solo su abitazioni di tipo privato, ma anche in grandi strutture ad uso pubblico e commerciale come fabbriche, centri commerciali, stadi ecc., essendo in grado di migliorare drasticamente l'efficienza energetica degli edifici.

Infatti, i pannelli fotovoltaici trasparenti, oltre ad una funzione strutturale, svolgerebbero anche una funzione energetica, producendo elettricità pulita e rinnovabile a partire dalla radiazione solare, e garantirebbero al contempo un isolamento termico ed acustico, il tutto senza compromettere la resa estetica dell'edificio.

Il fotovoltaico trasparente tuttavia, ha anche degli svantaggi, come i costi elevati e le prestazioni energetiche sensibilmente inferiori rispetto agli impianti classici. Infatti, le celle solari trasparenti devono inevitabilmente lasciar passare alcune componenti della radiazione solare affinché si presentino più o meno trasparenti.

I pannelli fotovoltaici trasparenti possono essere di tre tipologie:

- in silicio amorfo (a-Si), oppure in carburo di silicio amorfo (a-SiC) per garantire una maggior trasparenza;
- a base organica. In particolare, un pannello fotovoltaico a base organica, anche chiamato concentratore solare luminescente trasparente, consiste di piccole molecole organiche, comprese tra due vetri, in grado di assorbire le radiazioni UV e del vicino infrarosso e di deviarle verso il bordo della struttura, dove sono convertite in energia elettrica da sottili strisce di celle fotovoltaiche in silicio cristallino. Apparentemente questi dispositivi risultano trasparenti per l'occhio umano, incapace di percepire tali componenti dello spettro.
- a base di grafene, ancora in fase di sperimentazione ma, secondo recenti studi, in grado di offrire delle ottime performance.

3.10 Smart windows elettrocromiche alimentate da celle solari trasparenti

Un'interessante applicazione della tecnologia fotovoltaica trasparente avviene nelle smart windows elettrocromiche: una cella fotovoltaica a film sottile trasparente, infatti, può essere utilizzata per alimentare il materiale elettrocromico presente in una finestra intelligente.

Un smart window elettrocromica che integra un film fotovoltaico trasparente potrebbe quindi sfruttare i vantaggi offerti da entrambe le tecnologie: infatti, da un lato, gestendo intelligentemente l'ingresso della radiazione solare mediante la modulazione delle proprie caratteristiche ottiche di

trasmissione, consentirebbe di ridurre i consumi energetici per la climatizzazione e l'illuminamento degli ambienti interni. Dall'altro, impiegherebbe una fonte rinnovabile come l'energia solare per garantire il funzionamento del materiale elettrocromico, senza dover ricorrere a sorgenti elettriche esterne.

Le finestre intelligenti elettrocromiche integrate con fotovoltaico (PV-integrated EC smart windows) possono presentarsi in diverse configurazioni. La più comune, presentata nelle pubblicazioni [43-45], consiste nell'inserire una cella fotovoltaica tra il substrato in vetro e il dispositivo EC, come illustrato nella seguente figura.



Figura 3.9: Struttura schematica di una smart window elettrocromico-fotovoltaica.

Per quanto concerne la cella fotovoltaica, essa consiste di una struttura p-i-n in a-Si, o in a-SiC per una maggior trasparenza, depositata a 200 ÷ 400 °C su un substrato in vetro, ricoperto da un sottile strato di ossido conduttore trasparente (TCO), ad esempio ossido di Indio (ITO). Lo strato attivo intrinseco viene inserito per incrementare la vita media dei portatori di carica e dunque l'efficienza della cella: infatti, le coppie elettrone-lacuna generate negli strati p ed n tendono a ricombinarsi velocemente a causa di un maggior numero di interazioni e perdite resistive, indotte dal disordine più elevato della struttura cristallina del a-Si o a-SiC rispetto al reticolo del silicio cristallino.

Un ulteriore film sottile di materiale conduttivo viene depositato sullo strato n per garantire il collegamento elettrico tra i dispositivi PV e EC. Quest'ultimo è composto da tre strati di materiale elettrocromico (e.g. WO₃), elettrolita (e.g. Nafion) ed un film in grado di immagazzinare ioni, di materiale elettrocromico con proprietà complementari al primo; talvolta la funzione di storage può essere assegnata allo stesso TCO.

Collegando i tre strati conduttori attraverso una batteria e un circuito di controllo, il funzionamento del dispositivo può essere controllato dall'utente in modalità manuale oppure automaticamente dai circuiti esterni. Inoltre, quando il dispositivo viene illuminato e si vuole ridurre la trasmittanza del film elettrocromico, per rendere la finestra più opaca, tramite il sistema di controllo vengono direttamente

45

messi in contatto i film TCO superiore ed inferiore. Nel momento in cui i processi di colorazione si interrompono, l'energia extra generata dal dispositivo viene immagazzinata in una batteria ricaricabile; il sistema di controllo provvede quindi a collegare i film centrale ed inferiore di TCO. L'energia accumulata potrebbe essere utilizzata in un secondo momento per alimentare il film elettrocromico; in questo caso sarà necessario collegare elettricamente i film superiore e centrale di TCO.

Un'ulteriore possibilità di integrazione delle tecnologie elettrocromico e fotovoltaico trasparente è presentata in [46]: una soluzione elettrocromica viene inserita tra due pannelli in vetro, di cui uno di essi svolge la funzione di substrato per una cella fotovoltaica a film sottile trasparente in a-Si.



Figura 3.10: a) vista prospettica e b) sezione trasversale schematizzate di un smart window con soluzione elettrocromica, integrata con PV. [46]

Nel dettaglio, la cella fotovoltaica consiste di tre film in a-Si drogato n, intrinseco e drogato p, compresi tra due elettrodi in ossido conduttivo trasparente TCO; tali elettrodi sono condivisi con il dispositivo EC.

Il meccanismo di funzionamento di questo device è il seguente: la radiazione solare incidente sulla cella fotovoltaica genera delle coppie elettrone-lacuna. Quelle generate nello strato intrinseco risentono dal campo elettrico di built-in: gli elettroni pertanto si muovono verso l'elettrodo negativo (catodo), mentre le lacune verso l'elettrodo positivo (anodo). I portatori di carica, accumulandosi agli elettrodi, danno origine ad una differenza di potenziale, in grado di alimentare la reazione redox all'interno della soluzione elettrocromica ed indurre il passaggio dallo stato incolore a quello colorato. Quando la finestra cessa di essere illuminata, la tensione ai capi degli elettrodi diminuisce fino ad azzerarsi; la soluzione elettrocromica sbiadisce gradualmente, fino a ritornare nello stato originale trasparente. Questa configurazione se da un lato offre una maggiore trasparenza nello stato incolore ed un più alto contrasto ottico tra gli stati incolore e colorato rispetto alla struttura a strati rappresentata in Fig. 3.9, dall'altro potrebbe avere problemi di corrosione dei film in silicio da parte della soluzione elettrocromica. Per questi motivi è stata proposta la seguente configurazione [47]:



Figura 3.11: Schematizzazione di una smart window elettrocromico-fotovoltaica. [47]

Analogamente alla configurazione precedente, le celle fotovoltaiche, costituite da tre film sottili p-i-n in a-Si, sono depositate a strisce sul substrato in vetro, ricoperto da un film di TCO che svolge la funzione di anodo. Sul film di a-Si drogato p di ciascuna striscia è depositato un ulteriore film di TCO, che svolge la funzione di catodo. Il dispositivo, inoltre, prevede l'utilizzo di due elettrocromici, uno catodico depositato sull'elettrodo negativo e l'altro anodico depositato sull'elettrodo positivo.

Infine, l'elettrolita, indispensabile per la migrazione degli ioni da un film elettrocromico all'altro, è compreso tra i due pannelli in vetro che costituiscono il rivestimento del dispositivo.

Per consentire di regolare la trasmittanza del dispositivo in maniera indipendente dalle condizioni esterne, a differenza della configurazione in Fig. 3.10, si è pensato di separare elettricamente gli elettrodi della cella solare da quelli del dispositivo EC e di inserire un ulteriore elettrodo, normalmente isolato elettricamente, per collegare i due dispositivi [47].

Nel dettaglio, la passivazione di tale secondo elettrodo può realizzarsi in due modi: il primo consiste nell'utilizzare un processo di incisione laser per realizzare due canali sull'anodo in modo da ottenere un altro elettrodo separato elettricamente dall'anodo stesso (Fig. 3.12 a). Il secondo metodo consiste nel depositare sull'anodo un materiale isolante (e.g. SiO_x o SiN_x) e successivamente il film di TCO (Fig. 3.12 b). Il collegamento elettrico tra gli elettrodi della cella fotovoltaica e il film di TCO viene affidato ad un sistema di controllo.



Figura 3.12: Schematizzazione di una smart window elettrocromico-fotovoltaica regolabile. [47]

Capitolo 4

Film sottili e tecniche di deposizione

Nel presente capitolo si intende fornire una descrizione delle tecniche di deposizione di film sottili, largamente impiegate per la fabbricazione di dispositivi microelettronici, quali transistor, memorie e sensori; maggiore attenzione è rivolta ai processi di polverizzazione catodica e deposizione chimica da fase vapore assistita da plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD), utilizzati nelle attività sperimentali rispettivamente per la deposizione dei film sottili di materiale elettrocromico e fotovoltaico. Vengono infine illustrate le tecnologie del vuoto, mediante le quali è possibile realizzare condizioni di alto vuoto (HV) e di ultra-alto vuoto (UHV).

4.1 Classificazione delle tecniche di deposizione

Per *film* sottile si intende lo strato di materiale, di spessore compreso fra qualche decina di micrometri fino a frazioni di nanometro, ottenuto tramite un processo di deposizione sulla superficie di un supporto, detto *substrato*, solitamente di materiale differente dal film.

Le tecniche per la deposizione di film sottili sono molteplici ed ognuna di esse coinvolge processi differenti; inoltre, ogni metodo di deposizione è caratterizzato da due fasi, ovvero il trasporto dei costituenti chimici all'interno della fase vapore e la loro adesione al substrato.

La fase del trasporto riguarda il meccanismo che permette il passaggio degli atomi estratti dalla *sorgente* (o *target*, nel caso di deposizione mediante la tecnica dello sputtering) alla superficie del substrato, mentre la fase del fissaggio riguarda il processo fisico o chimico responsabile della crescita del film.

Dati i diversi processi che agiscono nella fase di trasporto, di natura fisica o chimica, le diverse tecniche si suddividono in due categorie: *Physical Vapor Deposition* e *Chemical Vapor Deposition*.

4.2 Deposizione fisica da vapore

La deposizione fisica da vapore o Physical Vapor Deposition, spesso abbreviata in PVD, comprende tutti quei metodi di deposizione atomica (o molecolare) nei quali il materiale viene evaporato, attraverso diversi tipi di processi fisici, da una sorgente solida o liquida in forma di atomi (o molecole) e trasportato in forma di vapore, attraverso un ambiente sottovuoto o al plasma, fino al substrato, dove condensa.

In particolare, ogni processo PVD consiste delle seguenti tre fasi:

- Evaporazione o sublimazione del materiale sorgente per ottenere una specie aeriforme;
- Trasporto degli atomi o delle molecole allo stato gassoso e successiva condensazione sulla superficie del substrato;

 Crescita del film sulla superficie del substrato. Nel dettaglio questa fase comprende la seguente sequenza di fenomeni: aggregazione di atomi o molecole condensate in nuclei, crescita delle isole, coalescenza di isole, sviluppo di una struttura continua, aumento dello spessore.

Quasi tutti i processi PVD avvengono in condizioni di alto vuoto o ultra-alto vuoto, per facilitare i processi di evaporazione e la diffusione delle particelle dalla sorgente al substrato e per ridurre la possibilità di contaminazione da parte di gas residui nel reattore.

I processi PVD possono essere usati per creare film elementari, ma anche rivestimenti di composti, attraverso le cosiddette deposizioni reattive, ottenuti dalle reazioni chimiche fra i vapori del materiale sorgente ed i gas reattivi immessi in camera (e.g. azoto o ossigeno, rispettivamente per deposizioni di nitruri ed ossidi). Lo strato ottenuto inoltre, può variare da monocristallo ad amorfo, più o meno compatto, puro o impuro, sottile o spesso, a seconda dei parametri di processo.

Una delle problematiche principali dei processi PVD è la cosiddetta *step coverage*, ossia la difficoltà di creare film uniformi su superfici ruvide e zone non perpendicolari alla direzione di deposizione; il riscaldamento e la rotazione del substrato, per variare l'angolo di incidenza del fascio di particelle, consentono di mitigare il problema.

I metodi PVD possono essere classificati in funzione del tipo di processo fisico responsabile dell'estrazione delle particelle dalla sorgente: si distinguono infatti, i *processi termici* e lo *spruzzamento catodico* (sputtering), a seconda che l'energia venga fornita sotto forma di calore o mediante bombardamento ionico, rispettivamente.

4.3 Processi termici

I processi termici a loro volta possono essere distinti a seconda del modo in cui avviene il riscaldamento della sorgente in:

Evaporazione termica, anche detta evaporazione sottovuoto, è una tecnica di deposizione di film sottili che sfrutta l'effetto Joule: infatti, nella forma più semplice, una corrente di notevole intensità attraversa un crogiolo di metallo refrattario o un filo metallico immerso in un crogiolo ceramico, contenente il materiale sorgente da depositare. Il materiale evapora o sublima grazie al calore prodotto e raggiunge sotto forma di vapore il substrato, situato in posizione elevata, dove condensa formando il deposito. Dal momento che gli atomi si muovono lungo linee rette all'interno della camera di evaporazione, il substrato è solitamente posto su un supporto rotante; la rotazione del substrato infatti migliora l'uniformità del deposito ed assicura una copertura completa, soprattutto nel caso di superfici non piane o ruvide.

Il processo è condotto in vuoto in una scala di pressione fra 10⁻⁵ e 10⁻⁹ Torr, a seconda del livello di contaminazione tollerato.



Figura 4.1: Schema di deposizione da evaporazione termica. [48]

Evaporazione ad arco: in questa tecnica di deposizione la sorgente solida svolge la funzione di anodo e il substrato quella di catodo, o viceversa. L'esposizione della sorgente ad un arco elettrico ad alta corrente e bassa tensione, ottenuto mediante l'applicazione di un flusso di corrente localizzato in una piccola regione dell'elettrodo, produce un intenso riscaldamento e di conseguenza la sua vaporizzazione. Le particelle emesse fortemente ionizzate sono quindi attratte dal substrato avente polarità opposta, depositandosi anche su zone di quest'ultimo che non sono in linea di visione con la sorgente.

Generalmente l'arco elettrico è in movimento sulla superficie della sorgente, per garantire un consumo uniforme ed impedire che l'intera sorgente raggiunga la temperatura di fusione.

Naturalmente questa tecnica è utilizzabile soltanto per i depositi di materiali conduttivi elettricamente. Talvolta è anche possibile introdurre in camera dei gas reattivi, che reagendo con i vapori ionizzati, consentono la formazione di materiali composti.

 Evaporazione con fascio elettronico, che consiste nell'investire la sorgente solida con un fascio collimato di elettroni, emesso da un filamento riscaldato e focalizzato con campi elettromagnetici. Gli elettroni, incidendo sulla superficie della sorgente, dissipano la loro energia cinetica in calore, che riscalda localmente il materiale contenuto nel crogiolo.

Questa tecnica consente di raggiungere maggiori velocità di crescita e di ottenere film meno contaminati che nel caso della evaporazione termica, in quanto l'evaporazione avviene a livello più locale nel materiale, lasciando il crogiolo ad una temperatura relativamente più bassa, solitamente refrigerato con acqua.



Figura 4.2: Schema di deposizione da evaporazione con fascio elettronico. [49]

Deposizione ad impulsi laser, o in inglese Pulsed Laser Deposition, è una tecnica che sfrutta il fenomeno dell'ablazione laser per vaporizzare il materiale dal target. Infatti, una volta colpito il target, l'energia del laser è convertita dapprima in eccitazione elettronica e successivamente in energia termica, meccanica e chimica, dando luogo all'emissione di particelle dal target stesso sotto forma di un getto di plasma (plasma plume), diretto sulla superficie del substrato.

Con questa tecnica si possono realizzare depositi di semiconduttori e superconduttori, ma la sua applicazione è limitata dalla difficoltà di trovare un laser della lunghezza d'onda adeguata allo specifico materiale da depositare a alla difficoltà di depositare su substrati di larga area.



Figura 4.3: Schema di deposizione ad impulsi laser. [50]

4.4 Sputtering

La deposizione a polverizzazione catodica, o meglio nota come sputtering, è un ulteriore esempio di processo di deposizione fisica da vapore in cui l'evaporazione del target avviene per effetto del bombardamento da parte di particelle energetiche (ioni) provenienti da un plasma, ottenuto ionizzando un gas inerte (e.g. argon) ad elevata purezza e bassa pressione mediante l'applicazione di un'elevata tensione tra due elettrodi (anodo e catodo).

In particolare, l'applicazione di una differenza di potenziale ai capi degli elettrodi genera un campo elettrico che accelera gli elettroni presenti nel plasma, i quali collidono con gli atomi del gas producendo la liberazione degli elettroni più esterni (a minor energia) dal legame coi nuclei, ionizzando il gas e rendendolo conduttore.

Si instaura quindi una reazione a catena, durante la quale gli elettroni liberi, per effetto del campo elettrico vengono accelerati verso l'anodo e durante il loro cammino collidono con atomi neutri di gas, generando ioni positivi (i.e. cationi) e nuovi elettroni che, a loro volta, non appena avranno acquisito una sufficiente energia cinetica, ionizzeranno altri atomi di gas.

Gli ioni invece, essendo carichi positivamente, risentono dell'attrazione elettrostatica esercitata dal target, che svolge la funzione di catodo (i.e. elettrodo negativo); gli ioni quindi, accelerati verso il target, impattano sulla superficie, e se possiedono un'energia sufficientemente elevata, riescono a scalzare atomi e molecole, portandole in stato di vapore, e causano l'emissione di elettroni secondari. Gli atomi espulsi dal target raggiungono la superficie del substrato, dove si depositano.

In realtà, l'emissione di tali particelle non deriva da un singolo urto, ma è conseguenza di una cascata di collisioni, non essendo possibile che una sola collisione produca una componente di velocità diretta verso l'esterno del target. Infatti, la collisione degli ioni con il target comporta un trasferimento dei loro momento ed energia cinetica agli atomi di superficie, che a loro volta scambiano energia con gli atomi situati più in profondità. Quando gli atomi interni del target interagiscono nuovamente con gli atomi di superficie, quest'ultimi vengono espulsi.



