



Ricerca di Sistema elettrico

Analisi delle proprietà di ossidi trasparenti e conduttivi a base di ZnO prodotti per sol-gel

*A. Aronne, M. L. Addonizio, S. Daliento, O. Tari,
E. Fanelli, P. Pernice*



UNIVERSITÀ DI NAPOLI
FEDERICO II

Report RdS/2013/006

ANALISI DELLE PROPRIETÀ DI OSSIDI TRASPARENTI E CONDUTTIVI A BASE DI ZnO PRODOTTI PER SOL-GEL

A. Aronne^a, M. L. Addonizio^b, S. Daliento^c, O. Tari^{a,c}, E. Fanelli^a, P. Pernice^a

^a Università di Napoli Federico II - Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

^b ENEA

^c Università di Napoli Federico II - Dipartimento di Ingegneria Elettrica e delle Tecnologie dell'Informazione.

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: PRODUZIONE DI ENERGIA ELETTRICA E PROTEZIONE DELL'AMBIENTE

Progetto: ENERGIA ELETTRICA DA FONTE SOLARE- Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo B: Sviluppo di TCO ad alta efficienza di confinamento ottico per celle a film sottile di silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Analisi delle proprietà di ossidi trasparenti e conduttivi a base di ZnO prodotti per sol-gel"

Responsabile scientifico ENEA: dott. Maria Luisa Addonizio



Responsabile scientifico UNIVERSITA' DI NAPOLI FEDERICO II: prof. Antonio Aronne

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI UTILIZZATE	6
2.2 L'INFLUENZA DEL pH SULLO SPESSORE E LA MORFOLOGIA DEI FILM.....	8
2.3 L'INFLUENZA DEL pH SUL GRADO DI DROGAGGIO DEI FILM.....	12
2.4 L'INFLUENZA DEL PH SULLE PROPRIETÀ OTTICHE DEI FILM.....	17
2.5 L'INTRODUZIONE DI UN NUOVO TRATTAMENTO PRE-SINTESI.....	21
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	25
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	26
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPEGNATO NELL'ATTIVITÀ	26

Sommario

La preparazione via sol-gel di film sottili di ossidi trasparenti e conduttivi (TCO) a base di ossido di zinco (ZnO), che presentino caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche tali da rendere possibile il loro utilizzo come elemento attivo di un elettrodo frontale di una cella solare a film-sottile (TFSC), rappresenta l'idea alla base di questo progetto di ricerca.

Il lavoro svolto evidenzia l'importanza del controllo del pH del mezzo di reazione in questa sintesi sol-gel. La procedura di preparazione di film di ZnO, sia non drogati che drogati con B o Al, è stata dettagliatamente studiata con particolare riferimento all'influenza del pH del mezzo di reazione su alcune specifiche caratteristiche dei film quali lo spessore, la morfologia, il livello di drogaggio e le proprietà ottiche.

A partire da soluzioni molto concentrate di zinco acetato di-idrato in etanolo caratterizzate da una concentrazione di Zn^{2+} pari a 1.0 M ed utilizzando come agente complessante la trietanolamina, si è esplorato un intervallo di valori di pH in campo basico compreso tra 7,66 e 8,76, mantenendo costante il rapporto molare tra precursore dello zinco e agente complessante.

Utilizzando substrati vetrosi, sono stati ottenuti film trasparenti ed altamente omogenei contraddistinti da uno spessore maggiore, da porosità e da un grado di cristallinità più elevato all'aumentare del pH del mezzo di reazione. La morfologia dei film varia sia con il pH che con il livello di drogaggio. I film non drogati, infatti, esibiscono una microstruttura di tipo granulare; mentre quelli drogati, a parità di pH, esibiscono una tessitura degli aggregati nanocristallini più fine caratterizzata da una porosità più bassa rispetto a quella dei film non drogati.

Per migliorare la conducibilità elettrica, tutti i film preparati sono stati sottoposti ad un pre-trattamento termico a 450 °C per 2 ore in un atmosfera riducente di forming gas, una miscela di azoto ed idrogeno in cui il contenuto di H_2 è pari al 3% in volume. I valori della resistenza di strato sia dei film non drogati che di quelli drogati con B o Al diminuisce all'aumentare del pH della soluzione-scorta da cui sono stati ottenuti. A parità di pH, la resistenza di strato dei film drogati risulta più bassa di quella dei film non drogati indicando che si realizza un parziale drogaggio di tipo sostituzionale, anche se i dati cristallografici supportano l'esistenza di un prevalente drogaggio di tipo interstiziale.

Il pH del mezzo di reazione, modificando le caratteristiche strutturali delle soluzioni-scorta e quindi dei film da essi ottenuti, influenza anche le proprietà ottiche dei film. In particolare, all'aumentare del pH la trasmittanza diffusa dei film aumenta in modo significativo migliorando così la loro possibilità di utilizzo in campo fotovoltaico.

1 Introduzione

La crescente richiesta di ossidi trasparenti e conduttivi per la realizzazione di celle fotovoltaiche a film sottile impone la ricerca di nuovi materiali da impiegare come TCO che possano sostituire quelli attualmente usati. Infatti un tipico dispositivo a film-sottile contiene ben due strati di TCO, quello depositato sul substrato vetroso della cella che costituisce, insieme al vetro, l'interfaccia con la radiazione solare (elettrodo frontale) e quello depositato sullo strato metallico, tipicamente di argento, formando così l'elettrodo posteriore.

Il basso costo, l'ampia disponibilità, la non tossicità e l'elevata stabilità chimica, hanno reso possibile l'affermarsi dell'ossido di zinco come materiale alternativo ai TCO attualmente in uso, quale l'ossido di indio drogato con stagno ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO).

Questi materiali vengono generalmente preparati mediante tecniche di deposizione in alto vuoto quali la deposizione chimica da fase vapore (CVD) e quella plasma-assistita (PECVD). La sintesi sol-gel, in quanto tecnica "no-vacuum", si sta affermando come valida alternativa per la preparazione di TCO. Essa è una tecnica semplice e versatile, che consente sia di utilizzare basse temperature di processo che di ottenere strati di TCO altamente omogenei mediante il controllo dei parametri di processo, quali il tipo di precursore molecolare, il tipo e la quantità relativa di solvente, il pH del mezzo di reazione. Inoltre, è di facile "upscaling" per applicazioni su grandi superfici mediante appropriati metodi di deposizione, quali il "dip-coating".

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II riguardano la preparazione via sol-gel di film sottili a base di ZnO, puri o drogati, per il loro utilizzo come elementi attivi per l'elettrodo frontale di celle fotovoltaiche innovative, che presentino caratteristiche competitive in termini di prestazioni e costi. Infatti l'efficienza di conversione di una TFSC dipende per il 40% dalle caratteristiche dello strato di TCO [1] ed il suo costo di produzione rappresenta circa il 30% del costo di produzione dell'intera cella. In particolare saranno analizzate le proprietà dei film prodotti in relazione ai parametri del processo sol-gel al fine di ottimizzare le prestazioni di conducibilità, trasparenza ed efficienza di confinamento ottico.

L'attività di ricerca si basa sui risultati conseguiti nella precedente sperimentazione svolta nell'ambito degli accordi di collaborazione tra ENEA ed Università di Napoli Federico II previsti dai piani di ricerca 2010 [2-4] ed 2011 [5]. Questi risultati avevano consentito la messa a punto di una procedura di sintesi sol-gel sia per film di ZnO mono- [2-4] che multi-strato [5] e per quelli drogati con B mono- e multi-strato [5]. Mediante il controllo degli equilibri simultanei di idrolisi e solubilità dei precursori molecolari utilizzati, zinco acetato diidrato (ZAD), trietanolamina (TEA) come agente complessante ed etanolo anidro (EtOH) come solvente, sono stati ottenuti TCO a base di ZnO sia mono che multi- strato con interessanti caratteristiche ottiche e morfologiche. In particolare i film di ZnO mono-strato esibivano [2-4]: buona adesione del film al substrato; alta trasmittanza nell'intervallo del visibile ($> 90\%$); elevato spessore del film (circa 120 nm); uniformità, bassa porosità e buona rugosità superficiale (8 nm). I valori di resistività elettrica non risultavano però compatibili per le applicazioni fotovoltaiche perché troppo bassi (circa $8 \Omega \cdot \text{cm}$) anche se confrontabili con i valori di letteratura esibiti da TCO preparati via sol-gel. Pertanto nella successiva annualità sono state esplorate diverse strategie tra loro sinergiche, quali la realizzazione di film multi-strato, il drogaggio con elementi aliovalenti quali il boro, il drogaggio con idrogeno, l'utilizzo di valori più elevati del pH del mezzo di reazione, al fine di migliorare le caratteristiche elettriche. Sono stati ottenuti film multi-strato di ZnO le cui caratteristiche morfologiche, a parità di pH, risultavano migliorate rispetto a quelle dei film mono-strato, mostrando maggiore uniformità ed omogeneità, minore porosità, maggiore cristallinità, riuscendo a conservare una trasmittanza di circa l'85 %, come valore medio calcolato sull'intero intervallo spettrale del visibile [5]. Il drogaggio dei film e l'aumento del pH del mezzo di reazione ha reso possibile l'ottenimento di TCO con rilevanti caratteristiche ottiche e morfologiche tali da consentire la realizzazione di una TFSC che presentava come elettrodo frontale uno strato di TCO a base di ZnO ottenuto per sol-gel [5]. Sebbene i

valori di corrente fotogenerata e la resa quantica della cella realizzata risultavano significativi, la sua efficienza, invece, risulta essere ancora bassa, causa l'elevata resistenza serie del dispositivo, conseguenza di una resistenza di strato del film di TCO ancora troppo elevata (circa 1KΩ/square).

Sulla base dei risultati finora raggiunti, la sperimentazione svolta in questa annualità ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione ottica, morfologica ed elettrica dei film di TCO a base di ZnO ottenuti per sol-gel al fine di migliorare le loro funzionalità, con particolare riferimento sia ai requisiti di trasparenza dei film che dovranno essere tali da soddisfare, contemporaneamente, sia una buona trasmissione nell'intervallo del visibile che un efficace intrappolamento della luce all'interno della cella, sia a quelli di conducibilità, che dovranno essere tali da consentire il raggiungimento di valori di resistività compatibili con le applicazioni senza compromettere la trasparenza del mezzo.

La versatilità della tecnica di sintesi utilizzata ha consentito di operare secondo diverse direttrici di sviluppo rivolte ad ottimizzare alcuni dei parametri della sintesi quali il pH del mezzo di reazione, i rapporti stechiometrici tra i diversi precursori molecolari e gli agenti stabilizzanti, i differenti tipi di elementi aliovalenti droganti quali l'alluminio, i differenti trattamenti termici pre- e post-sintesi.

La caratterizzazione ottica, morfologica e strutturale dei film depositati è stata condotta in collaborazione con la sezione UTTP-FOS dell'ENEA di Portici.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologie sperimentali utilizzate

I film di TCO a base di ZnO sono stati preparati via sol-gel utilizzando i seguenti precursori molecolari: zinco acetato di-idrato ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, ZAD grado di purezza pari al 99,999%), prodotto da Sigma- Aldrich; acido borico (H_3BO_3 grado di purezza pari al 99,8%) prodotto da Carlo Erba; alluminio cloruro anidro ($AlCl_3$ grado di purezza pari al 99,999%) prodotto da ABCR. Inoltre si sono utilizzati etanolo anidro (CH_3CH_2OH , EtOH prodotto da Fluka) come solvente, trietanolamina ($(HOCH_2CH_2)_3N$, TEA grado di purezza pari al 98%, prodotto da Sigma- Aldrich) come agente complessante ed una soluzione di idrossido di ammonio (NH_4OH , di concentrazione pari al 33 % in peso, prodotto da Riedel-deHaën) per il controllo del pH delle soluzioni.

Per la preparazione dei film si sono utilizzati come substrati boro-alluminosilicati alcalino-terrosi (Corning 1737). Si è utilizzata una procedura di sintesi ottimizzando i parametri precedentemente utilizzati [2-5]. Pertanto sono state preparate quattro soluzioni-scorta (S1 – S4) sciogliendo in etanolo anidro l'appropriato ammontare di ZAD al fine di realizzare concentrazioni di Zn^{2+} pari a 1.0 M, con valori di pH variabili tra 7,66 e 9,71. In Tabella 1 sono riportati i valori della composizione delle soluzioni, dei rapporti molari TEA/ZAD ed i relativi valori di pH.

