



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di contatti selettivi per celle solari ad eterogiunzione di silicio mediante 'solution process'

A. Latini, F. Menchini, L. Serenelli,
L. Martini, P. Mangiapane, M. Tucci



Università degli Studi
di Roma
"La Sapienza"

SVILUPPO DI CONTATTI SELETTIVI PER CELLE SOLARI AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO MEDIANTE 'SOLUTION PROCESS'

A. Latini¹, F. Menchini², L. Serenelli², L. Martini^{2,3}, P. Mangiapane², M. Tucci²,

¹Università di Roma La Sapienza - Dipartimento di Chimica

²ENEA, C.R. Casaccia

³Università di Roma La Sapienza - DIET

Aprile 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.1 Fotovoltaico ad alta efficienza

Work package: Fotovoltaico Piano

Linea di attività LA2.3 - Celle solari ad alta efficienza: *Sviluppo di contatti selettivi per celle solari SHJ mediante 'solution process'*

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

Responsabile del Work package: Paola Delli Veneri, ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Sviluppo di contatti selettivi per celle HJ mediante 'solution process'*"

Responsabile scientifico ENEA: Ing. Mario Tucci

Responsabile scientifico: Prof. Alessandro Latini

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	5
2.1 APPROCCIO PREPARATIVO.....	5
2.1.1 Preparazione del NiOx.....	6
2.1.2 TiOx.....	7
2.1.3 TbOx.....	8
2.2 DEPOSIZIONE SU SI E CARATTERIZZAZIONE DEI DISPOSITIVI.....	9
2.2.1 Deposizione di film di NiO per spin-coating.....	9
2.2.2 Deposizione di film di NiO:Li mediante evaporazione e-beam.....	12
2.2.3 Deposizione di film di TiO ₂ mediante evaporazione termica.....	14
3 CONCLUSIONI.....	15
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	16

Sommario

In questo documento sono riportati i risultati dello studio riguardante la possibilità di ottenere celle ad eterogiunzione di silicio impiegando ossidi metallici semiconduttori tramite approcci umidi (da soluzione) o da tecniche evaporative. Lo scopo primario di questa ricerca consiste nel trovare processi alternativi alla realizzazione di eterogiunzioni a-Si:H /c-Si che richiedono l'utilizzo di gas estremamente pericolosi (diborano, silano, fosfina, ecc.) per la loro realizzazione e sono comunque limitate dall'assorbimento parassita degli strati di silicio amorfo. La semplice chimica coinvolta nella deposizione di ossidi semiconduttori, in particolar modo NiO, Tb₂O₃ (semiconduttori p) e TiO₂ (semiconduttore n), unita alla semplicità con cui è possibile controllarne e modularne le proprietà elettroniche realizzando soluzioni solide di cationi aliovalenti in tali ossidi (es. Li⁺ in NiO, Ca²⁺ in Tb₂O₃, W⁶⁺ in TiO₂), li rende particolarmente attraenti per la realizzazione di eterogiunzioni, in quanto le procedure di deposizione di film di tali materiali risultano decisamente semplici. Possono essere impiegati processi di deposizione fisica da fase vapore (possono essere utilizzati semplici evaporatori termici o a cannone elettronico) e sistemi di deposizione da soluzione, come ad esempio lo spin coating. Tale semplicità produttiva è unita a una sensibile diminuzione del rischio chimico, data l'assenza di gas altamente tossici nei processi e, nel caso di sistemi a base di Ti e di Tb, della tossicità veramente molto bassa dei materiali utilizzati per la realizzazione di film da fase vapore.

1 Introduzione

Il presente lavoro si inquadra nella linea di Progetto 1.1 "Fotovoltaico ad alta efficienza" all'interno del PTR 2019-2021 LA 2.4, nell'ambito del Sistema Elettrico Nazionale. In particolare, lo scopo del lavoro consiste nello sviluppo di contatti selettivi per eterogiunzioni in celle solari basate su silicio cristallino (c-Si), in particolare tramite procedure "umide", ossia da soluzione, e tramite evaporazione. Questa ricerca ha come fine l'individuazione di un materiale semiconduttore, ad esempio un ossido, per realizzare celle fotovoltaiche ad eterogiunzione su Si cristallino. Il sostanziale vantaggio di una tale tecnologia, rispetto alle tradizionali eterogiunzioni silicio amorfo/silicio cristallino (a-Si:H/c-Si), consiste nella sostanziale semplificazione delle procedure produttive dei dispositivi fotovoltaici con l'eliminazione delle problematiche legate alla sicurezza degli impianti di produzione degli strati di silicio amorfo drogato per via della necessità dell'utilizzo di gas altamente tossici ed infiammabili (ad esempio silano, diborano, fosfina). La possibilità quindi di ottenere tali eterogiunzioni e di ottenerle efficienti costituirebbe un indubbio vantaggio sia in termini di costi che di sicurezza. Inoltre grazie all'elevata trasparenza degli ossidi metallici rispetto al film di a-Si:H aumenterebbe la porzione di spettro solare che giunge all'assorbitore, ovvero il c-Si, aumentando la fotocorrente della cella e l'efficienza di conseguenza. Alcuni ossidi di metalli di transizione e di lantanidi sono semiconduttori e le loro proprietà elettroniche possono essere modulate tramite la formazione di soluzioni solide con altri elementi. Di seguito sono descritte le attività svolte, incentrate soprattutto sulla realizzazione di eterogiunzioni a base di NiO e sue soluzioni solide con Li^+ , TiO_2 contenente W^{6+} ed infine alcune prove di Tb_2O_3 .

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Approccio preparativo

La ricerca riguardante celle solari ad eterogiunzione su c-Si è ampiamente documentata e ha conseguito importanti risultati in termini di prestazioni dei dispositivi; a livello industriale sono in produzione celle solari basate su Si amorfo idrogenato drogato ed intrinseco (a-Si:H) su Si cristallino (c-Si). Per ovviare all'elevato assorbimento ottico dell'a-Si:H la ricerca ha già dimostrato l'efficacia dei film passivanti di sub-ossido di silicio amorfo idrogenato (a-SiOx:H) [1] che grazie alla gap ottica più alta ha un assorbimento inferiore nella parte blu-viola dello spettro solare mantenendo una passivazione comparabile con quella dell'a-Si:H. In letteratura sono presenti diversi lavori anche riguardo ad eterogiunzioni a base di composti di metalli, tra cui figurano due di quelli oggetto di questo lavoro, ossia NiO e TiO_2 , mentre non risultano in letteratura lavori riguardanti Tb_2O_3 . Una recente review riporta quello che è lo stato dell'arte in merito alle celle ad eterogiunzione su Si [2]. Per quanto riguarda le metodologie di deposizione, i lavori su TiO_2 fanno uso di ALD, tecnica costosa e complessa e che quindi non presenta vantaggi sostanziali rispetto alle procedure di realizzazione delle eterogiunzioni tradizionali. Per quanto riguarda invece l'ossido NiO, i film vengono solitamente depositati facendo uso di una metodologia più semplice, ossia lo sputtering, che però crea problemi di deterioramento dello strato passivante sul substrato di silicio; infatti il bombardamento ionico insieme alla radiazione UV del plasma deteriorano le proprietà passivanti del film di a-Si:H o a-SiOx:H intrinseco andando a ripristinare i dangling bonds sulla superficie del c-Si che invece lo strato passivante aveva saturato e disattivato come centro di ricombinazione di carica. Inoltre sono stati riscontrati problemi di scarsa selettività dei contatti dovuta a un disallineamento delle bande del NiO con il substrato di n c-Si passivato. La problematica della scarsa selettività dei contatti nei sistemi a base di NiO può essere spiegata, almeno in parte, con la difficoltà di controllare le sue proprietà elettroniche quando puro. Infatti le sue caratteristiche di semiconduttore di tipo p dipendono dalla concentrazione di ioni Ni^{3+} rispetto a quella di Ni^{2+} e nel materiale puro tale concentrazione, che in condizioni di equilibrio termodinamico dipendono dalla fugacità di O_2 , sono difficili da controllare e strettamente legate alle condizioni di preparazione. Tale rapporto però può essere facilmente controllato tramite l'inserimento nel reticolo cristallino di NiO, di un catione monovalente di raggio ionico simile a quello di Ni^{2+} (0.83 Å), ad esempio Li^+ (0.90 Å) [3]. Li_2O si scioglie nel NiO formando facilmente soluzioni solide in un ampio intervallo di composizione [4] e, per ogni

atomo di Li che entra nella struttura uno ione Ni^{2+} viene ossidato dall'ossigeno atmosferico a Ni^{3+} formando soluzioni solide con la composizione generica $\text{Li}_x\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Ni}^{3+}_x\text{O}$, nelle quali quindi la quantità di Ni^{3+} (e quindi le proprietà elettroniche) possono essere controllate accuratamente tramite la quantità di litio, producendo un semiconduttore a valenza controllata. In maniera analoga, TiO_2 può essere reso semiconduttore a valenza controllata di tipo n con l'aggiunta di W^{6+} ($r(\text{W}^{6+})=0.74 \text{ \AA}$ vs $r(\text{Ti}^{4+})=0.745 \text{ \AA}$) [5] e Tb_2O_3 semiconduttore a valenza controllata di tipo p tramite l'aggiunta di Ca^{2+} ($r(\text{Ca}^{2+})=1.14 \text{ \AA}$ vs $r(\text{Tb}^{3+})=1.06 \text{ \AA}$) [6].