Figura 4.4: Rappresentazione del fenomeno dello sputtering. [51]

4.4.1 Efficienza di sputtering

Una figura di merito di questi processi è l'*efficienza* o *resa di sputtering*, SY, definita come il rapporto fra il numero di particelle emesse dal target e quello di ioni incidenti.

$$SY = \frac{\# \text{ particelle emesse dal target}}{\# \text{ ioni incidenti}}$$

L'efficienza di sputtering dipende da diversi fattori, come:

- la natura del gas di processo;
- il materiale costituente il target, da cui dipende l'energia di legame. Si osservi a tal proposito che quanto più piccola è l'energia di legame del materiale da depositare tanto minore è l'energia cinetica degli ioni necessaria;
- la traiettoria e l'energia degli ioni. Infatti, gli ioni devono possedere un'energia sufficiente per rompere i legami e scalzare gli atomi dal target; se tale energia è molto più elevata oppure molto piccola, le particelle bombardanti rispettivamente penetrano in profondità (processo di impiantazione ionica), o penetrano in superficie per poi essere lentamente desorbiti e ritornare nella fase di vapore.



Figura 4.5: Resa di sputtering in funzione dell'energia degli ioni Ar⁺. [51]

Invece, la dipendenza di SY dalla traiettoria degli ioni si spiega attraverso semplici considerazioni geometriche: con un'incidenza obliqua degli ioni rispetto alla normale alla superficie del target, cresce la probabilità che le collisioni conferiscano agli atomi di superficie una componente di velocità diretta verso l'esterno e dunque la resa stessa.

4.4.2 Fattori di influenza

In un processo di sputtering, la qualità e le caratteristiche del film da depositare dipendono dai seguenti parametri, controllabili più o meno direttamente:

- potenza (tensione e corrente) applicata agli elettrodi per ionizzare il gas;
- temperatura e polarizzazione del substrato;
- pressione del gas di processo, controllabile regolando il flusso di ingresso nel reattore;
- distanza target substrato;
- durata della deposizione.

4.4.3 Configurazioni dei processi di Sputtering

I processi di sputtering possono essere classificati in base alla tipologia di alimentazione della scarica nel seguente modo:

Sputtering DC: si utilizza l'alimentazione in corrente continua per ionizzare il gas e generare la scarica a bagliore (plasma). Infatti, ai capi dei due elettrodi, che svolgono contemporaneamente la funzione di porta target (catodo) e di porta substrato (anodo), viene applicata una elevata tensione dell'ordine di migliaia di volt, tramite un alimentatore a corrente continua.

In un processo di sputtering DC, la scelta della pressione di lavoro è estremamente importante: infatti, basse pressioni possono impedire l'autosostentamento della scarica, a causa di un insufficiente tasso di ionizzazione, mentre alte pressioni ostacolano il cammino degli adatomi verso il substrato a causa dell'eccessivo numero di collisioni, riducendo così la velocità di deposizione.

Un difetto di questa tecnica consiste nei bassi tassi di deposizione ottenibili; l'efficienza può comunque essere migliorata mediante l'introduzione di un sistema magnetron, oltre che con la polarizzazione del substrato.

Un ulteriore metodo attraverso cui è possibile aumentare la velocità di deposizione consiste nell'utilizzo di tre elettrodi: un anodo (porta substrato), un catodo (porta target) ed una sorgente di elettroni termoionica a filamento separata. In questo modo, gli elettroni emessi dalla sorgente aggiuntiva, accelerati verso l'anodo, ionizzano in maniera consistente il gas; ciò permette di aumentare il numero di ioni che bombardano il target, mantenendo costante la potenza applicata agli elettrodi. Questa configurazione, chiamata scarica supportata da elettroni, offre un miglior controllo dei parametri di processo.



Figura 4.6: Schema di deposizione per sputtering DC con polarizzazione del substrato. [52]

Sputtering AC (RF): questa tecnica viene utilizzata per realizzare film di materiali isolanti e prevede l'uso di una sorgente di alimentazione della scarica di tipo alternato, per impedire il cosiddetto effetto di "scomparsa dell'anodo", che consiste nell'accumulo di una carica superficiale, costituita da ioni positivi, sulla superficie del target di materiale dielettrico, che non permetterebbe di sostenere la scarica in caso di alimentazione in continua.

Infatti, l'inversione della polarità dei due elettrodi dopo ogni semiciclo permette di eliminare lo strato di ioni positivi, depositatosi sulla superficie di materiale isolante del target durante il primo semiciclo, con gli elettroni attirati durante il semiciclo successivo.

Tuttavia, a frequenze industriali (i.e. centinaia Hz), dopo un intero ciclo si ha una corrente di scarica mediamente nulla. Passando però a frequenze maggiori dell'ordine dei MHz, dette radiofrequenze, si può sfruttare la differenza di mobilità tra ioni ed elettroni: gli ioni, più pesanti e quindi meno mobili degli elettroni, non hanno tempo a sufficienza per transitare dal plasma agli elettrodi, che per la gran parte del ciclo avranno un potenziale negativo. Su queste considerazioni si basa il funzionamento dello *Sputtering RF*, che generalmente utilizza una frequenza di 13.56 MHz.

Lo sputtering in radiofrequenza consente, inoltre, di ottenere una maggior velocità di deposizione: infatti, l'oscillazione del campo elettrico all'interno del plasma incrementa il moto degli elettroni e dunque la probabilità di collisioni ionizzanti. Il plasma quindi ha una maggiore densità rispetto allo sputtering DC, che si traduce in una più alta corrente ionica e in un processo di deposizione più rapido.

 Magnetron Sputtering: questa tecnica consente di migliorare le prestazioni ed accelerare i tassi di deposizione dei processi di sputtering DC, aumentando il tasso di ionizzazione in prossimità della superficie del catodo, cosicché un maggior numero di ioni bombardino la sua superficie ed asportino il materiale dal target più rapidamente.

Infatti, il sistema magnetron genera un campo magnetico, diretto parallelamente alla superficie del catodo. In questo modo, gli elettroni secondari (i.e. e⁻ emessi dal catodo a seguito del bombardamento ionico della sua superficie) per effetto della forza di Lorentz sono costretti a descrivere traiettorie perpendicolari sia al campo elettrico (perpendicolare agli elettrodi) che allo stesso campo magnetico, e dunque parallele alla superficie catodica.

Tale trappola magnetica determina quindi un maggior numero di elettroni sopra il target, che collidendo con le molecole del gas, genera un maggior numero di ioni.



Figura 4.7: Schema di deposizione per sputtering DC con polarizzazione del substrato e sistema magnetron. [53]

Un reattore provvisto di sistema magnetron generalmente possiede un catodo di geometria circolare/planare; in corrispondenza della regione centrale, al di sotto del target, sono collocati uno o più magneti con una determinata polarità, mentre all'esterno si dispone una corona circolare di magneti aventi polarità opposta.

Il sistema di magnetron sputtering, inoltre, può avere due diverse configurazioni di campo magnetico: una configurazione bilanciata ed una configurazione sbilanciata.

Nella *configurazione bilanciata* le linee di campo magnetico dei magneti centrali si richiudono totalmente sui magneti esterni. In questo modo il plasma rimane fortemente confinato a ridosso del target, per cui il substrato, situato in una zona a bassa densità di plasma, assorbe una corrente ionica insufficiente per ottenere una efficace deposizione degli adatomi.

Nella *configurazione sbilanciata*, al contrario, il flusso del campo di induzione magnetica passante per i magneti centrali non si richiude totalmente sui magneti della corona esterna; questa configurazione a sua volta comprende due tipologie differenti: TIPO I e TIPO II.



Figura 4.8: Configurazioni bilanciata (a), sbilanciata TIPO I (b), sbilanciata TIPO II (c) di un sistema magnetron. [54]

 Sputtering reattivo: questa tecnica consiste nell'introdurre nella camera gas reattivi insieme al normale gas di processo, per ottenere film di materiale composto; ad esempio, si utilizzano ossigeno ed azoto rispettivamente per le deposizioni di ossidi e di nitruri.

Dal momento che in questa tecnica di deposizione di film sottili sono coinvolti sia il processo fisico dello sputtering che delle reazioni chimiche tra i gas reattivi e gli atomi sputterati appena depositati sul substrato, essa può considerarsi una via di mezzo tra i processi PVD e CVD.

4.5 Deposizione chimica da vapore

La deposizione chimica da vapore o Chemical Vapor Deposition, spesso abbreviata in CVD, comprende tutti quei processi per la realizzazione di film sottili che sfruttano reazioni chimiche di dissociazione di molecole, attivate dal calore del substrato ed eventualmente assistite da altre forme di energia, delle specie gassose introdotte nel reattore, dette propriamente precursori.

Le CVD offrono numerosi vantaggi, come la possibilità di ottenere depositi omogenei persino su superfici complesse, con buone densità ed uniformità, e con un elevato grado di purezza (grazie all'utilizzo di flussi gassosi privi di impurità). Inoltre, a confronto con alcuni processi PVD, le tecniche CVD permettono di ottenere dei ratei di deposizione più alti.

Per contro, i processi CVD richiedono l'utilizzo di sostanze volatili a temperatura ambiente, condizione non sempre garantita, e di gas tossici, infiammabili, esplosivi e/o corrosivi, con la conseguente necessità di predisporre delle misure adeguate per l'uso e lo stoccaggio, nonché di sofisticati apparati di controllo. Un altro problema dei processi CVD è legato alle altissime temperature raggiunte, alle quali gli acciai (con cui sono fatti le pareti del reattore) potrebbero non essere in grado di garantire delle ottimali proprietà meccaniche. Le alte temperature rappresentano anche una limitazione per i materiali impiegabili come substrati.

Analogamente ai processi PVD, anche le tecniche CVD sono realizzate in condizioni di alto vuoto HV o ultra-alto vuoto UHV al fine di garantire la purezza dei depositi.

4.5.1 Fasi di un processo CVD

In un processo CVD si possono distinguere le seguenti fasi:

- introduzione nel reattore dei gas reagenti, detti anche precursori, insieme a dei gas di trasporto (e.g. Argon, Azoto, Elio), detti invece carriers, che hanno la funzione di trasportare e diluire il precursore;
- trasporto delle molecole del gas verso la superficie del substrato;
- adsorbimento chimico delle molecole sul substrato: le forze di Van Der Walls debolmente attrattive garantiscono il legame tra il substrato e le molecole;

- diffusione delle molecole sul substrato e decomposizione in radicali: l'elevata temperatura del substrato è responsabile della rottura dei legami chimici molecolari e della formazione di radicali mediante processi di pirolisi. Si osservi che nel processo PECVD, la formazione dei radicali avviene già nella fase gassosa grazie al fenomeno della dissociazione per impatto elettronico.
- diffusione dei radicali sulla superficie;
- nucleazione e crescita del film.

4.5.2 Classificazione dei processi CVD

I processi CVD possono essere classificati in funzione della sorgente di energia utilizzata per attivare le reazioni chimiche di dissociazione dei gas. Si distinguono infatti:

 CVD termica: questa classe comprende tutti i processi CVD in cui le reazioni chimiche di dissociazione dei gas precursori sono attivate mediante un processo di riscaldamento locale del substrato o dell'intera camera di deposizione.

I processi CVD termici possono essere realizzati sia a pressione atmosferica (APCVD) che a basse pressioni (LPCVD). Nel primo caso, i gas precursori vengono spesso miscelati con gas di trasporto (e.g. H₂, N₂) ed il substrato è riscaldato localmente, fino a temperature comprese tra 600 e 1000 °C, mediante lampade o avvolgimenti elettrici. Il riscaldamento locale del substrato, piuttosto che dell'intero reattore consente di evitare reazioni indesiderate nel gas di processo.

Nel secondo caso, invece, grazie alle basse pressioni in camera, il riscaldamento può essere sia locale (i.e. reattore a pareti fredde) sia dell'intero reattore (i.e. reattore a pareti calde).



Figura 4.9: Schema di un sistema CVD termico. [55]

 CVD assistita da plasma: questa tecnica, molto spesso indicata con la sigla PECVD (acronimo per Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition), si basa sull'applicazione di una differenza di potenziale tra due elettrodi per ionizzare i gas precursori ed ottenere un plasma; agli elettroni presenti nel plasma viene quindi assegnato il compito di dissociare le sostanze gassose.

Questa tecnica pertanto consente di ottenere, a parità di temperatura, una più alta velocità di deposizione, grazie alla dissociazione più efficiente, e di mantenere il substrato a temperature

sensibilmente più basse (comprese tra 100 °C e 400 °C) in confronto alla CVD termica; quest'ultima caratteristica la rende ideale per deposizioni su substrati con basse temperature di fusione.

Tuttavia, la PECVD può produrre danni da radiazioni nel film ed introdurre impurità, provenienti dall'elettrodo superiore o dalle pareti della camera: infatti, gli ioni presenti nel plasma, se possiedono un'energia elevata (i.e. diverse centinaia di eV) possono bombardare il substrato o il film, agendo come una possibile fonte di danno fisico.



Figura 4.10: Schema di un sistema Plasma Enhanced CVD. [56]

Analogamente ai processi di sputtering, l'alimentazione della scarica può essere in corrente continua (DC-PECVD), alternata a radiofrequenze (RF-PECVD) o con microonde (MW-PECVD).

 CVD assistita da laser: questa tecnica, anche nota come CVD fotochimica o LCVD (Laser-Induced CVD), utilizza le radiazioni emesse da sorgenti luminose (e.g. laser, lampade ad arco) per riscaldare il substrato. A differenza della CVD termica, le temperature del substrato sono inferiori, poiché il riscaldamento è solo superficiale.

È importante sottolineare che la sorgente luminosa deve emettere radiazioni di lunghezza d'onda tale da garantire contemporaneamente un alto assorbimento nel substrato ed un basso assorbimento nei gas.

L'utilizzo di una sorgente monoenergetica nei processi LCVD garantisce quindi una miglior ripetibilità rispetto ai processi PECVD, che coinvolgono nel processo di dissociazione dei precursori elettroni, le cui energie seguono una ben definita distribuzione statistica.

4.6 Tecnologia del vuoto

La realizzazione di film sottili, mediante le tecniche di deposizione di cui sopra, necessita di condizioni di alto vuoto e di ultra-alto vuoto per diversi motivi:

 impedire reazioni chimiche e/o processi fisici tra i gas atmosferici e le specie solide e gassose presenti nel reattore, al fine di ridurre la contaminazione dei depositi;

- ridurre la densità di particelle per aumentare il cammino medio di elettroni, ioni, atomi e molecole e permettere loro di raggiungere le superfici ed i bersagli più facilmente e con un minor numero di urti con molecole estranee.
- consentire il controllo della composizione dell'atmosfera nel reattore;
- realizzare un ambiente al plasma a bassa pressione.

Per pompare la camera a livelli di alto vuoto, ovvero a valori di pressione di circa 10⁻⁵÷10⁻⁶ mbar, sono necessarie una pompa meccanica primaria ed una pompa turbomolecolare secondaria.

Nel dettaglio, la pompa turbomolecolare, o più semplicemente turbo pompa, è una pompa assiale a trascinamento, composta da un rotore e da uno statore, entrambi muniti di vari dischi equipaggiati di alette inclinate in senso opposto. La compressione del gas è il risultato del trasferimento del momento dalle palette rotoriche a rapida rotazione alle molecole di gas: le palette infatti, urtando contro le molecole di gas, trasformano il loro moto caotico di agitazione termica in un flusso ordinato.

Perché il processo di pompaggio possa avvenire e quindi sia possibile ottenere un flusso ordinato di molecole di gas in uscita dalla pompa, la velocità periferica del rotore deve essere dell'ordine della velocità del suono nel gas da evacuare.

Le turbo pompe, inoltre, sono in grado di realizzare dei grandi rapporti di compressione, ad esempio dell'ordine di $10^7 \div 10^8$ per l'aria, con una pressione di uscita di circa 100 mbar.

Questa bassa pressione di uscita è mantenuta grazie ad una pompa meccanica, che svolge la duplice funzione di innalzare la pressione del gas in uscita dalla turbomolecolare ad un valore leggermente superiore alla pressione atmosferica e di evacuare la maggior parte della massa di gas, prima dell'innesco della turbopompa. Generalmente le pompe meccaniche primarie consistono in pompe rotative a palette o roots, sia a singolo che a doppio stadio.

Un vantaggio offerto dall'uso combinato di una turbopompa e di una pompa meccanica consiste nell'impedire che il lubrificante della primaria possa entrare nel reattore: infatti, il rapporto di compressione della turbo pompa è proporzionale al peso molecolare del gas. Pertanto, avendo i lubrificanti generalmente utilizzati un alto peso molecolare, sono necessari dei rapporti di compressione nettamente superiori a quelli caratteristici di funzionamento perché questi possano entrare nella camera di deposizione.

Per pompare invece la camera a livelli di ultra-alto vuoto, cioè a pressioni inferiori a 10⁻⁹ mbar, è necessario installare a monte della pompa turbomolecolare una o più dei seguenti tipi di pompe:

- turbomolecolare;
- ionica, che utilizza un processo di ionizzazione del gas per espellerlo dalla camera, sotto l'azione di un campo elettromagnetico, e per impiantarlo in una superficie solida all'interno della pompa stessa;

- criogenica, che refrigera il gas fino a temperature alle quali diventa solido o può essere adsorbito da un materiale poroso;
- a sublimatori di titanio, che sublima il titanio per farlo depositare su delle apposite superfici, le quali diventano così capaci di assorbire alcuni tipi di gas residui;
- NEG, le cui pareti sono trattate con particolari materiali che, se riscaldati fino a temperature superiori a 400 °C, diventano capaci di assorbire alcuni tipi di gas residui.



Figura 4.11: Sezione di una pompa turbomolecolare. [57]

Capitolo 5

Caratterizzazione dei film sottili

Nel presente capitolo sono illustrate le diverse analisi quantitative che sono state realizzate nel lavoro di tesi per caratterizzare i film sottili di materiale elettrocromico e fotovoltaico.

5.1 Spettrofotometria

La spettrofotometria è una tecnica analitica e quantitativa che consente di misurare le proprietà ottiche di trasmissione ed assorbimento di un certo materiale in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente; in altri termini, la spettrofotometria caratterizza il comportamento ottico del materiale attraverso il suo spettro di assorbimento della luce.

La spettrofotometria, inoltre, sfrutta le leggi di assorbimento della luce di Lambert-Beer. Nel dettaglio, la legge di Lambert sostiene che la percentuale di luce assorbita dal materiale è indipendente dall'intensità della radiazione incidente e quindi, che la trasmittanza e l'assorbanza sono indipendenti dalla sorgente luminosa incidente sul corpo. La legge di Lambert può essere espressa come:

$$\frac{I}{I_o} = T$$

dove I e I_o indicano rispettivamente l'intensità del fascio di luce trasmesso ed incidente sul corpo. La legge di Beer, invece, afferma che l'assorbanza del materiale dipende sia dalla sua concentrazione (nel caso di soluzioni) e dallo spessore del campione di tale materiale, molto spesso definito cammino ottico. La legge di Beer esprime l'assorbanza, anche definita come l'opposto del logaritmo naturale della trasmittanza, nel seguente modo:

$$A = \varepsilon_{\lambda} l M = -\log(T) = -\log\left(\frac{l}{I_o}\right)$$

dove ε_{λ} è detto coefficiente di assorbimento molare o più semplicemente coefficiente di assorbimento, l è il cammino ottico ed M è la molarità della soluzione.