Tabella 1. Composizione delle soluzioni-scorta preparate, i relativi valori dei rapporti molari TEA/Zn e di pH. In tutte le soluzioni $[Zn^{2+}] = 1,0$ M. Tranne che per la soluzione-scorta S1, il valore di pH delle altre soluzioni è stato controllato aggiungendo l'appropriato volume di soluzione di idrossido di ammonio al 33 % in peso. Sono inoltre riportati i simboli con cui vengono indicati nel testo il tipo di soluzione-scorta ed i differenti film a 8 strati preparati.

Soluzione-scorta	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
Composizione	ZAD				ZAD : H_3BO_3 1 : 0,008			ZAD : $AlCl_3$ 1 : 0,008	ZAD : $AlCl_3$ 1 : 0,03	
TEA/Zn	1		3		1	1	1	1	1	3
pH	7,66	8,12	8,76	9,71	7,66	8,12	8,76	8,76	8,76	9,71
Film a 8 strati	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10

Tranne che per S1, il cui valore di pH risulta essere quello della soluzione nativa di ZAD, il valore di pH delle altre soluzioni è stato regolato aggiungendo alla soluzione nativa di ZAD l'appropriato ammontare di soluzione ammoniacale. Per tutte le soluzioni il rapporto TEA/Zn è stato fissato ad 1 eccetto per le soluzioni S4 e S10 in cui ha valore più alto, 3, al fine di consentire l'ottenimento di film omogenei.

I film drogati con boro, di composizione corrispondente a 0,8 % in atomi di boro (ZnO:B (0.8 at%)) e quelli drogati con alluminio, di composizione corrispondente a 0,8 e 3 % in atomi di alluminio (ZnO:Al (0.8 and 3 at%)), sono stati ottenuti dalle soluzioni-scorta S5 – S10 che sono state preparate aggiungendo le quantità richieste dei rispettivi precursori molecolari nella soluzione nativa di ZAD, di concentrazione pari a 1,0 M. Una schematica rappresentazione della preparazione delle soluzioni-scorta, che è avvenuta completamente a temperatura ambiente, è mostrata in Fig. 1.

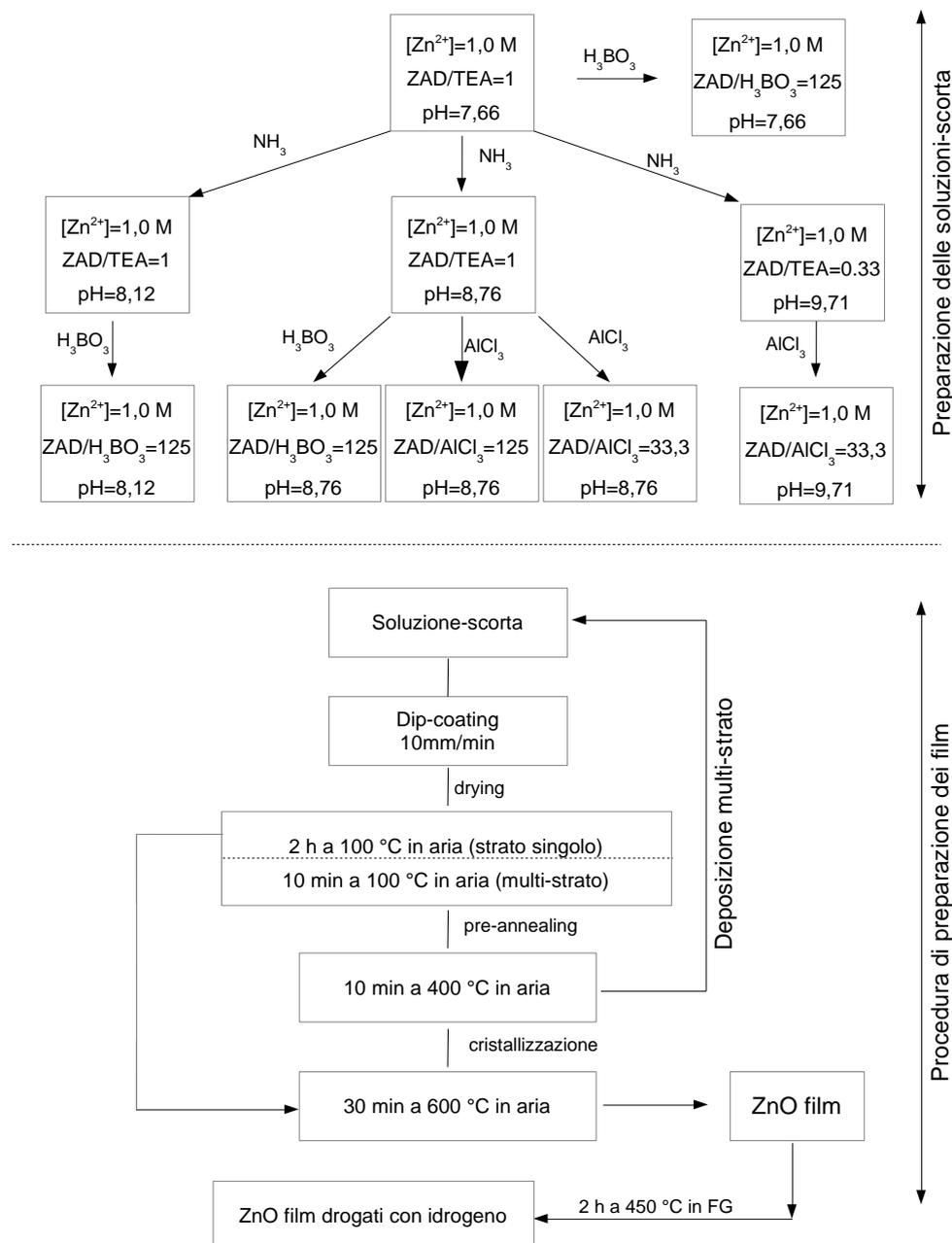


Figura 1. Rappresentazione schematica della procedura di sintesi sol-gel e del processo di fabbricazione dei film.

Tutte le soluzioni sono state idrolizzate a temperatura ambiente almeno un giorno prima della deposizione dei film. Le soluzioni-scorta hanno mostrato una stabilità alta (più di due mesi) eccetto quelle a valori di pH elevato la cui stabilità è più bassa (circa venti giorni).

I film a singolo e multi-strato sono stati preparati mediante un dip-coater della KSV, utilizzando una velocità di estrazione del substrato di 10 mm/min. Prima dell'immersione essi sono stati sottoposti ad un trattamento di pulizia così come ottimizzato nella precedente sperimentazione [2].

L'essiccazione dei film a singolo strato è avvenuta in aria alla temperatura di 100 °C per 2 ore, mentre la loro cristallizzazione in ZnO ha richiesto un trattamento termico in aria a 600 °C per 30 min. Per i film multi-strato, invece, il tempo di essiccazione è stato ridotto a 10 min e si è aggiunto un pre-trattamento in aria a 400 °C per 10 min sia per facilitare la decomposizione dei precursori che per ridurre la porosità di ciascuno strato. Una rappresentazione schematica della procedura di preparazione dei film è illustrata in Fig. 1.

Tutti i film sono stati sottoposti ad un trattamento termico per 2 ore a 450 °C in atmosfera riducente utilizzando un flusso di forming gas, FG, che è una miscela di azoto ed idrogeno in cui il contenuto di H₂ è pari al 3% in volume.

La caratterizzazione dei film ha richiesto la rimozione di una faccia del film dal substrato vetroso mediante attacco acido con HCl.

La caratterizzazione delle proprietà morfologiche è stata eseguita mediante microscopia a forza atomica (AFM) e microscopia a scansione elettronica (SEM) utilizzando come strumentazione: Veeco NanoScope IV AFM, LEO S360 e FEI Quanta 200 FEG (SEM).

La natura amorfa dei film essiccati così come quella cristallina dei film sottoposti ad opportuni trattamenti di cristallizzazione è stata studiata mediante diffrazione ai raggi-X, utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert PRO MRD che utilizza la radiazione CuK α ($\lambda = 0.154056$ nm). La configurazione ad incidenza radente è stata utilizzata per ottenere la massima sensibilità nel determinare la struttura cristallina dei film. Gli spettri ai raggi-X ad incidenza radente (GIXRD) sono stati collezionati utilizzando un angolo di incidenza pari a 0,3°. La dimensione media dei nanocristalli di ZnO è stata determinata dalla larghezza a metà altezza dei picchi di diffrazione corrispondenti ai piani cristallografici (101) e (002), utilizzando la formula di Scherrer.

La caratterizzazione delle proprietà ottiche nella regione spettrale UV-vis-NIR è stata eseguita mediante uno spettrofotometro a doppio raggio Perkin Elmer Lambda 900. I valori di bandgap ottica, E , sono stati calcolati mediante l'equazione (1) [6]:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

dove A è una costante che assume valori compresi tra 1×10^5 and 1×10^6 cm⁻¹eV⁻¹ [7], ed E è la bandgap ottica. Il coefficiente di assorbimento, α , è in relazione con la trasmittanza (T) e lo spessore (t) del film tramite la relazione:

$$T = Be^{-\alpha t} \quad (2)$$

dove B è una costante il cui valore è circa 1.

I valori di resistività elettrica dei film sono stati ottenuti elaborando le curve corrente – potenziale ($I - V$) registrate al buio mediante un sistema Agilent HP 4142B.

2.2 L'influenza del pH sullo spessore e la morfologia dei film

Le performances di un film di TCO in termini di trasparenza e resistività sono fortemente influenzate dallo spessore del film [8, 9]. A parità di velocità di estrazione del substrato, lo spessore di un film preparato per dip-coating è fortemente influenzato dalle caratteristiche reologiche della soluzione-scorta.

La soluzione-scorta nativa, cioè quella caratterizzata da $[Zn^{2+}] = 1,0$ M e da ZAD/TEA=1, senza aggiunta di ammoniaca, ha un pH pari a 7.66 [4]. Da questa soluzione sono stati ottenuti film di ZnO a singolo strato [2-4] e multi-strato [5]. Rispetto alla procedura di preparazione dei film a singolo strato, quella dei film multi-strato ha richiesto sia una essiccazione più veloce (10 min) che un addizionale pre-trattamento a 400 °C al

fine sia di facilitare la decomposizione dei precursori che di minimizzare la porosità di ciascuno strato. Tali differenze rendono lo spessore del primo strato dei film ottenuti dalla procedura di deposizione multi-strato inferiore (circa 70 nm) rispetto a quello dei film a singolo strato (circa 120 nm).

In Fig. 2 si riporta l'andamento della variazione dello spessore dei film multi-strato ottenuti da soluzioni-scorta a differente pH in funzione del numero di strati. Lo spessore dei film multi-strato ottenuti dalla soluzione-scorta a pH= 7,66 varia tra 68 e 406 nm.

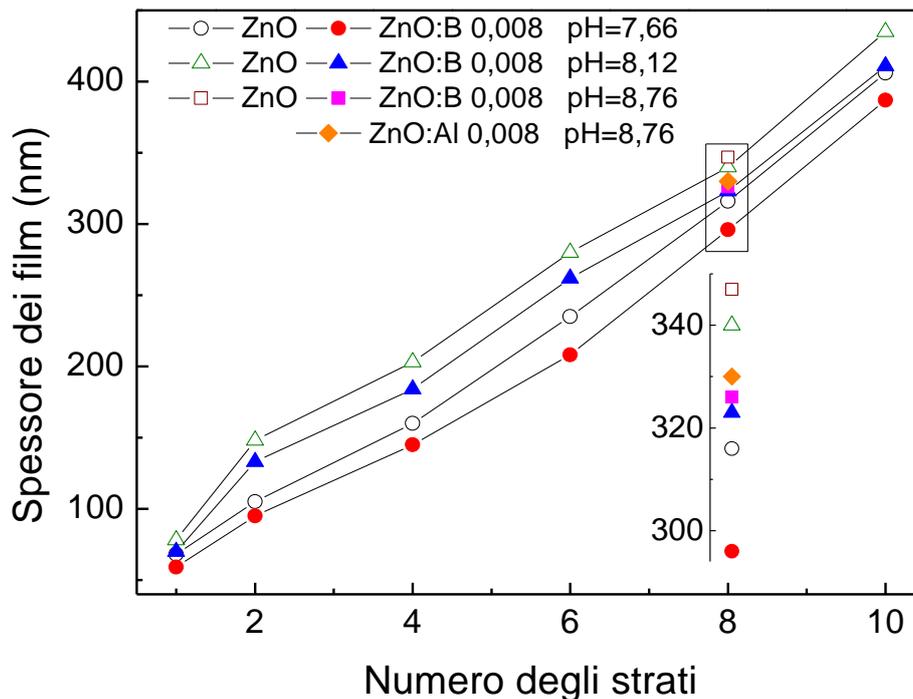


Figura 2. L'andamento dello spessore dei film ottenuti da soluzioni-scorta a differente pH in funzione del numero degli strati del film.