2.1.1 Preparazione del NiOx

Per quanto riguarda le prove di deposizione di film di NiO e di sue soluzioni solide tramite via umida è stata scelta la tecnica di deposizione tramite spin coating utilizzando soluzioni di sali o complessi di Ni in solvente organico. Due sono i problemi di maggior rilevanza incontrati nei tentativi di realizzazione di eterogiunzioni tramite spin coating di soluzioni liquide: la bagnabilità del substrato e l'influenza della deposizione sul lifetime. Infatti uno dei problemi principali nelle celle ad eterogiunzione è la passivazione del substrato di silicio cristallino: l'interfaccia tra il c-Si e il contatto selettivo non deve essere ricombinante, pena la perdita dei portatori fotogenerati che si ripercuote su un peggioramento delle prestazioni della cella solare. Il lifetime dei portatori minoritari è indice della qualità della passivazione superficiale del c-Si: più è alto meno velocemente i portatori si ricombinano e meno difetti ci sono in superficie (ammesso che i difetti nel bulk del c-Si siano trascurabili rispetto a quelli di interfaccia). Quindi un lifetime alto è sinonimo di una interfaccia con pochi difetti e un lifetime basso è indice di una interfaccia molto difettata. Inizialmente è stato adottato $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in soluzione di una miscela di glicole etilenico ed etilendiammina con l'aggiunta di LiNO_3 alla soluzione per ottenere i film di NiO:Li con litio all'5% o al 10%. L'elevata polarità del solvente non consentiva alla soluzione di bagnare il substrato, fortemente idrofobico, in maniera uniforme; inoltre la soluzione con il nitrato di nichel interagiva con lo strato passivante riducendo drasticamente il lifetime del campione. Sono stati eseguiti numerosi test sia di bagnabilità della superficie che misure del lifetime come descritto nel paragrafo 2.2. Per ovviare alla problematica della bagnabilità, si è sostituito il precursore di Ni con uno che fosse solubile in solvente apolare, mediante l'utilizzo di soluzioni di nickel bis-acetilacetato ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$) in toluene. Con questa soluzione il problema della bagnabilità del substrato è stato risolto e si è ottenuto un film uniforme di acetilacetato su un wafer di c-Si flat passivato con 6 nm di a-SiOx:H. Anche in questo caso il lifetime è stato fortemente compromesso, indicando che la decomposizione termica dell'acetilacetato interagisce chimicamente con lo strato passivante alterandone l'efficacia.

Per questo si è deciso di effettuare la deposizione dei film tramite tecnica evaporativa. A tal fine sono stati preparati diversi target di NiO a differenti contenuti di Li^+ (2-10% di atomi di metallo). I target sono stati preparati tramite calcinazione ad elevata temperatura (1000 °C) di pastiglie costituite da miscele NiO e LiNO_3 di opportuno rapporto. Al fine di migliorare la reattività del NiO usato nella preparazione, esso è stato sintetizzato decomponendo a 800 °C nitrato di nickel esaidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) per avere un elevato sviluppo superficiale e consentire quindi un miglior contatto con LiNO_3 e quindi facilitare la reazione. Dopo ciascuna preparazione i target sono stati controllati tramite diffrazione di raggi X da polveri per assicurarne la monofasicità (e quindi la completa dissoluzione di Li nel reticolo di NiO). Alcuni diffrattogrammi di target NiO:Li a differenti composizioni sono riportati a scopo esemplificativo nella figura 1. I picchi di diffrazione visibili sono attribuibili esclusivamente a NiO (in tutti i pattern di diffrazione riportati è stata utilizzata la radiazione $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$).

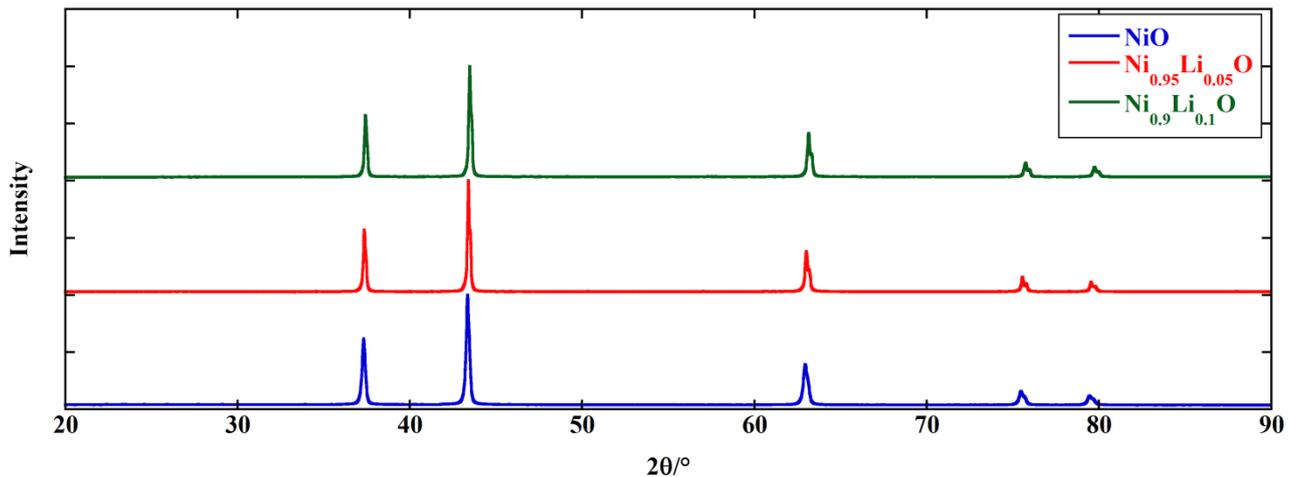


Figura 1. Diffrattogrammi di NiO puro e di NiO:Li con il 5% e 10% di Li in atomi di metallo.

I primi tentativi di deposizione sono stati effettuati tramite evaporazione da fascio elettronico. Purtroppo però sono emersi fin da subito problemi di danneggiamento del delicato strato di passivazione del substrato da parte dell'intensa emissione X molli prodotta dal target durante il bombardamento con il fascio elettronico accelerato da tensioni di alcuni kV. Per questo si sta esplorando la possibilità di condurre la vaporizzazione in maniera puramente termica, tecnica con la quale si potrebbero avere risultati più promettenti in quanto il lifetime non dovrebbe venire compromesso sensibilmente dal processo di deposizione per via dell'assenza di radiazioni X. Tuttavia la temperatura di evaporazione dell'ossido di nichel è molto elevata e non è possibile evaporare questo materiale con i crogioli in tungsteno in quanto a quelle temperature reagirebbe con l'ossido di nichel ossidandosi a sua volta ed evaporando sotto forma di WO_x . Sono attualmente al vaglio altri tipi di crogioli che possano consentire l'evaporazione termica di questo composto. Attualmente è anche allo studio la preparazione anche target di NiO drogati con Ag^+ , ma a causa del raggio ionico di Ag^+ (1.29 Å), decisamente più grande di quello di Ni^{2+} , è ragionevolmente ipotizzabile una solubilità di Ag^+ nel reticolo di NiO molto inferiore rispetto a quella di Li^+ . Infatti, come è possibile vedere in figura 2, il diffrattogramma di un campione con un contenuto nominale del 2% di Ag in atomi di metallo e preparato in maniera analoga a quelli contenenti Li (utilizzando $AgNO_3$ come precursore di Ag) mostra chiaramente picchi dovuti alla presenza di Ag metallico.

