



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di metodologie chimiche per la modulazione della morfologia superficiale di substrati vetrosi

A. Aronne, M. L. Addonizio, L. Minieri, P. Pernice



SVILUPPO DI METODOLOGIE CHIMICHE PER LA MODULAZIONE DELLA MORFOLOGIA SUPERFICIALE DI SUBSTRATI VETROSI

A. Aronne¹, M. L. Addonizio², L. Minieri¹, P. Pernice¹

¹Università di Napoli Federico II - Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia Elettrica da Fonte Solare

Obiettivo: Materiali e architetture di dispositivo per celle a film sottile a base di perovskite -Subtask c.2: Sviluppo di substrati con elevate proprietà di scattering della radiazione solare

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di metodologie chimiche per la modulazione della morfologia superficiale di substrati vetrosi"

Responsabile scientifico ENEA: dott. Maria Luisa Addonizio



Responsabile scientifico: prof. Antonio Aronne

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI	7
2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI UTILIZZATE	7
2.2 LA SCELTA DEL SUBSTRATO VETROSO E DELLE CONDIZIONI DI ATTACCO.....	8
2.3 ATTACCO DA SOLUZIONE.....	9
2.4 ATTACCO DA FASE SOLIDA	14
2.5 ATTACCO DA FASE VAPORE	16
2.6 DEPOSIZIONE DI TCO SU VETRI TESTURIZZATI	23
3 CONCLUSIONI.....	28
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	29
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	31
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI LAVORO IMPEGNATO NELL'ATTIVITÀ.....	31

Sommario

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 l'ottimizzazione dei processi di testurizzazione di substrati vetrosi mediante attacco chimico. L'attività si inquadra in un filone di ricerca di estremo interesse rivolto ad incrementare l'efficienza di assorbimento della radiazione solare da parte di una cella solare a film sottile mediante il controllo delle caratteristiche morfologiche dell'elettrodo frontale ed in particolare dell'interfaccia substrato/ossido trasparente e conduttivo.

La procedura prevede l'attacco chimico di substrati vetrosi mediante soluzioni acquose di acido fluoridrico e il principio chimico su cui si fonda è la reazione tra il biossido di silicio, il principale costituente chimico del substrato vetroso, e l'acido fluoridrico.

Utilizzando substrati commerciali di dimensioni (10 x 5) cm² si sono esplorate tre diverse modalità di attacco: (1) da fase soluzione; (2) da fase solida; (3) da fase vapore. Per la modalità di tipo (1) l'ottimizzazione dei parametri di attacco è avvenuta modulando la concentrazione della soluzione acida iniziale e la sua composizione mediante l'aggiunta di additivi quali glicerina ed acido cloridrico.

L'attacco da fase solida è stato realizzato preparando soluzioni a diversa concentrazione di fluoruro acido d'ammonio. Questo è un solido molto stabile in condizioni ordinarie che in soluzione acquosa fornisce tutte le specie chimiche attive nel processo di attacco, quali HF, HF₂⁻, H⁺.

L'attacco da fase vapore è stato realizzato esponendo i substrati ad una corrente di vapori provenienti da una soluzione di HF concentrata.

Sono state realizzate diverse strutture TCO/vetro testurizzato depositando su alcuni dei vetrini testurizzati ottenuti dalle tre modalità di attacco esplorate film di ossido di zinco drogato con gallio mediante *sputtering* in radiofrequenza.

I risultati finora ottenuti dimostrano che le modalità di attacco esplorate sono in grado di produrre substrati testurizzati, e l'attacco da fase vapore risulta essere il più promettente per lo sviluppo di dispositivi idonei ad indurre fenomeni di diffusione della luce, anche se presenta i maggiori problemi di controllo e di riproducibilità della procedura di attacco.

1 Introduzione

La sperimentazione eseguita si basa sui risultati conseguiti nell'attività di ricerca effettuata nell'ambito dell'accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II previsto dal piano di ricerca 2013 [1]. Essa ha riguardato l'ottimizzazione di procedure di attacco chimico da soluzione, da fase vapore e da fase solida di substrati vetrosi per il loro utilizzo come elemento di supporto su cui depositare uno strato sottile di un ossido trasparente e conduttivo (TCO) per la realizzazione di un elettrodo frontale di celle solari a film sottile (TFSC).