5.1.1 Struttura generale di uno spettrofotometro

Lo strumento utilizzato per eseguire un'analisi spettrofotometrica è noto come spettrofotometro e consiste di una sorgente luminosa, un filtro monocromatore, una cella per l'alloggiamento del campione, un rivelatore ed un sistema di elaborazione e presentazione dati (e.g. display digitale).



Figura 5.1: Schema di principio di uno spettrofotometro. [60]

La **sorgente** luminosa dà origine a fasci di luce policromatici a spettro continuo, ovvero un insieme di tutte le radiazioni di lunghezze d'onda e frequenza del campo richiesto. Nel dettaglio:

- Per la regione del visibile (λ = 400 ÷ 700 nm) si utilizzano lampade a incandescenza a filamento di tungsteno che coprono l'intervallo da 330 nm a 930 nm; in alternativa si usano lampade al quarzo-iodio o lampade tungsteno-alogeno, che forniscono energie più elevate nell'intervallo 300 ÷ 400 nm ed hanno una maggior durata.
- Per la **regione UV** (λ = 200 ÷ 400 nm) si utilizzano lampade a scarica di gas (deuterio o idrogeno), il cui funzionamento è basato sull'emissione luminosa per luminescenza da parte di un gas ionizzato. Infatti, tali lampade sono composte da un'ampolla di quarzo, riempita con un gas rarefatto, e da due elettrodi, tra i quali viene applicata una scarica elettrica che ionizza il gas, con la conseguente emissione di radiazioni con spettro continuo al di sotto dei 400 nm.
- Per la regione IR (λ ≤ 1500 nm) si usano sorgenti a incandescenza come resistenze al nichelcromo, filamenti di Nernst (costituiti da ossidi di zirconio, ittrio e torio) o bacchette in carburo di silicio, attraversate da un'opportuna corrente elettrica che causa il riscaldamento per effetto Joule fino a temperatura adeguata.

Si osservi che in uno s**pettrofotometro UV-Vis**, in grado di emettere radiazioni ultraviolette (185 ÷ 400 nm) e visibili (400 ÷ 700 nm), sono presenti due diversi tipi di lampade e quindi sono installati degli appositi meccanismi interni che permettano il cambio. Invece, in uno **spettrofotometro IR**, in grado di emettere radiazioni infrarosse di lunghezza d'onda compressa nel range 700 – 15000 nm, è presente una sola sorgente luminosa ad incandescenza.

A valle della sorgente è posta un **collimatore**, ovvero una lente che ha la funzione di rendere parallelo il fascio di luce, per evitare luce diffusa nello strumento.

Il **monocromatore** ha invece la funzione di scomporre la radiazione policromatica nelle varie componenti monocromatiche. In particolare, si distinguono i seguenti due tipi di monocromatori:

 Basati su filtri ottici o interferenziali, che bloccano una parte delle componenti spettrali della radiazione incidente e ne lasciano passare una banda meno ampia. I filtri ottici utilizzano sostanze specifiche in grado di assorbire gran parte della radiazione policromatica incidente; tuttavia, l'ampiezza della banda passante è significativa (250 nm), anche combinando più filtri (35 ÷ 60 nm) a scapito dell'indebolimento del raggio con λ richiesta, e possiedono una trasmittanza del 35% circa.

Invece, i **filtri interferenziali** sfruttano gli effetti di rafforzamento o indebolimento a causa di fenomeni di interferenza tra due radiazioni più o meno in fase tra loro. Forniscono prestazioni migliori rispetto ai filtri ottici, dal momento l'ampiezza della banda passante è di 20 nm e la trasmissione è del 50%, ma sono più costosi.

Basati su un elemento disperdente, come un prisma o un reticolo, che devia le diverse radiazioni del fascio policromatico incidente con diversi angoli, dipendenti dalla lunghezza d'onda λ del raggio stesso, per selezionare la componente monocromatica desiderata.
 Nel dettaglio, l'elemento disperdente sfrutta il fenomeno della rifrazione nei prismi o della riflessione nei reticoli, per suddividere il raggio nelle varie lunghezze d'onda che lo compongono.



Figura 5.2: Principio di funzionamento dei monocromatori basati su elementi disperdenti. [61]

Le componenti monocromatiche, fatte passare dalla **fenditura d'uscita**, incidono sul campione di esaminare, sostenuto da un'apposita cella di carico.

A valle della cella è quindi presente il **rivelatore**, ovvero un dispositivo capace di produrre un segnale elettrico proporzionale all'intensità della radiazione incidente. I più comuni rivelatori utilizzati negli spettrofotometri UV-Vis sono:

- Celle fotovoltaiche e celle fotoconduttive;
- Fotodiodi;
- Fototubi e fotomoltiplicatori.

In particolare, le celle fotovoltaiche, fotoconduttive e i fotodiodi sfruttano la capacità delle giunzioni p-n di generare una differenza di potenziale direttamente proporzionale all'intensità della radiazione

incidente. Nei fototubi e nei fotomoltiplicatori si sfrutta il fenomeno fisico, noto come effetto fotoelettrico, di emissione di elettroni da una superficie metallica colpita da una radiazione elettromagnetica di opportuna energia; il numero di elettroni emessi è proporzionale all'intensità della radiazione incidente.

In IR si utilizzano rivelatori a cristalli piroelettrici, in grado di generare una differenza di potenziale tra due facce opposte in risposta alla variazione di temperatura, prodotto dalla radiazione infrarossa ricevuta.

Il segnale elettrico in uscita dal rivelatore è trasmetto al sistema di elaborazione e presentazione dei dati, composto da:

- Indicatore (digitale o analogico) di trasmittanza o assorbanza;
- Eventuale registratore su carta;
- Eventuale sistema computerizzato di elaborazione dati.

Con l'avvento dell'informatica, i computer sono stati interfacciati con gli spettrofotometri; i computer possono quindi sia controllare le impostazioni (e.g. movimento dell'apparato monocromatore) sia elaborare e memorizzare i risultati, fornendo anche la possibilità di confrontare dati.

5.1.2 Classificazione degli spettrofotometri

Gli spettrofotometri possono essere classificati in funzione di come sono disposte le varie componenti. Distinguiamo infatti:

Spettrofotometri monoraggio, impostabili su una specifica lunghezza d'onda per volta e misurano la trasmittanza del campione per tale valore di λ. Sono quindi usati per analisi quantitative e non sono consigliati per ottenere spettri di assorbimento poiché, per ogni misura ad ogni lunghezza d'onda, bisogna ripetere l'azzeramento contro il bianco, oppure occorre registrare prima lo spettro del bianco (i.e. quello ottenuto senza inserire alcun campione), poi lo spettro del campione ed infine sottrarre al secondo il primo.

Inoltre, la mancanza di compensazione per disturbi quali fluttuazioni dei circuiti elettronici e di tensione, l'instabilità dei componenti meccanici e delle sorgenti luminose influenza negativamente la qualità dei risultati.

Tuttavia, il minor costo e la maggior sensibilità di rilevamento, grazie alla maggior energia del fascio non scisso incidente sul campione da esaminare, costituiscono dei vantaggi di questa configurazione.



Figura 5.3: Schema di uno spettrofotometro monoraggio. [61]

Spettrofotometri a doppio raggio, che utilizzano un sistema di sdoppiamento (e.g. chopper a due settori o a tre settori) che divide il fascio di luce in uscita dal monocromatore in due raggi, identici per frequenza ed intensità, uno di riferimento e uno campione. In particolare, il raggio di riferimento passa attraverso il bianco, mentre il raggio campione passa attraverso il materiale in esame; lo spettro di trasmittanza del materiale si ottiene quindi dal rapporto delle intensità luminose dei segnali di riferimento e campione, ricombinati dal sistema di riallineamento prima di giungere al rivelatore.

In questo modo è possibile effettuare misure direttamente a qualsiasi lunghezza d'onda, senza ripetere azzeramenti, registrando continuativamente lo spettro di assorbimento.

Inoltre, i moderni miglioramenti nell'ottica consentono un elevato livello di automazione e offrono lo stesso livello di rilevamento, o migliore, rispetto alla configurazione monoraggio; anche i fenomeni di instabilità non influiscono negativamente sulla qualità delle misurazioni.



Figura 5.4: Schema di uno spettrofotometro a doppio raggio. [61]

Spettrofotometri a serie di diodi, utilizzati per le misurazioni nel campo UV-Vis. La loro risoluzione non è molto elevata (circa 1 nm), però presentano il vantaggio di poter registrare simultaneamente un intero spettro in 1/10 di secondo. Infatti, in questa configurazione il campione è direttamente colpito dal fascio luminoso con un'ampia banda di lunghezze d'onda e un array di fotodiodi rileva contemporaneamente un ampio range di λ.



Figura 5.5: Schema di uno spettrofotometro a serie di diodi. [61]

Spettrofotometri in trasformata di Fourier, utilizzati specialmente nel campo IR.

5.2 Spettroscopia

La spettroscopia è la scienza interessata alla misurazione e all'analisi degli spettri prodotti dalla interazione della materia con radiazioni elettromagnetiche, al fine di definire la struttura interna di atomi, molecole e solidi. Per studiare l'interazione di queste onde con la materia sono stati sviluppati numerosi strumenti, detti spettroscopi, e quindi diverse tecniche, specializzati in diverse gamme di spettro elettromagnetico.

Lo spettro elettromagnetico, ovvero l'insieme di tutte le possibili frequenze (o lunghezze d'onda) delle radiazioni elettromagnetiche, pur essendo continuo, viene convenzionalmente suddiviso in intervalli o bande di frequenza. Si distingue infatti la parte di spettro visibile dalla parte di spettro non visibile: la prima comprende include tutti i colori, dal rosso al violetto, percepibili dall'occhio umano, mentre la seconda viene ulteriormente distinta in radiazioni con frequenze maggiori (i.e. raggi ultravioletti, raggi X e raggi gamma) e minori (i.e. microonde, radioonde ed infrarossi) rispetto alla stessa radiazione visibile.

Inoltre, secondo la teoria corpuscolare di Newton, la radiazione elettromagnetica può essere pensata come un flusso di piccoli pacchetti di energia, meglio noti come fotoni, dotati di un'energia direttamente proporzionale alla frequenza o inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda:

$$E = h v = h \frac{c}{\lambda}$$

dove h è la costante di Planck e c è la velocità della luce nel vuoto.

L'interazione di questi fotoni con la materia è responsabile del trasferimento di energia e, dunque, della transizione dallo stato fondamentale ad uno specifico stato eccitato; affinché tale transizione possa realizzarsi, è necessario che la frequenza della radiazione sia almeno pari alla differenza di energia fra gli stati energetici fondamentale ed eccitato, caratteristica dei legami tra gli atomi/molecole che compongono la materia.



Figura 5.6: Spettro elettromagnetico. [62]

Il risultato è quindi che raggi di diversa lunghezza d'onda interagiscono con la materia in diversi modi, per cui le diverse tecniche di spettroscopia consentono di ottenere risultati differenti. Nei seguenti paragrafi vengono descritti i diversi metodi spettroscopici.

5.2.1 Spettroscopia infrarossa

La spettroscopia infrarossa, o spettroscopia IR, è una tecnica spettroscopica di assorbimento che sfrutta un fascio di fotoni infrarossi per indurre il passaggio da uno stato energetico fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato delle molecole o degli atomi che costituiscono la materia e ricavare informazioni sulle forze di legame e sulla geometria molecolare.

Infatti, l'energia delle radiazioni infrarosse è sufficiente per attivare transizioni energetiche rotazionali, se di frequenza inferiore a 100 cm⁻¹, o vibrazionali, se di frequenza compresa fra 10000 (1 μ m) e 100 cm⁻¹ (100 μ m); inoltre, ogni transizione avviene ad una specifica energia e genera un assorbimento nella parte dello spettro IR corrispondente a tale energia.

Tramite lo studio dello spettro IR⁸ è possibile risalire alle frequenze d'onda capaci di eccitare la materia e quindi ottenere informazioni utili per il riconoscimento di un composto (tramite il confronto con spettri di sostanze note) e dei gruppi funzionali presenti nelle molecole, la determinazione della struttura molecolare e delle forze di legame. Nel dettaglio, queste informazioni si ricavano analizzando le parti dello spettro corrispondenti ad una trasmittanza inferiore al 100%, relative alle frazioni di energia assorbite dal campione, e valutando le rispettive frequenze di assorbimento, utili per individuare i diversi tipi di legame, ognuno dei quali caratterizzato da una specifica regione di assorbimento. Su questo criterio si basa il funzionamento di uno spettrometro IR, una macchina dotata di una sorgente IR e di un rilevatore per tracciare la trasmissione percentuale attraverso il campione rispetto alla frequenza d'onda della radiazione.

⁸ Il formato standard di uno spettro IR descrive l'andamento della trasmittanza in funzione del numero d'onda [cm⁻¹], crescenti da destra verso sinistra.

5.2.2 Spettroscopia ultravioletta/visibile

La spettroscopia ultravioletta/visibile, o in breve spettroscopia UV-Vis, è una tecnica spettroscopica di assorbimento molecolare utilizzata per l'identificazione di sostanze. In particolare, questa tecnica sfrutta radiazioni monocromatiche di lunghezza d'onda variabile tra l'ultravioletto ed il visibile per indurre il passaggio della molecola dal suo stato elettronico fondamentale ad uno stato elettronico eccitato.

Infatti, quando una molecola o un atomo sono esposti ad un fascio luminoso, i fotoni assorbiti dalla materia eccitano gli elettroni più esterni facendoli migrare dal livello energetico fondamentale ad uno eccitato a maggior energia. Inoltre, essendo i livelli energetici quantizzati, non tutti i fotoni di tutte le lunghezze d'onda sono in grado di produrre delle transizioni tra livelli energetici elettronici.

Ne consegue che la sostanza in esame sarà più o meno trasparente alle diverse lunghezze d'onda e pertanto lo spettro di assorbimento ottenuto sarà caratterizzato da una serie di picchi di altezza variabile per ciascuna transizione, in funzione dell'intensità dell'assorbimento stesso.

Inoltre, per il fatto che ogni sostanza è caratterizzata da ben definiti livelli energetici elettronici e quindi dal suo spettro di assorbimento, l'esame di tali spettri consente l'identificazione del campione esaminato mediante confronto con spettri di sostanze note.

5.2.3 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di analisi molecolare largamente utilizzata per studiare campioni solidi, liquidi e gassosi, per ottenere informazioni sulla composizione molecolare, i legami, la fase e la struttura cristallina dei campioni in esame.

In particolare, la spettroscopia Raman è una tecnica spettroscopica basata sulla dispersione anelastica di una radiazione elettromagnetica monocromatica, di frequenza compresa tra il vicino infrarosso e l'ultravioletto (generalmente emessa da una sorgente laser) da parte di alcune molecole, che consiste nell'emissione di fotoni aventi frequenza differente rispetto alla frequenza monocromatica originale incidente. Questo fenomeno fisico, noto come effetto Raman, consiste quindi nell'emissione di radiazione ad energia diversa da quella incidente e consente di risalire alla struttura chimica delle molecole misurando la differenza di energia.

Soltanto una piccola porzione della radiazione incidente (circa lo 0.001%), interagendo con le molecole, dà origine ad una diffusione anelastica, mentre la rimanente parte (99.999%) genera una diffusione elastica; inoltre, quest'ultimo segnale è inutile per la caratterizzazione delle molecole, a differenza del primo, che risultando molto debole in confronto all'altro, richiede l'utilizzo di strumenti molto sensibili ed accurati.

L'informazione ottenibile mediante un'analisi spettrometrica di Raman è rappresentata graficamente in un diagramma, detto spettro Raman, che riporta sull'asse delle ascisse gli shift di Raman, ovvero le

69

energie, espresse in cm⁻¹, dei salti tra i livelli vibrazionali fondamentali ed eccitati, e sull'asse delle ordinate le intensità di Raman, proporzionali al numero di fotoni raccolti dal rivelatore dello strumento.

5.2.4 Spettroscopia fotoelettronica a raggi X

La spettroscopia fotoelettrica a raggi X, o in breve XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), è una tecnica di indagine composizionale di superficie dei materiali, basata sull'effetto fotoelettrico: tale tecnica, infatti, prevede che il campione venga irradiato con raggi X molli monocromatici, per produrre un'emissione degli elettroni dei livelli energetici più esterni, per effetto del processo di fotoemissione. Nel dettaglio, l'effetto fotoelettrico (o di fotoemissione) si manifesta quando un materiale viene investito da una radiazione elettromagnetica di energia E = hv sufficiente per strappare gli elettroni dal materiale di appartenenza: i fotoni in essa contenuti infatti, interagiscono con gli atomi del campione, causando la separazione e quindi l'emissione di elettroni. Ad esempio, una radiazione X monocromatica⁹ possiede abbastanza energia da rimuovere gli elettroni dagli atomi della regione superficiale, ma non è in grado di raggiungere profondità superiori ai 10 nm.

Inoltre, analizzando le energie cinetiche KE degli elettroni emessi dal campione è possibile risalire alle loro energie di legame BE (sigla per Binding Energy), tramite la seguente equazione:

$$KE = h\nu - BE - \phi$$

dove hv è l'energia del fotone incidente e ϕ è la funzione di lavoro del materiale, ossia la differenza in energia tra il livello di Fermi, a cui corrisponde BE = 0 per definizione, ed il livello di vuoto, avente KE = 0.



Figura 5.7: Diagramma di energia. [67]

Si osservi che l'energia di legame BE dipende essenzialmente dall'elemento chimico a cui appartiene l'elettrone emesso dal campione, dal suo livello energetico e dai legami che l'atomo forma con gli atomi vicini; pertanto, analizzando lo spettro degli elettroni fotoemessi è possibile risalire agli elementi presenti nel campione (analisi qualitativa) ed alla loro concentrazione (analisi quantitativa).