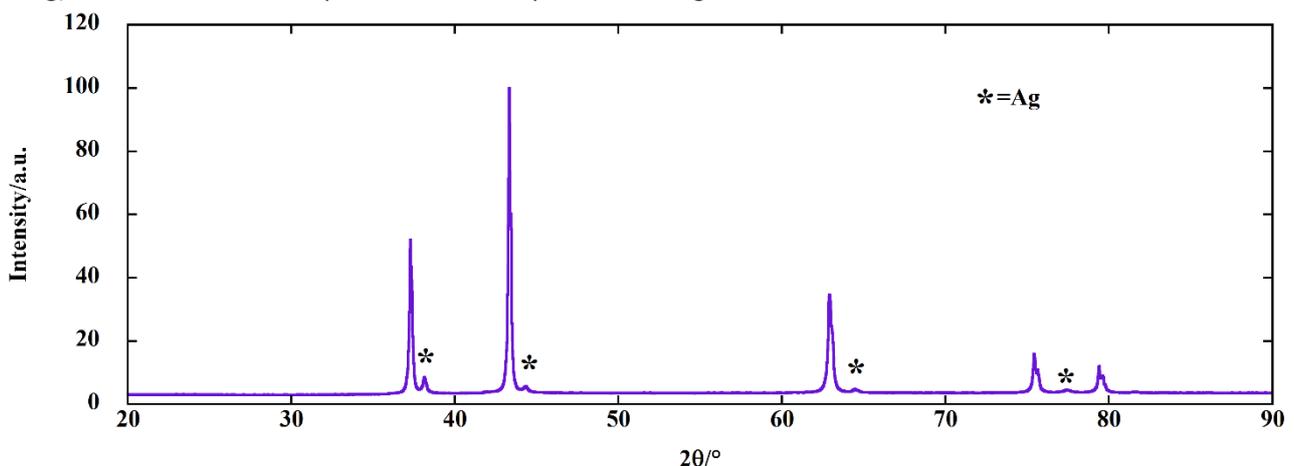


Figura 2. Diffrattogrammi NiO:Ag con il 2% nominale di Ag in atomi di metallo. Con l'asterisco sono indicati i picchi di diffrazione dovuti alla presenza di argento metallico.

2.1.2 TiOx

Nel corso dell'attività sono stati presi in considerazione anche altri composti. Per quel che riguarda TiO_2 , si è scelto di drogare n utilizzando W^{6+} . È piuttosto semplice preparare soluzioni solide di cationi di altri atomi con dimensioni simili a quelle di Ti^{4+} predominantemente nella fase anatasio. Per ottenere tali soluzioni solide ci si è avvalsi di una procedura collaudata [7][8] basata su idrolisi di soluzioni di alcossidi di Ti e W in etanolo seguita da autoclavaggio della sospensione ottenuta. Terminato l'autoclavaggio si ottiene un solido che viene calcinato a $500\text{ }^\circ\text{C}$ per rimuovere le sostanze organiche presenti e terminare la cristallizzazione del materiale. Le concentrazioni di W espressa come % di atomi di metallo preparate sono 1%, 2% e 10%. Nella figura 3 viene mostrato a titolo esemplificativo il diffrattogramma di un campione di TiO_2 contenente il 2% di atomi di metallo di W, nel quale tutti i picchi sono attribuibili alla fase anatasio.

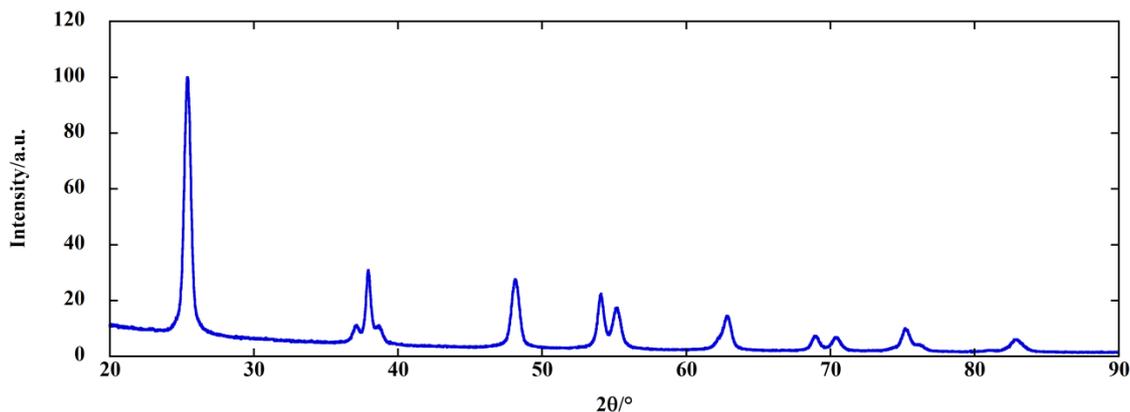


Figura 3. Diffrattogramma di TiO_2 :W con il 2% di W in atomi di metallo.

2.1.3 TbOx

Infine è stato esplorato l'utilizzo di Tb_2O_3 . Esso si comporta in maniera simile a NiO , in quanto è difettivo in Tb e le vacanze di Tb^{3+} sono compensate da Tb^{4+} e può essere reso a valenza controllata tramite l'aggiunta di Ca^{2+} . Al momento è stato preparato solo un campione di Tb_2O_3 non drogato per una valutazione esplorativa. L'utilizzo di Tb_2O_3 rispetto a quello di NiO comporterebbe un indubbio vantaggio in termini di sicurezza considerata la bassissima tossicità dei lantanidi. Tb_2O_3 è stato preparato tramite dissoluzione di Tb metallico in HNO_3 e precipitazione di $\text{Tb}(\text{OH})_3$ per successiva aggiunta di NH_3 acquosa. Tb_2O_3 è stato successivamente ottenuto tramite calcinazione di $\text{Tb}(\text{OH})_3$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$ in atmosfera di Ar contenente il 5% in volume di H_2 per evitare la formazione di Tb_4O_7 . Di seguito in figura 4 è riportato il diffrattogramma del prodotto ottenuto, ed i picchi di diffrazione sono tutti riconducibili a Tb_2O_3 .

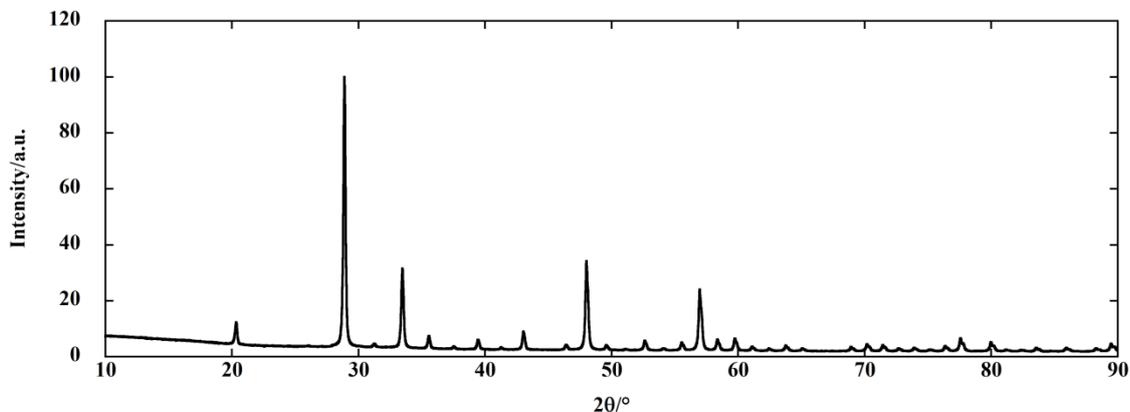


Figura 4. Diffrattogramma di Tb_2O_3 .