L'attività si inquadra in un filone di ricerca di estremo interesse rivolto ad incrementare l'efficienza di una TFSC aumentandone la capacità di assorbimento della radiazione solare ("*light trapping*") mediante il controllo delle caratteristiche morfologiche dell'elettrodo frontale, che consente di diffondere più efficacemente la radiazione incidente all'interno della cella e di ridurre, in questo modo, la frazione di luce riflessa ottenendo un efficiente confinamento ottico della radiazione all'interno degli strati assorbenti [2-8]. In questo modo si riescono ad ottenere contemporaneamente due obiettivi importanti per l'abbattimento del costo di produzione del dispositivo fotovoltaico: 1) l'incremento dell'assorbimento della radiazione incidente comporta un aumento dell'efficienza di conversione (aumento della densità di corrente di corto circuito); 2) questo consente di ridurre lo spessore dello strato attivo assorbente della cella riducendo al minimo l'utilizzo di materiale attivo. Infatti, l'utilizzo di tecnologie basate sul controllo della morfologia dell'elettrodo frontale ha consentito di ottenere correnti foto-generate superiori a 30 mA/cm^2 utilizzando strati attivi di $\mu\text{-Si:H}$ dello spessore di circa $3 \mu\text{m}$ con efficienze di conversione elevate [9-11].

L'incremento della diffusione della luce si ottiene modificando opportunamente le diverse superfici di interfaccia presenti in una TFSC ed, in particolare, quelle substrato/ossido trasparente e conduttivo (TCO) dell'elettrodo frontale e TCO/strato attivo. Superfici caratterizzate da valori di rugosità tali da rendere elevata la diffusione e minima la riflessione della radiazione incidente vengono indicate con il termine testurizzate ("*surface textured*"). Tuttavia l'utilizzo di uno strato di TCO altamente testurizzato potrebbe comportare dei problemi di uniformità dello strato di silicio all'interfaccia TCO/strato attivo, provocando un decadimento delle proprietà elettriche della cella [4, 12]. Pertanto risulta fondamentale ottimizzare il "*trade-off*" tra proprietà elettriche ed ottiche della cella solare.

Negli ultimi anni si è affermato l'uso dell'ossido di zinco (ZnO) opportunamente drogato come materiale costituente lo strato di TCO per la realizzazione di elettrodi per TFSC in alternativa all'ossido di indio drogato con stagno ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO) o all'ossido di stagno drogato con fluoro ($\text{SnO}_2:\text{F}$) in quanto questi risultano estremamente costosi e dotati di bassa stabilità chimica [13]. Lo ZnO, infatti, risulta essere più economico, facilmente disponibile commercialmente e stabile nelle condizioni di utilizzo. Esso possiede un ampio intervallo di valori di energia tra la banda di conduzione e quella di valenza ($3,2 \div 3,3 \text{ eV}$), che gli conferisce un elevato grado di trasparenza nel visibile, e presenta, a seconda del tipo e dell'entità di drogaggio, un ampio intervallo di valori di resistività elettrica ($10^{-4} - 10^{12} \Omega\cdot\text{cm}$). Queste ed altre caratteristiche come l'alta mobilità elettrica dei portatori, le buone proprietà termoelettriche e fotoelettriche, rendono lo ZnO uno dei materiali che meglio si presta a sostituire l'ITO come TCO in una cella fotovoltaica.