In questa Figura si notano due interessanti andamenti: (1) a parità del numero di strati, lo spessore dei film aumenta all'aumentare del pH, sia per i film non drogati che per quelli drogati con B e Al; (2) a parità di pH lo spessore dei film drogati con B e Al è più basso rispetto a quello dei film di ZnO non drogati. Poiché il controllo del pH del mezzo di reazione è stato ottenuto mediante una soluzione ammoniacale concentrata, le caratteristiche reologiche delle diverse soluzioni-scorta risultano paragonabili eccetto per le soluzioni S4 e S10 in cui il più elevato valore del rapporto TEA/ZAD conferisce una più elevata viscosità. Pertanto l'andamento (1) è principalmente dovuto alle diverse caratteristiche strutturali delle soluzioni-scorta. Queste soluzioni colloidali sono formate da specie oligomeriche prodotte dalle reazioni di idrolisi e policondensazione dei precursori molecolari. In particolare, le reazioni di policondensazione sono favorite in condizioni basiche originando strutture altamente reticolate, formate da oxo-cluster polimerici metallo-ossigeno, che per effetti sterici risultano difficilmente penetrabili da parte di altri oxo-cluster in accrescimento [10]. Di conseguenza durante l'evaporazione del solvente, la rigidità dei diversi oxo-cluster impedisce il collasso della struttura porosa favorendo la formazione di strutture con pori più larghi.

Tali differenze strutturali non solo influenzano la porosità dei film ma anche la loro struttura e morfologia. In Fig. 3 sono riportati gli spettri GIXRD di film di ZnO ottenuti da soluzioni-scorta a diverso pH: 7,66 (F1) e 8,76 (F3). L'analisi degli spettri GIXRD rileva in entrambi i casi la formazione della fase esagonale di ZnO tipo wurtzite, essendo tutti i picchi indicizzati in accordo con la scheda ICDD card no. 36-1451, e l'assenza di

qualsiasi altra fase cristallina. Dall'andamento dell'intensità relativa dei riflessi e dalla loro larghezza a metà altezza (FWHM) appare evidente l'aumento del grado di cristallinità all'aumentare del pH della soluzione-scorta da cui sono stati ottenuti i film, mentre la dimensione media dei nanocristalli risulta quasi invariata al crescere del pH passando da 17 a 21 nm. In entrambi i casi, i nanocristalli di ZnO non mostrano una direzione preferenziale di crescita evidenziando la natura policristallina dei film.

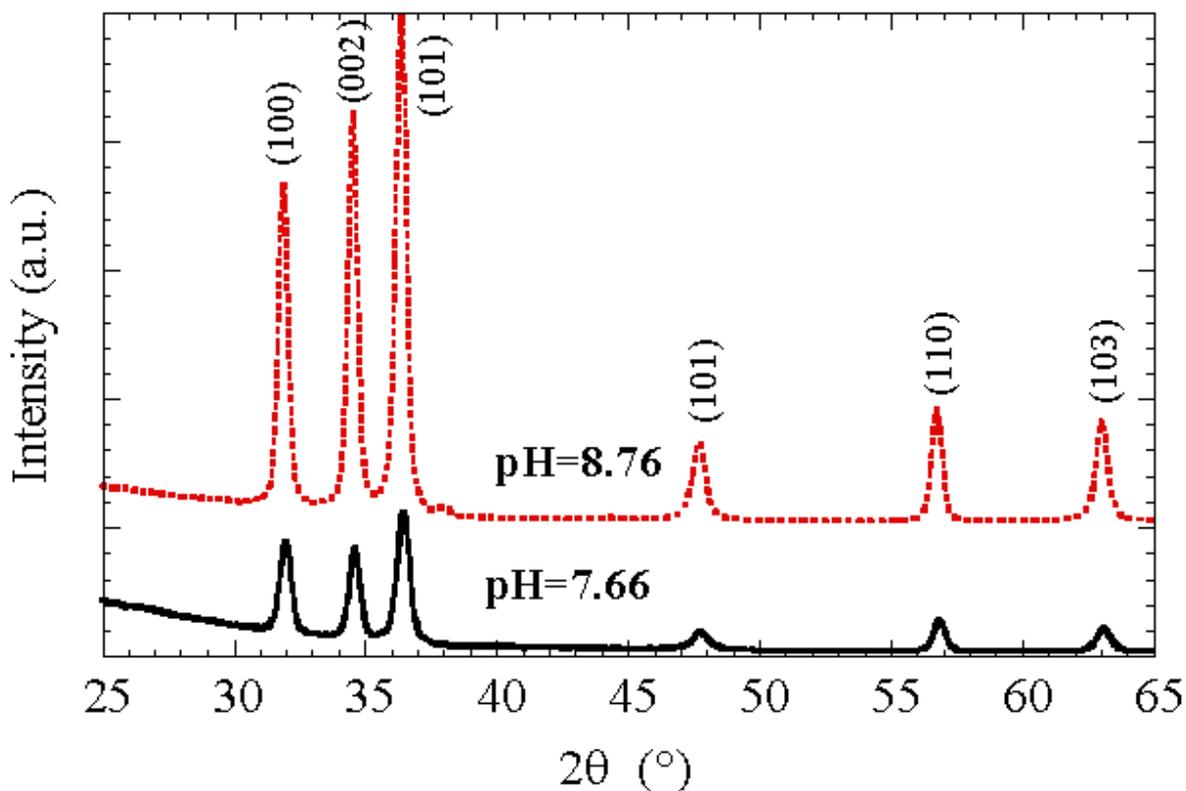


Figura 3. Spettri di diffrazione GIXRD dei film di ZnO a 8 strati ottenuti da soluzioni-scorta a pH=7,66 (F1) e pH=8,76 (F3).

La morfologia della superficie dei film a 8 strati di ZnO e ZnO:B ottenuti da soluzioni-scorta a pH= 7,66 (colonna a sinistra) e 8,76 (colonna a destra) viene mostrata nelle immagini SEM di Fig. 4.

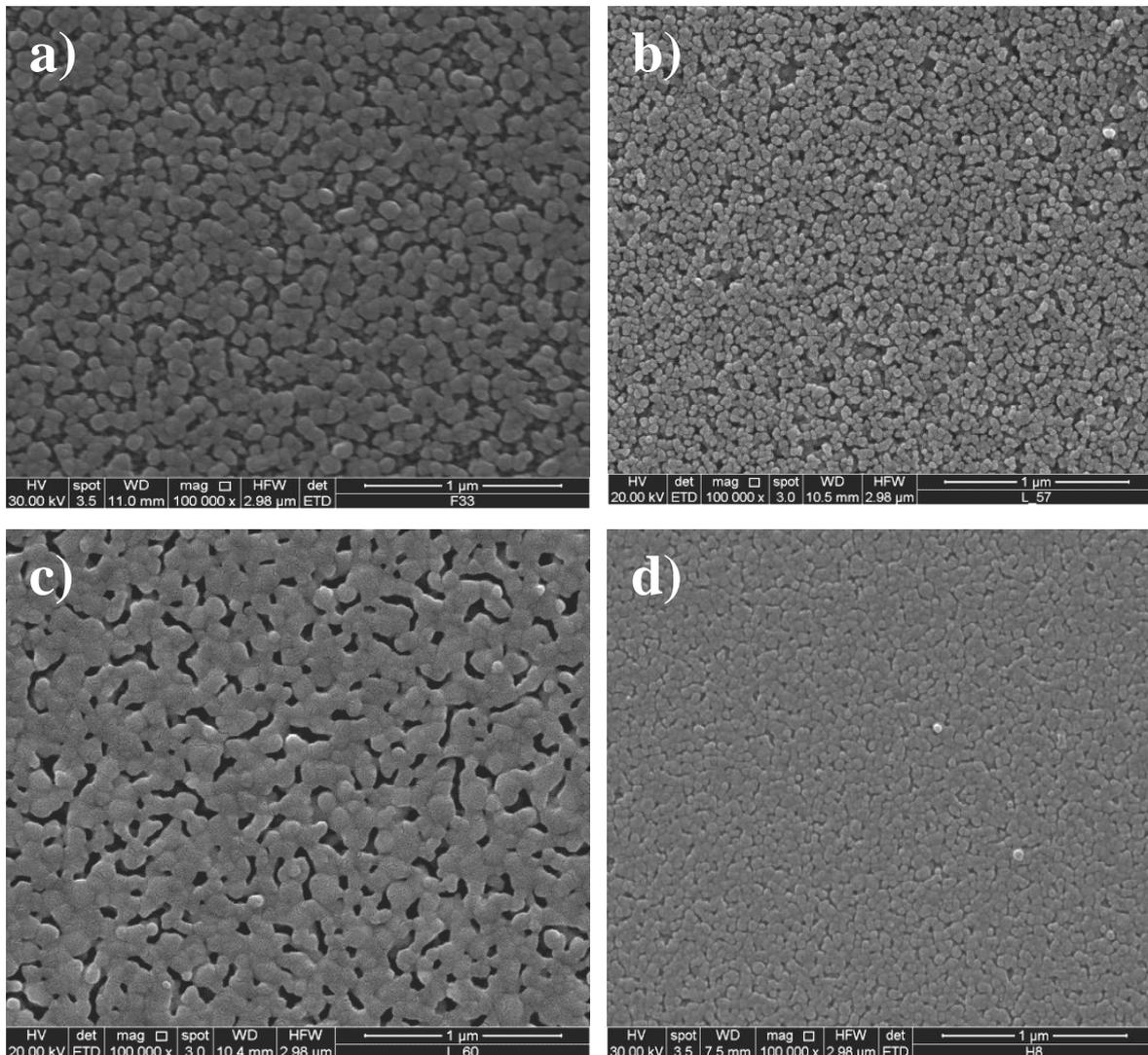


Figura 4. Immagini SEM di film a 8 strati di ZnO: a) F1: pH=7,66 e b) F3: pH=8,76; di film di ZnO:B (0.8 at%): c) F5: pH=7,66 e d) F7: pH=8,76.

I film di ZnO non drogati (Fig. 4a e Fig. 4b) mostrano una microstruttura granulare in cui i nanocristalli appaiono agglomerati a formare particelle sferiche di forma non regolare. La dimensione media stimata di questi agglomerati appare maggiore per F1, il film ottenuto da una soluzione-scorta a pH più basso. La presenza dell'elemento drogante modifica fortemente la morfologia della superficie del film ZnO:B (Fig. 4c e Fig. 4d), producendo la scomparsa della microstruttura granulare. La microstruttura del film drogato ottenuto dalla soluzione-scorta a pH più basso (F5) appare formata da grani aggregati di forma non regolare con delle porosità, mentre il film ottenuto dalla soluzione-scorta a pH più alto (F7) mostra una tessitura dei grani più fine rispetto a quella riscontrata nei film di ZnO non drogati (F1 and F3), in cui particelle più piccole, formate da agglomerati di nanocristalli, sono più efficientemente impacchettate formando una struttura più densa caratterizzata da una minore porosità.

2.3 L'influenza del pH sul grado di drogaggio dei film

In uno studio teorico, Van de Walle [11] ha attribuito la conducibilità di tipo n esibita dai cristalli di ZnO "nominalmente" non drogati alla presenza di idrogeno incorporato nella loro struttura. Questa ipotesi è stata confermata attraverso studi spettroscopici eseguiti sia su cristalli singoli di ZnO [12, 13] che su film di ZnO ottenuti per sputtering a radio-frequenza [14, 15]. Sono stati identificati due tipi di atomi di idrogeno donori. Il primo è quello che si forma quando un atomo di idrogeno è incorporato in un sito reticolare di tipo interstiziale (H_{BC}), mentre l'altro si forma quando una vacanza di ossigeno viene occupata da un atomo di idrogeno (H_O). Questi due tipi di difetti hanno una differente stabilità termica. Quelli di tipo H_{BC} sono stabili fino a circa 190 °C, mentre quelli di tipo H_O sono stabili fino a circa 500 °C [13]. Inoltre ci sono evidenze della presenza di altri tipi di difetti di tipo donore relativi ad atomi di idrogeno, la cui struttura microscopica non è finora nota [13]. Quindi il drogaggio con idrogeno viene comunemente adoperato per migliorare le caratteristiche elettriche sia per i film di ZnO non drogati che per quelli drogati, indipendentemente dalla tecnica utilizzata per ottenerli. Per i film di ZnO preparati mediante sol-gel, il drogaggio con idrogeno viene generalmente eseguito mediante un adeguato post-trattamento termico in atmosfera riducente (in vuoto, in idrogeno puro oppure in FG) a temperature ben superiori a 500 °C, indicando l'esistenza di difetti associati ad atomi di idrogeno di natura diversa da quelle sopra riportate, caratterizzati da una stabilità termica più elevata [16, 17].