⁹ Generalmente vengono utilizzati raggi X Mg Kα (1253.6 eV) o Al Kα (1486.6 eV).
In particolare, lo spettro di fotoemissione ottenuto mediante l'analisi XPS, esprimibile in modo equivalente in funzione dell'energia di legame o quella cinetica, contiene diversi segnali, legati ai seguenti fenomeni:

- picchi di emissione da livelli di core, prodotti dagli elettroni più vicini al nucleo dell'atomo, a cui corrispondono alte energie di legame (>20 keV). Questi picchi sono ben pronunciati e distinguibili, e non risentono poco dell'intorno chimico.
- picchi di emissione da livelli di valenza, prodotti dagli elettroni collocati nei livelli energetici esterni e caratterizzati da una minor energia di legame (<0.3 keV). Essendo gli elettroni più esterni dotati di maggior energia, i picchi di emissione da livelli di valenza risultano meno intensi dei picchi di core; inoltre, tali picchi risentono notevolmente dell'intorno chimico.
- picchi di emissioni Auger, legati alle emissioni di elettroni dal materiale per effetto di un processo di rilassamento interno, detto processo di Auger. Nel dettaglio, il processo Auger si verifica quando una lacuna, generata per fotoemissione di un elettrone dall'atomo, viene occupata da un secondo elettrone a maggior energia; quest'ultimo elettrone perde energia per emissione radiativa, la quale può essere assorbita da un terzo elettrone, meno legato del secondo, consentendo dunque la sua emissione. L'energia di quest'ultimo elettrone emesso non dipende dall'energia del fotone incidente, per cui utilizzando sorgenti differenti, la posizione dei picchi Auger, generalmente situati nella parte ad alta energia di legame (bassa energia cinetica), rimane invariata sullo spettro, a differenza degli altri picchi.

I picchi Auger dipendono dal tipo di materiale e sono presenti soprattutto in quelli a basso numero atomico (Z < 35), in quanto negli elementi più pesanti i fenomeni di fluorescenza sostituiscono il processo di Auger.

• fondo a gradini legato agli elettroni soggetti a fenomeni di perdita.

Lo strumento utilizzato in un'analisi spettroscopica a raggi X è chiamato spettrometro XPS e può essere considerato composto da tre parti fondamentali:

- sorgente di raggi X;
- camera di analisi e sistema di supporto del campione;
- analizzatore.

La sorgente di raggi X comunemente utilizzata negli spettrometri XPS è la lampada a raggi X, ovvero un tubo sottovuoto alle cui estremità sono posizionati catodo e anodo, rispettivamente collegato a terra e alimentato da un potenziale compreso tra $10 \div 15$ kV. Inoltre, in prossimità del catodo è situato un filamento metallico in tungsteno che, per effetto termico, rilascia elettroni. Gli elettroni, attratti dall'anodo, acquisiscono energie cinetiche comprese fra $4 \div 15$ kV; prima di poter raggiungere l'anodo, gli elettroni urtano contro un bersaglio (i.e. Magnesio o Alluminio), ionizzandolo.

71

La ionizzazione eccita l'atomo del target che, per ritornare in una condizione di equilibrio, richiama un elettrone dal livello ionizzato emettendo un fotone X.

I raggi X prodotti dalla sorgente vengono quindi fatti passare attraverso un monocromatore, un dispositivo che sfruttando il fenomeno della diffrazione, permette la selezione di una lunghezza d'onda.

Invece, la camera di lavoro, in cui è posto il campione da analizzare, si trova in condizioni di Ultra-Alto vuoto UHV (i.e. pressione di $10^{-8} \div 10^{-9}$ mbar) per impedire che i fotoelettroni emessi subiscano un processo di scattering da parte delle molecole di gas presenti in camera, responsabile della riduzione del segnale e del conseguente aumento del rumore.

Infine, l'analizzatore, a cui sono assegnate le funzioni di selezione e conteggio degli elettroni di energia fissata, comprende lenti elettrostatiche (e/o magnetiche), condensatore emisferico, fotomoltiplicatore e rivelatore. Nel dettaglio, una parte degli elettroni (di diversa energia cinetica) espulsi dal campione per effetto del meccanismo di fotoemissione viene raccolta dal sistema di lenti: queste hanno la funzione selezionare gli elettroni con una ben definita energia cinetica, variando la tensione applicatagli, e collimare il fascio verso l'entrata del condensatore.

Nel condensatore avviene un'ulteriore selezione degli elettroni con una ben definita energia cinetica: infatti, a seconda della differenza di potenziale applicata tra le armature del condensatore emisferico, solo una porzione di elettroni di ben definita energia cinetica KE sarà in grado di raggiungere la fessura del rivelatore. Prima di raggiungere l'ingresso del rivelatore, il fascio di elettroni passa attraverso un disco con una serie di piccoli fori, ognuno dei quali dotati di un fotomoltiplicatore.



Figura 5.8: Schema di uno spettrometro XPS. [68]

5.3 Profilometria

La profilometria è una tecnica quantitativa che consente di riprodurre una mappa, mono o bidimensionale, del profilo superficiale di un campione, utile per valutare la rugosità e, nel caso di film sottili, lo spessore del deposito. Sono disponibili diverse tecniche di profilometria, che vengono comunemente distinte in tecniche di contatto e pseudo contatto ed in metodi senza contatto.

Le tecniche di profilometria di contatto e pseudo contatto prevedono l'utilizzo di profilometri a stilo (o anche detti meccanici), microscopi a forza atomica e microscopi ad effetto tunnel.

Invece, i metodi di profilometria senza contatto si basano sull'impiego di profilometri ottici; esistono numerose tecniche ottiche, fra cui la triangolazione laser, la microscopia confocale, l'interferometria e la variazione di focalizzazione.

Nei seguenti paragrafi sono forniti ulteriori dettagli riguardo i principali metodi di profilometria.

5.3.1 Profilometri a stilo

I profilometri a stilo, o anche detti profilometri meccanici, utilizzano un metodo di misurazione per contatto per ricavare informazioni sulla morfologia della superficie dell'oggetto in esame. Infatti, questi strumenti sono dotati di uno stilo con una punta di diamante ad alta resistenza, mantenuto a contatto con la superficie del campione per mezzo di un braccio a sbalzo. L'estremità opposta di tale braccio è controbilanciata da un peso, la cui distanza dal cento di rotazione del braccio stesso è modificabile da un motore, al fine di regolare la pressione con cui lo stilo è premuto sul campione. Lo stilo quindi, trascinato sulla superficie del campione, appoggiato e messo in movimento dalla piastra di supporto sottostante, realizza dei movimenti verticali, corrispondenti alle piccole variazioni di altezza della superficie.



Figura 5.9: Rappresentazione schematica di un profilometro a stilo. [70]

La posizione in altezza dello stilo genera un segnale analogico che viene convertito in un segnale digitale attraverso diversi metodi, la cui scelta dipende dalla risoluzione desiderata.

In un **sistema di rilevamento capacitivo** l'elemento sensibile è un condensatore a piastre parallele, la cui capacità è espressa dalla seguente:

$$C = K \varepsilon_o \frac{A}{d}$$

dove K è la costante elettrica, ε_o è la permettività elettrica del vuoto, A è la superficie delle piastre del condensatore e d è la distanza fra le stesse.

In un sistema di rivelamento capacitivo una piastra è posizionata sull'estremità libera del braccio a sbalzo e l'altra in una posizione fissa rispetto al braccio; lo spostamento verticale dello stilo e di conseguenza della piastra mobile modifica l'area in comune tra le piastre o la loro distanza, e produce quindi una variazione della capacità. Usando questo sistema in un circuito oscillante, la sua frequenza diventa dipendente dalla capacità del condensatore e quindi dall'altezza dello stilo.



Figura 5.10: Sistema di rilevamento capacitivo. [71]

In un **sistema di rilevamento ad induttanza** un nucleo con alta permeabilità magnetica, collegato all'estremità libera del braccio, viene inserito o estratto da una bobina attraversata da corrente elettrica, che induce quindi un campo magnetico; pertanto, l'induttanza della bobina viene modificata dalla presenza del nucleo. Analogamente al sistema di rilevamento capacitivo, l'uscita in frequenza è funzione della posizione del nucleo e quindi dell'altezza dello stilo.



Figura 5.11: Sistema di rilevamento ad induttanza. [71]

Infine, il sistema di rilevamento può anche utilizzare dei **trasduttori piezoelettrici**, ossia dei dispositivi elettronici che sfruttano la capacità di alcuni materiali cristallini di polarizzarsi generando una differenza di potenziale o una corrente quando sono soggetti ad una pressione o ad una deformazione meccanica; questo fenomeno è noto anche come effetto piezoelettrico diretto.

In questa configurazione, infatti, lo stilo è sostenuto da un meccanismo con trasversale motorizzata di precisione, in grado di spostarsi alla corretta distanza orizzontale ed alla velocità di scansione definita dall'operatore. Il movimento verticale dello stilo, durante il tracciamento della superficie del campione, viene rilevato dal sensore piezoelettrico, che converte il movimento meccanico in segnale

74

elettrico. Il segnale elettrico dunque, viene digitalizzato ed inviato ad un microprocessore, che lo elabora per renderlo visibile in forma grafica su un monitor.

La profilometria di contatto rappresenta il metodo largamente utilizzato per la caratterizzazione delle superfici con alto standard di precisione, grazie alla maggior risoluzione (sub-nanometrica) ed all'indipendenza dalla superficie, ovvero la capacità di fornire risultati attendibili anche nel caso di campioni sporchi, a confronto con la profilometria ottica.

Per contro la forma dello stilo può introdurre diversi errori sistematici sui risultati della misura: infatti, l'angolo ed il raggio della punta dello stilo, a seconda del loro valore, comportano una penetrazione più o meno accentuata nelle valli del profilo.

Altri errori sistematici legati al profilometro consistono nella distorsione della forma dei picchi appuntiti, rilevati in maniera più arrotondata, e nell'incapacità di rilevare le rientranze.

Infine, è opportuno sottolineare che la profilometria di contatto può usurare localmente la superficie del campione, anche se ciò potrebbe non influire sulle funzionalità della superficie.

5.3.2 Profilometri ottici

I profilometri ottici utilizzano una sorgente luminosa piuttosto che una sonda fisica per ottenere la topografia superficiale del campione in esame; la profilometria ottica costituisce quindi un metodo senza contatto.

In generale, le tecniche di scansione ottica possono essere suddivise in due categorie: una categoria comprende tutte le tecniche che misurano la topografia di superficie mediante la scansione di un raggio o utilizzando il campo di vista (i.e. metodi di profilo o areali), mentre l'altra include quelle che misurano un parametro statistico della superficie, analizzando generalmente la distribuzione della luce diffusa (i.e. metodi di integrazione dell'area).

La **triangolazione laser** e la **microscopia confocale** sono due tecniche di scansione che rientrano nella prima categoria; la **variazione di focalizzazione**, invece, è un esempio di tecnica appartenente alla seconda categoria.

In generale, la profilometria ottica consente una scansione più rapida rispetto a quella di contatto: infatti, in assenza di contatto, la velocità di scansione dipende soltanto dalla velocità di riflessione della luce sulla superficie e dalla velocità di acquisizione ed elaborazione delle componenti elettroniche dello strumento. Inoltre, i metodi di non contatto sono consigliati nel caso di superfici delicate, che possono essere danneggiate dal trascinamento di uno stilo, e la strumentazione generalmente richiede una minor manutenzione, dato che non ne esistono o solo poche sono le parti che devono essere sostituite regolarmente.

Tuttavia, l'eventuale presenza di sporcizia sulla superficie del campione potrebbe compromettere negativamente la qualità dei risultati.

Capitolo 6

Fase sperimentale: deposizioni e caratterizzazioni dei film di materiale elettrocromico

Nel presente capitolo sono illustrate le diverse fasi che hanno caratterizzato il lavoro sperimentale di realizzazione e caratterizzazione dei film sottili di WO₃, uno tra i materiali elettrocromici più esaminati al giorno d'oggi in virtù della sua alta velocità di switch tra configurazione colorata ed incolore e della duratura e stabile affidabilità.

6.1 Descrizione del sistema RF Magnetron Sputtering

I film sottili di WO₃ sono stati depositati con il sistema RF Magnetron Sputtering¹⁰ in dotazione presso l'azienda *Elettrorava S.p.A*. Tale macchinario è composto da:

- una camera di deposizione, anche detta reattore, che consiste di due gusci di geometria cilindrica in acciaio inossidabile. Il guscio superiore può essere sollevato mediante un sistema di movimentazione meccanico (pistone meccanico), per consentire l'inserimento del substrato all'interno del reattore, ed è munito di due capacità¹¹ P1 e P2; al suo interno sono presenti due catodi planari con magneti permanenti, ai quali sono collegati i target di WO₃ e di ZnO. Il guscio inferiore, invece, è fisso ed è dotato di un oblò che consente all'operatore di guardare all'interno della camera; al suo interno è situato un disco porta campioni rotante, che svolge la funzione di anodo. Per garantire la tenuta tra i due gusci non è necessario utilizzare alcun sistema di chiusura poiché, nel momento in cui viene creato il vuoto all'interno del reattore, la pressione atmosferica esterna impedisce l'apertura;
- un sistema di pompaggio che consente la realizzazione del vuoto nella camera di deposizione ed è composto da una pompa meccanica primaria in serie ad una pompa turbomolecolare secondaria. La pompa meccanica primaria è una pompa volumetrica rotativa e consente di raggiungere una condizione di vuoto preliminare (dell'ordine di 10⁻¹ mbar), a partire dalla quale la pompa turbomolecolare può realizzare dei vuoti spinti (fino a pressioni di 10⁻⁷ mbar);
- un *sistema di raffreddamento* ad acqua dei magneti e della pompa turbomolecolare;
- un pannello di controllo, per consentire all'operatore di impostare i valori dei parametri di processo, ovvero temperatura, portate volumetriche dei gas, potenza, velocità di rotazione del

¹⁰ Si rimanda al paragrafo 4.4.3 per ulteriori dettagli sul meccanismo di funzionamento di questa tecnica di sputtering.

¹¹ Parte della potenza erogata dal generatore viene riflessa e dunque dissipata, a causa dell'impedenza del sistema e del plasma. Poiché quest'ultima non è nota e non è regolabile, tra il generatore RF ed il catodo si inserisce un circuito composto da un'impedenza fissa e due capacità in serie variabili (i.e. P1 e P2), collegati fra di loro in parallelo. Modificando i valori delle due capacità è possibile ridurre la potenza riflessa al generatore e garantire che sia inferiore al 10% della potenza diretta.

disco rotante e di monitorarne i loro valori reali durante il processo di deposizione. Il pannello di controllo, inoltre, gestisce il funzionamento della resistenza elettrica tramite un termostato, dei flussimetri e della radiofrequenza, per regolare la temperatura, la portata dei gas (Argon ed Ossigeno) da introdurre nel reattore e la potenza, rispettivamente, ai valori impostati.

un vacuometro a ionizzazione, anche detto testa del reattore, ovvero uno strumento che consente di misurare il vuoto all'interno del reattore. In particolare, esso è dotato di un filamento incandescente che emette elettroni. Gli elettroni, carichi negativamente, vengono accelerati verso l'anodo e durante il percorso urtano contro le molecole di gas, ionizzandole; gli ioni positivi vengono attirati dal catodo, che raccoglie una corrente proporzionale al numero di molecole presenti nel gas e quindi alla stessa pressione. Tuttavia, per impedire che il filamento si bruci a contatto con le molecole di ossigeno, è indispensabile attivare il vacuometro dopo diverse decine di minuti.



Figura 6.1: Pannello di controllo (sinistra) del sistema RF Magnetron Sputtering, con ingrandimento su flussimetri (in alto a destra), misuratori di tensione e di pressione a monte della pompa primaria (al centro a destra) e radiofrequenza (in basso a destra).



Figura 6.2: Camera di deposizione (in alto a sinistra), flussimetri (in basso a sinistra), target (in alto a destra) e disco porta campioni (in basso a destra).

6.2 Preparazione dei campioni

I film sottili di materiale elettrocromico sono stati depositati su substrati in corning B270[®], prodotti da Präzisions Glas & Optik GmbH [76], aventi all'incirca dimensioni di 3 x 3 cm² e spessore di circa 0.9 ± 0.1 mm.

I substrati vengono sottoposti ad una preliminare procedura di pulizia, con batuffoli di cotone impregnati di una soluzione di acqua calda e sapone, al fine di rimuovere dalla superficie eventuali impurità. I substrati, dopo essere asciugati con un getto di azoto compresso, vengono introdotti nel reattore e fissati sul disco porta campioni rotante con una linguetta metallica; tra il substrato e la linguetta viene inserito un vetrino, più sottile e più piccolo dello stesso substrato, affinché su una piccola porzione di corning non si depositi il materiale asportato dal target. La presenza di un piccolo rettangolino privo di materiale elettrocromico è indispensabile per poter misurare lo spessore del film sottile per mezzo di un profilometro meccanico.

Prima di far scendere il guscio superiore verso quello inferiore, schiacciando l'apposito pulsante sul pannello di controllo, è consigliata una pulizia della camera con il getto di azoto compresso, specie in corrispondenza della regione anulare di contatto tra i due gusci: la presenza di granuli di polvere, infatti, potrebbe impedire una chiusura ermetica tra i due gusci e quindi il raggiungimento di un vuoto molto spinto all'interno del reattore.

A questo punto, terminata la preparazione della camera, è possibile avviare la pompa primaria e dopo qualche decina di secondi la turbopompa; è inoltre consigliata l'accensione del termostato per consentire un maggior degasaggio delle pareti della camera di deposizione.

Generalmente è necessario attendere per una decina di ore affinché la pressione nella camera di deposizione raggiunga valori dell'ordine di $10^{-5} \div 10^{-6}$ mbar.

Realizzato il vuoto nella camera di deposizione, può essere consigliata la pulizia delle condotte che conducono i flussi di Argon ed Ossigeno dalle rispettive bombole all'interno del reattore. Per fare ciò è necessario, dopo aver spento la testa del reattore, mantenere chiuse le valvole poste sopra l'ogiva delle bombole, aprire le valvole a valle dei flussimetri, spostare su on le levette sul pannello di controllo (avendo impostato un flusso elevato per velocizzare l'operazione) ed attendere fin quando le spie rosse non si accendano ed i flussimetri non misurino una portata nulla per entrambi i gas. Questa operazione potrebbe essere necessaria soprattutto qualora il manometro differenziale a valle del riduttore di pressione misuri una pressione nulla: ciò infatti, indicherebbe una non perfetta tenuta delle condotte e la possibilità che al loro interno si siano infiltrate le sostanze gassose presenti in atmosfera. Ovviamente questa situazione deve essere impedita per garantire la ripetibilità del processo di deposizione.

Terminata la pulizia delle condotte, è possibile preparare il sistema per la deposizione, seguendo le seguenti procedure:

- chiudere le valvole a valle dei flussimetri e spostare su off le levette sul pannello di controllo;
- calibrare i flussimetri (girando la vite alla destra del display sul pannello di controllo fino a che non appaia "0" su quest'ultimo) e impostare le portate dei gas (spostando la levetta alla sinistra del display su set pt e girando la vite a sinistra fino a che non appaia sul display il valore della portata desiderata);
- aprire le valvole poste sopra l'ogiva delle bombole, le valvole a valle dei flussimetri e spostare su on le levette sul pannello di controllo;
- accendere la radiofrequenza, aumentando lentamente la potenza fino a raggiungere il 50% del valore finale;
- accendere il plasma: per fare ciò occorre interrompere momentaneamente il flusso di argon e ossigeno nel reattore, chiudendo le valvole a valle dei flussimetri, ed attendere per qualche secondo finché i display e le spie rosse sul pannello di controllo non indichino l'assenza di flusso. Si apre rapidamente la valvola a valle del flussimetro di Ar e si verifica attraverso l'oblò che si sia acceso il plasma. Si riapre quindi la valvola di O₂;
- verificare che la potenza riflessa sia inferiore del 10% della potenza diretta e, qualora non lo sia, regolare i valori delle due capacità P1 e P2;
- aumentare la potenza fino al valore desiderato e verificare ulteriormente che la potenza riflessa non superi il valore soglia;
- far partire la rotazione della piastra inferiore di supporto del substrato ed attendere fino al termine della deposizione.