Per i TCO a base di ZnO l'efficienza di diffusione della luce è correlata alla forma ed alle dimensioni dei grani cristallini di ZnO, che sono dettate dalle condizioni di nucleazione e crescita che, a loro volta, dipendono dalla tecnica di ottenimento del film. Quando i film di TCO a base di ZnO vengono preparati mediante tecniche di deposizione da vuoto, quale la "*low pressure chemical vapor deposition*" (LP-CVD), si ottengono micro-cristalli a forma di prisma triangolare che creano una superficie di rugosità opportuna atta a diffondere la radiazione incidente ("*self-texturing technique*") [14-16]. I film così ottenuti risultano testurizzati alla nano-scala con valori di rugosità media che variano dalle decine fino alle centinaia di nanometri. Questo tipo di morfologia esibisce buone proprietà di *light trapping* per valori di lunghezze d'onda della radiazione incidente fino a 650 nm, mentre l'abilità a diffondere la radiazione incidente risulta modesta nell'intervallo del vicino-infrarosso (da 700 a 1100 nm). Per ovviare a questo inconveniente è

necessario incrementare la dimensione media della rugosità dell'interfaccia fino alla dimensione micrometrica [17]. Pertanto, sono state proposte diverse procedure sperimentali atte a migliorare la capacità di intrappolamento della radiazione incidente da parte dell'interfaccia substrato vetroso/TCO che prevedono un trattamento di testurizzazione pre- o post-deposizione dello strato di TCO. I trattamenti post-deposizione si realizzano principalmente per via chimica attraverso un attacco acido da soluzione utilizzando o acidi puri o miscele di acidi [3,18-19], mentre tra i trattamenti pre-deposizione oltre ai processi per via chimica, si annoverano il processo "aluminium induced texture" (AIT) e quelli fotolitografici. Nel processo AIT uno strato sottile di alluminio viene depositato su un substrato vetroso mediante evaporazione o *sputtering* in radiofrequenza e, per successivo riscaldamento, viene ossidato in maniera non-uniforme in modo da generare una interfaccia Al/vetro di rugosità opportuna, su cui viene depositato lo strato di TCO [20-21]. Nei processi foto-litografici sul substrato vetroso viene depositato un singolo strato di particelle colloidali, la cui successiva rimozione genera una struttura ordinata colonnare di dimensioni sub-micrometriche su cui viene depositato lo strato di TCO [5-6]. I metodi foto-litografici consentono di ottenere superfici testurizzate formate da strutture periodiche contraddistinte da un elevato grado di uniformità e regolarità, al contrario di quanto avviene per gli altri metodi descritti, che sono in grado di realizzare superfici testurizzate non periodiche, anche se i costi elevati di realizzazione ne riducono l'applicabilità su larga scala. D'altronde è ancora oggetto di dibattito se la capacità di diffondere la radiazione incidente sia superiore per le superfici caratterizzate da una testurizzazione uniforme oppure disordinata e i risultati finora ottenuti sembrano dimostrare la sostanziale equivalenza tra le due diverse morfologie [6, 8]. Invece, per lo sviluppo e l'affermazione delle tecnologie fotovoltaiche nell'ambito del mercato globale si richiede sempre di più l'abbattimento dei costi del dispositivo e quindi, lo sviluppo di attività di ricerca miranti all'implementazione di tecnologie di testurizzazione a basso costo risulta strategico.

L'attività di ricerca svolta ha riguardato lo sviluppo di una tecnologia di testurizzazione dell'interfaccia substrato vetroso/TCO per via chimica che si inquadra tra gli schemi di trattamento di pre-deposizione dello strato di TCO. I risultati conseguiti nell'ambito della precedente sperimentazione [1] avevano dimostrato la potenzialità dell'approccio sperimentale anche se rimanevano ampi margini di implementazione soprattutto in termini di scalabilità del processo a substrati di grandi dimensioni. Pertanto, sono stati utilizzati substrati di vetro commerciale tipo soda-lime di dimensioni maggiori ($10 \times 5 \text{ cm}^2$) rispetto ai comuni vetrini da microscopia esplorando oltre all'attacco chimico da soluzione anche quelli da fase solida e da fase vapore.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologie sperimentali utilizzate

I substrati vetrosi, utilizzati durante questa sperimentazione, sono dei vetrini commerciali tipo soda-lime di dimensioni $10 \times 5 \text{ cm}^2$. Per garantire un attacco uniforme lungo tutta la superficie del substrato, è stato necessario sottoporre i vetrini ad un lavaggio accurato in un bagno ad ultrasuoni prima di effettuare l'attacco chimico. La metodica di lavaggio adoperata per i vetrini destinati ad un attacco da soluzione e da fase solida ha richiesto l'utilizzo di una soluzione acquosa di idrossido di sodio anidro ($\text{NaOH} \geq 97\%$, Carlo Erba Reagenti) 0,75M. I vetrini invece destinati ad un attacco da fase vapore sono stati accuratamente lavati utilizzando una soluzione acquosa NaOH maggiormente concentrata (2M), in quanto soluzioni più diluite non garantivano un sufficiente attacco.