Nella sperimentazione effettuata nelle precedenti annualità [2-5] il drogaggio con idrogeno è stato utilizzato per migliorare le proprietà elettriche dei film di ZnO. In particolare la resistenza di strato (R_s) di un film di ZnO a singolo strato ottenuto da una soluzione-scorta a pH=7,66 è variata di ben tre ordini di grandezza, passando da 2.4×10^5 a 6.4×10^2 k Ω /square, per effetto di un post-trattamento termico in FG [4]. Pertanto, tutti i film preparati sono stati sottoposti ad un post-trattamento a 450 °C per due ore in atmosfera di FG sia per migliorarne la resistività elettrica che per evidenziare il contributo del B e dell'Al al drogaggio dei film. Essi sono gli elementi che vengono più comunemente utilizzati per il drogaggio di film di TCO a base di ZnO, con percentuali di drogaggio che si aggirano intorno all' 1% in atomi [18-21].

Per modificare le proprietà elettroniche di un cristallo di ZnO si deve avere un drogaggio di tipo sostituzionale, cioè lo ione aliovalente deve poter occupare una posizione reticolare di uno ione Zn^{2+} . Questi occupano solo la metà dei siti tetraedrici della struttura a massimo impacchettamento di ZnO lasciando libera l'altra metà dei siti tetraedrici e tutti quelli ottaedrici. Pertanto oltre ad un drogaggio di tipo sostituzionale si può avere anche un drogaggio di tipo interstiziale, cioè quando lo ione aliovalente occupa un sito reticolare libero, anche se in quest'ultimo caso lo ione drogante non è in grado di comportarsi da elemento donore non migliorando così la conducibilità di tipo n del cristallo.

L'analisi degli spettri di raggi-X può fornire utili indicazioni circa il tipo di difetto ottenuto dal drogaggio. Poiché gli ioni aliovalenti adoperati, B^{3+} (0.023 nm) and Al^{3+} (0.051 nm), sono entrambi più piccoli dello ione Zn^{2+} (0.074 nm), un drogaggio di tipo sostituzionale dovrebbe comportare una riduzione dei parametri di cella della fase ZnO producendo uno spostamento dei valori degli angoli di diffrazione verso valori più elevati rispetto a quelli corrispondenti al cristallo di wurtzite non drogato, come conseguenza della diminuzione delle distanze interplanari tra i piani cristallografici [22, 23]. Uno spostamento dei valori degli angoli di diffrazione in direzione opposta, cioè verso valori più bassi rispetto a quelli corrispondenti al cristallo di wurtzite non drogato come conseguenza di un aumento dei parametri reticolari di cella, può essere interpretato come dovuto all'incorporazione dello ione drogante in una posizione interstiziale del reticolo [22, 23] producendo una distorsione della cella elementare [17, 24].

Gli spettri di diffrazione GIXRD dei film a 8 strati di ZnO non drogati e di quelli di ZnO drogati con B o Al sono mostrati in Fig. 5, mentre in Tabella 2 sono riportati i corrispondenti valori dell'analisi cristallografica.

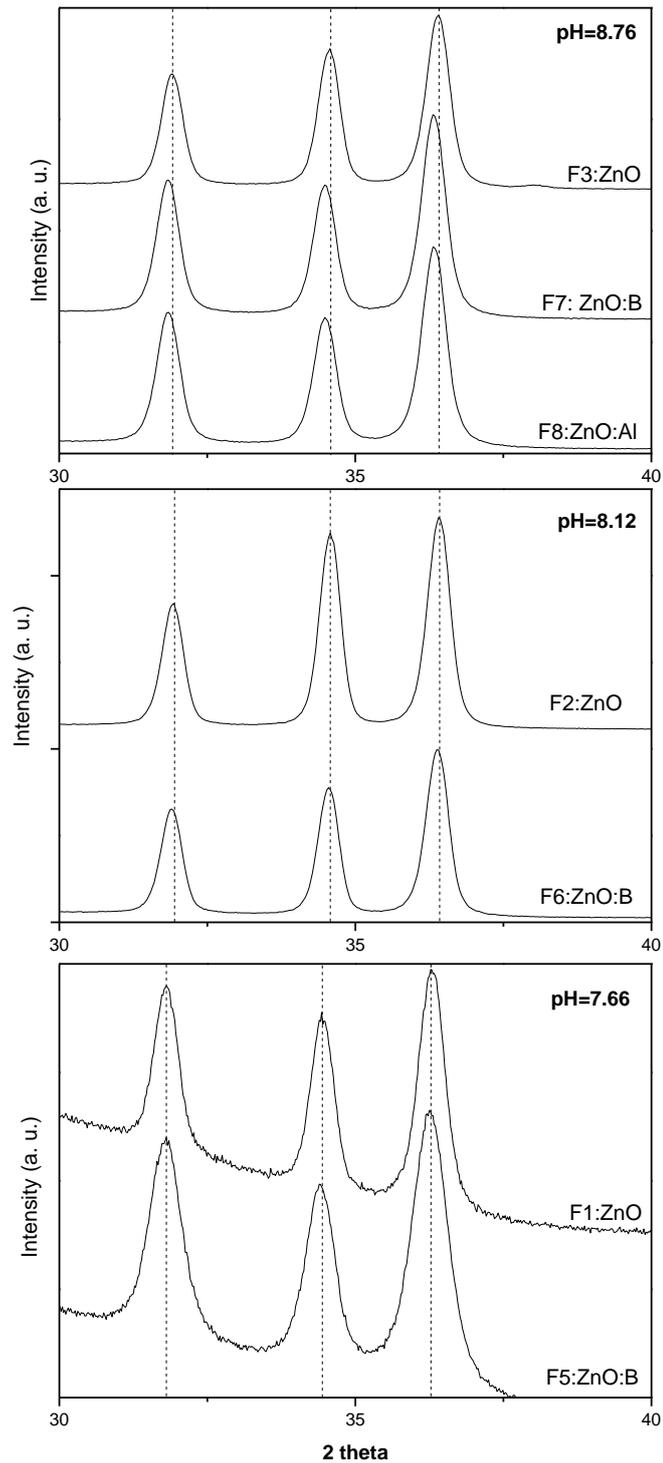


Figura 5. Spettri di diffrazione GIXRD dei film a 8 strati di ZnO non drogati e di quelli drogati con B o Al con una percentuale di drogaggio pari a 0,8 % in atomi per differenti valori di pH delle soluzioni-scorta da cui sono stati ottenuti. pH=7,66: F1: ZnO, F5: ZnO:B; pH=8,12: F2: ZnO, F6: ZnO:B; pH=8,76: F3: ZnO, F7: ZnO:B, F8: ZnO:Al.

Tutti i riflessi sono stati indicizzati e risultano corrispondere a quelli della fase esagonale di ZnO tipo wurtzite. Come si nota da un esame della Fig. 5, gli spettri dei film drogati con B o Al, a parità del valore di

pH della soluzione-scorta da cui sono stati ottenuti, mostrano uno spostamento dei valori degli angoli di diffrazione verso valori più bassi rispetto a quelli corrispondenti al cristallo di wurtzite non drogato, la cui entità aumenta all'aumentare del valore del pH delle soluzioni-scorta. Alla luce di questo risultato si può affermare che gli ioni B^{3+} e Al^{3+} occupano prevalentemente posizioni interstiziali del reticolo cristallino di ZnO, anche se non si può escludere che sia presente un certo grado di drogaggio sostituzionale. Inoltre l'entità del drogaggio sembra aumentare con l'incremento del valore di pH delle soluzioni-scorta. Dall'esame della Tabella 2 si evince che, a parità di pH, le dimensioni dei parametri di cella (a e c) sono maggiori per i film drogati rispetto a quelli di ZnO non drogati, mentre se si confrontano i parametri di cella a parità di contenuto di ione dopante non si notano sostanziali differenze con il tipo di ione. Inoltre, per ciascun valore di pH della soluzione-scorta la dimensione media dei nanocristalli che si ottengono per i film drogati con B o Al è più piccola rispetto a quella riscontrata per i film di ZnO non drogati, e tale differenza aumenta al diminuire del pH della soluzione-scorta.

Tabella 2. Andamento dei parametri strutturali dei film a 8 strati a base di ZnO al variare del valore del pH della soluzione-scorta da cui sono stati ottenuti. I dati sono stati ottenuti dall'elaborazione degli spettri di diffrazione GIXRD riportati in Fig. 5.

Campione	pH	(hkl)	2Θ /gradi	d /(Å)	a /(Å)	c /(Å)	Dimensione media dei nanocristalli (Å)
ICDD 36-1551		(101)	36.253	2.4759	3.2498	5.2066	
F1: ZnO	7.66	(101)	36.439	2.4635	3.2332	5.1830	170
F5: ZnO:B		(101)	36.238	2.4768	3.2504	5.2108	133
F2: ZnO	8.12	(101)	36.267	2.4752	3.2481	5.2076	182
F6: ZnO:B		(101)	36.238	2.4768	3.2504	5.2108	133
F3: ZnO		(101)	36.368	2.4679	3.2348	5.1912	207
F7: ZnO:B	8.76	(101)	36.297	2.4732	3.2425	5.2018	200
F8: ZnO:Al		(101)	36.305	2.4721	3.2412	5.200	197

L'andamento dei valori di resistenza di strato (R_s) dei film di ZnO e dei film drogati con boro o alluminio, mostrato in Fig. 6, in funzione del pH delle soluzioni-scorta da cui sono stati ottenuti i film è in accordo con la precedente discussione.

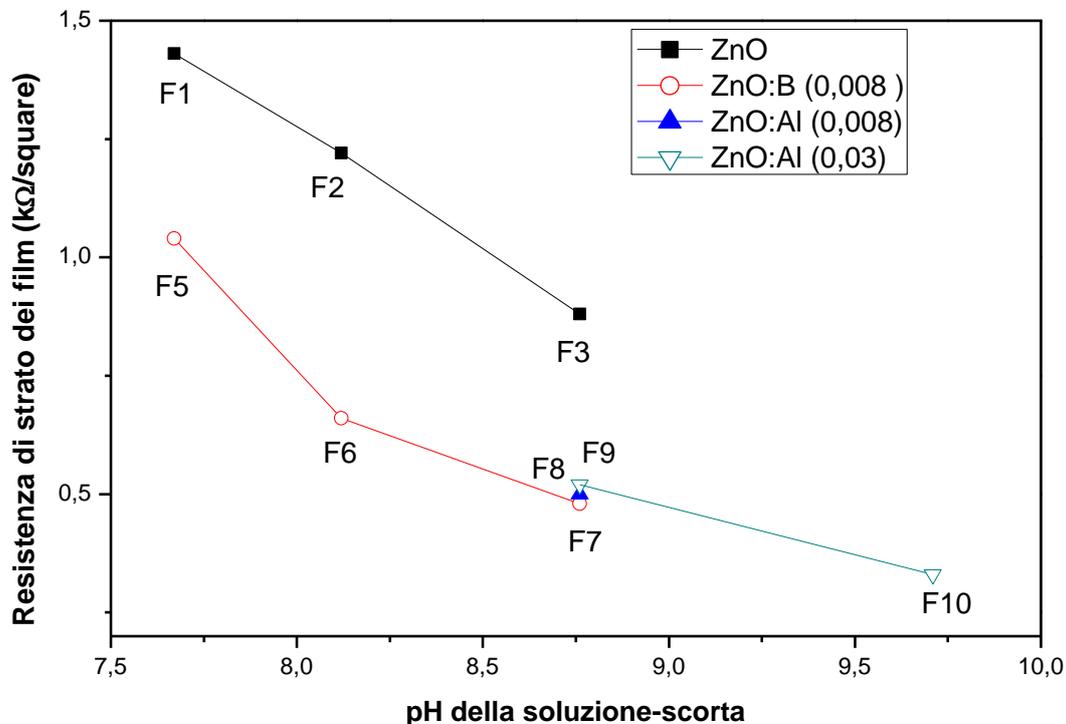


Figura 6. Andamento dei valori della resistenza di strato dei film a 8 strati di ZnO non drogati e di quelli drogati ZnO:B (0,8 % in atomi), ZnO:Al (0,8 % in atomi), e ZnO:Al (3 % in atomi), in funzione dei valori di pH delle soluzioni-scorta da cui sono stati ottenuti.