Terminata la deposizione bisogna seguire le seguenti procedure:

- spegnere la radiofrequenza ed interrompere la rotazione della piastra;
- interrompere l'introduzione nella camera dei gas, chiudendo le valvole a valle dei flussimetri e spostando su off le levette sul pannello di controllo;
- spegnere il termostato.

A questo punto è necessario attendere che il reattore si raffreddi fino a temperature dell'ordine di 50 ÷ 60 °C, lasciando acceso il sistema di pompaggio. Questa procedura è indispensabile per impedire che si verifichino delle reazioni chimiche, favorite dalle alte temperature, tra il film sottile e le sostanze presenti in atmosfera.

Terminato il raffreddamento, è possibile spegnere il sistema di pompaggio (prima la turbopompa e dopo qualche decina di secondi la pompa primaria) ed introdurre azoto all'interno del reattore. È possibile dunque sollevare il guscio superiore del reattore e rimuovere il campione.

6.3 Deposizioni di film sottile di WO₃ su substrato in corning B270[®]

La parte sperimentale del presente lavoro tesi, relativa allo studio dei materiali elettrocromici, ha previsto la realizzazione di diversi campioni di film sottile di WO₃, depositati su dei substrati in corning B270[®], e la loro caratterizzazione attraverso le analisi spettrofotometriche UV-Vis, profilometriche e spettroscopiche XPS, al fine di determinare le migliori condizioni di processo, ovvero durata della deposizione e portate volumetriche dei gas (i.e. Ar e O₂), da utilizzare per la successiva produzione del dispositivo elettrocromico completo.

I film sottili, come già detto, sono stati depositati con la tecnica RF Magnetron Sputtering dopo aver ottenuto le condizioni di vuoto idonee ($\approx 10^{-6}$ torr); il plasma è stato ottenuto applicando una tensione a corrente alternata con una frequenza di lavoro di 13.56 MHz (radiofrequenza RF). Tutte le deposizioni sono state eseguite con riscaldamento (a 100 °C) e rotazione del substrato, per garantire una miglior uniformità del deposito, specie in corrispondenza del vetrino inserito tra la linguetta e lo stesso substrato, con una potenza di alimentazione della scarica di 100 W e con una distanza fissa tra il target ed il substrato.

Nella Tabella I sono riportate tutte le condizioni di deposizione utilizzate per la crescita dei film sottili di WO₃, ossia portata volumetrica dei gas (misurata in Standard Cubic Centimeters per Minutes SCCM), durata della deposizione, vuoto raggiunto prima dell'inizio della deposizione, tensione RF, capacità P1 e P2, e temperatura finale (misurata nel momento in cui si introduce N₂ nel reattore).

Nome campione	p _{vuoto} x 10 ⁻⁶ [torr]	Ar [sccm]	O2 [sccm]	∆t [min]	P1	P2	T _{finale} [°C]
GDE3	8.6	29	1	60	65	90	50
GDE4	6.0	60	5	60	62	87	53
GDE5	7.8	35	2.8	60	65	92	55
GDE6	6.7	35	5	60	63	10	53
GDE7	4.0	35	6	60	64	98	50
GDE8	2.6	35	7	60	69	82	55
GDE9	6.5	35	7	360	64	90	30
GDE12	5.7	35	15	360	56	99	62

Tabella I: Valori dei parametri di processo.

6.3.1 Prime deposizioni di film sottile

Come descritto nel paragrafo 4.4, in un processo di sputtering, l'introduzione di un gas inerte, ovvero Ar, nella camera di deposizione è indispensabile per evaporare il target di WO₃: infatti, l'evaporazione del target di WO₃ avviene per effetto del bombardamento dello stesso da parte di particelle energetiche (i.e. ioni) provenienti dal plasma, ottenuto ionizzando argon ad elevata purezza e bassa pressione mediante l'applicazione di un'elevata tensione tra i due elettrodi (anodo e catodo).

Invece, l'inserimento nel reattore di O_2 (gas reattivo) è necessario in quanto, pur utilizzando un target di WO₃, il rapporto O/W nel film sottile è inferiore rispetto al 75%, come evidenziato dai risultati delle analisi XPS (vedi paragrafo 6.3.4): ciò è dovuto al fatto che la deposizione degli atomi di ossigeno rimossi dal target sul substrato avviene più lentamente rispetto a quella degli atomi di tungsteno, in quanto i primi tendono a formare dei radicali piuttosto che a depositarsi.

Inizialmente si è pensato di utilizzare delle portate volumetriche di O_2 molto piccole. Tuttavia, durante la realizzazione del campione GDE3 è emerso che non è possibile garantire una deposizione di WO_3 con flusso unitario costante di ossigeno, dal momento che il flussimetro ha fondo scala di 100 sccm.

Per questo motivo, la deposizione del campione GDE4 è stata realizzata aumentando a 5 sccm la portata di O_2 ; anche la portata di Ar è stata impostata ad un valore più alto di 60 sccm.

La deposizione del campione successivo, ovvero GDE5, è stata realizzata impostando delle portate di Ar e O₂ rispettivamente pari a 35 e 2.8 sccm; tuttavia, anche in questo caso il flussimetro non è stato in grado di mantenere costante la portata di ossigeno.

Sono quindi state realizzate tre ulteriori deposizioni lasciando invariata la portata di Ar ed impostando una portata di O_2 di 5, 6 e 7 sccm (campioni GDE6 GDE7 GDE8 rispettivamente).



Figura 6.3: Schematizzazione di un film sottile di WO₃ (sinistra) e campione GDE12 (destra).

6.3.2 Analisi spettrofotometrica UV-Vis

Tutti i campioni sono stati successivamente sottoposti all'analisi spettrofotometrica UV-Vis, utilizzando lo spettrometro UV-Vis-NIR Cary 5000 (Varian) a doppio raggio in dotazione presso il *laboratorio di spettroscopie e caratterizzazione di superficie* del Politecnico di Torino. In particolare, per ottenere lo spettro di trasmissione di un campione è necessario seguire la seguente procedura:

- accendere lo spettrometro ed attendere per circa 30 minuti finché la sorgente non si sia riscaldata;
- calibrare lo spettrometro (cliccando sulla voce zero sul monitor collegato allo spettrometro) ed attendere che la trasmittanza misurata dallo strumento raggiunga un valore unitario o il 100%, fino al quarto decimale;
- definire l'intervallo di lunghezze d'onda (e.g. 200 ÷ 1500 nm) e registrare la baseline, cioè lo spettro di trasmissione del bianco (i.e. quello ottenuto senza inserire alcun campione nello strumento), che il software interno dello strumento provvederà automaticamente a sottrarre agli spettri di trasmissione registrati successivamente. Questa operazione è necessaria qualora lo spettrometro venga utilizzato nella configurazione monoraggio;
- inserire il campione nell'apposita cella di sostegno e verificare che il fascio luminoso bianco di controllo emesso dallo strumento incida sulla porzione di campione ricoperto dal film sottile;
- registrare lo spettro di trasmissione del campione.



Figura 6.4: Spettrometro UV-Vis-NIR Cary 5000 (Varian) [77]

Di seguito sono riportati gli spettri di trasmissione dei campioni GDE3, GDE4, GDE5, GDE6, GDE7 e GDE8.



Figura 6.5: Spettri di trasmissione dei campioni GDE3 e GDE4.



Figura 6.6: Spettri di trasmissione dei campioni GDE5, GDE6, GDE7 e GDE8, con ingrandimento nel range 700 ÷ 1100 nm.

Esaminando la Fig. 6.6 si puossono effettuare le seguenti osservazioni:

- nell'intervallo di lunghezze d'onda 450 ÷ 1500 nm la trasmittanza aumenta al crescere del rapporto O₂/Ar tra le portate volumetriche dei due gas; invece, nell'intervallo 200 ÷ 450 nm la trasmittanza diminuisce al crescere di tale rapporto;
- il picco di trasmittanza presente nello spettro del campione GDE5, in corrispondenza di 420 nm, è la conseguenza del fenomeno fisico di interferenza: una radiazione elettromagnetica, infatti, incidendo su un film sottile, viene in parte riflessa dalla sua superficie e, a causa dei diversi indici di rifrazione del film e del substrato, in parte rifratta sulla superficie del substrato stesso. Tali due raggi interferiscono in un modo che dipende dallo spessore del film e dagli indici di rifrazione dei materiali, dando origine alle cosiddette frange di interferenza. I picchi di tali frange (picchi di trasmittanza) sono il risultato di un'interferenza costruttiva, cioè della sovrapposizione di due o più (nel caso di deposizioni di diversi film sottili), onde; invece, le valli sono il risultato di un'interferenza distruttiva, cioè dell'elisione parziale di due o più onde.
- Ia repentina riduzione della trasmittanza alla lunghezza d'onda di ~ 350 nm (detta anche bordo di assorbimento o absorption edges) è dovuta al fatto che il substrato, essendo di vetro, ostacola il passaggio delle radiazioni UV, specie quelle a più alta energia (minor lunghezza d'onda). Infatti, quando i fotoni di energia E_{ph} superiore all'energia critica del bordo di assorbimento (equivalente all'energia di legame degli elettroni più esterni) incidono sul substrato, dopo aver attraversato il film sottile, innescano l'effetto fotoelettrico.

$$E_{ph} \ge E_{critica} = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \simeq h \frac{c}{350 nm}$$

Per ottenere lo spettro di trasmissione del film sottile si dovrebbe effettuare una deposizione su un substrato di quarzo (con bordo di assorbimento anche inferiore a ~ 240 nm [78]).



Figura 6.7: Spettro di trasmissione del substrato in corning B270[®]. [76]

6.3.3 Analisi profilometrica

I campioni GDE7 e GDE8 sono stati sottoposti ad un'analisi profilometrica utilizzando il profilometro meccanico KLA Tencor mod.P10 in dotazione presso il *Chilab* Laboratory, ubicato presso la sede di Chivasso del Politecnico di Torino. Lo strumento è dotato di un sistema di rilevamento capacitivo (§ 5.3.1) e di una piastra porta campione motorizzata, in grado di muoversi lungo le direzioni X e Y e di ruotare. In particolare, un'analisi profilometrica è realizzata nel seguente modo:

- dopo aver inserito il campione, si definisce il segmento lungo il quale deve muoversi la punta dello stilo del profilometro, trascinando il cursore sul monitor. Tale segmento deve passare interamente sul deposito nel caso in cui si voglia ottenere un profilo di rugosità del film sottile, mentre deve passare anche attraverso la porzione del campione priva di deposito, nel caso in cui si voglia misurare lo spessore del film;
- si definiscono la velocità (scan speed 100 μm/s) e la frequenza di scansione (sampling rate 50 Hz), da cui dipendono il numero di misurazioni realizzate lungo il segmento selezionato;
- si mette a fuoco (cliccando sulla voce focus) e si fa partire la scansione (cliccando sulla voce start);
- terminata la scansione, si procede con la correzione del profilo ottenuto (occorre selezionare due finestre a sinistra del gradino e cliccare sulla voce level e due finestre a destra del gradino e cliccare nuovamente sulla voce level) e con la misura del deposito (selezionando una finestra a destra ed una a sinistra del gradino).

È necessario realizzare più misure dello spessore del film sottile, in diversi punti del campione, a causa della non uniformità del deposito.

Dalle misure degli spessori dei depositi dei campioni GDE7 e GDE8, rispettivamente pari a 28 e 37 nm, è emerso che la durata delle deposizioni, di 60', è insufficiente per ottenere un film sottile di spessore dell'ordine dei 300 nm. Uno deposito troppo sottile, sebbene consentirebbe di avere una trasmittanza maggiore nella configurazione incolore, penalizzerebbe molto le proprietà elettriche del dispositivo elettrocromico finale.

Pertanto, è stato effettuata un'ulteriore deposizione della durata di 6 ore (GDE9) nelle medesime condizioni impostate per la realizzazione del campione GDE8 dal momento che quest'ultimo ha mostrato le più alta trasmittanza in confronto a quelle dei campioni GDE5, GDE6, GDE7 (Fig. 6.6). Nel prossimo paragrafo vengono discussi i risultati ottenuti spettrofotometriche UV-Vis, profilometriche e spettroscopiche XPS.



Figura 6.8: Profimetro meccanico KLA Tencor mod.P10. [79]



Figura 6.9: Interfaccia grafica del software di gestione del profilometro.

6.3.4 Analisi del campione GDE9

In Figura 6.10 sono illustrati gli spettri di trasmissione dei campioni GDE9 (linea viola continua) e GDE8. La curva tratteggiata, invece, rappresenta la media geometrica delle curve T_M e T_m , che interpolano rispettivamente i massimi ed i minimi delle frange di interferenza.



Figura 6.10: Spettri di trasmissione dei campioni GDE8 e GDE9.

È possibile effettuare le seguenti considerazioni:

- la piccola discontinuità nello spettro di trasmissione del campione GDE9 alla lunghezza d'onda 800 nm è dovuta alla sostituzione della sorgente luminosa;
- nell'intervallo di lunghezze d'onda 800 ÷ 1500 nm il campione GDE9, a causa del maggior spessore del film sottile, ha una trasmittanza più bassa di quella del campione GDE8;
- il bordo di assorbimento del campione GDE9 è spostato verso destra, ad una lunghezza d'onda di circa 400 nm, rispetto al bordo di assorbimento del campione GDE8. A causa del maggior spessore del film sottile, nel primo campione il deposito contribuisce in maggior misura che nel secondo all'assorbimento della radiazione UV;
- l'assenza delle frange di interferenza nello spettro di trasmissione del campione GDE8 è dovuto al ridotto spessore del deposito di WO₃.

Il campione GDE9 è stato successivamente sottoposto all'analisi profilometrica (Tabella II).

Numero Misura	step 1	step 2	step 3	step 4	step 5	step 6	step 7	step 8	step 9
Valore [nm]	282	332	338	296	320	324	310	334	322

Tabella II: Risultati dell'analisi profilometrica del campione GDE9.

Lo spessore del film sottile di WO₃ del campione GDE9 è quindi pari a 318 ± 17 nm (68%).

Infine, il campione GDE9 è stato sottoposto all'analisi spettroscopica XPS, utilizzando lo spettrometro a raggi X in dotazione presso l'*X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Laboratory* del Politecnico di Torino. Il sistema è composto da una camera di processo e da una camera di caricamento, che consente l'introduzione del campione da esaminare nella camera di processo senza rompere il vuoto. Le due camere sono separate da una valvola a tenuta di vuoto e ciascuna è equipaggiata di un sistema di pompaggio.



Figura 6.11: Sistema di movimentazione manuale per guidare il campione all'interno della camera a vuoto (sinistra), spettrometro a raggi X (in alto a destra) e camera di caricamento (in basso a destra).

In particolare, un'analisi spettroscopica consiste di una prima indagine quantitativa, detta survey scan, che fornisce informzazioni sulla composizione elementare percentuale della superficie (fino a 5nm di profondità), eventualmente seguita da un'analisi ad alta risoluzione, che permette invece di ottenere informazioni più accurate sullo stato chimico degli atomi individuati dalla prima analisi e quindi sui legami formati da ciascun atomo con gli altri elementi presenti nel film sottile.

Generalmente, prima di realizzare l'analisi spettroscopica, il campione viene sottoposto ad un processo di sputtering, localizzato nel punto della superficie da esaminare, al fine di eliminare eventuali tracce di sporcizia.

La Figura 6.12 mostra lo spettro di fotoemissione del campione GDE9; in alto a sinistra è riportata la sua composizione elementare superficiale (% atomico). Dall'analisi XPS è emerso che il contenuto

percentuale di atomi di ossigeno nel campione GDE9, del 69.8%, è inferiore al contenuto percentuale di atomi di O in WO₃, pari al 75%.



Figura 6.12: Survey scan del campione GDE9 dopo 1 minuto di sputtering.

Inoltre, ingrandendo, attraverso l'analisi ad alta risoluzione, il picco W4f7, posizionato a 35 eV e corrispondente agli elettroni più esterni degli atomi di tungsteno che partecipano al legame covalente con gli atomi di ossigeno, si osserva che esso è composto da due picchi W4f_{7/2} e W4f_{5/2}, posizionati rispettivamente a 35.97 e 38 eV (Figura 6.12). I due picchi possono essere deconvoluti a loro volta in due doppietti: il primo doppietto, indicato con I, corrisponde agli atomi W⁶⁺, cioè gli atomi di tungsteno che formano molecole di WO₃. Tale doppietto è composto da un picco W4f_{7/2} centrato in 35.8 eV e da un picco W4f_{5/2} centrato in 38.02 eV [80-81].

Il secondo doppietto, indicato con **II**, corrisponde agli atomi W^{4+} , ovvero gli atomi di tungsteno che formano molecole di WO₂. Tale doppieto è composto da un picco W4f_{7/2} centrato in 34 eV e da un picco W4f_{5/2} centrato in 36 eV [80-81].

Dal rapporto fra la somma delle aree sottese dal doppietto I e l'area sottesa dalla curva somma dei due doppietti (curva in rosso) si ricava la percentuale di atomi di tungsteno con stato di ossidazione +6, legati covalentemente a tre atomi di ossigeno per formare molecole di WO₃. Invece, il rapporto tra la somma delle aree sottese dal doppietto II e l'area sottesa dalla curva somma fornisce la percentuale di atomi di W con stato di ossidazione 4+, legati covalentemente a due atomi di ossigeno per formare molecole di WO₂.



Figura 6.13: Deconvoluzione dello spettro XPS del W (4f) del campione nel range 30 eV – 45 eV.

In particolare, risulta che il 54.9% degli atomi di tungsteno hanno stato di ossidazione W^{6+} e formano molecole di WO₃, mentre il restante 45.1% hanno stato di ossidazione W^{4+} e formano molecole di WO₂. È stata quindi realizzata un'altra deposizione (campione GDE12) in cui è stata incrementata la portata volumetrica di O₂ a 15 sccm, mantenendo invariata la portata di Ar. L'analisi XPS del campione GDE12 ha evidenziato un leggero incremento del contenuto percentuale di atomi di ossigeno al 71,2%.

Inoltre, dalla deconvoluzione dello spettro XPS del W (4f) nel range di energia 30 - 45 eV nei doppietti I e II, si scopre che il 74.5% degli atomi di tungsteno formano molecole di WO₃ ed il restante 25.5% formano molecole di WO₂.