Si sono esplorate tre diverse metodologie di attacco chimico: 1) da soluzione; 2) da fase solida; 3) da vapore.

L'attacco da soluzione è avvenuto immergendo il substrato nelle seguenti soluzioni acide:

- soluzioni acquose di acido fluoridrico al 15% in peso (HF 40% in peso, Sigma Aldrich) e glicerina (1,2,3-propantriolo) commerciale (Alvita) come additivo in rapporto volumetrico 70 : 30;
- soluzioni acquose di acido fluoridrico al 15% in peso e acido cloridrico al 5% in peso (HCl 37% in peso, Sigma Aldrich) in rapporto volumetrico 1 : 1;
- soluzioni acquose di acido fluoridrico al 15% in peso e acido cloridrico al 5% in peso in rapporto volumetrico 1 : 1 con aggiunta di glicerina. Si è utilizzato un rapporto volumetrico tra la miscela di acidi : glicerina pari a 70 : 30;
- soluzioni acquose di acido fluoridrico al 10% in peso e acido cloridrico al 15% in peso (HCl 37% in peso, Sigma Aldrich) in rapporto volumetrico 1 : 1.

L'attacco da fase solida è avvenuto utilizzando fluoruro acido di ammonio (NH_4HF_2 , Riedel-De Haën) come precursore delle specie attive quali HF , HF_2^- . NH_4HF_2 è un solido molto stabile ($T_f = 125^\circ\text{C}$) e di facile manipolazione. Si sono adoperate due soluzioni di attacco: una al 15% in peso ($[\text{NH}_4\text{HF}_2] = 3,95 \text{ M}$, $\text{HF}=5,25\%$) e l'altra al 25% in peso ($[\text{NH}_4\text{HF}_2] = 6,58 \text{ M}$, $\text{HF} 8,75\%$).

L'attacco da fase vapore è avvenuto per contatto, in un recipiente chiuso, tra i substrati ed i vapori provenienti da una soluzione di HF concentrato (HF 40% in peso, Sigma Aldrich). Nell'ambito della simmetria di un recipiente cilindrico, si sono esplorate diverse tipologie di disposizione del substrato rispetto alla superficie libera della soluzione di HF . In particolare, sono stati utilizzati tre diversi recipienti contraddistinti da valori differenti della distanza tra la superficie della soluzione e la posizione del substrato pari a 7, 16 e 23 cm corrispondenti ai volumi di circa 78, 226 e 452 cm^3 . Gli attacchi sono stati condotti secondo due modalità: statica e dinamica. Nella prima, la soluzione di HF non veniva agitata; mentre nella seconda, la soluzione di HF veniva mantenuta in agitazione magnetica. In questa modalità la temperatura della soluzione di HF è stata fatta variare da ambiente a 45 ed a 55°C . La disposizione del substrato era tale da garantire l'ortogonalità tra il flusso di vapori e la superficie che doveva subire l'attacco.

La morfologia e le proprietà di superficie dei substrati sono state analizzate mediante microscopia ottica in trasmissione (Zeiss mod. Axiopot), microscopia elettronica a scansione (SEM) (Leo mod. S360) e microscopia a forza atomica (AFM) (Veeco mod. NSIV).

Le proprietà di diffusione della luce sono state misurate mediante indagini spettrofotometriche nell'intervallo UV-VIS-NIR con l'ausilio di uno spettrofotometro a doppio raggio della Perkin Elmer modello Lambda 900 (L900) dotato di sfera integratrice operante nell'intervallo 200 – 2500 nm.

Dalle misure spettrofotometriche e dalle immagini AFM sono stati derivati il fattore di Haze, $H(\lambda)$, e la rugosità quadratica media (RMS) rispettivamente, entrambi parametri fondamentali per definire le proprietà di diffusione delle superfici.