Infatti in Fig. 6 sono chiaramente osservabili due andamenti: 1) la diminuzione dei valori di R_s all'aumentare del valore di pH della soluzione-scorta sia per i film di ZnO non drogati che per quelli drogati con B o Al; 2) la diminuzione della resistività dei film in presenza dello ione drogante indipendentemente dal valore di pH della soluzione-scorta. Si noti che per il valore di pH pari a 8,76 i film F7 e F8, che contengono lo stesso ammontare di ione dopante, così come il film F9, che presenta un contenuto di ione dopante più alto, esibiscono lo stesso valore di R_s . Questo risultato, unitamente all'ulteriore diminuzione dei valori di R_s all'aumentare del pH dei film F9 e F10, che contengono lo stesso ammontare di Al (3 % in atomi), conferma il ruolo preminente svolto da pH della soluzione-scorta sul controllo della resistività dei film.

Come precedentemente riportato, la cristallinità e la morfologia dei film di ZnO non drogati varia con il pH (vedi Figure 3 e 4); infatti variando il pH da 7,66 a 8,66 la cristallinità aumenta e, soprattutto, la dimensione media degli aggregati di nanocristalli diminuisce fortemente, formando una struttura in cui essi sono più densamente aggregati che fornisce ai portatori di carica percorsi di conduzione preferenziali. Anche la morfologia dei film dei film drogati con B o Al è fortemente influenzata dal valore di pH della soluzione-scorta da cui essi sono stati ottenuti, come mostrato in Fig. 7 dove sono riportate le immagini SEM della superficie dei film F7 (ZnO:B) ed F8 (ZnO:Al), che contengono entrambi lo stesso ammontare di ione dopante, ottenuti da una soluzione-scorta a pH 8,76. Nella stessa Figura è anche riportata l'immagine SEM della sezione trasversale del film F8, che indica la natura policristallina del film con una struttura granulare di moderata porosità, di spessore uniforme contraddistinto da una perfetta aderenza al substrato.

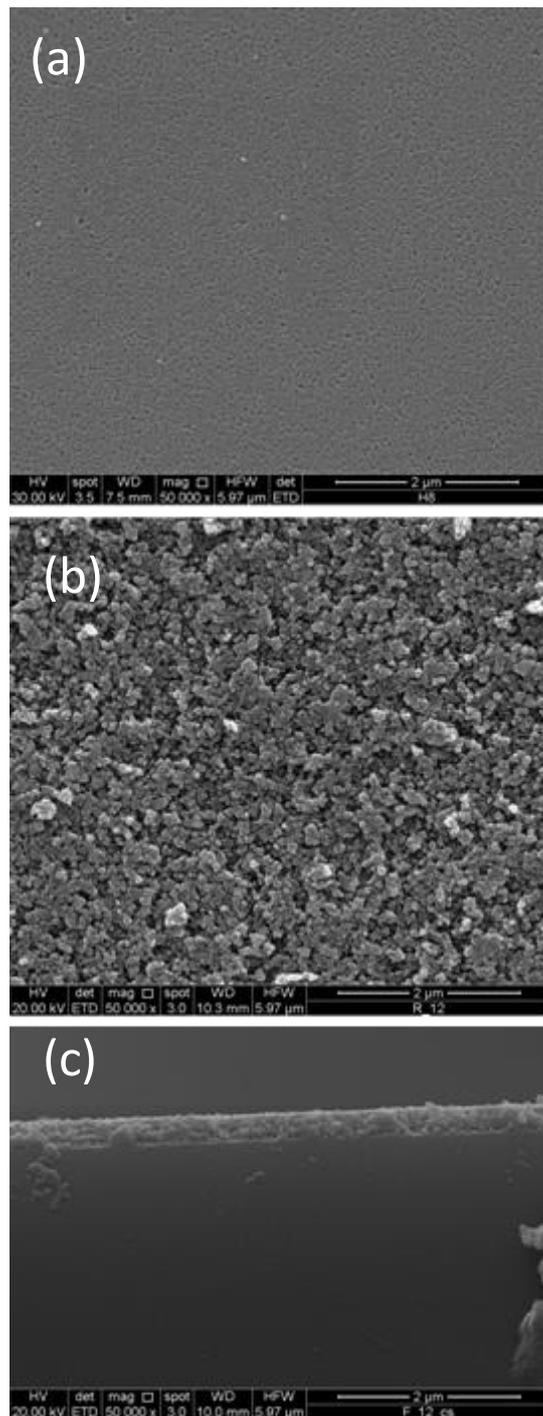


Figura 7. Immagini SEM dei film F7 (ZnO:B) ed F8 (ZnO:Al), che contengono entrambi lo stesso ammontare di ione drogante(0,8 % in atomi), ottenuti da una soluzione-scorta a pH 8,76. (a):superficie del film F7; (b) superficie del film F8; (c): sezione trasversali del film F8.

L'esistenza di un contributo di tipo sostituzionale al drogaggio è supportata dal risultato che per ciascun valore di pH la resistenza di strato dei film drogati diminuisce di circa lo stesso ammontare rispetto a quella dei film non drogati, come di evince dall'esame della Fig. 6.

2.4 L'influenza del pH sulle proprietà ottiche dei film

Sebbene le proprietà ottiche dei film di ZnO siano state approfonditamente studiate, non è stato ancora del tutto chiarita la dipendenza del valore della bandgap ottica dalla concentrazione dei portatori di carica, che causa uno spostamento verso valori di frequenza più elevati dello spigolo di assorbimento della curva di trasmittanza, noto come effetto Burnstein-Moss. Si ritiene che l'utilizzo del drogaggio per aumentare la concentrazione dei portatori di carica produca due effetti concomitanti: sia l'ampiamiento che il restringimento della bandgap ottica [25]. Il primo scaturisce come conseguenza del fatto che, per elevati valori di concentrazione dell'elemento drogante, la zona inferiore della banda della banda di conduzione risulta quasi completamente riempita, ostacolando così il raggiungimento dei siti disponibili al suo interno da parte degli elettroni della banda di valenza [26]. Contemporaneamente, i livelli energetici associati alla specie drogante, quando questa è presente in concentrazione elevata, possono coalescere con quelli associati alla banda di conduzione provocando così un effettivo restringimento della bandgap ottica [27]. In accordo con Ziabari et al. [28], in prima approssimazione, entrambi gli effetti possono essere messi in relazione con la concentrazione dei portatori di carica, n , mediante l'equazione (3):

$$\Delta E = \Delta E_{wid} - \Delta E_{nar} \approx \frac{h^2 (2\pi^2 n)^{2/3}}{8\pi^2 m_{eff} e} - \frac{1.83 \cdot a \cdot R}{\left(\frac{N_b 3}{4\pi n}\right)^{1/3}} \quad (3)$$

dove con ΔE , ΔE_{wid} e ΔE_{nar} si indicano rispettivamente la variazione complessiva di bandgap ottica, il contributo di allargamento e quello di restringimento; con h la costante di Plank, R la costante di Rydberg, con a il raggio effettivo di Bohr; N_b tiene conto della presenza di sub-bande [25] e m_{eff} rappresenta la massa effettiva ridotta [26]. La forma dell'equazione 3 è mostrata in Fig. 8, dove sono stati utilizzati i dati sperimentali di letteratura riferiti a un film di ZnO drogato con Al [25-27].

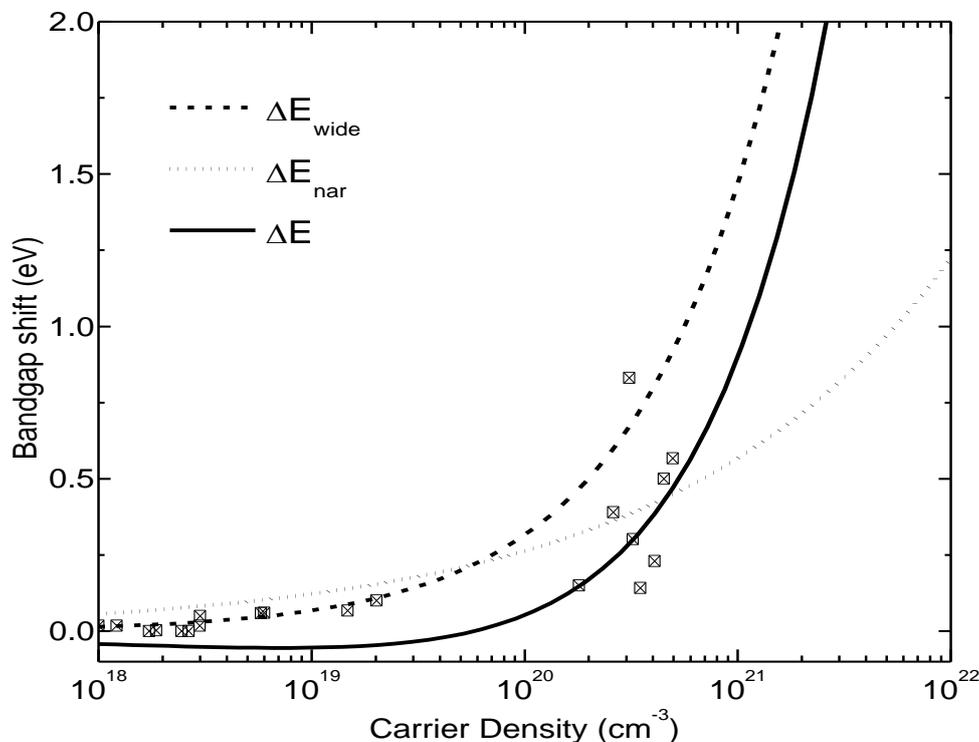


Figura 8. Variazione complessiva di bandgap ottica (ΔE) risultante dai contributi degli effetti di allargamento (ΔE_{wid}) e di restringimento (ΔE_{nar}). I dati sperimentali mostrati si riferiscono a dati di letteratura [25-27].

Si nota che l'equazione (3) prevede che la prevalenza dell'effetto di allargamento o di quello di restringimento della bandgap ottica dipende solo dalla concentrazione dei portatori di carica. In realtà dati sperimentali mostrano che, spesso, per uguali valori di densità di carica si registrano differenti spostamenti dello spigolo di assorbimento della curva di trasmittanza. Inoltre i film di ZnO drogati con Al, anche per percentuali basse di drogaggio, mostrano uno spostamento dello spigolo di assorbimento della curva di trasmittanza verso valori di frequenza più elevati, mentre, per esempio, per i film di ZnO drogati con Sn si osserva uno spostamento nella direzione opposta [29]. Il limite dell'equazione (39) è che essa risulta indipendente dal tipo di specie drogante, così essa può essere adoperata solo se la massa ridotta del reticolo non viene significativamente alterata dal drogaggio. Inoltre dovrebbe sempre essere considerato un fattore correttivo, dipendente da n , dovuto alla forma non-parabolica della struttura della banda elettronica di conduzione [30-31].

Queste considerazioni consentono di interpretare le caratteristiche ottiche dei film preparati. Gli spettri di trasmittanza dei film di ZnO a 8 strati ottenuti da soluzioni-scorta aventi differenti valori di pH e i corrispondenti diagrammi di Tauc sono mostrati nelle Figure 9 (a) e 9 (b).