Le condizioni di processo impiegate per realizzare il campione GDE12 consentono di ottenere un film di materiale elettrocromico con caratteristiche migliori, ovvero concentrazione di atomi di ossigeno più vicina al 75% e maggior rapporto tra atomi W⁶⁺ e atomi W⁴⁺, rispetto a quello del campione GDE9. Tali condizioni di processo sono quindi state utilizzate per realizzare il dispositivo elettrocromico completo.



Figura 6.14: Survey scan del campione GDE12 dopo 1 minuto di sputtering.



Figura 6.15: Deconvoluzione dello spettro XPS del W (4f) del campione GDE12 nel range 30 eV – 45 eV.

6.4 Realizzazione del dispositivo elettrocromico

Il dispositivo elettrocromico completo consiste in un sandwich formato da 4 strati di ITO - WO_3 -Elettrolita - ITO, compresi tra due superfici vetrate esterne (per ulteriori dettagli si rimanda al paragrafo 2.4).

In particolare, tale dispositivo viene costruito nel seguente modo:

- per prima cosa viene effettuata una deposizione di WO₃ su un substrato precostruito di vetro ricoperto da un film sottile di materiale conduttore trasparente (TCO Transparent Conductive Oxide), ovvero ITO (Indium Thin Oxide). Parte del substrato (ad esempio uno spigolo) viene ricoperto per impedire la deposizione del materiale elettrocromico e permettere di utilizzare lo strato di ITO come contatto elettrico;
- sul materiale elettrocromico viene posizionato un film di elettrolita, ovvero una pellicola di Nafion N117 spessa 177.8 µm [82] acquistata online presso il rivenditore Ion Power [83];
- sul film di elettrolita viene posizionato un altro vetro ricoperto di ITO; i due vetri vengono quindi premuti l'uno contro l'altro per mezzo di una graffetta.



Figura 6.16: Struttura schematizzata del dispositivo elettrocromico.



Figura 6.17: Materiale elettrocromico depositato sul substrato in vetro/ITO (a sinistra e al centro), dispositivo

elettrocromico completo (a destra).

Il dispositivo elettrocromico è stato quindi alimentato con una tensione di 9V, senza tuttavia mostrare alcun scurimento. Il mancato passaggio dalla configurazione incolore a quella colorata può dipendere da uno tra i seguenti fattori:

- il materiale elettrocromico depositato potrebbe contenere una percentuale di ossigeno troppo elevata, a tal punto da rendere il film elettricamente isolante e non consentire il passaggio di corrente;
- il film di elettrolita, così come fornito dal rivenditore, potrebbe non essere in grado di condurre ioni. In questo caso potrebbe essere necessario utilizzare una soluzione gelatinosa a base di Nafion, invece di un elettrolita solido, oppure bagnare la membrana solida con una soluzione elettrolitica.

Il campione vetro/ITO/WO₃ è stato immerso in una soluzione elettrolitica (i.e. Soluzione di idrossido di litio LiOH) e ad esso è stata applicata una tensione di -3V, collegando un elettrodo allo strato di ITO ed immergendo l'altro nella stessa soluzione. Il campione ha mostrato uno scurimento dopo 30 s, per effetto della seguente reazione chimica.



 $WO_{3 (incolore)} + Li^+ + e^- \longrightarrow LiWO_{3 (colorato)}$

Figura 6.18: Transizione dalla configurazione incolore a quella colorata e film di elettrocromico scurito.

Il passaggio dalla configurazione incolore a quella colorata ha dunque dimostrato che il mancato funzionamento del dispositivo elettrocromico dipende solo dal materiale elettrolita scelto. Pertanto, sarà necessario eseguire nuovamente il test utilizzando un gel elettrolita oppure bagnando la pellicola di Nafion N117 con una soluzione elettrolitica.

Capitolo 7

Fase sperimentale: deposizioni e caratterizzazioni dei film di fotovoltaico

Nel presente capitolo sono illustrate le diverse fasi che hanno caratterizzato il lavoro sperimentale di realizzazione e caratterizzazione dei film sottili di materiale fotovoltaico, in silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) e in carburo di silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H), e delle celle fotovoltaiche.

7.1 Descrizione del sistema PECVD

Le deposizioni dei singoli strati attivi, intrinseci oppure drogati n o p, e delle celle solari fotovoltaiche sono state realizzate mediante la tecnica di deposizione chimica da fase vapore assistita da plasma (PECVD, descritta in § 4.5.2), utilizzando il sistema di deposizione sottovuoto in dotazione presso l'azienda Elettrorava S.p.A.



Figura 7.1: Sistema sottovuoto di deposizione chimica da fase vapore assistita da plasma del l'Elettrorava S.p.A.

In particolare, la parte principale del sistema di deposizione consiste in una camera di deposizione a vuoto in acciaio inossidabile, evacuata da un'unità di pompaggio composta da una pompa meccanica primaria in serie ad una pompa di alto vuoto (i.e. pompa turbomolecolare). La camera di deposizione è accessibile direttamente dall'alto con movimentazione pneumatica del coperchio ed è munita di due elettrodi paralleli. L'elettrodo inferiore è elettricamente collegato a massa (anodo) e svolge la funzione di porta-substrati; l'elettrodo superiore, invece, svolge la funzione di catodo.

Il sistema, inoltre, è equipaggiato di:

- regolatori di flusso di massa o flussimetri, che controllano la portata dei gas di processo da introdurre nella camera di deposizione, e di una valvola a conduttanza variabile, che invece mantiene costante la pressione al suo interno;
- un generatore RF, che consente l'accensione del plasma e quindi la ionizzazione e dissociazione dei gas di processo in ioni e radicali, che vanno a depositarsi sul substrato;
- di un termostato in grado di mantenere la temperatura all'interno della camera di deposizione al valore impostato;
- di un sistema di raffreddamento ad acqua del catodo.

7.2 Descrizione del processo PECVD

Nei processi di deposizione chimica da vapore assistiti da plasma PECVD, per realizzare il film sottile, vengono sfruttate reazioni chimiche di dissociazione delle molecole delle specie gassose introdotte nel reattore, attivate dal calore del substrato e dagli elettroni presenti nel plasma.

Nel caso di deposizioni di film sottili di a-Si:H intrinseci, i precursori introdotti nel reattore sono SiH₄ e H₂. Dalla dissociazione del primo gas si ottengono gli atomi di silicio e di idrogeno: i primi, depositandosi sul substrato, producono il film sottile di a-Si, mentre i secondi consentono di correggere i difetti nel reticolo cristallino disordinato del silicio amorfo e migliorare le prestazioni fotovoltaiche.

Infatti, nel silicio amorfo non tutti gli atomi sono tetra-coordinati, al contrario del silicio cristallino; i legami liberi costituiscono dei difetti nel reticolo e si comportano come dei centri di ricombinazione molto efficaci, favorendo ricombinazione e riducendo vita media dei portatori di carica. Gli atomi di idrogeno, passivando i legami disponibili, riducono di parecchi ordini di grandezza il numero di difetti presenti nella struttura del silicio amorfo.



Figura 7.2: Rappresentazione schematica del reticolo del silicio cristallino (a) e del silicio amorfo idrogenato (b). [84]

Invece, il secondo gas H₂ viene utilizzato per ridurre la porosità ed aumentare la compattezza dei film, e quindi per migliorare la qualità di questi ultimi. Infatti, gli atomi di H ottenuti dalla sua dissociazione producono un effetto di etching, ovvero di rimozione di atomi e molecole meno legati al film, quali gli atomi di ossigeno, e dunque di rimozione degli strati di ossido.

Per ottenere dei film di a-SiC:H è necessario introdurre nella camera di deposizione, insieme a silano e idrogeno, metano CH₄.

Infine, per ottenere dei film di a-Si:H o a-SiC:H drogati di tipo-n e tipo-p è necessario introdurre, oltre ai precedenti precursori, fosfina PH_3 e diborano B_2H_6 rispettivamente.

7.3 Deposizioni degli strati attivi su substrato in corning B270®

La parte sperimentale del presente lavoro di tesi relativa allo studio di celle fotovoltaiche a film sottile trasparente ha previsto la realizzazione e la caratterizzazione, attraverso le analisi spettrofotometriche UV-Vis, profilometriche e spettroscopiche XPS, di diversi depositi su corning B270[®] dei singoli strati attivi in a-Si:H ed in a-SiC:H, al fine di determinare il materiale e la disposizione dei tre strati attivi che garantiscono un buon compromesso tra proprietà ottiche (trasparenza) ed elettriche. Si osservi infatti che, una maggior trasmittanza della cella fotovoltaica, necessaria per garantire al dispositivo integrato elettrocromico-fotovoltaico una maggiore capacità di modulazione della luce solare in grado di attraversarlo, penalizzerebbe le prestazioni elettriche, in quanto minore sarebbe la radiazione solare assorbita e convertita in energia elettrica.

Inoltre, i campioni sono stati realizzati utilizzando le condizioni di processo ottimali, ossia portate volumetriche dei gas di processo, potenza e tempi di deposizione, individuate da precedenti studi svolti dall'Elettrorava S.p.A.

Nella seguente tabella sono riportati i valori dei parametri di processo utilizzati per la crescita dei film sottili di silicio amorfo idrogenato e di carburo di silicio amorfo idrogenato.

Nome campione	Materiale	p _{camera} [mbar]	SiH ₄ [sccm]	B ₂ H ₆ [sccm]	PH₃ [sccm]	H ₂ [sccm]	CH₄ [sccm]	т [°С]	∆t [min]	P _{dir} [W]	CL	СТ
P96	a-Si:H (intrinseco)	0.50	520			520		200	30	370	38	41
P98	a-Si:H (drogato n)	0.45	312		166	733		200	30	395	27	44
P97	a-SiC:H (drogato p)	0.45	370	40		360	370	200	20	300	38	41
P99	a-SiC:H (intrinseco)	0.45	370			360	370	200	30	300	38	41
P100	a-SiC:H (n-doped)	0.45	312		166	733	370	200	30	395	27	44

Tabella III: Valori dei parametri di processo.

7.4 Analisi spettrofotometrica UV-Vis

Nelle seguenti figure sono illustrati gli spettri di trasmissione dei singoli strati di a-Si:H e di a-SiC:H (curva arancione), a partire dai quali sono state individuate le curve passanti per i massimi (curve in rosso) e i minimi (curve in blu) delle frange di interferenza e la media geometrica.



Figura 7.4: Spettro di trasmissione dello strato attivo di a-Si:H (drogato n).



Figura 7.6: Spettro di trasmissione dello strato attivo di a-SiC:H (intrinseco).









Figura 7.8: Confronto tra le medie geometriche degli strati in a-Si:H e in a-SiC:H.

Esaminando le curve in Figura 7.8 si osserva che, nella regione del visibile (λ = 400 ÷ 700 nm), la media geometrica degli spettri di trasmissione dei film in a-SiC:H è maggiore rispetto a quella degli spettri dei film in a-Si:H. Infatti, come mostrato dalla seguente figura, i film in a-SiC:H appaiono ad occhio nudo più trasparenti di quelli in a-Si:H.



Figura 7.9: Campioni P96 (a-Si:H intrinseco), P98 (a-Si:H drogato n) e P97 (a-SiC:H).

7.5 Analisi profilometrica

I campioni sono stati quindi sottoposti all'analisi profilometrica (Tabella IV) per valutare gli spessori dei depositi, utili a loro volta per calcolare due parametri ottici caratteristici dei materiali, quali l'indice di rifrazione n ed il coefficiente di assorbimento ottico α .

Nome campione	Materiale	step 1	step 2	step 3	step 4	step 5	step 6	Valore medio [nm]	Deviazione standard
P96	a-Si:H (intrinseco)	852	886	898	897	918	881	889	20.11356646
P98	a-Si:H (drogato n)	592	585	610	588	612	584	595	11.49516807
P97	a-SiC:H (drogato p)	486	495	496	505	538	489	502	17.38533865
P99	a-SiC:H (intrinseco)	694	703	682	681	701		692	9.23904757
P100	a-SiC:H (drogato n)	599	596	600	599	606		600	3.286335345

Tabella IV: Risultati delle analisi profilometriche degli strati attivi

Attraverso l'analisi profilometrica è stato calcolato il tasso di deposizione (Tabella V), utile per definire la durata delle deposizioni degli strati attivi nella fase successiva di preparazione della cella fotovoltaica completa. Il tasso di deposizione, infatti, rimane costante a parità delle altre condizioni di processo ovvero temperatura, potenza, portate dei precursori, come dimostrato dalla relazione lineare tra lo spessore dei film e la durata del processo [85].

Tabella V: Calcolo del tasso di deposizione degli strati attivi.

Nome campione	Materiale	Tasso di deposizione [nm/min]	
P96	a-Si:H (intrinseco)	29.6	0.5
P98	a-Si:H (drogato n)	19.8	0.3
P97	a-SiC:H (drogato p)	25.1	0.4
P99	a-SiC:H (intrinseco)	23.1	0.4
P100	a-SiC:H (drogato n)	20.0	0.3

7.5 Calcolo degli indici di rifrazione e dei coefficienti di assorbimento ottico

Due grandezze che consentono di caratterizzare le prestazioni ottiche di un film sottile trasparente sono l'indice di rifrazione n ed il coefficiente di assorbimento ottico α .

L'indice di rifrazione è una grandezza adimensionale che misura l'attitudine di un materiale a ridurre la velocità di propagazione di una radiazione elettromagnetica di una certa lunghezza d'onda: essa infatti è definita come rapporto tra la velocità di propagazione della luce nel vuoto e quella dell'onda elettromagnetica nel mezzo considerato.

Il coefficiente di assorbimento descrive l'attenuazione dell'intensità della radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda λ che passa attraverso un materiale. Più alto è il suo valore, minore è la profondità alla quale l'onda può penetrare nel materiale prima di essere assorbita.

Gli indici di rifrazione ed i coefficienti di assorbimento dei film in funzione della lunghezza d'onda, $n(\lambda)$ e $\alpha(\lambda)$, sono stati calcolati utilizzando il metodo Swanepoel descritto in [86]. In particolare, tale metodo suddivide lo spettro di trasmissione di un film sottile in quattro regioni, trasparente, di debole, medio e forte assorbimento, e per ciascuna di tali regioni propone diverse formule per il calcolo dell'indice di rifrazione.

Per la **regione trasparente**, il coefficiente di assorbimento α è nullo, mentre l'indice di rifrazione si calcola mediante la seguente formula:

$$n = \left[M + (M^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

con s indice di rifrazione del substrato, assunto pari a 1.51, e M valutato mediante la seguente:

$$M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2}$$

dove T_m è la curva passante attraverso i minimi delle frange di interferenza.

Per la regione di debole e medio assorbimento, l'indice di rifrazione si calcola mediante la seguente:

$$n = \left[N + (N^2 - s^2)^{\frac{1}{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

con N valutato mediante la seguente:

$$N = 2s \; \frac{T_M - T_m}{T_M \; T_m} \; + \; \frac{s^2 + 1}{2}$$

dove T_M è la curva passante attraverso i massimi delle frange di interferenza.

Il coefficiente di assorbimento α si calcola a partire dal parametro adimensionale x, valutato mediante una tra le seguenti formule:

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)}$$
$$x = \frac{E_m - [E_m^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - s^2)}$$
$$x = \frac{\left\{G - [G^2 - (n^2 - 1)^6(n^2 - s^4)]^{\frac{1}{2}}\right\}^{\frac{1}{2}}}{(n - s^2)}$$

dove

$$E_M = \frac{8n^2s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$
$$E_m = \frac{8n^2s}{T_m} - (n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$
$$G = \frac{128 n^4 s^2}{T_\alpha^2} + n^2(n^2 - 1)^2(s^2 - 1)^2 + (n^2 - 1)^2(n^2 - s^2)^2$$

Noto x è possibile risalire al coefficiente di assorbimento α mediante la seguente formula:

$$\alpha = -\frac{\ln(x)}{d}$$

essendo d lo spessore del film sottile (riportati in Tabella IV).

Per la **regione di forte assorbimento** le frange di interferenza scompaiono, per cui l'indice di rifrazione ed il coefficiente di assorbimento non possono essere calcolati a partire dallo spettro di trasmissione soltanto. L'indice di rifrazione può essere stimato estrapolando i valori calcolati nelle altre regioni dello spettro.

Nelle seguenti figure sono confrontati gli indici di rifrazione ed i coefficienti di assorbimento, espressi sia in funzione della lunghezza d'onda che dell'energia fotonica, dei diversi strati attivi in a-Si:H e in a-SiC:H.



Figura 7.10: Confronto tra gli indici di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda dei singoli strati attivi.



Figura 7.11: Confronto tra gli indici di assorbimento in funzione dell'energia fotonica (asse delle ascisse in basso) e della lunghezza d'onda (asse delle ascisse in alto) dei singoli strati attivi.

Si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- nella regione del visibile (λ = 400 ÷ 700 nm) i film in a-SiC:H possiedono un indice di rifrazione ed un coefficiente di assorbimento inferiori rispetto ai film in a-Si:H; pertanto i primi, consentendo il passaggio di una maggior quantità di radiazione visibile, vengono percepiti più trasparenti dei secondi dall'occhio umano;
- nella regione IR (λ = 700 ÷ 1500 nm) i film in a-SiC:H presentano un indice di rifrazione maggiore in confronto ai film a-Si:H; i primi quindi, a parità di spessore, consentono il passaggio di una maggior quantità di radiazione infrarossa, come confermato anche dal confronto delle medie geometriche degli spettri di trasmissione in Figura 7.8;
- il film drogato tipo-n ha indice di rifrazione più basso e coefficiente di assorbimento più alto in confronto al film drogato tipo-p a parità di materiale, cioè a-Si:H o a-SiC:H

Queste osservazioni sono utili per definire la disposizione ottimale degli strati attivi nella cella fotovoltaica: infatti, poiché solo lo strato intrinseco a-Si:H contribuisce alla generazione di corrente, il design ottico ottimale del dispositivo è quella che massimizza l'assorbimento nello strato intrinseco e minimizza l'assorbimento in tutti gli altri strati.

Pertanto, tenendo a mente che lo strato p ha una maggior trasmittanza in confronto allo strato n, è necessario depositare gli strati sul substrato di vetro/ITO in maniera tale che il film drogato p venga attraversato per primo dalla radiazione solare, affinché lo strato intrinseco possa assorbire la massima radiazione possibile.

Quindi, nel caso in cui la cella sia realizzata sulla superficie vetrata rivolta verso l'interno dell'edificio, il dispositivo fotovoltaico prevede la deposizione sul substrato di vetro, ricoperto da un film sottile di materiale conduttivo trasparente (TCO - Transparent Conductive Oxide) quale l'ossido di Indio (ITO – Indium Thin Oxide), degli strati secondo l'ordine p/intrinseco/n (**configurazione superstrato**).