Nel dettaglio, il fattore di Haze viene definito dalla relazione:

$$H(\lambda) = T_{\text{diff}}(\lambda) / T_{\text{tot}}(\lambda)$$

dove T_{diff} e T_{tot} indicano la trasmittanza diffusa e quella totale, rispettivamente. $H(\lambda)$ è stato valutato come valore medio nell'intervallo di lunghezza d'onda di interesse ($\lambda = 360\text{-}800 \text{ nm}$).

La rugosità RMS invece, è indicata come deviazione standard dei valori di Z (quota ricavata dall'immagine AFM) in una data area ed è definita dalla relazione:

$$RMS = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(Z_i - Z_{ave})^2}{N}}$$

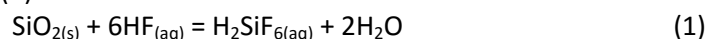
dove Z_{ave} è il valore medio di Z in una data area, Z_i è il valore dell'i-esimo punto, N è il numero di punti in una data area. RMS è inteso come un valore medio e non discrimina il tipo di irregolarità.

Dall'analisi AFM è stato possibile anche ottenere informazioni circa i valori medi della profondità (h), della larghezza (l) e dell'orientazione angolare dello scavo.

In questo studio si è utilizzato come TCO l'ossido di zinco drogato con gallio (ZnO:Ga, GZO). Film sottili di GZO sono stati depositati mediante *sputtering magnetron* planare operante in regime di radiofrequenza (RF). Variando opportunamente i parametri di deposizione sono stati realizzati film di spessore (t) pari a 976 nm le cui caratteristiche ottiche ed elettriche possono essere espresse dai valori di $H(\lambda) = 0,68\%$ e di resistenza di strato ("sheet resistance", R_{sh}) $R_{sh} = 8,85 \text{ ohm/sq}$. I valori di R_{sh} dei film di GZO sono stati ottenuti utilizzando un resistimetro a quattro punte della NAPSON modello RT-8A. I valori riportati sono il risultato della media eseguita su varie misure effettuate in diverse zone del film.

2.2 La scelta del substrato vetroso e delle condizioni di attacco

L'aspetto chimico su cui si fonda questa metodologia di testurizzazione è legato alla reazione tra il biossido di silicio, il principale costituente chimico del substrato vetroso, e l'acido fluoridrico (HF) che può essere descritta dalla reazione (1):



Questa equazione descrive in modo semplificato la complessa reazione eterogenea, che effettivamente avviene in più stadi, in cui le specie chimiche coinvolte sono, oltre alle molecole di HF non dissociate, le seguenti specie ioniche: H^+ , HF_2^- ed F^- [22]. La reazione sembra procedere attraverso uno stato iniziale in cui le specie attive, HF, HF_2^- ed H^+ , vengono adsorbite chimicamente sulla superficie del vetro, per poi reagire rompendo i legami silossanici Si-O-Si [22]. Pertanto tali specie svolgono un ruolo predominante nel controllo della velocità dell'intero processo e, di conseguenza, nella capacità di realizzare un attacco disuniforme della superficie del substrato originando una modificazione morfologica della superficie idonea a diffondere la radiazione incidente.

In questo contesto la composizione chimica del substrato gioca un ruolo fondamentale; pertanto, l'impostazione metodologica dell'attività sperimentale si è articolata nei seguenti punti: (a) individuazione preliminare del tipo di supporto vetroso; (b) scelta della metodologia di pretrattamento del substrato; (c) individuazione della modalità di attacco; (d) ottimizzazione del processo.

La scelta del tipo di substrato è scaturita principalmente da considerazioni legate alla scalabilità del processo a substrati di grandi dimensioni. Pertanto si sono utilizzati substrati di vetro commerciale tipo soda-lime di dimensioni maggiori ($10 \times 5 \text{ cm}^2$) rispetto ai comuni vetrini da microscopia, che erano stati oggetto della precedente sperimentazione [1]. La variazione del tipo di substrato ha reso necessaria la sua caratterizzazione e la messa a punto di una nuova procedura di pretrattamento. L'analisi termica differenziale (DTA) eseguita su un campione di substrato è mostrata in Figura 1.