2.2 Deposizione su Si e caratterizzazione dei dispositivi

2.2.1 Deposizione di film di NiO per spin-coating

Per testare il film di NiO:Li depositato per spin-coating siamo partiti da una soluzione di glicole etilenico, etilendiammina e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in proporzione 1ml : 0.067ml : 0.291g. A questa soluzione si aggiunge eventualmente un drogante come il litio, sotto forma di nitrato di litio, in quantità tale da ottenere il drogaggio desiderato. I primi test sono stati condotti su substrati di vetro (Corning Eagle) 5cmx5cm sui quali è stata depositata tramite spin coating la soluzione precursore per tre differenti drogaggi: non drogato, con litio al 5% e con litio al 10%. La bagnabilità (ovvero la capacità della soluzione di ricoprire interamente la superficie del substrato in seguito alla deposizione per spin coating) del vetro dopo un normale lavaggio (Alconox e isopropilico) non è risultata buona, ma dopo aver trattato la superficie del vetro con una soluzione di NH_4OH e H_2O_2 la bagnabilità è risultata essere buona ed il film ottenuto uniforme. Dopo il processo di spin-coating (3000 rpm, 30 s per ottenere un film di NiO di circa 9 nm) il campione è stato sottoposto a un trattamento termico a 300°C per 5 minuti per decomporre i nitrati di nichel e litio in ossido. Le conducibilità misurate su film di NiO di circa 10 nm di spessore con varie percentuali di litio sono state le seguenti:

- NiO non drogato: $4.8 \cdot 10^{-6}$ 1/ Ωcm
- NiO con Li 5%: $3.4 \cdot 10^{-5}$ 1/ Ωcm
- NiO con Li 10%: $1.5 \cdot 10^{-5}$ 1/ Ωcm

La conducibilità del materiale non drogato è circa un ordine di grandezza inferiore al materiale drogato con litio; inoltre la conducibilità del materiale con il litio al 5% e al 10% è confrontabile, cosa che fa pensare che una quantità di litio superiore al 5% non porti ad un aumento della conducibilità.

I test su silicio sono stati condotti su wafer flat passivati con a-SiOx:H di spessore 5 nm sul lato dove è depositato il NiO e 15 nm sul l'altro lato. La soluzione usata per lo spin coating ha subito mostrato una bagnabilità della superficie del a-SiOx:H piuttosto bassa: al termine del processo di spinning il film tendeva a non aderire alla superficie ed a raggrupparsi in goccioline. Sono state condotte numerose prove per attivare la superficie e migliorare la bagnabilità ed è stata rilevata una forte correlazione tra i parametri di deposizione del a-SiOx:H e la bagnabilità della superficie: più il film di passivazione aveva carattere amorfo, migliore è risultata la bagnabilità rispetto a un film a fase mista amorfa/microcristallina che invece non risultava bagnabile. In ogni caso non si è mai riusciti ad ottenere una superficie sulla quale la bagnabilità fosse ottimale.

Per verificare l'interazione tra il film e lo strato passivante è stato misurato il lifetime del substrato passivato in differenti momenti degli esperimenti: prima dello spin-coating, dopo lo spin-coating e dopo diversi trattamenti termici.

- Lifetime di partenza = 200 μs
- dopo lo spin-coating = 30 μs
- dopo trattamento termico a 200°C 3 minuti = 20 μs
- dopo trattamento termico a 300°C 3 minuti = 20 μs

È interessante notare che sui campioni in cui la superficie non è stata bagnata dalla soluzione non vi è stata alcuna variazione di lifetime, quindi la soluzione non ha interagito con la superficie. I campioni dove c'è stata interazione tra la soluzione e la superficie hanno invece subito una drastica riduzione di lifetime e anche dopo un trattamento termico che poteva fungere da annealing termico dello strato passivante, procedura che di solito aiuta ad aumentare il tempo di vita dei portatori per questo tipo di campioni [9], il lifetime non ha avuto miglioramenti subendo anzi un ulteriore decremento. Eseguire due trattamenti termici separati ha consentito di capire in quale momento il lifetime viene compromesso irrimediabilmente. Il trattamento termico eseguito a 200 °C ha lo scopo di far evaporare la componente organica della soluzione, ma non è sufficiente a decomporre il nitrato di nichel ad ossido. La temperatura è però

ampiamente sopportabile dagli strati amorfi di passivazione, per cui non ci si aspetta generalmente un deterioramento del tempo di vita dei substrati di c-Si passivati con a-SiO_x:H a queste temperature, anzi usualmente si registra un incremento. Tuttavia è stato notato già dopo questo step termico che il lifetime del campione ha raggiunto un livello molto basso, quasi pari a quello di un substrato di c-Si non passivato. Di conseguenza il lifetime del campione è risultato compromesso fin dall'interazione con la soluzione che con il film di nitrato di nichel, senza possibilità di recupero. In figura 5 sono mostrate le fotografie di un wafer con la soluzione appena depositata, dopo il trattamento a 200°C e dopo la decomposizione del film di nitrato a ossido.

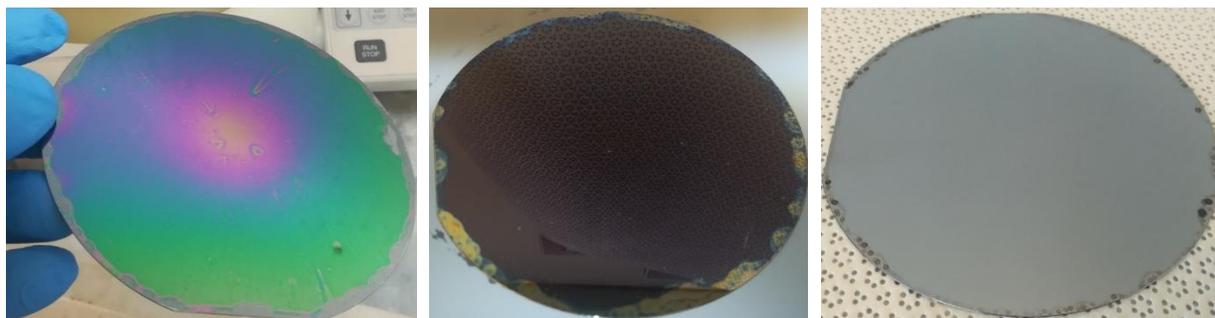


Figura 5. Partendo da sinistra: wafer con soluzione depositata per spin-coating; wafer sottoposto a 200°C per 3 minuti, è evaporata la parte organica liquida ed è rimasto un film blu scuro di nitrato di nichel; wafer sottoposto a 300°C per 3 minuti, il film di nitrato si è decomposto in ossido di nichel che risulta trasparente.

Il film di NiO:Li ottenuto per spin-coating è stato caratterizzato elettricamente per verificare che mostrasse un comportamento ohmico a contatto con l'IWO (ossido di indio drogato tungsteno), il TCO attualmente in uso in ENEA per il completamento delle eterostrutture. Il TCO (generica definizione di ossido trasparente e conduttivo) serve infatti a prelevare il contatto ed assicurare conducibilità laterale sulla superficie del dispositivo, oltre che, depositato con opportuno spessore, a fungere da strato antiriflesso per la superficie della cella esposta alla luce. L'IWO è stato depositato tramite sistema sputtering con magnetron. In figura 6 è mostrato il grafico corrente-tensione del contatto tra due zone separate di IWO, depositate mediante mascheratura sopra un film di NiO:Li (Li al 5%) ottenuto per spin-coating su un vetro; essendo il rapporto tra corrente e tensione lineare il contatto è ohmico.

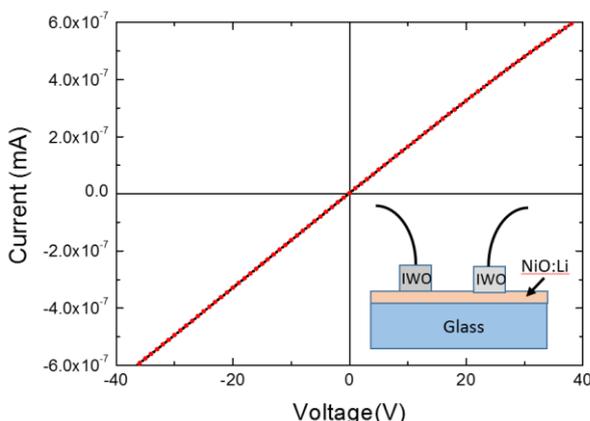


Figura 6. Misura I-V planare del contatto di IWO su film di NiO:Li, il contatto è ohmico.

Il film di NiO:Li è stato caratterizzato anche tramite spettroscopia XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) per capire se il trattamento termico abbia effettivamente convertito tutto il nitrato in ossido. In figura 7 A è visibile tutto lo spettro d'interesse e si può subito notare come non ci siano picchi relativi all'azoto. Infatti, come visibile in figura 7 B, il segnale dovuto a N nel film è comparabile con il rumore di fondo confermando

l'avvenuta conversione del nitrato in ossido. La figura 7 C mostra i segnali del nichel: i picchi sono caratteristici del legame Ni-O ed escludono la presenza di nichel metallico. Esaminando la figura 7 D si nota come ci siano tre picchi relativi all'ossigeno dove il più marcato indica un legame compatibile con quello del NiO, il secondo indica una contaminazione da ossigeno molecolare e il terzo, meno marcato, la presenza di ossigeno legato a contaminanti come il carbonio. La figura 7 E è relativa alla presenza di litio confermandone la presenza nel film; la figura 7 F invece mostra la presenza di una contaminazione di carbonio in superficie.