Figura 7.12: Configurazione a superstrato cella solare realizzata sulla superficie rivolta verso l'interno.

Invece, nel caso in cui la cella sia realizzata sulla superficie vetrata rivolta verso l'esterno dell'edificio, soluzione che consente di far arrivare sulla cella anche la componente ultravioletta della radiazione solare, assorbita nella configurazione precedente dal vetro, gli strati sono depositati secondo l'ordine n/intrinseco/p sul substrato (configurazione substrato).



Figura 7.13: Configurazione a substrato cella solare realizzata sulla superficie rivolta verso l'esterno.

Inoltre, come suggerito dal confronto dell'indice di rifrazione e del coefficiente di assorbimento dei due materiali, lo strato drogato tipo-p può essere realizzato in a-SiC:H, piuttosto che in a-Si:H, per massimizzare ulteriormente l'assorbimento nello strato intrinseco.

Un altro accorgimento che consente di migliorare le prestazioni ottiche della cella fotovoltaica consiste nel realizzare gli strati attivi drogati più sottili rispetto allo strato intrinseco.

Le curve $\alpha(hv)$ consentono di calcolare la banda proibita, anche detta energia di gap o band gap, ossia l'intervallo di energia tra la banda di conduzione e quella di valenza interdetto agli elettroni a causa dell'assenza di livelli energetici possibili.

Si osservi che, a differenza del silicio cristallino, il silicio amorfo e il carburo di silicio amorfo non hanno un band gap ben definito, in quanto è presente una continua distribuzione di livelli energetici tra le bande di conduzione e di valenza, dovuta ai difetti nel reticolo cristallino. Infatti, da un lato gli elettroni liberi (i.e. elettroni di valenza degli atomi di Si che non partecipano al legame covalente) causano l'espansione delle bande di valenza e di conduzione e formano i cosiddetti stati di coda (band tail states), dall'altro i legami liberi introducono ulteriori livelli energetici tra le due bande, detti stati di difetto (defect states). Tuttavia, i livelli di energia introdotti dai difetti sono localizzati a differenza di quelli nelle bande di conduzione e di valenza; ne consegue che il moto dei portatori di carica attraverso gli stati localizzati è fortemente ostacolato.



Figura 7.14: Rappresentazione schematica della distribuzione delle densità degli stati energetici consentiti per gli elettroni per c-Si (sinistra) e a-Si:H (destra). [87]

Questa caratteristica di repentina riduzione della mobilità dei portatori di carica manifestata dai film di a-Si:H e di a-SiC:H viene sfruttata per definire il band gap, o più correttamente definito mobility gap. Generalmente il mobility gap viene approssimato con il band gap ottico E_{04} , calcolato come l'energia fotonica alla quale il coefficiente di assorbimento è pari a 10^4 cm⁻¹.

Nome campione	Materiale	E ₀₄ [eV]		
500		1.00		
P96	a-SI:H (Intrinseco)	1.89		
P98	a-Si:H (drogato n)	1.92		
P97	a-SiC:H (drogato p)	2.03		
P99	a-SiC:H (intrinseco)	2.06		
P100	a-SiC:H (drogato n)	2.08		

Tabella VI: Valori del band gap ottico E₀₄ dei diversi strati attivi

Si osservi che il band gap ottico E₀₄ dei film in a-Si:H (i.e. Campioni P96 e P98) è compreso nel range di energie 1.8 - 2-0 eV indicato in [87-89]. Invece, il band gap ottico E₀₄ dei film in a-SiC:H è prossimo a 2.1 eV riportato in [90].

In particolare, il valore leggermente più alto del band gap ottico E₀₄ dei film in a-SiC:H rispetto a quello dei film in a-Si:H può essere giustificato in virtù della maggior trasmittanza dei primi rispetto ai secondi. Infatti, si osservi che tale parametro fornisce una misura del grado di difficoltà incontrata dagli elettroni nel passaggio dalla banda di conduzione alla banda di valenza: maggiore è il suo valore, minore è la mobilità degli elettroni e quindi più alta è l'energia che deve possedere il fotone che, se assorbito, consente il passaggio verso la banda di valenza.

Pertanto, all'aumentare del band gap ottico diminuisce la radiazione assorbita dal film semiconduttore e quindi aumenta la sua trasmittanza.

Inoltre, è interessante evidenziare che il band gap ottico E_{04} dei film di a-Si:H e a-SiC:H è maggiore all'intervallo di banda proibita del silicio cristallino, pari a 1.14 eV [91].
7.6 Analisi spettroscopica XPS

Il film di a-SiC:H intrinseco (campione P99) è stato sottoposto all'analisi spettroscopica XPS.

La figura 7.15 mostra lo spettro di fotoemissione del campione; in alto a sinistra è riportata la sua composizione elementare superficiale (% atomico). Dall'analisi XPS è emerso che il campione P99 ha un contenuto percentuale di atomi di ossigeno troppo elevato, a discapito di quello degli atomi di carbonio. Infatti, gli atomi di ossigeno, sostituendo nel film gli atomi di carbonio, non consentono di ottenere un materiale con un rapporto atomico Si/C prossimo ad 1.

Pertanto, le analisi hanno evidenziato che il film intrinseco non è in a-SiC:H, come desiderato, bensì in ossicarburo di silicio amorfo idrogenato a-SiO_xC_y:H.



Figura 7.15: Survey scan del campione P99 dopo 1 minuto di sputtering.

Inoltre, ingrandendo attraverso l'analisi ad alta risoluzione il picco Si (2p), posizionato a 98 eV e corrispondente agli elettroni più esterni degli atomi di silicio che partecipano al legame covalente, si osserva che esso è composto da due picchi principali posizionati a 99.4 e 103.3 eV (Figura 7.16). Nel dettaglio, il primo picco è dovuto ai legami degli atomi di silicio con atomi di silicio (binding energy B.E. 99.4 ± 0.3 eV), o atomi di idrogeno nel caso di film idrogenati, e con atomi di carbonio (B.E. 100.3 ± 0.3 eV) [92-93]. Invece, il secondo picco è dovuto ai legami degli atomi di silicio con atomi di silicio con atomi di ossigeno (B.E. 103.5 ± 0.3 eV), per formare SiO₂ [92-93]. Dal rapporto fra l'area sottesa dal picco corrispondente al legame Si – Si e la somma delle aree sottese dai tre picchi si ricava la percentuale di atomi di Si legati covalentemente ad atomi di Si, pari al 60.2%. Procedendo in maniera analoga per gli altri due picchi si possono ottenere le percentuali di atomi di Si legati covalentemente ad atomi di O e di C, entrambe pari al 19.9%.



Figura 7.16: Deconvoluzione dello spettro XPS del Si (2p) nel range 97 – 107 eV.

Invece, il picco C (1s) ottenuto attraverso l'analisi ad alta risoluzione, può essere deconvoluto in 4 picchi principali. In particolare:

- il primo picco corrisponde agli atomi di C legati ad altri atomi di C, aventi energia di legame
 B.E. pari a 284.8 eV [92-94];
- il secondo picco corrisponde agli atomi di C che formano legami covalenti con gli atomi di Si, aventi B.E. pari a 283.2 eV [94];
- il terzo picco corrisponde agli atomi di carbonio che si legano allo ione idrossido OH, aventi B.E. pari a 286.5 eV [92-94];
- il quarto picco corrisponde agli atomi di C che formano un gruppo funzionale carbonilico C =
 O, aventi B.E. pari a 288.5 eV [92-94].

Dal rapporto tra l'area sottesa dal picco corrispondente al legame in esame e la somma aree sottese dai 4 picchi si determina la percentuale di atomi di C che formano tale legame; risulta che il 72.2%, il 15.5%, l'11.2% e l'1.1 % degli atomi di C forma legami C – C, C – Si, C – OH, C = O rispettivamente.



Figura 7.17: Deconvoluzione dello spettro XPS del C (1s) nel range 97 – 107 eV.

7.7 Realizzazione delle celle fotovoltaiche

Per realizzare una cella fotovoltaica mediante i processi di deposizione chimica da vapore assistiti da plasma PECVD, è necessario depositare ciascun strato attivo alla volta, introducendo nel reattore i rispettivi precursori. Tra una deposizione e quella successiva è necessario far trascorrere del tempo per consentire all'unità di pompaggio di aspirare dalla camera di deposizione i precursori ed i prodotti delle reazioni di dissociazione, al fine di evitare fenomeni di contaminazione da parte di specie chimiche indesiderate (e.g. atomi droganti) e migliorare la qualità dei film.

Inoltre, si realizzano per evaporazione termica, i contatti elettrici posteriori ed anteriori in alluminio, per consentire la raccolta delle cariche elettriche. Nel dettaglio, i contatti posteriori, a forma di strisce, sono depositati sul substrato di vetro/ITO, mentre i contatti anteriori, a forma di piazzole, sono depositati sull'ultimo strato attivo depositato (ovvero n o p, nelle configurazioni a superstrato ed a substrato rispettivamente).

Nel corso del presente lavoro di tesi sono state realizzate tre celle fotovoltaiche:

- 1. la prima cella con gli strati i ed n in a-Si:H e lo strato p in a-SiC:H;
- 2. la seconda con gli strati i e n in a-Si:H e lo strato p in a-SiC:H, con spessori ridotti;
- 3. la terza interamente in a-SiC:H.



Figura 7.18: Vista dall'alto (in alto) e vista frontale (in basso) della cella fotovoltaica.

In Tabella VII sono riportate le condizioni di processo impiegate per la crescita degli strati attivi in ciascuna di tali celle fotovoltaiche; inoltre nell'ultima colonna sono riportati le stime degli spessori degli strati, calcolate utilizzando i tassi di deposizione in Tabella V.

Cella solare	Materiale	Drogaggio	p _{camera} [mbar]	SiH ₄ [sccm]	B ₂ H ₆ [sccm	ı] PH₃ [sccm]	H ₂ [sccm]	CH₄ [sccm]	т [°С]	P _{dir} [W]	Δt [s]	Spessore [nm]
			0.45	270	40		262	270	200	200	60	25.4
	a-SIC:H	р	0.45	370	40		360	370	200	300	60	25.1
CELLA 1	a-Si:H	i	0.50	520			520		200	370	1500	740.6
	a-Si:H	n	0.45	312		166	733		200	395	300	99.2
	a-SiC:H	р	0.45	370	40		360	370	200	300	30	12.5
CELLA 2	a-Si:H	i	0.50	520			520		200	370	300	148.1
	a-Si:H	n	0.45	312		166	733		200	395	60	19.8
	a-SiC:H	р	0.45	370	40		360	370	200	300	24	10.0
CELLA 3	a-SiC:H	i	0.45	370			360	370	200	300	130	50.0
	a-SiC:H	n	0.45	312		166	733	370	200	395	30	10.0

Tabella VII: Valori dei parametri di processo.

7.7.1 Analisi spettrofotometrica UV-Vis

Le tre celle solari sono state sottoposte all'analisi spettrofotometrica; nelle seguenti due figure sono riportati gli spettri di trasmissione in funzione della lunghezza d'onda λ e dell'energia fotonica hv. Dal confronto tra gli spettri delle celle 1 e 2 si evince che, la riduzione degli spessori degli strati attivi, consente di ottenere un aumento apprezzabile della trasmittanza negli intervalli di lunghezze d'onda 450 ÷ 800 nm e 900 ÷ 1500 nm, ovvero nei range di energie fotoniche 1.5 ÷ 2.7 eV e 0.8 ÷ 1.4 eV. Invece, dal confronto tra la cella 3 e le celle 1 e 2 si evince che, realizzando tutti gli strati in a-SiC:H, si ottiene un incremento notevole della trasmittanza nella regione del visibile, 400 ÷ 700 nm, e del vicino infrarosso, fino a 800 nm, cioè nell'intervallo di energie fotoniche 1.55 ÷ 3 eV.



Figura 7.20: Spettri di trasmissione delle celle fotovoltaiche a confronto.

Come infatti mostrato dalla Figura 7.21, la cella 3 interamente in a-SiC:H appare ad occhio nudo più trasparente rispetto alla cella 2.



Figura 7.21: Confronto tra cella solare 2, in alto, e cella solare 3, in basso.

7.7.2 Caratterizzazione elettrica delle celle fotovoltaiche

La cella solare 1 è stata sottoposta a due prove di caratterizzazione elettrica di primo livello, entrambe svolte in condizioni di illuminazione naturale.

La prima prova ha previsto la misura della tensione a vuoto generata dalla cella, disposta in posizione orizzontale (adagiata sul piano della scrivania) e con i contatti metallici rivolti verso l'alto, per verificare la presenza di corto circuiti ed eventuali disomogeneità di comportamento tra le varie aree della cella. In particolare, le misure sono state effettuate con multimetro digitale FLUKE 175 in posizione mV_{DC}, in circuito aperto (valori in rosso) e con carico 120 k Ω (valori in blu), posizionando il morsetto negativo su uno dei contatti metallici anteriori (piazzole numerate da 1 a 8) ed il morsetto positivo su uno dei contatti metallici posteriori (strisce numerate da A a C).



Figura 7.22: Numerazione dei contatti metallici anteriori e posteriori della cella solare.

	1	2	3	4	5	6	7	8
•	72 mV	109 mV	105 mV	116 mV	0 mV	116 mV	119 mV	0 mV
	23 mV	27 mV	25 mV	23 mV	0 mV	29 mV	28 mV	0 mV
в	75 mV	109 mV	105 mV	118 mV	0 mV	118 mV	120 mV	0 mV
	23 mV	26 mV	25 mV	22 mV	0 mV	30 mV	28 mV	0 mV
C	75 mV	107 mV	105 mV	120 mV	0 mV	117 mV	118 mV	0 mV
Ľ	23 mV	26 mV	24 mV	21 mV	0 mV	30 mV	28 mV	0 mV

Tabella VIII: Misure di tensione a vuoto in circuito aperto (valori in rosso) e con carico 120 k Ω (curve in blu).

Le misure hanno quindi evidenziato che le piazzole 5 ed 8 sono in corto circuito, per cui esse non sono state più contattate nella prova successiva.

La seconda prova ha previsto la misura di tensione e corrente generate dalla cella solare sotto radiazione solare (26/03/2019, ore 15.00 circa, insolazione piena), attraverso cui ricavare la curva di carico della cella.

Nel dettaglio, la cella è stata posizionata in verticale sulla faccia interna di una finestra rivolta ad ovest e con i contatti metallici rivolti verso l'interno (i.e. la superficie priva di contatti rivolta verso la radiazione solare). Inoltre, per eseguire tali misure sono stati realizzati due collegamenti in parallelo, il primo tra le n.6 piazzole non in corto circuito ed il secondo tra le n.3 strisce.



Figura 7.23: Collegamento in parallelo dei contatti metallici anteriori e posteriori (sinistra) e posizionamento della cella solare (destra).

Tensione [V]	Corrente [A]	Potenza [W]	Potenza specifica [W/m ²]
0	1.21E-03	0	0
0.0255	1.00E-03	2.558E-05	6.32E-03
0.0509	8.18E-04	4.164E-05	1.03E-02
0.0743	6.67E-04	4.956E-05	1.23E-02
0.1	5.24E-04	5.240E-05	1.30E-02
0.1251	3.82E-04	4.779E-05	1.18E-02
0.1508	2.73E-04	4.117E-05	1.02E-02
0.1753	2.08E-04	3.646E-05	9.01E-03
0.1997	1.25E-04	2.496E-05	6.17E-03
0.2255	4.10E-05	9.246E-06	2.29E-03
0.2375	0	0	0

Tabella IX: Misure di tensione, corrente, potenza e potenza specifica della cella solare 1.



Figura 7.24: Curve di carico I-V e P-V della cella solare 1.

Per le celle solari 2 e 3, invece, sono state misurate la corrente di corto circuito e la tensione a vuoto, in condizioni di illuminazione artificiale regolata tramite alimentatore da banco: sono state impiegate infatti 5 lampade led alimentate con una tensione di 30 V e una corrente di 20 A.

Per eseguire tali misure i morsetti negativo e positivo del multimetro sono stati posizionati su uno dei contatti metallici anteriori e su uno dei contatti metallici posteriori, rispettivamente. Le misure sono state ripetute scegliendo i diversi contatti metallici disponibili, al fine di escludere quelli in corto.

	Tensione a vuoto [V]	Corrente di corto circuito [mA]
Cella solare 2	0.214	~ μΑ
Cella solare 3	0.196	3.5

Tabella X: Tensione a vuoto e corrente di corto circuito delle celle solari 2 e 3.

La corrente di corto circuito misurata per la cella solare 2, dell'ordine dei micrometri, è attribuibile a fenomeni di rumore, avendo infatti il multimetro una sensibilità dello stesso ordine di grandezza. Il valore nullo di corrente di corto può essere attribuito a fenomeni di degradazione della cella, evidenziati dalla presenza di macchie e aloni superficiali visibili controluce.

Inoltre, come atteso, la cella solare 3 interamente in a-SiC:H genera una una tensione a vuoto inferiore rispetto alla celle 1 e 2 in a-Si:H (eccetto lo strato p in a-SiC:H). I risultati ottenuti confermano quindi che la maggior trasmittanza offerta dalla cella 3 in a-SiC:H in confronto alle celle 1 e 2 in a-Si:H (Figure 7.19 – 7-20) penalizza le prestazioni elettriche, ossia la generazione di corrente.

In realtà, la tensione a vuoto della cella 3, interamente in a-SiC:H, non è di molto inferiore alle tensioni a vuoto delle celle 1 e 2 in a-Si:H (0.196 contro 0.2375/0.214): infatti, sarebbe necessario collegare in serie 16 celle in a-SiC:H, invece che 14 celle in a-Si:H (della tipologia della cella 2), per ottenere una tensione di 3 V che, secondo [24-46-95], è necessaria per alimentare un dispositivo elettrocromico.

Per di più, la minor trasmittanza nella regione del visibile delle celle in a-Si:H, anche qualora vengano ridotti gli spessori degli strati attivi, rispetto a quella della cella in a-SiC:H, suggerisce di utilizzare celle solari in carburo di silicio amorfo, piuttosto che in silicio amorfo, in un dispositivo integrato elettrocromico/fotovoltaico. Le celle in carburo di silicio amorfo, infatti, garantirebbero al dispositivo elettrocromico una maggior capacità di modulazione ottica della radiazione solare.

Tuttavia, l'elevato contenuto di ossigeno nei depositi di a-SiC:H costituisce un limite all'utilizzo di questo materiale per la produzione di celle fotovoltaiche a film sottile trasparenti; qualora quindi non si riesca a ridurre la percentuale di ossigeno nei film, ad esempio aumentando la portata di H₂, sarà necessario optare per celle in a-Si:H.