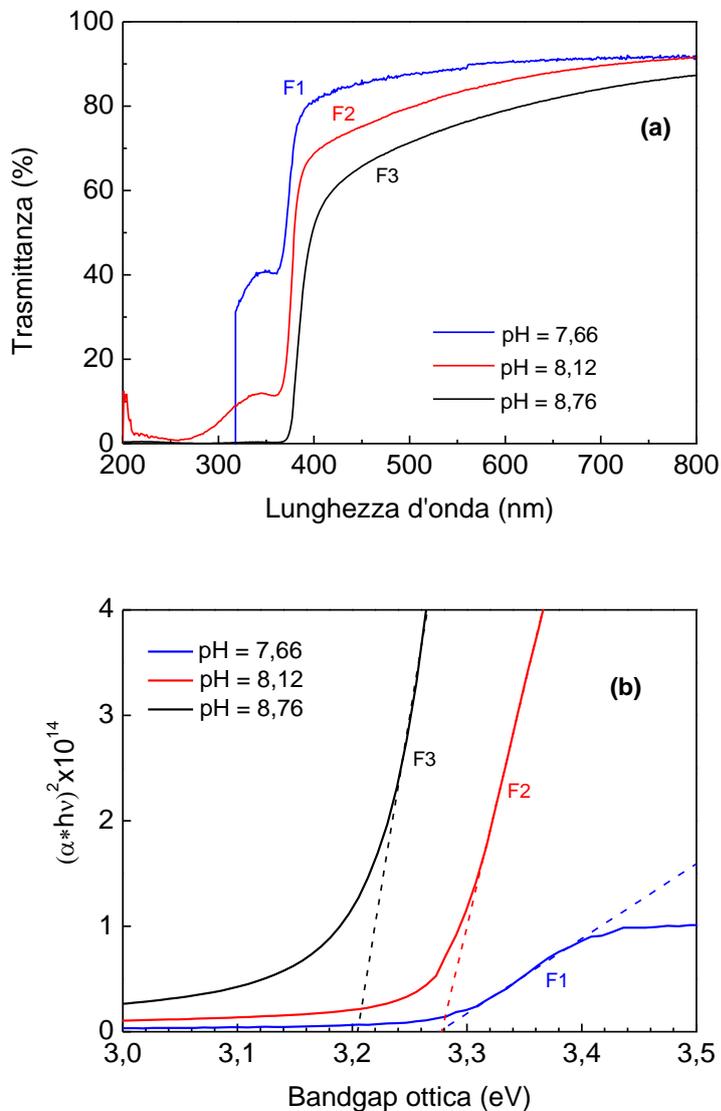


Figura 9. (a): spettri di trasmittanza dei film a 8 strati di ZnO ottenuti da soluzioni-scorta aventi differenti valori di pH; (b): diagrammi di Tauc relativi agli spettri riportati in (a).

Come previsto la trasmittanza dei film di ZnO diminuisce all'aumentare del valore di pH della soluzione-scorta da cui sono stati ottenuti poiché lo spessore del film aumenta, come mostrato in Fig. 2. Tuttavia la riduzione di trasmittanza sembra essere più grande rispetto al contributo relativo allo spessore del film. Questa minore trasparenza esibita dai film di ZnO all'aumentare del pH è principalmente dovuta alla variazione delle caratteristiche strutturali e morfologiche dei film, quali il grado di cristallinità, la porosità, che producono un incremento della luce diffusa e riflessa. Infatti, come mostrato in Fig. 10 dove sono riportati gli spettri di trasmittanza diffusa dei film a 8 strati di ZnO ottenuti da soluzioni-scorta a differenti valori di pH, il valore più alto di trasmittanza diffusa viene mostrato di film ottenuto dalla soluzione a pH=8,76.

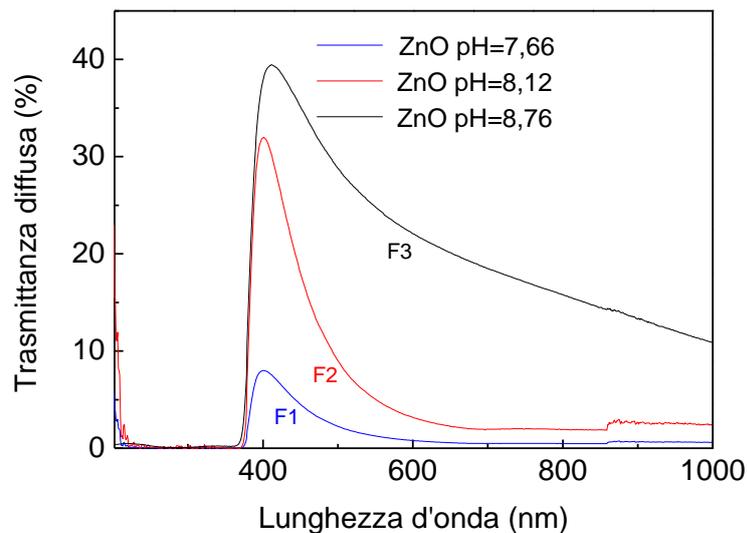


Figura 10. Spettri di trasmittanza diffusa dei film a 8 strati di ZnO ottenuti da soluzioni-scorta aventi differenti valori di pH.

Questa caratteristica dei film di ZnO ottenuti è di particolare interesse per il loro potenziale utilizzo come elettrodi frontali di una cella solare a film sottile in quanto una elevata trasmittanza diffusa implica una elevata capacità di diffusione della luce incidente con conseguente aumento del cammino libero medio dei fotoni nello strato adsorbente della cella solare.

Si noti che l'elevata trasmittanza diffusa controbilancia la diminuzione della trasmittanza assoluta dei film rendendoli così adatti per fini applicativi. Il valore ancora elevato della resistenza di strato di questi film, circa 0.5 k Ω /square come si evince dalla Fig. 6, ne limita di fatto il loro effettivo utilizzo come TCO in una TFSC. Ciò è principalmente dovuto al basso grado di drogaggio di tipo sostituzionale realizzato con questa tecnica di sintesi. Anche Kemmit et al. [32] hanno riscontrato, mediante misure di spettroscopia di risonanza magnetica nucleare allo stato solido con nuclei di ^{27}Al , un basso grado di drogaggio di tipo sostituzionale per campioni in polvere di ossido di zinco drogato con Al ottenuti per sol-gel, dimostrando che solo una piccola frazione di Al, rispetto al contenuto nominale, riesce ad occupare una posizione reticolare occupata da uno ione Zn^{2+} .

La metodologia di sintesi sol-gel consente di ottenere film di ZnO amorfi che poi cristallizzano mediante riscaldamento ad una temperatura moderatamente bassa. Di conseguenza il processo di cristallizzazione dell'ossido è caratterizzato principalmente da trasformazioni di tipo displasivo, e non di tipo diffusivo, rendendo così più difficile la diffusione dello ione dopante all'interno del reticolo cristallino, e quindi il drogaggio sostituzionale.

Pertanto una qualsiasi strategia per migliorare la conducibilità elettrica dei film ottenuti da sol-gel richiede l'ottimizzazione dei parametri di processo che influenzano la chimica della soluzione, tra cui il pH del mezzo

di reazione, al fine di realizzare la più efficace dispersione possibile dello ione drogante, al limite su scala atomica. Infatti se gli atomi di elemento drogante non sono uniformemente dispersi all'interno della matrice amorfa, la cristallizzazione produrrà ossido di zinco non-drogato il cui reticolo cristallino risulterà difficilmente modificabile data la bassa temperatura di cristallizzazione utilizzata.

Ritornando di nuovo a considerare i valori di bandgap ottica mostrati in Fig. 9 (b) si vuole sottolineare che, relativamente al film ottenuto dalla soluzione-scorta a pH=7.66, l'elaborazione potrebbe essere inficiata da errore a causa sia della distorsione dello spettro nella zona di lunghezze d'onda inferiori, probabilmente dovuta alla presenza di fase amorfa residua [4], sia per il fatto che l'intervallo di linearità della curva di Tauc risulta essere troppo corto. In ogni caso i dati mostrati in Fig. 9 (b) dimostrano che i valori di bandgap ottica si riducono significativamente variando il pH da 8,12 a 8,76. Questa riduzione non può essere spiegata solo in termini di riduzione dei portatori di carica, come previsto dall'equazione (3), ma deve essere principalmente attribuita alle diverse caratteristiche morfologiche e strutturali originate dalla variazione del pH del mezzo di reazione.

Al fine di chiarire l'influenza del tipo di drogaggio sulle proprietà ottiche dei film, in Fig. 11 (a) sono mostrate le curve di trasmittanza dei film a 8 strati di ZnO drogati con B o Al, ottenuti dalla soluzione-scorta a pH=8,76, mentre in Fig. 11(b) sono mostrati i relativi diagrammi di Tauc. In questo caso la variazione dei valori di bandgap ottica si accordano bene con quanto previsto dall'equazione (3), confermando così un parziale effetto drogante del boro e dell'alluminio. Quindi si osserva un aumento della bandgap ottica con il contenuto di alluminio, ed a parità di concentrazione di drogante l'incremento relativo ai film drogati con alluminio risulta maggiore di quello dei film drogati con boro.

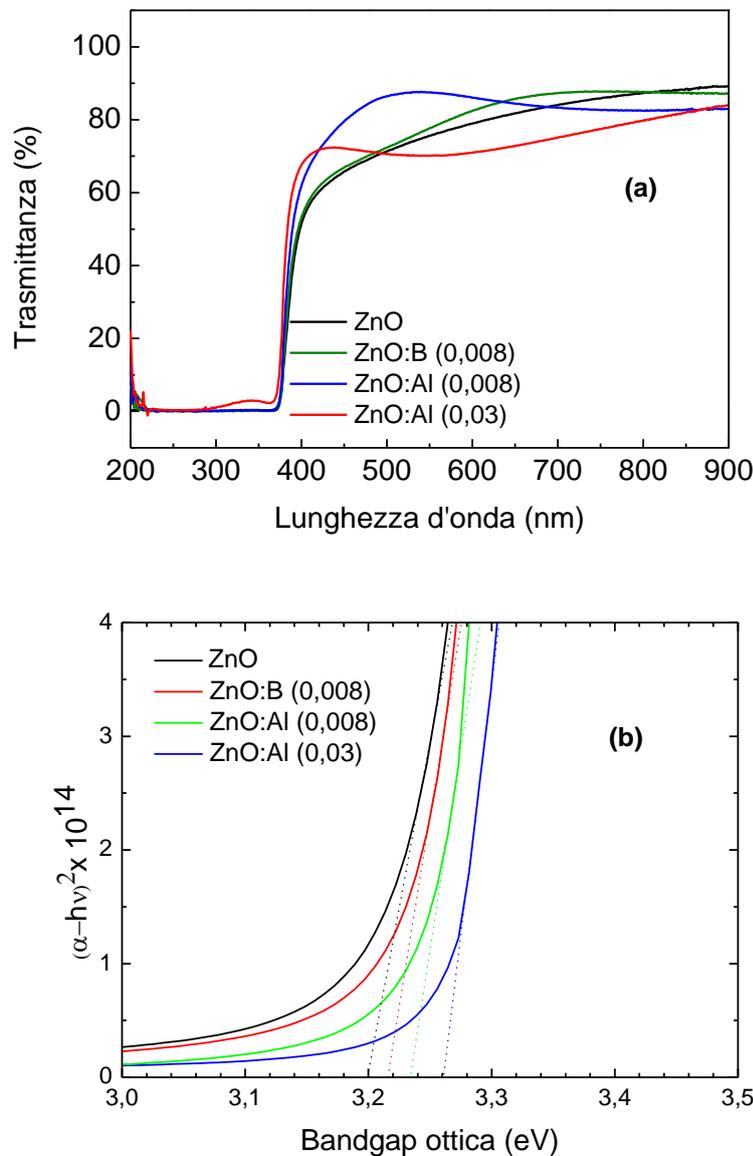


Figura 11. (a): spettri di trasmittanza dei film a 8 strati di ZnO non drogato e di ZnO drogato con B o Al ottenuti dalla soluzione-scorta a pH=8,76; (b): diagrammi di Tauc relativi agli spettri riportati in (a).

2.5 Introduzione di nuovo trattamento pre-sintesi

Alla luce delle considerazioni precedentemente esposte si è avviata una nuova sperimentazione rivolta alla messa a punto di una procedura di sintesi caratterizzata sia da un diverso contenuto di acqua utilizzato per l'idrolisi che dall'introduzione di un nuovo trattamento pre-sintesi che dovrebbe favorire la dispersione dell'elemento dopante, l'alluminio, all'interno della matrice di ossido di zinco. Pertanto, considerando come parametri ottimali il pH pari a 8,76, il contenuto di elemento dopante pari allo 0,8 % in atomi ed il rapporto molare ZAD/TEA = 1, alla soluzione alcolica di ZAD in cui la $[Zn^{2+}] = 1,0$ M sono stati aggiunti 6,5 mL di acqua, per favorirne l'idrolisi, e l'appropriato ammontare di $AlCl_3$ e di NH_3 (vedi Fig. 12). La soluzione così ottenuta è stata dapprima riscaldata fino alla temperatura di 80 °C per 3 ore, a riflusso, e successivamente

raffreddata a temperatura ambiente originando così una nuova soluzione-scorta. Da questo punto i film sono stati ottenuti seguendo la procedura riportata in Fig. 1.