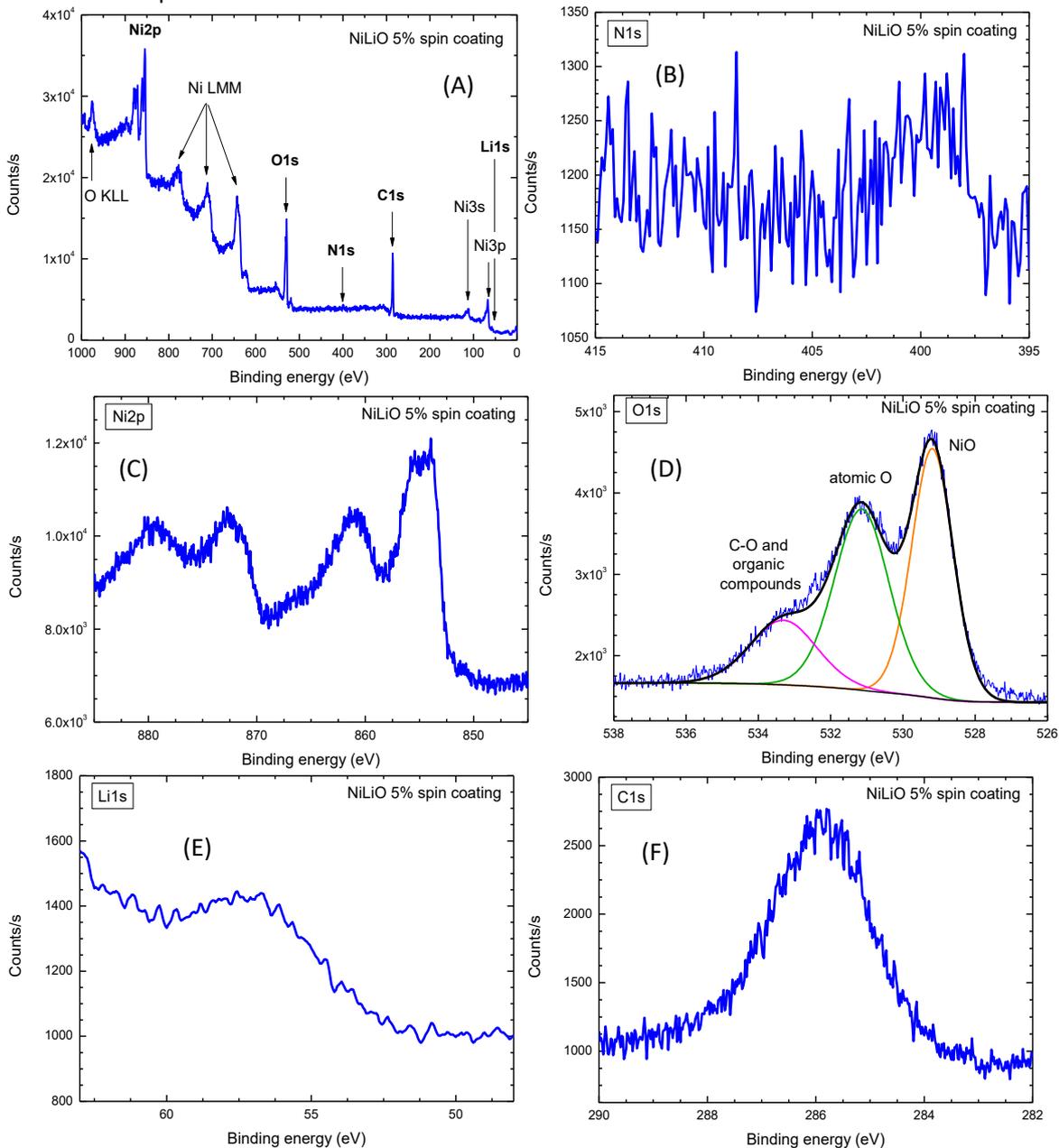


Figura 7. Spettri relativi alla misura XPS del film di NiO:Li ottenuto per spin-coating.

A causa delle difficoltà riscontrate sulla bagnabilità della superficie del wafer e alla non uniformità e riproducibilità dei film ottenuti, oltre al grande impatto che il processo ha sul lifetime del campione, si è deciso di provare un'altra soluzione organica, in questo caso con solvente apolare, come precursore del film di NiO.

La scelta è ricaduta sul nichel bis-acetilacetato ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$) in soluzione di toluene. Sono stati condotti test preliminari di spinning di toluene sul wafer di silicio passivati per vedere se interagisse con il lifetime: il lifetime non è stato alterato. La soluzione di acetilacetato e toluene è una soluzione satura:

per la sua realizzazione è stato aggiunto acetilacetato in polvere al toluene fin quando non si è riscontrato un precipitato, poi si è filtrata la soluzione. A causa dell'elevata volatilità del toluene, a differenza di quanto fatto per il NiO da nitrato non è stato necessario un passaggio termico per far evaporare la componente organica della soluzione dopo il processo di spin-coating: appena il film diventava sottile durante la fase di spinning il toluene è evaporato lasciando lo strato di acetilacetato di nichel. La bagnabilità del silicio passivato con a-SiO_x:H (6 nm) è ottima ed anche l'uniformità del film ottenuto è stata buona.

È stato misurato il lifetime del campione ai vari step del processo:

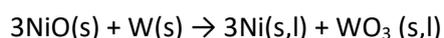
- Lifetime di partenza = 400 μs
- dopo lo spin-coating = 400 μs
- dopo trattamento termico a 200°C 3 minuti = 40 μs

Il lifetime iniziale del campione, rimasto inalterato a 400 μs dopo il processo di spin coating, è però comunque deteriorato dopo un processo termico a 200°C per 3 minuti per fare decomporre l'acetilacetato di nichel in NiO. Ciò indica che la decomposizione termica dell'acetilacetato ha interagito chimicamente con lo strato passivante alterandone l'efficacia.

Poiché è essenziale che il tempo di vita dei portatori sia elevato e la passivazione superficiale ottima perché una cella ad eterogiunzione funzioni ad alta efficienza, questo risultato negativo ha comportato la terminazione degli esperimenti di deposizione per via wet. Tutte queste problematiche sono molto probabilmente dovute all'elevatissimo valore del coefficiente di diffusione di Ni in Si e sull'effetto negativo che ha questo processo diffusivo sul lifetime [10], inoltre il Ni inizialmente non è presente come ossido in questi processi, composto che ha una bassissima attività di Ni in equilibrio e quindi non presenterebbe questo tipo di problematica. Quindi è stato necessario passare a tecniche di deposizione diretta di NiO tramite processi di evaporazione.

2.2.2 Deposizione di film di NiO:Li mediante evaporazione e-beam

La via alternativa al solution process per la deposizione dell'ossido è la deposizione fisica da vapore, mediante evaporazione. Il NiO:Li vaporizza apprezzabilmente a temperature piuttosto elevate ($p=10^{-5}$ bar @ 1436 °C [11]), difficile da ottenere mediante evaporazione termica convenzionale con crogioli di tungsteno comunemente impiegati per questi scopi, in quanto NiO ossiderebbe W a WO₃ specialmente a elevate temperature, in quanto il valore di ΔG° della reazione:



è fortemente negativo ad ogni temperatura raggiungibile dal sistema di deposizione [12]. Per questo è stato scelto in prima battuta di tentare l'evaporazione mediante fascio elettronico (e-beam) che è la tecnica comunemente usata per evaporare materiali ceramici quali NiO. È stato depositato e caratterizzato NiO:Li con litio a concentrazioni del 3, 5 e 10% su vetro per le caratterizzazioni ottiche, di conducibilità e di energia di attivazione. La deposizione è stata eseguita con il substrato a temperatura ambiente e una tensione del catodo del fascio elettronico di circa 3 kV in modo da non scaldare eccessivamente il materiale localmente portando ad una vaporizzazione non controllabile. L'aspetto critico di questo tipo di evaporazione riguarda la generazione di raggi X dovuta al frenamento degli elettroni. Ci sono studi in letteratura [13] che riportano di danneggiamenti al substrato di silicio dovuti all'esposizione a raggi X, per lo meno di intensità rilevante. Per questo mantenere l'energia del fascio elettronico relativamente bassa aiuta a mantenere ridotta la produzione dei raggi X e di conseguenza limitare il danneggiamento della passivazione del campione di silicio passivato.