In questo secondo caso, per ovviare alla minor trasmittanza, si potrebbe utilizzare una configurazione differente da quella con i dispositivi elettrocromico e fotovoltaico posti l'uno di fianco all'altro. Ad esempio, una disposizione alternativa prevede di posizionare il dispositivo fotovoltaico nella parte inferiore della finestra, fino a qualche decina di centimetri più in alto rispetto al piano di lavoro, ed il dispositivo elettrocromico nella parte superiore. La presenza di celle solari, più opache, nella parte inferiore della superficie vetrata, impedendo qualsiasi fenomeno di abbagliamento, offrirebbe lo stesso comfort visivo offerto dalla configurazione precedente.

115

Conclusioni

Le smart windows elettrocromiche autoalimentate con la tecnologia fotovoltaica a film sottile trasparente rappresentano una delle soluzioni più interessanti nel panorama di sistemi in grado di migliorare le prestazioni energetiche nell'edilizia: in questo contesto, il presente lavoro di tesi è stato finalizzato allo studio sperimentale dei materiali elettrocromici e fotovoltaici, dei processi tecnologici impiegati per la loro fabbricazione e delle diverse analisi attraverso cui caratterizzarli.

In particolare, lo studio sperimentale dei materiali elettrocromici ha previsto la crescita di film sottili di ossido di tungsteno (WO₃), mediante la tecnica di deposizione a polverizzazione catodica (sputtering) a radiofrequenza, in diverse condizioni di deposizione; la successiva caratterizzazione dei depositi mediante le analisi spettrofotometriche UV-Vis, profilometriche e spettroscopiche XPS ha permesso di definire la miglior condizioni di processo, fra quelle impiegate per la loro crescita, da utilizzare per la preparazione del dispositivo elettrocromico completo.

Il mancato funzionamento del dispositivo elettrocromico completo ha tuttavia evidenziato la necessità di approfondire la scelta del materiale elettrolita: sulla base dell'informazioni disponibili in letteratura, si ritiene infatti che un elettrolita in gel sia più idoneo per questa applicazione piuttosto che uno solido. Inoltre, ulteriori ottimizzazioni delle condizioni di deposizione potranno emergere attraverso prove di caratterizzazione elettrica ed ottica del dispositivo elettrocromico completo.

Invece, lo studio sperimentale dei materiali fotovoltaici ha previsto la realizzazione, mediante la tecnica di deposizione chimica da fase vapore assistita da plasma (PECVD), dei singoli strati attivi e delle celle fotovoltaiche in silicio amorfo idrogenato (a-Si:H) e in carburo di silicio amorfo idrogenato (a-SiC:H), e la caratterizzazione degli strati per mezzo delle analisi spettrofotometriche UV-Vis, profilometriche e spettroscopiche XPS.

Gli indici di rifrazione ed i coefficienti di assorbimento degli strati attivi, ottenuti a partire dai risultati delle analisi spettrofotometrica e profilometrica, non soltanto hanno permesso di ottimizzare il design della cella fotovoltaica per migliorare le sue prestazioni elettriche (i.e. disposizione degli strati attivi e materiali) senza sacrificare quelle ottiche, ma soprattutto hanno evidenziato la maggior trasmittanza dei film in a-SiC:H rispetto a quelli in a-Si:H, a parità di spessori.

La caratterizzazione elettrica delle celle solari ha confermato che il guadagno in trasmittanza ottenuto attraverso l'impiego del a-SiC:H rispetto al a-Si:H, avviene a discapito delle prestazioni elettriche, tensione a vuoto in primis. In realtà, come emerso dall'analisi spettrofotometrica UV-Vis delle celle solari, il sensibile aumento della trasmittanza nella regione del visibile ottenibile dall'impiego del carburo di silicio, è in grado di compensare la piccola riduzione della tensione a vuoto.

116

Queste considerazioni porterebbero a preferire il carburo di silicio amorfo al silicio amorfo, in un dispositivo integrato elettrocromico/fotovoltaico. L'utilizzo di celle in a-SiC:H, infatti, garantirebbe al dispositivo elettrocromico una maggior capacità di modulazione ottica della radiazione solare.

Per contro l'elevato contenuto di ossigeno, evidenziato dall'analisi spettroscopica XPS, nei depositi di a-SiC:H costituisce un limite all'utilizzo di questo materiale per la produzione di celle fotovoltaiche a film sottile trasparenti; in prosecuzioni dell'attività si potrebbe verificare la possibilità di ridurre il contenuto di ossigeno mediante l'aumento della portata di H₂ in grado di svolgere un effetto di etching oppure raggiungendo di un vuoto più spinto prima dell'inizio della deposizione.

Riferimenti Bibliografici

Capitolo 1 - Efficientamento energetico dell'edilizia

[1] https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources#targetText=
 In%202015%2C%20the%20world%20consumed,consumption%20that%20people%20find%20
 surprising.

(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)

- [2] https://www.esteri.it/mae/resource/doc/2018/02/linee_guida_energia_per_cics_bis.pdf(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [3] https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energyeconomics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf
 (Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [4] https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [5] https://webstore.iea.org/download/summary/190?fileName=Italian-WEO-2018-ES.pdf
 (Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [6] https://ec.europa.eu/eurostat/cache/infographs/energy/bloc 4c.html#targetText=4.3%20What%20is%20the%20share,target%20is%2032%20%25%20by%
 202030.

(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)

- [7] https://www.iea.org/newsroom/news/2018/april/economic-value-of-energy-efficiency-candrive-reductions-in-global-co2-emissions.html
 (Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [8] https://www.bancaditalia.it/pubblicazioni/interventi-direttorio/int-dir-2010/Tarantola_200110.pdf
 (Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [9] https://www.eesi.org/files/101909_jobs_factsheet.pdf(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [10] https://www.ucsusa.org/clean-energy/renewable-energy/public-benefits-of-renewable-power#globalwarming
 (Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [11] https://www.nrel.gov/docs/legosti/fy97/20505.pdf(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [12] https://irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2018/May/IRENA_RE_Jobs_ Annual_Review_2018.pdf

(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)

- [13] https://www.seforall.org/sites/default/files/IRENA_RE_Jobs_Annual_Review_2016.pdf(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [14] https://webstore.iea.org/download/direct/2369?fileName=Market_Report_Series_
 Energy_Efficiency_2018.pdf
 (Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [15] https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Multiple_Benfits_of_
 Energy_Efficiency.pdf
 (Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [16] https://www.iea.org/tcep/buildings/(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [17] https://www.iea.org/newsroom/news/2018/may/air-conditioning-use-emerges-as-one-ofthe-key-drivers-of-global-electricity-dema.html
 (Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [18] https://www.ren21.net/gsr-2019/chapters/chapter_07/chapter_07/#sub_3(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [19] https://www.iea.org/futureofcooling/(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [20] https://www.iea.org/tcep/buildings/cooling/(Ultimo accesso: 17 Settembre 2019)
- [21] E.S. Lee, M. Yazdanian e S.E. Selkowitz, "The Energy-Savings Potential of Electrochromic Windows in the US Commercial Building Sector", LBNL-54966, 30 Aprile 2004
- [22] J. Verrengia, "Smart Windows: Energy Efficiency with a View", in "PhysOrg.com", 25 Gennaio 2010
- [23] M. Casini, "Smart windows for energy efficiency of buildings", doi: 10.15224/978-1-63248-030-9-56, 2014
- [24] S.K. Deb, S.H. Lee, C.E. Tracy, J.R. Pitts, B.A. Gregg, H.M. Branz, "Stand-alone photovoltaicpowered electrochromic smart window", 2001

Capitolo 2 - Dispositivi elettrocromici

- [25] P. Bamfield, Chromic Phenomena, The Technological Applications of Colour Chemistry, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2001
- [26] C.G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Amsterdam, Elsevier, 2002
- [27] C.G. Granqvist (2015), "Electrochromic Metal Oxides: An Introduction to Materials and Devices", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

- [28] C.M. Lampert (1995), "Chromogenic Switchable Glazing: Towards the Development of the Smart Window"
- [29] C.W. Hills (1998), "Inorganic Electrochromic Materials"
- [30] P.R. Somani, S. Radhakrishnan (2001), "Electrochromic materials and devices: present and future", Materials Chemistry and Physics, Elsevier
- [31] C. Granqvist (2005), "Electrochromism and Electrochromic Devices"
- [32] S.K. Deb (2007), "Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications", Solar Energy Materials and Solar Cells, ScienceDirect
- [33] K.S. Ankesh, S. Eluru, S. Mankeet, A. Nitin, S. Vaibhav (2013), Materials for ElectrochromicDevices, Kanpur, Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology
- [34] M. Ferrara, M. Bengisu (2014), Intelligent design with chromogenic materials, Journal of the International Colour Association
- [35] E.L. Runnerstrom, A. Llordés, S.D. Lounis, D.J. Milliron (2014), "Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals", Royal Society of Chemistry, doi: 10.1039/c4cc03
- [36] R.T. Wen (2015), "Electrochromism in Metal Oxide Thin Films: Towards long-term durability and materials rejuvenation", ISBN 978-91-554-9421-6
- [37] N. Bondarenko, O. Eriksson, N.V. Skorodumova (2015), "Polaron mobility in oxygen-deficient and lithium doped tungsten trioxide", arXiv:1509.05951v1
- [38] DY Ma, J. Wang (2017), "Inorganic electrochromic materials based on tungsten oxide and nickel oxide nanostructures", Sci China Chem, 60: 54–62, doi: 10.1007/s11426-016-0307-x
- [39] J. Hecht (2008), Understanding Lasers: An Entry-Level Guide 3rd edition, New Jersey, J. Wiley
 & Sons Inc, Hoboken

Capitolo 3 - Fotovoltaico

- [40] http://home.deib.polimi.it/sampietr/didattica/Fondamenti.pdf(Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)
- [41] http://studenti.fisica.unifi.it/~carla/appunti/2011-12/cap.3.pdf(Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)
- [42] T.D. Lee, A.U. Ebong (2017), "A review of thin film solar cell technologies and challenges", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Elsevier http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.028

- [43] J.N. Bullock, C. Bechinger, D.K. Benson, H.M. Branz (1996), "Semi-transparent a-SiC:H solar cells for self-powered photovoltaic-electrochromic devices", Journal of Non-Crystalline Solids 198-200 1163 1167
- [44] W. Gao, S.H. Lee, J. Bullock, Y. Xu, D.K. Benson, S. Morrison, H.M. Branz, "First a-SiC:H photovoltaic-powered monolithic tandem electrochromic smart window device", Solar Energy Materials & Solar Cells 59 243-254
- [45] W. Gao, P. Liu, R.S. Crandall, S.H. Lee, D.K. Benson, H.M. Branz (2000), "Approaches for largearea a-SiC:H photovoltaic-powered electrochromic window coatings", Journal of Non-Crystalline Solids 266-269 1140-1144
- [46] L.M. Huang, C.W. Hu, H.C. Liu, C.Y. Hsu, C.H. Chen, K.C. Ho (2012), "Photovoltaic electrochromic device for solar cell module and self-powered smart glass applications", Solar Energy Materials & Solar Cells, Elsevier, doi: 10.1016/j.solmat.2011.03.036
- [47] L.M. Huang, C.P. Kung, C.W. Hu, C.Y. Peng, H.C. Liu (2012), "Tunable photovoltaic electrochromic device and module", Solar Energy Materials & Solar Cells, Elsevier, http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.021

Capitolo 4 - Film sottili e tecniche di deposizione

- [48] https://www.open.edu/openlearn/science-maths-technology/engineering-and-technology/design-and-innovation/design/manufacturing/content-section-7.5
 (Ultimo accesso: 26/10/2019)
- [49] https://www.researchgate.net/figure/Electron-beams-evaporationtechnique_fig3_316244491
 (Ultimo accesso: 26/10/2019)
- [50] http://www.emrl.de/r_m_1.html (Ultimo accesso: 26/10/2019)
- [51] K. Seshan, Handbook of thin-film deposition processes and techniques: Principles, Methods,
 Equiptment and Applications, 2nd Edition, pp 319-347, New York, William Andrew Publishing,
 ISBN: 0-8155-1442-5
- [52] https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/radio-frequency-sputtering(Ultimo accesso: 26/10/2019)
- [53] http://www.semicore.com/news/94-what-is-dc-sputtering(Ultimo accesso: 26/10/2019)
- [54] D.M. Hoffman, B. Singh, J.H. Thomas, Handbook of Vacuum Science and Technology, pp 609 667, Londra, Academic Press Limited, ISBN-13: 978-0-12-352065-4 ISBN-10: 0-12-352065-7
- [55] https://www.wikiwand.com/en/Chemical_vapor_deposition

(Ultimo accesso: 26/10/2019)

- [56] https://www.tool-tool.com/pecvd-theory.html(Ultimo accesso: 26/10/2019)
- [57] https://en.wikipedia.org/wiki/Turbomolecular_pump(Ultimo accesso: 26/10/2019)
- [58] O.O. Abegunde, E.T. Akinlabi, O.P. Oladijo, S. Akinlabi, A.U.Ude (2019), "Overview of thin film deposition techniques", AIMS Materials Science, pp 174–199, doi:
 10.3934/matersci.2019.2.174
- [59] http://ithaca.unisalento.it/nr-10_2017/articolo_IIp_03.pdf(Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)

Capitolo 5 – Caratterizzazione dei film sottili

- [60] https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_ Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/Re action_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetcs/Spectrophotometry (Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)
- [61] http://www.e-santoni.org/public/santoni/images/AREA_STUDENTI/2015-16/LIBRI_DI_TESTO/qacs_spettrofotometria.pdf
 (Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)
- [62] http://www.andreaminini.org/fisica/elettromagnetismo/spettro-elettromagnetico(Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)
- [63] https://lab-training.com/2013/12/28/comparison-between-single-beam-and-double-beamatomic-absorption-spectrometer-systems/
 (Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)
- [64] http://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_COhemistry_
 Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/Re
 action_Rates/Experimental_Determination_of_Kinetcs/Spectrophotometry
 (Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)
- [65] https://online.scuola.zanichelli.it/analisichimicastrumentale/files/2014/01/Box_10.1.pdf
- [66] http://www.tuttochimica.it/chimica_analitica_spettrofotometro.asp(Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)
- [67] http://didattica.uniroma2.it/files/scarica/insegnamento/175779-Scienza-E-Tecnologia-Dei-Biomateriali/56929-Caratterizzazione-3
 (Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)
- [68] http://webusers.fis.uniroma3.it/iucci/gio/XPS.pdf

(Ultimo accesso: 26 Ottobre 2019)

- [69] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Perkin-Elmer Corporation
- [70] https://www.mdpi.com/2076-3417/8/3/381/htm(Ultimo accesso 26 Ottobre 2019)
- [71] G. Franceschinis (2005), "Surface Profilometry as a tool to Measure Thin Film Stress, A Practical Approach"
- [72] Surface Topography measurement instrumentation, Chapter 6, Fundamental Principles of Engineering Nanometrology, Elsevier
- [73] R. Danzl, F. Helmli, S. Scherer (2010), "Focus Variation a Robust Technology for High Resolution Optical 3D Surface Metrology", Journal of Mechanical Engineering 57(2011)3, 245-256, doi: 10.5545/sv-jme.2010.175
- Capitolo 6 Fase sperimentale: deposizioni e caratterizzazioni dei film di materiale elettrocromico
- [76] https://www.pgo-online.com/intl/B270.html(Ultimo accesso 4 Ottobre 2019)
- [77] https://www.agilent.com/en/products/uv-vis-uv-vis-nir/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-5000uv-vis-nir

(Ultimo accesso 4 Ottobre 2019)

- [78] https://www.heliosquartz.com/prodotti/proprieta-del-quarzo/(Ultimo accesso 4 Ottobre 2019)
- [79] [https://www.directindustry.it/prod/kla-tencor/product-113449-2029567.html](Ultimo accesso: 4 Ottobre 2019)
- [80] Q. Zhang, A.K. Chakraborty, W.I. Lee, "W₁₈O₄₉ and WO₃ Nanorod Arrays Prepared by AAOtemplated Electrodeposition Method", Bull. Korean Chem. Soc. 2009, Vol. 30, No. 1
- [81] V. Silva-Castro, J.C. Durán-Álvarez, J. Mateos-Santiago, A.A. Flores-Caballero, L. Lartundo-Rojas, A. Manzo-Robledo, "Photo-electrochemical and interfacial-process analysis of WO3 nanostructures supported on TiO2: An approach to BPA oxidation", Materials Science in Semiconductor Processing, 72 (2017), pp. 115-121, Elsevier, http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2017.09.014
- [82] https://nafionstore-us.americommerce.com/Shared/Bulletins/N115-N117-N1110-Product-Bulletin-Chemours.pdf
 (Ultimo accesso: 29 Ottobre 2019)

[83] http://www.nafionstore.eu/store/products/59/Nafion-Membrane-N117(Ultimo accesso: 29 Ottobre 2019)

Capitolo 7 - Fase sperimentale: deposizioni e caratterizzazioni dei film di fotovoltaico

- [84] https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwiUzoO9-6rlAhVB4qQKHY8uBIsQjRx6BAgBEAQ&url=https%3A%2F%2Fwww.semanticscholar.org%2Fpa per%2FTHIN-FILM-SILICON-SOLAR-CELLS-Sterling-Swann%2F8db6b584295a24e928bd9afa3c3608280341d46d%2Ffigure%2F2&psig=AOvVaw15 gZUHIFMqQ9tfkqPvKeKD&ust=1571665257867088 (Ultimo accesso: 29 Ottobre 2019)
- [85] Y. Huang, Q. Wang, M. Wang, Z. Fei, M. Li, "Characterization and analysis of DLC films with different thickness deposited by RF magnetron PECDVD", Aprile 2012, doi: 10.1007/s12598-012-0491-x
- [86] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon", 27 Maggio 1983
- [87] https://ocw.tudelft.nl/wp-content/uploads/Solar-Cells-R5-CH7_Thin_film_Si_solar_cells.pdf (Ultimo accesso 31 Ottobre 2019)
- [88] https://www.researchgate.net/post/Is_amorphous_silicon_thin_film_approx_100_nm_
 optically_transparent
 (Ultimo accesso 28 Ottobre 2019)
- [89] B. Grolik, J. Kopp (2003), "Optical Properties of Thin Semiconductor Films"
- [90] G. Dalla Betta, "Advances in Photodiodes", p. 404, Rijeka, InTech, ISBN 978-953-307-163-3
- [91] B. Streetman, S. Banerjee (2000), Solid State electronic Devices (5th ed.), p. 524, New Jersey, Prentice Hall, ISBN 0-13-025538-6.
- [92] http://www.xpsfitting.com/search/label/Silicon(Ultimo accesso: 29 Ottobre 2019)
- [93] https://xpssimplified.com/elements/silicon.php(Ultimo accesso: 29 Ottobre 2019)
- [94] https://www.hindawi.com/journals/jcoat/2014/905903/fig7/(Ultimo accesso: 29 Ottobre 2019)
- [95] R.H. Ma 1, Y.C. Chen, "BIPV-Powered Smart Windows Utilizing Photovoltaic and Electrochromic Devices", Sensors 2012, 12, 359-372; doi:10.3390/s120100359