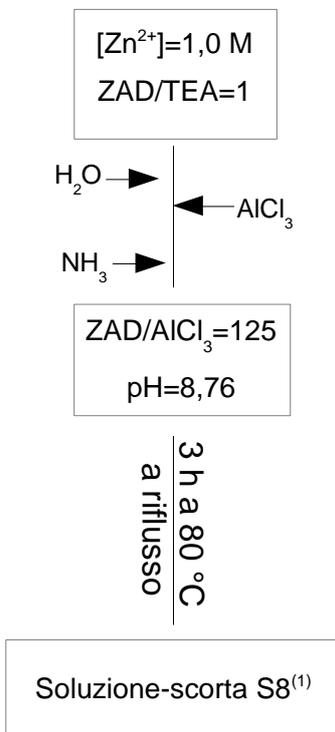


Figura 12. Rappresentazione schematica della nuova procedura di preparazione della soluzione-scorta.

Per facilitare il confronto con i film ottenuti con la procedura di sintesi precedentemente descritta, la denominazione della soluzione-scorta e quella dei film seguirà gli stessi criteri adottati in Tabella 1, con la differenza dell'apice (1). Anche se questa sperimentazione è ancora in corso, di seguito si riportano alcuni risultati preliminari.

Le immagini AFM delle superfici dei film F8⁽¹⁾ mono-strato, prima e dopo trattamento in FG sono illustrate rispettivamente nella parte sinistra e destra della Fig. 13.

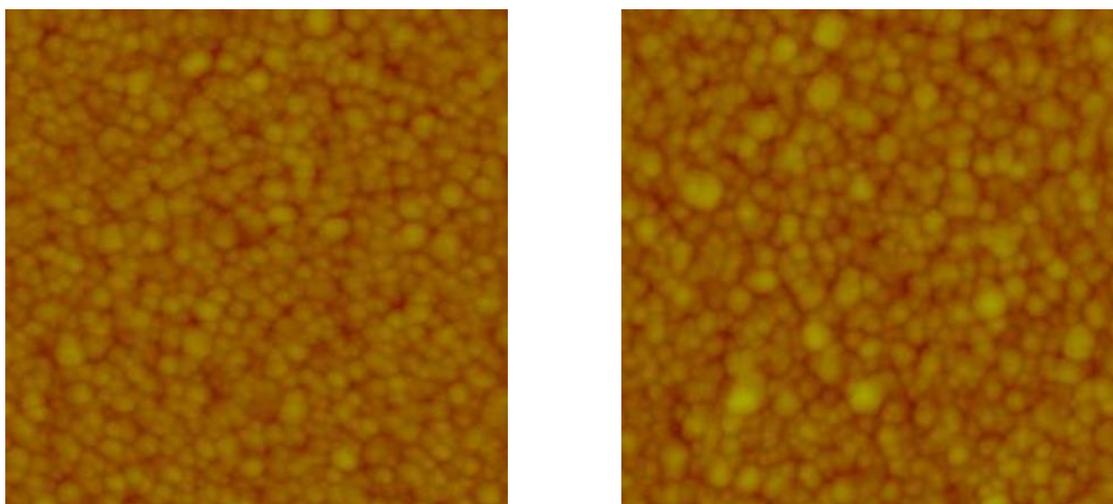


Figura 13. Immagini AFM, relative alla superficie di 1 x 1 μm, dei film F8⁽¹⁾ mono-strato prima (sinistra) e dopo (destra) trattamento in FG.

Le immagini AFM delle superfici dei film F8⁽¹⁾ a 8 strati, prima e dopo trattamento in FG sono illustrate rispettivamente nella parte sinistra e destra della Fig. 14.

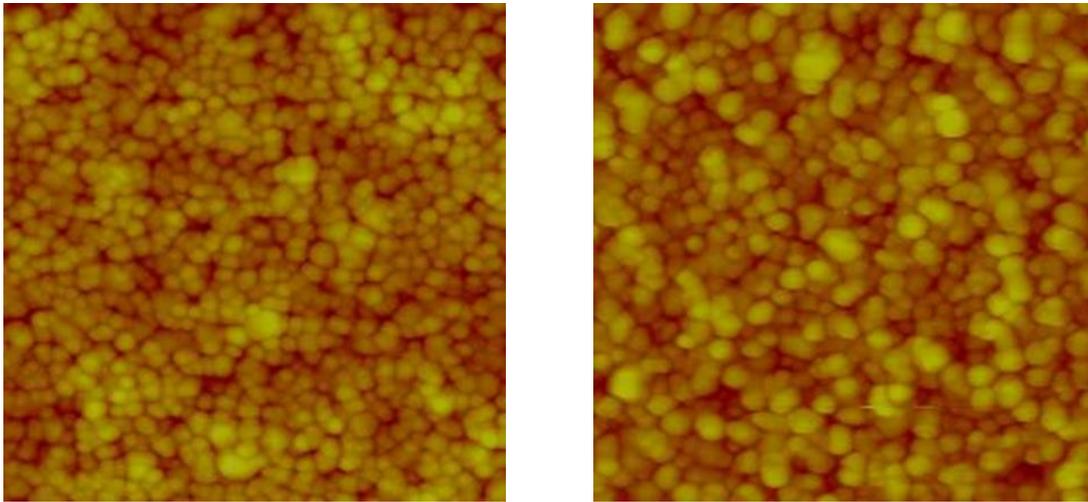


Figura 14. Immagini AFM, relative alla superficie di 1 x 1µm, dei film F8⁽¹⁾ a 8 strati prima (sinistra) e dopo (destra) trattamento in FG.

Queste immagini mostrano che le caratteristiche morfologiche dei film non vengono influenzate dal trattamento in FG. La superficie dei film, appare molto uniforme, caratterizzata da una bassa porosità anche nel caso del film monostrato (Fig. 13). Inoltre la superficie del film a otto strati F8⁽¹⁾ presenta una tessitura dei grani più fine, con aggregati nanocristallini di forma più regolare rispetto a quella del corrispondente film F8, la cui immagine SEM è mostrata in Fig. 7.

Tali differenze morfologiche si riflettono anche sulle caratteristiche strutturali dei film, come mostrato in Fig. 15 dove vengono confrontati gli spettri di diffrazione GIXRD dei film F8 ed F8⁽¹⁾.

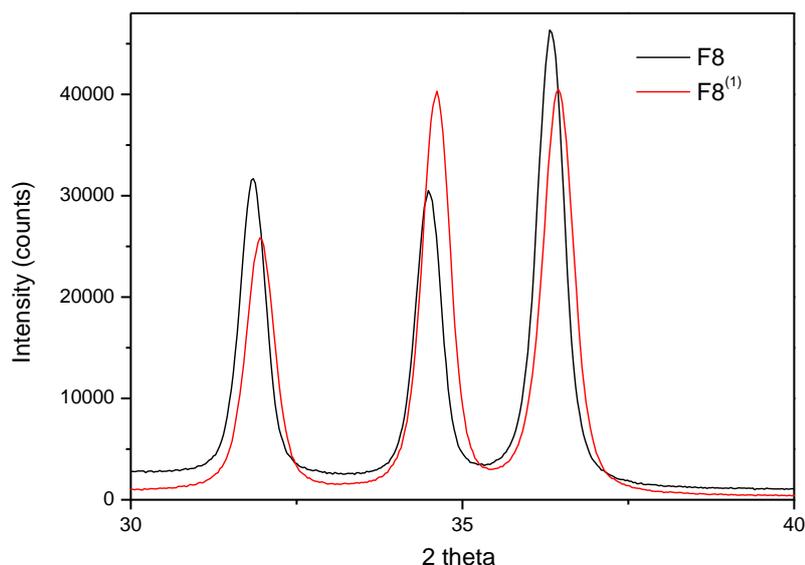


Figura 15. Spettri di diffrazione GIXRD dei film a 8 strati di ZnO:Al con una percentuale di drogaggio pari a 0,8 % in atomi ottenuti da soluzioni-scorta a pH=8,76 utilizzando due procedure di sintesi diverse.

Le principali differenze che si riscontrano sono: (1) la variazione dell'intensità relativa del riflesso (002) rispetto a quella dei riflessi (100) e (101), che appare più elevata nel film F8⁽¹⁾; (2) tutti i riflessi del film F8⁽¹⁾ appaiono spostati verso valori più elevati dell'angolo di diffrazione rispetto a quelli del film F8. Tali differenze evidenziano sia l'esistenza di una direzione preferenziale di crescita dei nanocristalli di ZnO che una distorsione maggiore della loro struttura. Alla luce della discussione precedentemente riportata, tale distorsione indicherebbe la presenza di un drogaggio di tipo interstiziale ancora più accentuato nel film F8⁽¹⁾ che potrebbe generare anche un contributo sostituzionale maggiore.

3 Conclusioni

La ricerca aveva come obiettivo la realizzazione via sol-gel di un film di ZnO, puro o drogato, che presentasse le caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche tali da candidarlo come elemento attivo di un elettrodo frontale di una TFSC. La precedente sperimentazione aveva dimostrato che tutte queste caratteristiche sono fortemente influenzate dal pH del mezzo di reazione in quanto tutti gli equilibri coinvolti nella preparazione dei film sono controllati dal pH [2-5]. Pertanto il lavoro svolto in questa annualità ha riguardato principalmente un approfondimento dell'influenza del pH sulle proprietà dei film, esplorando diversi valori di pH, oltre che l'utilizzo di un diverso elemento drogante, l'alluminio, per cercare di ridurre la resistività dei film.

Utilizzando substrati vetrosi, sono stati ottenuti film trasparenti ed altamente omogenei contraddistinti da uno spessore maggiore, da porosità e da un grado di cristallinità più elevato all'aumentare del pH del mezzo di reazione. La morfologia dei film varia sia con il pH che con il livello di drogaggio. I film non drogati, infatti, esibiscono una microstruttura di tipo granulare; mentre quelli drogati, a parità di pH, esibiscono una tessitura degli aggregati nanocristallini più fine caratterizzata da una porosità più bassa rispetto a quella dei film non drogati.

Per migliorare la conducibilità elettrica, tutti i film preparati sono stati sottoposti ad un pre-trattamento termico a 450 °C per 2 ore in un'atmosfera riducente. I valori della resistenza di strato sia dei film non drogati che di quelli drogati con B o Al diminuisce all'aumentare del pH della soluzione-scorta da cui sono stati ottenuti. A parità di pH, la resistenza di strato dei film drogati risulta più bassa di quella dei film non drogati indicando che si realizza un parziale drogaggio di tipo sostituzionale, anche se i dati cristallografici supportano l'esistenza di un prevalente drogaggio di tipo interstiziale. Questo risultato è da attribuire principalmente alla bassa temperatura di cristallizzazione generalmente utilizzata con questa tecnica di sintesi. Infatti dopo la procedura di essiccazione si ottengono film amorfi che poi cristallizzano mediante riscaldamento in aria a 600 °C per 30 min. Di conseguenza il processo di cristallizzazione dell'ossido è caratterizzato principalmente da trasformazioni di tipo displasivo, e non di tipo diffusivo, rendendo così più difficile la diffusione dello ione drogante all'interno del reticolo cristallino, e quindi il drogaggio sostituzionale. Pertanto una qualsiasi strategia per migliorare la conducibilità elettrica dei film ottenuti da sol-gel richiede l'ottimizzazione dei parametri di processo che influenzano la chimica della soluzione, tra cui il pH del mezzo di reazione, al fine di realizzare la più efficace dispersione possibile dello ione drogante, al limite su scala atomica.

Per quanto riguarda trasparenza dei film, l'effetto dell'aumento del pH della soluzione-scorta da un lato ne riduce la trasmittanza assoluta ma dall'altro ne aumenta la trasparenza diffusa, migliorandone così i possibili aspetti applicativi nel campo fotovoltaico.