Per la caratterizzazione ottica il NiO:Li è stato depositato su un vetro Corning Eagle di cui sono noti i parametri ottici n e k . Le misure di riflettanza e trasmittanza del film sono state eseguite mediante spettrofotometro Perkin Elmer LAMBDA 750 e da queste è stato possibile ricavare il valore del coefficiente di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda, oltre alla gap ottica ottenuta con il plot di Tauc come visibile in figura 8.

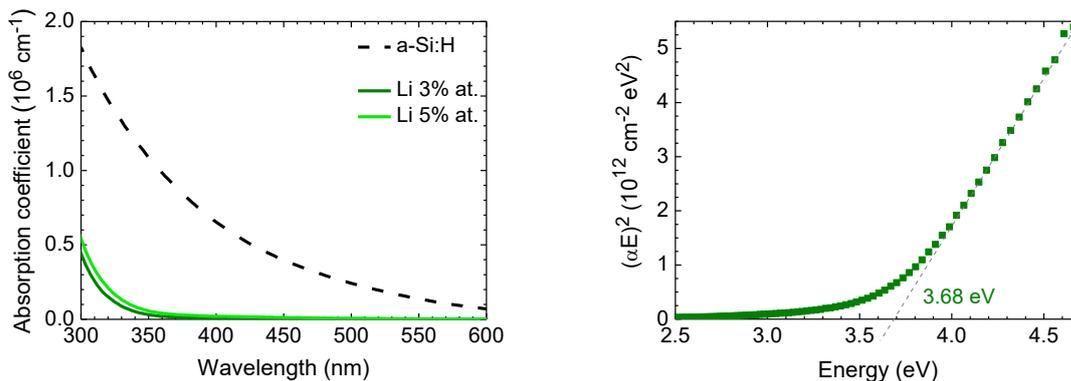


Figura 8. A sinistra il coefficiente di assorbimento del film di NiO:Li al 3 e 5% confrontato con quello del silicio amorfo; a destra plot di Tauc del NiO:Li al 5%.

Come si vede in figura 8 il coefficiente di assorbimento del NiO:Li è molto inferiore a quello dell'a-Si:H soprattutto per le lunghezze d'onda sotto i 500 nm. La gap ottica di 3.68 eV ottenuta con il plot di Tauc conferma la maggiore trasparenza rispetto al silicio amorfo che ha una gap di circa 1.7 eV. Questo garantisce che, una volta impiegato all'interno di una cella solare, nello strato di NiO:Li avvenga un minore assorbimento dei fotoni rispetto a quanto comunemente avviene impiegando a-Si:H drogato come contatto selettivo. Di conseguenza il numero di fotoni che possono raggiungere l'assorbitore in c-Si è maggiore, aumentando quindi potenzialmente anche la corrente fotogenerata.

La conducibilità del materiale è stata valutata mediante la misura corrente-tensione su due pad di argento di dimensione nota depositati sul film. Conoscendo lo spessore del film, le dimensioni dei pad e la corrente che scorre ad una determinata tensione (100 V in questo caso) è possibile ricavare la conducibilità del materiale. È stata anche valutata l'energia di attivazione del drogante, che stabilisce l'efficacia del drogaggio: minore l'energia di attivazione, migliore sarà l'efficacia del drogante nel materiale e maggiore la conducibilità di quest'ultimo. La misura della corrente ad una data tensione in funzione della temperatura viene svolta in un criostato sotto vuoto a diverse temperature, ottenendo alla fine un grafico di Arrhenius. Dalla pendenza della retta di fit nella zona lineare del grafico si ricava l'energia di attivazione. In figura 9 sono mostrati i grafici della conducibilità e dell'energia di attivazione del film di NiO:Li a diverse concentrazioni di litio e dopo trattamento termico a 180 gradi per mezz'ora.

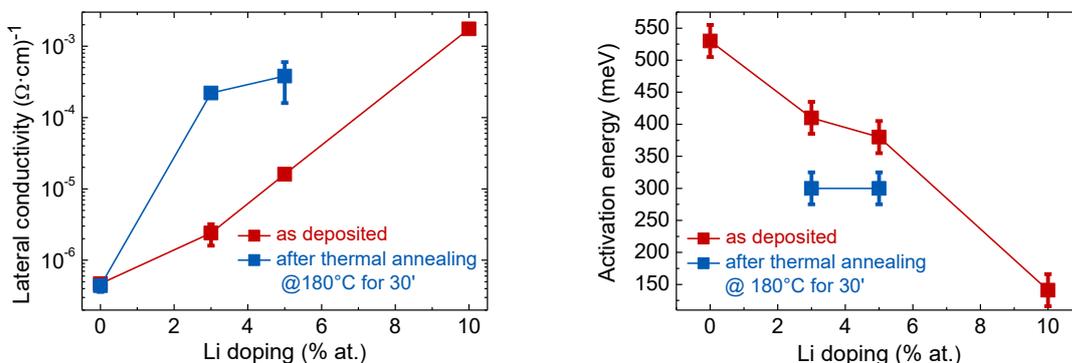


Figura 9. A sinistra la conducibilità e a destra l'energia di attivazione al variare della concentrazione del litio.

Osservando il grafico della conducibilità si conferma che all'aumentare della concentrazione di litio la conducibilità aumenta. Un elemento di rilievo è che l'andamento è di tipo esponenziale: infatti mentre il grafico mostra una retta per la conducibilità del campione subito dopo la deposizione (as deposited) occorre notare che l'asse delle ordinate è in scala logaritmica. Il grafico riporta anche le conducibilità

valutate dopo un trattamento termico a 180°C per 30 minuti. Si nota che la conducibilità del film con il 3% di litio è comparabile a quella con doping al 5%, il che fa intuire che il ri-arrangiamento del reticolo dovuto all'energia termica favorisca un film a concentrazione di litio inferiore. L'energia di attivazione conferma il trend della conducibilità: all'aumentare del drogante diminuisce l'energia di attivazione; anche l'annealing termico favorisce la diminuzione dell'energia di attivazione.

Per concludere le caratterizzazioni sui film depositati sul vetro, similmente a quanto illustrato per il NiO:Li depositato per solution process, è stato testato il contatto tra l'ITO e il NiO:Li. Il contatto è stato testato mediante una misura I-V di due pad di ITO depositati mediante magnetron sputtering sul film di NiO:Li. Come si vede in figura 10 la misura I-V è lineare confermando l'ohmicità del contatto NiO:Li-ITO.

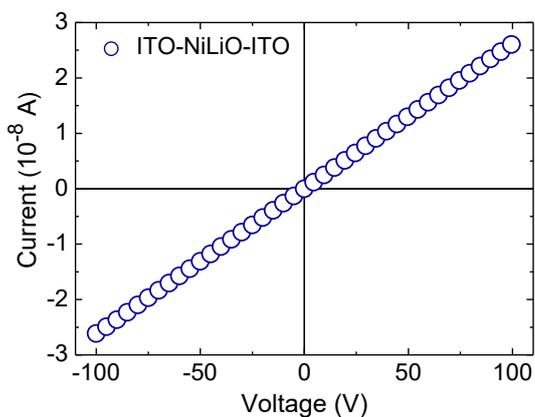


Figura 10. Grafico della misura I-V planare del contatto tra ITO e NiO:Li, essendo lineare il contatto è ohmico. L'inserito mostra lo schema del campione misurato.