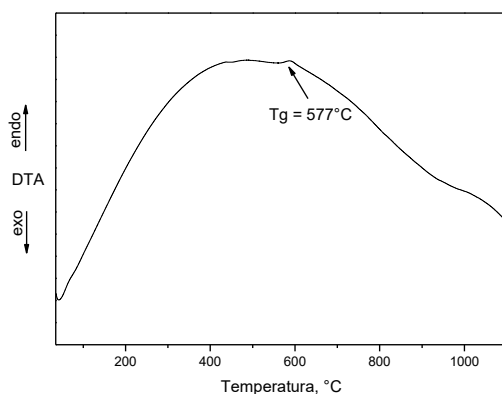


Figura 1. Curva DTA di un campione di substrato, registrata in azoto alla velocità di riscaldamento di 10 °C/min.

Nell'intervallo di temperatura esplorato non si evidenziano effetti termici eccetto per la variazione di pendenza della linea di base in corrispondenza della transizione vetrosa, che si registra alla temperatura di 577 °C, valore che ne garantisce la stabilità nel successivo stadio di deposizione.

Si sono esplorate tre modalità di attacco, di seguito discusse: 1) da soluzione; 2) da fase solida; 3) da fase vapore.

2.3 Attacco da soluzione

Per garantire un attacco uniforme lungo tutta la superficie del substrato, è stato necessario sottoporre i vetri ad un lavaggio accurato in un bagno ad ultrasuoni. La fase di lavaggio prevede stadi diversi, sulla base della sperimentazione precedentemente eseguita [1], prevedendo in questo caso un tempo di contatto più prolungato nella soluzione di idrossido di sodio (NaOH):

- lavaggio in acqua e sapone per 5 minuti;
- lavaggio in acqua distillata per 3 minuti;
- immersione in una soluzione acquosa di NaOH 0,75M per 25 minuti;
- lavaggio in acqua distillata per 3 minuti.

L'attacco è stato eseguito mediante una miscela di una soluzione acquosa di acido fluoridrico al 15% in peso, corrispondente ad una concentrazione molare di HF pari a 8,5 M, e glicerina in rapporto volumetrico 70 : 30 per diversi tempi di attacco. L'utilizzo della glicerina come additivo era stato già testato [1] riscontrando una uniforme testurizzazione della superficie, mentre si è reso necessario incrementare la concentrazione di HF al di sopra del 10% in peso, intervallo di concentrazione in cui la velocità di attacco dovrebbe essere molto elevata per la presenza di specie polimeriche del tipo $H_nF_{n+1}^-$ [22].

Terminato il lavaggio, l'attacco è avvenuto immergendo in condizioni statiche il substrato vetroso nella soluzione di attacco preparata di fresco per 8 minuti (V59) e 12 minuti (V60). In Tabella 1 sono riportate la composizione chimica della soluzione di attacco e le specifiche di attacco/lavaggio del substrato vetroso.

Tabella 1. Composizione chimica della soluzione di attacco e le modalità di attacco/lavaggio dei vetri V59 e V60.

Vetrino	Fase	Composizione della soluzione di attacco	Tempo (min)	Attacco/Lavaggio
V59	Liquida	[HF _{15%} +glicerina] _{70:30(v/v)}	8	Statico/Ultrasuoni
V60	Liquida	[HF _{15%} +glicerina] _{70:30(v/v)}	12	Statico/Ultrasuoni

Le immagini delle superfici dei substrati a seguito dell'attacco, ottenute con il microscopio ottico in trasmissione utilizzando un ingrandimento di 50X, sono illustrate in Figura 2.