Infine si è avviata una nuova sperimentazione variando la procedura di preparazione della soluzione-scorta con l'introduzione di uno stadio in cui la soluzione dei precursori viene riscaldata a 80 °C per 3 ore a riflusso. Sebbene la sperimentazione sia ancora in fase preliminare, i risultati preliminari ottenuti sembrano promettenti indicando l'ottenimento di film meno porosi, a parità di pH della soluzione scorta, caratterizzati da una crescita orientata dei nanocristalli di ZnO drogati con Al che presentano un drogaggio di tipo interstiziale ancora più accentuato.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. Luque and S. Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", Wiley: England, 2003.
2. RdS 157 RSE 2011 01 UNINA.
3. RdS 158 RSE 2011 02 UNINA.
4. O. Tari, A. Aronne, M. L. Addonizio, S. Daliento, E. Fanelli, P. Pernice, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: A critical approach", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105 (2012), 179-186.
5. RdS 210 RSE 2012 UNINA.
6. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium", *Physics Status Solid* 15 (1966) 627-637.
7. E.A. Davis, N.F. Moh, "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors", *Philosophical Magazine* 22 (1970) 903-922.
8. J. Springer, B. Rech, W. Reetz, J. Müller, M. Vanecek, "Light trapping and optical losses in microcrystalline silicon pin solar cells deposited on surface-textured glass/ZnO substrates", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 85 (2005) 1-11.
9. S. Faÿ, L. Feitknecht, R. Schlüchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, Rough ZnO layers by LP-CVD process and their effect in improving performances of amorphous and microcrystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater.Sol. Cells* 90 (2006) 2960-2967.
10. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel science: the physics and chemistry of Sol-Gel processing", (1990), Academic Press, Inc., San Diego.
11. C. G. Van de Walle, "Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide", *Physical Review Letters* 85 (2000) 1012-1015.
12. E. V. Lavrov, J. Weber, F. Börrnert, C. G. Van de Walle, R. Helbig, C., "Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy", *Physical Review B* 66 (2002) 165205.
13. E. V. Lavrov, F. Herklotz, J. Weber, "Identification of two hydrogen donors in ZnO", *Physical Review B* 79 (2009) 165210.
14. A. Kronenberger, A. Polity, D. M. Hofmann, B. K. Meyer, A. Schleife, F. Bechstedt, "Structural, electrical, and optical properties of hydrogen-doped ZnO films", *Physical Review B* 86 (2012) 115334.
15. B. L. Zhu, J. Wang, S. J. Zhu, J. Wu, D. W. Zeng and C. S. Xie, "Investigation of Structural, Electrical, and Optical Properties for Al-Doped ZnO Films Deposited at Different Substrate Temperatures and H₂ Ratios", *Journal of Electrochemical Society* 159 (2012) H536-H544.
16. J.-P. Lin and J.-M. Wu, "The effect of annealing processes on electronic properties of sol-gel derived Al-doped ZnO films", *Applied Physical Letters* 92 (2008) 134103.
17. P. Sagar, M. Kumar, R.M. Mehra, "Influence of hydrogen incorporation in sol-gel derived aluminum doped ZnO thin films", *Thin Solid Films* 489 (2005) 94-98.
18. M.H. Mamat, M.Z. Sahdan, Z. Khusaimi, A. Zain Ahmed, S. Abdullah, M. Rusop, "Influence of doping concentrations on the aluminum doped zinc oxide thin films properties for ultraviolet photoconductive sensor applications", *Optical Materials* 32 (2010) 696-699.
19. K.-M. Lin, P. Tsai, "Growth mechanism and characterization of ZnO: Al multi-layered thin films by sol-gel technique", *Thin Solid Films* 515 (2007) 8601-8604.
20. B. Nasr, S. Dasgupta, D. Wang, N. Mechau, R. Kruk, H. Hahn, "Electrical resistivity of nanocrystalline Al-doped ZnO films as a function of Al content and the degree of its segregation at the grain boundaries", *Journal of Applied Physics* 108 (2010) 103721-103721-6.
21. M.L. Addonizio, C. Diletto, "Doping influence on intrinsic stress and carrier mobility of LP-MOCVD-deposited ZnO:B thin films", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008) 1488-1494.
22. R.K. Shukla, Anchal Srivastava, Atul Srivastava, K.C. Dubey, "Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition", *Journal of Crystal Growth* 294 (2006) 427-431.

23. N. P. Dasgupta, S. Neubert, W. Lee, O. Trejo, J.-R. Lee, F. B. Prinz, "Atomic Layer Deposition of Al-doped ZnO Films: Effect of Grain Orientation on Conductivity", *Chemistry of Materials* 22 (2010) 4769-4775.
24. O. Kappertz, R. Drese, M. Wuttig, "Correlation between structure, stress and deposition parameters in direct current sputtered zinc oxide films", *Journal of Vacuum Science & Technology A* 20 (2002) 2084-2095.
25. A. Jain, P. Sagar, R.M. Mehra, "Band gap widening and narrowing in moderately and heavily doped n-ZnO films", *Solid State Electronics* 50 (2006) 1420-1424.
26. B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg, C.G. Granquist, "Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al Doping", *Physical Review B* 37 (1988) 10244-10248.
27. S. Bandyopadhyay, G.K. Paul, S.K. Sen, "Study of optical properties of some sol-gel derived films of ZnO", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 71 (2002) 103-113.
28. A. A. Ziabari, S.M. Rozati, "Carrier transport and bandgap shift in n-type degenerate ZnO thin films: The effect of band edge non parabolicity", *Physica B* 407 (2012) 4512-4517.
29. S. Ilıcan, M. Caglar, Y. Caglar, "Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films", *Applied Surface Science* 256 (2010) 7204-7210.
30. S. Kim, J.H. Jeong, J.K. Park, Y.J. Baik, I.H. Kim, T.-Y. Seong, "Optical analysis of doped ZnO thin films using nonparabolic conduction-band parameters", *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 123507 1-9.
31. P. Gondoni, M. Ghidelli, F. Di Fonzo, M. Carminati, V. Russo, A. Li Bassi, C.S. Casari, "Structure-dependent optical and electrical transport properties of nanostructured Al doped ZnO", *Nanotechnology* 23 (2012) 365706 1-8.
32. T. Kemmitt, B. Ingham, R. Linklater, "Optimization of sol-gel formed ZnO:Al processing parameters by observation of dopant ion location using solid-state ²⁷Al NMR spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 15031-15039.

5 Abbreviazioni ed acronimi

AFM: Atomic Force Microscope (microscopia a forza atomica).

CVD: Chemical Vapor Deposition (deposizione "chimica" da fase vapore).

EtOH: Alcol etilico anidro.

FG: Forming Gas (miscela gassosa N₂-H₂).

GIXRD: Glancing incidence X-ray Diffraction (spettri di diffrazione ai raggi-X misurati nella configurazione ad incidenza radente).

PECVD: Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (deposizione "chimica" da fase vapore plasma-assistita).

SEM: Scanning Electron Microscope (microscopia elettronica a scansione)

TCO: Transparent Conductive Oxide (ossido trasparente e conduttivo).

TEA: Triethanolamine (trietanolamina).

TFSC: Thin Film Solar Cells (cella solare a film sottile).

ZAD: Zinc Acetate Dihydrate (zinco acetato bi-idrato).

6 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività

Il gruppo di ricerca coordinato dal prof. Antonio Aronne, operante presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II, ha una consolidata esperienza nel campo della sintesi e della caratterizzazione strutturale di materiali innovativi inorganici allo stato amorfo (vetri speciali, vetroceramici nano-strutturati, nano-compositi porosi) per varie applicazioni quali quelle ottiche non-lineari, quelle della catalisi, sia nel campo inorganico che in quello organico - biologico, e della sensoristica. In particolare, per quanto riguarda la sintesi sol-gel di materiali amorfi porosi, sono stati preparati materiali nano-strutturati sia inorganici a base di ossidi misti, quali: $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$, Co/SiO_2 , e Cu/ZrO_2 , che ibridi organico -inorganico o inorganico -biologico, in cui enzimi o micro-organismi venivano inglobati in matrici inorganiche, quali lipase- ZrO_2 , yeasts - ZrO_2 . Varie metodologie di sintesi sol-gel sono state messe a punto per controllare sia l'ammontare ed il grado di dispersione della fase attiva matrice che la porosità e le proprietà chimiche di superficie del materiale finale.

Alcune delle più recenti pubblicazioni prodotte vengono di seguito elencate:

1. Tari, Orlando; Aronne, Antonio; Addonizio, Maria Luisa; Daliento, Santolo; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: A critical approach", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105 (2012) 179-186.
2. Aronne, Antonio; Sannino, Filomena; Bonavolonta, Serena R.; Fanelli, Esther; Mingione, Alessio; Pernice, Pasquale; Spaccini, Riccardo; Pirozzi, Domenico, "Use of a New Hybrid Sol-Gel Zirconia Matrix in the Removal of the Herbicide MCPA: A Sorption/Degradation Process", *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 1755-1763.
3. Fanelli, Esther; Giannetti, Claudio; Aronne, Antonio; Pagliara, Stefania; Esposito, Serena; Ferrini, Gabriele, "Influence of the Devitrification Mechanism on Second Harmonic Generation Efficiency and Transparency in $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ Nanostructures", *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 26874-26880.
4. Di Serio, Martino; Turco, Rosa; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio; Sannino, Filomena; Santacesaria, Elio, "Valuation of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ catalysts in soybean oil epoxidation", *Catalysis Today* 192 (2012) 112-116.
5. Fanelli, Esther; Turco, Maria; Russo, Annamaria; Bagnasco, Giovanni; Marchese, Stefania; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, " $\text{MnO}_x/\text{ZrO}_2$ gel-derived materials for hydrogen peroxide decomposition" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60 (2011) 426-436.
6. Esposito, Serena; Setaro, Antonio; Maddalena, Pasqualino; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Laracca, Marco, "Synthesis of cobalt doped silica thin film for low temperature optical gas sensor", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60 (2011) 388-394.
7. Pernice, Pasquale; Sirleto, Luigi; Vergara, Alessandro; Aronne, Antonio; Gagliardi, Massimo; Fanelli, Esther; Righini, Giancarlo C., "Large Raman Gain in a Stable Nanocomposite Based on Niobiosilicate Glass", *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 17314-17319.
8. Aronne, A.; Fanelli, E.; Pernice, P.; Malvestuto, M.; Bergese, P.; Bontempi, E.; Colombi, P.; Depero, L. E.; Bignardi, L.; Giannetti, C.; Ferrini, G.; Parmigiani, F., "Local order and non-linear optical properties in bulk nanostructured niobiosilicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 1218-1222.
9. Sannino, Filomena; Pirozzi, Domenico; Aronne, Antonio; Fanelli, Esther; Spaccini, Riccardo; Yousuf, Abu; Pernice, Pasquale, " Remediation of Waters Contaminated with MCPA by the Yeasts *Lipomyces starkeyi* Entrapped in a Sol-Gel Zirconia Matrix", *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 9476-9481.
10. Esposito, Serena; Turco, Maria; Bagnasco, Giovanni; Cammarano, Claudia; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO_2 materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol", *Applied Catalysis, A: General*, 372 (2010) 48-57.

11. Pernice, P.; Paleari, A.; Ferraris, M.; Fokine, M.; Fanelli, E.; Lorenzi, R.; Spinolo, G.; Aronne, A., "Electric field induced structural modification and second order optical nonlinearity in potassium niobium silicate glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2578-2582.
12. Aronne, Antonio; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale; Peli, Simone; Giannetti, Claudio; Ferrini, Gabriele, "Crystallization and second harmonic generation in potassium-sodium niobosilicate glasses", *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2796-2800.
13. Marenga, Elisa; Aruta, Carmela; Fanelli, Esther; Barra, Mario; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Sol-gel synthesis of nanocomposite materials based on lithium niobate nanocrystals dispersed in a silica glass matrix", *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 1229-1234.
14. Pirozzi, Domenico; Fanelli, Esther; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Mingione, Alessio, "Lipase entrapment in a zirconia matrix: Sol-gel synthesis and catalytic properties", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 59 (2009) 116-120.
15. Marenga, Elisa; Aruta, Carmela; Bontempi, Elza; Cassinese, Antonio; Colombi, Paolo; Depero, Laura E.; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Novel sol-gel synthesis of transparent and electrically bistable $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$ nanocomposites thin films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49 (2009) 106-111.
16. Aronne, Antonio; Turco, Maria; Bagnasco, Giovanni; Ramis, Gianguido; Santacesaria, Elio; Di Serio, Martino; Marenga, Elisa; Bevilacqua, Maria; Cammarano, Claudia; Fanelli, Esther, "Gel derived niobium-silicon mixed oxides: Characterization and catalytic activity for cyclooctene epoxidation" *Applied Catalysis, A: General*, 347 (2008) 179-185.
17. Bagnasco, Giovanni; Cammarano, Claudia; Turco, Maria; Esposito, Serena; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale, "TPR/TPO characterization of cobalt-silicon mixed oxide nanocomposites prepared by sol-gel", *Thermochimica Acta*, 471 (2008) 51-54.