2.2.3 Deposizione di film di TiO₂ mediante evaporazione termica

TiO₂ drogato tungsteno è stato evaporato termicamente sia su substrati di vetro che su wafer di silicio cristallino testurizzato, passivato con a-SiOx:H su entrambe le facce, per valutare l'effetto della deposizione del film sul lifetime; per evaporarlo è stata usata un crogiolo di tungsteno riscaldato per effetto Joule. La polvere di TiO₂ deve essere scaldata nel crogiolo molto lentamente in modo da poter desorbire l'umidità residua gradualmente, pena la fuoriuscita del materiale dal crogiolo. Il vuoto di pulizia della camera è stato fissato a 10⁻⁵ mbar in modo da lasciare una pressione parziale residua di ossigeno in camera tale evitare che durante l'evaporazione il materiale diventi molto sotto-stechiometrico perdendo ossigeno. Substrati di vetro sono stati usati per caratterizzare il film otticamente ed elettricamente, e le caratterizzazioni sono state effettuate su un film spesso circa 35 nm. Per la caratterizzazione ottica è stato usato lo spettrofotometro della Perkin Elmer LAMBDA 750 con il quale sono state misurate la riflettanza e la trasmittanza del film. In Figura 11a è mostrato il coefficiente di assorbimento del film di TiO₂ con il 10% di tungsteno ricavato dalla misura di riflettanza e trasmittanza. Questo coefficiente se comparato con quello del silicio amorfo (figura 8) è decisamente più basso su tutto lo spettro, soprattutto al di sotto di 600 nm, indicando una trasparenza del materiale maggiore. Per gli altri valori di drogaggio, ovvero 2% e 5%, il coefficiente di assorbimento è pressoché analogo. In figura 11b è mostrato il plot di Tauc dal quale si estrapola una gap ottica di circa 3.6 eV, confermando una maggiore trasparenza del materiale rispetto al silicio amorfo (gap 1.7 eV). La conducibilità è stata stimata con una misura I-V su due pad di IWO di dimensione nota depositati sul TiO₂ su substrato di vetro, per tutti i drogaggi è dell'ordine di 10⁻⁵ 1/Ωcm senza variazioni apprezzabili in funzione della quantità di W.

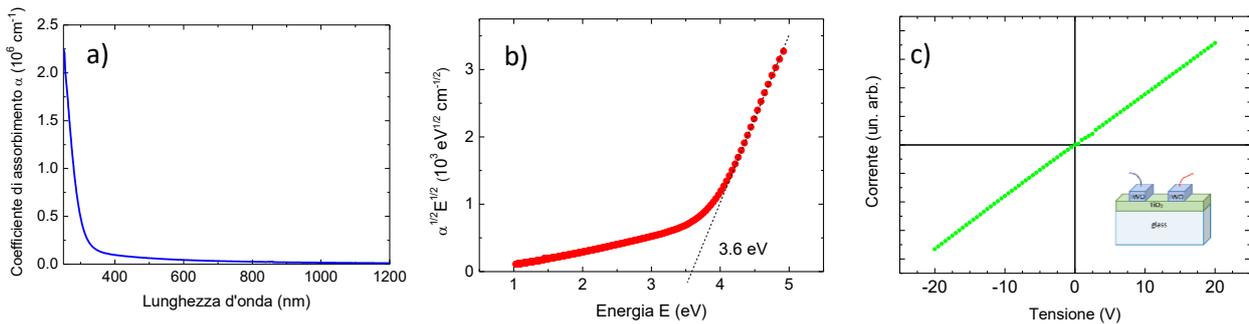


Figura. 11. Coefficiente di assorbimento (a) e Tauc plot (b) per estrapolare la gap di un film di $\text{TiO}_2\text{:W}$ (10%). Andamento lineare della corrente (c) nel contatto fra IWO e $\text{TiO}_2\text{:W}$ (2%).

Infine, in figura 11c è mostrato a titolo esemplificativo l'andamento della misura corrente-tensione dei due pad di IWO depositati sopra il film di TiO_2 con 2% W, la linearità della caratteristica indica che il contatto tra i due materiali è ohmico e che quindi in una eterostruttura non costituisce una barriera per il trasporto della carica.

Per valutare gli effetti sul lifetime, il film di TiO_2 è stato depositato su un wafer con 5nm di a-SiOx:H come passivante sul lato della deposizione e 15 nm sull'altra faccia in modo da poter apprezzare solo le variazioni di lifetime dovute alla sola deposizione. Il lifetime è stato monitorato prima della deposizione, dopo la deposizione, dopo la deposizione dello strato antiriflesso e contatto frontale di IWO e infine dopo un annealing termico a 200°C per 15 minuti. In tabella 1 sono elencati i valori di lifetime per due campioni con $\text{TiO}_2\text{:W}$ al 2% e al 10% ai vari step di processo.

Campione	τ iniziale (μs)	τ dopo $\text{TiO}_2\text{:W}$ (μs)	τ dopo IWO (μs)	τ dopo annealing (μs)
$\text{TiO}_2\text{:W-2\%}$	497	324	45	386
$\text{TiO}_2\text{:W-10\%}$	303	127	7	130

Tabella 1. Variazione del tempo di vita dei campioni nelle diverse fasi di realizzazione della cella.

Come si vede la deposizione del film di TiO_2 abbassa il lifetime in maniera non critica e l'abbassamento è più marcato per il materiale con il 10% di W. Il successivo step di deposizione di IWO mediante magnetron sputtering è noto creare danni alla passivazione, che normalmente vengono recuperati con un trattamento termico successivo. Anche in questo caso il processo di deposizione per sputtering abbassa notevolmente il lifetime, ma il successivo annealing termico lo rialza a un valore vicino a quello iniziale per il materiale con il 2% di W, e alla metà del valore iniziale per il materiale con il 10% di W, indicando un danneggiamento della passivazione superiore.

3 Conclusioni

In questo lavoro di ricerca è stata effettuata una prima valutazione della possibilità di realizzare contatti selettivi per celle solari ad eterogiunzione di silicio tramite procedure "umide" e tramite evaporazione utilizzando come materiale semiconduttore un ossido metallico, al fine di semplificare la produzione dei dispositivi fotovoltaici eliminando la necessità dell'utilizzo di gas altamente tossici ed infiammabili quali silano, diborano, fosfina. Sono stati individuati tre sistemi potenzialmente interessanti per questo scopo in quanto suscettibili di dare sistemi a valenza controllata (e quindi con proprietà semiconduttive controllabili e riproducibili), ossia NiO (drogato con Li), TiO_2 (drogato con W) e Tb_2O_3 . Tentativi di procedura di deposizione di film sono stati effettuati per sistemi a base di NiO, ma sono stati infruttuosi probabilmente a causa dell'elevato valore del coefficiente di diffusione di Ni in Si. Migliori risultati sono stati ottenuti tramite

evaporazione ebeam di target di NiO a diversi livelli di drogaggio, anche se i substrati risentono negativamente dell'emissione X prodotta dal bombardamento elettronico del target. Promettenti sono i risultati preliminari ottenuti tramite evaporazione termica di TiO₂ drogata con W. Lo sviluppo della ricerca dovrà essere indirizzato nel cercare di effettuare la deposizione di NiO:Li tramite evaporazione termica per evitare l'irraggiamento X del substrato utilizzando crogioli inerti chimicamente nei confronti di NiO (es. Al₂O₃, Ir, ZrO₂:Y), ottimizzare la deposizione di TiO₂:W e testare la deposizione di Tb₂O₃ (anche questi ultimi per via termica) ottimizzando i parametri chimici dei processi di vaporizzazione tramite un continuo riscontro dei parametri operativi dei dispositivi ottenuti.

4 Riferimenti bibliografici

1. L. Serenelli, L. Martini, L. Imbimbo, R. Asquini, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci, "Metastability of a-SiOx:H thin films for c-Si surface passivation," *Applied Surface Science*, vol. 392, p. 430–440, 2017.
2. Y. Liu, Yajuan Li, Y. Wu, G. Yang, L. Mazzarella, P. Procel-Moya, A.C. Tamboli, K. Weber, M. Boccard, O. Isabella, X. Yang, B. Sun, "High-Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: Materials, Devices and Applications", *Materials Science & Engineering R*, 142 (2020), 100579.
3. A.R. West, "Solid State Chemistry and Its Applications" Second Edition (2014), pag. 389, John Wiley & Sons, Ltd, UK.
4. R.J. Moore, J. White, "Equilibrium relationships in the systems Li-Co-O and Li-Ni-O", *Journal of Materials Science*, 9 (1974), 1401-1408.
5. L. Li, S. Wang, G. Mu, X. Yin, L. Yi, "Multicolor light-emitting devices with Tb₂O₃ on silicon", *Scientific Reports*, 7 (2017) 42479.
6. R. Haugrud, Y. Larring, T. Norby, "Proton conductivity of Ca-doped Tb₂O₃", *Solid State Ionics*, 176 (2005), 2957- 2961.
7. A. Latini, C. Cavallo, F.K. Aldibaja, D. Gozzi, "Efficiency Improvement of DSSC Photoanode by Scandium Doping of Mesoporous Titania Beads", *Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013), 25276-25289.
8. C. Cavallo, A. Salleo, D. Gozzi, F. Di Pascasio, S. Quaranta, R. Panetta, A. Latini, "Solid Solutions of Rare Earth Cations in Mesoporous Anatase Beads and Their Performances in Dye-Sensitized Solar Cells", *Scientific Reports* volume 5 (2015), 16785.
9. L. Serenelli, L. Martini, F. Menchini, M. Izzi, E. Bobeico, I. Usati, R. Asquini, D. Caputo, G. de Cesare, P. Delli Veneri, M. Tucci, "Hydrogenated silicon sub-oxide film for an effective and thermal stable silicon surface passivation", 2018, IEEE 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC) in Waikoloa Village, HI, USA, 10-15 June.
10. Y. Yoon, B. Paudyal, J. Kim, Y. Ok, P. Kulshreshtha, S. Johnston, G. Rozgonyi, Effect of nickel contamination on high carrier lifetime n-type crystalline silicon, *Journal of Applied Physics* 111 (2012), 033702 1-5.
11. R. T. Grimley, R. P. Burns, M.G. Inghram, Thermodynamics of the Vaporization of Nickel Oxide, *Journal of Chemical Physics* 35 (1961), 551-554.
12. V. S. Iorish, et al., IVTANTHERMO database-Version 3.0 (2005), Glushko Thermocenter of Russian Academy of Sciences.
13. B. J. O'Sullivan; T. Bearda; S. Nadupalli; R. Labie; K. Baert; I. Gordon, "Process-Induced Degradation of SiO₂ and a-Si:H Passivation Layers", for Photovoltaic Applications J. Poortmans IEEE Journal of Photovoltaics (Volume: 4, Issue: 5, Sept. 2014), DOI: 10.1109/JPHOTOV.2014.2326711

Curriculum Prof. Alessandro Latini

2020: Professore associato settore scientifico-disciplinare CHIM/02 presso la Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza". Afferente al Dipartimento di Chimica.

2010: Ricercatore universitario confermato settore scientifico-disciplinare CHIM/02 presso la Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza". Afferente al Dipartimento di Chimica.

2007: Ricercatore universitario settore scientifico-disciplinare CHIM/02 presso la Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza". Afferente al Dipartimento di Chimica.

2006: Dottore di Ricerca in Scienze Chimiche, Università degli Studi di Roma "La Sapienza", discutendo la tesi dal titolo: "Inorganic Nanostructured Materials for Technological Applications".

2005: Studente visitatore presso il National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba, Ibaraki, Giappone, sotto la supervisione del Dott. Tetsuji Noda, Vice Presidente dell'Istituto.

2005: Studente visitatore presso il Laboratory of Solid State Chemistry, Division of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Faculty of Engineering, University of Hokkaido, Sapporo, Giappone, sotto la supervisione del Prof. Shiro Shimada.

2005: Vincitore di una borsa di studio REES (Research Experience for European Graduate Students in Science and Technology) Program, organizzato dal JISTEC (Japan International Science and Technology Exchange Center), da trascorrere in un istituto di ricerca giapponese durante il periodo luglio-agosto 2005.

2002-2005: Dottorando di ricerca in Scienze Chimiche (XVIII ciclo) presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza". Supervisore: Prof. Daniele Gozzi.

2001: Laurea in Chimica, Università degli Studi di Roma "La Sapienza", discutendo la tesi dal titolo: "Carburi di Terre Rare: Crescita e Caratterizzazione di Film Sottili e Reattività ad Alte Temperature". Votazione: 110/110 e lode. Relatori: Proff. Giovanni De Maria e Daniele Gozzi.

1993: Diploma di maturità scientifica presso il Liceo Scientifico Statale "L. Pasteur" di Roma. Votazione: 60/60.

Pubblicazioni e brevetti

Coautore di 76 pubblicazioni su riviste internazionali, di un brevetto internazionale e cocuratore di 2 libri di testo di chimica generale.

Conferenze e convegni

2015: HOPV15 (International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics 2015), Roma 10-13 maggio 2015. Poster: "Novel high performance electrolyte compositions for dye-sensitized solar cells based on benzonitrile"

2012: FNM 2012 (Functional NanoMaterials 2012), Suzdal (Federazione Russa) 1-5 ottobre 2012. Presentato il contributo orale: "n-Doped and p-Doped Anatase Nanoparticles Organized as Monodispersed Micrometric Beads and Their Performance in Dye Sensitized Solar Cells".

2012: 14th IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XIV), Beijing (Cina), 9-13 settembre 2012. Presentato il contributo orale: "High Temperature Thermodynamics of Nanostructures".

2004: VII Convegno Nazionale Materiali Nanofasici, CNR-Aula Convegni, Roma, 17-17 settembre 2004

2003: 11th IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (HTMC-XI), Tokyo (Giappone), 18-23 maggio 2003. Presentati i poster: "Fast Synthesis of Ceramic and Intermetallic Compounds by Electron Beam Bombardment" and "Reactivity of Ni-RE Intermetallics in Atmospheres at Low Partial Pressures of Oxidizing Species".

2002: Discussion Meeting on Thermodynamics of Alloys TOFA 2002, Roma, 8-13 settembre 2002.

Attività di ricerca

- Crescita di film sottili di materiali ceramici a base di terre rare (carburi, boruri) tramite electron-beam physical vapor deposition (EB-PVD) come sistemi modello dei corrispondenti materiali a base di Am per sistemi propulsivi nucleari per vettori spaziali in collaborazione con l'Agenzia Spaziale Italiana (ASI) nell'ambito del Progetto-242. Reattività di detti materiali ad alta temperatura (1000-1500 °C) in atmosfera di H₂ per verificarne la stabilità nelle condizioni operative dei sistemi di propulsione tramite termogravimetria accoppiata a spettrometria di massa per l'analisi dei prodotti gassosi di reazione.
- Messa a punto di metodologie sintetiche innovative per sintesi rapide e quantitative di materiali ceramici ed intermetallici tramite bombardamento elettronico.
- Studio della cinetica di crescita di nanotubi di carbonio (CNT) e della simultanea produzione di idrogeno esente da CO e CO₂ da decomposizione termica di idrocarburi leggeri su catalizzatori intermetallici e nanostrutture metalliche, tramite spettrometria di massa accoppiata a microreattore catalitico e termogravimetria. Caratterizzazione dei CNT tramite tecniche di microscopia elettronica (SEM-EDS, TEM, HRTEM) diffrazione di elettroni e raggi X, spettroscopia Raman. Reattività dei CNT ad alte temperature verso specie ossidanti a bassa fugacità. Funzionalizzazione chimica di CNT e realizzazione di nanocompositi a base di CNT. Modellizzazione fisica dei meccanismi di nucleazione e crescita dei CNT in base alle evidenze sperimentali. Studio delle proprietà termodinamiche dei CNT tramite calorimetria a scansione differenziale (DSC) e misure di forza elettromotrice ad alta temperatura con cella ad elettrolita solido (cristallo singolo di CaF₂).
- Crescita di film sottili luminescenti di ossidi ceramici drogati in fase vapore con ioni trivalenti di elementi delle terre rare (Eu³⁺, Tb³⁺ e Tm³⁺) tramite deposizione fisica da fase vapore a bombardamento elettronico. Valutazione dei più adatti ossidi ceramici attraverso l'esame delle loro proprietà termodinamiche, fisiche, strutturali e spettroscopiche. Caratterizzazione di detti film tramite analisi chimica (EDS) morfologica (SEM) e strutturale (HRTEM, thin film XRD, EXAFS). Caratterizzazione delle proprietà di emissione luminosa dei film tramite misure di cromaticità, catodoluminescenza e fotoluminescenza.
- Studio di proprietà termodinamiche di composti intermetallici di interesse tecnologico contenenti terre rare e di nanomateriali tramite misure di forza elettromotrice ad alta temperatura con cella elettrolita solido (cristallo singolo di CaF₂).
- Crescita di film sottili di materiali ceramici ad elevata durezza come sostituti del diamante in applicazioni speciali. Caratterizzazione chimica e strutturale di detti film (microscopia elettronica a scansione e a trasmissione spettroscopia EDS, diffrazione di raggi X).
- Sviluppo di nuovi materiali per fotoanodi di celle solari a colorante (DSSC-Dye Sensitized Solar Cells).
- Sintesi, caratterizzazione e determinazione della stabilità termodinamica di perovskiti ibride per impieghi in dispositivi fotovoltaici.