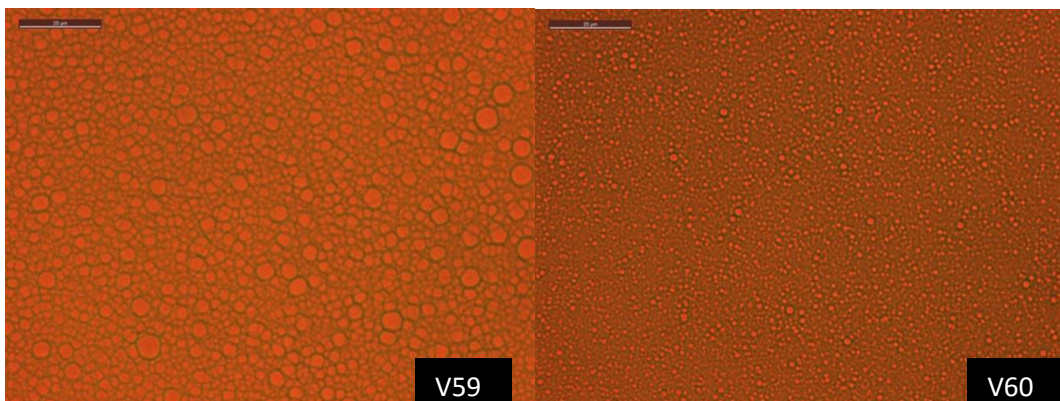


Figura 2. Immagini della superficie testurizzata dei vetri di tipo V59 e V60. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

L'attacco appare sufficientemente uniforme lungo tutta l'area del substrato per entrambi i vetri con morfologie di scavo più piccole per il vetrino attaccato per un tempo più lungo. Le immagini al microscopio a forza atomica (AFM), illustrate a confronto nella Figura 3, confermano questo andamento.

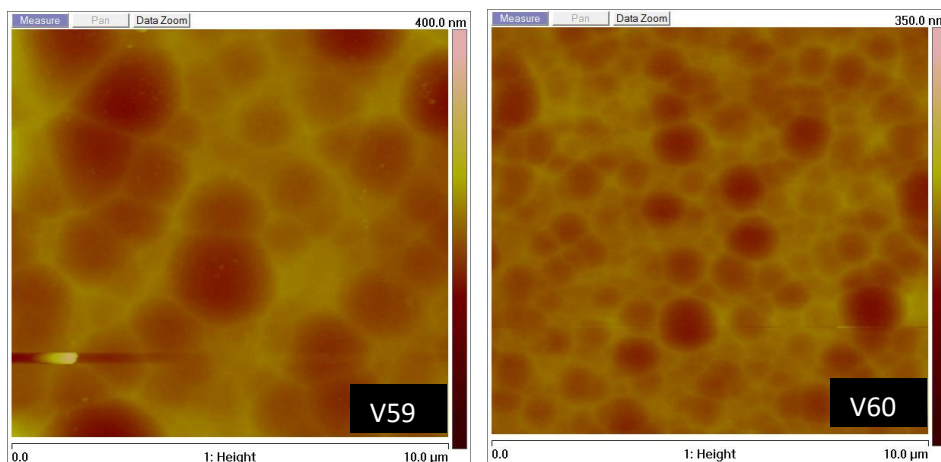


Figura 3. Immagini AFM della superfici testurizzate dei vetri di tipo V59 e V60.

All'aumentare del tempo di attacco, il valore medio di profondità di scavo (h) diminuisce da 115 nm (V59, 8 minuti) a 80 nm (V60, 12 minuti). Parallelamente, anche la larghezza media dello scavo (l) diminuisce passando da 2,0 μm (V59, 8 minuti) a 1,0 μm (V60, 12 minuti). Pertanto l'incremento del tempo di attacco produce una omogeneizzazione del grado di testurizzazione della superficie corrispondente ad una diminuzione dei valori medi di profondità di scavo, analogamente a quanto accadeva per concentrazioni di acido inferiori [1].

Tali risultati trovano riscontro nell'analisi degli spettri UV-VIS-NIR dei due provini. Il confronto tra le curve di trasmittanza totale e diffusa, illustrate in Figura 4, indica che questo tipo di attacco produce un basso grado di disomogeneità della superficie del substrato che conserva un elevato grado di trasmittanza totale ed esibisce bassi valori di trasmittanza diffusa. L'incremento del tempo di attacco sembra influenzare poco la quantità di luce diffusa come testimoniato dai valori del fattore di Haze ($H(\lambda)$) dei due vetri che risultano essere molto simili, come indicato nella Tabella 2.

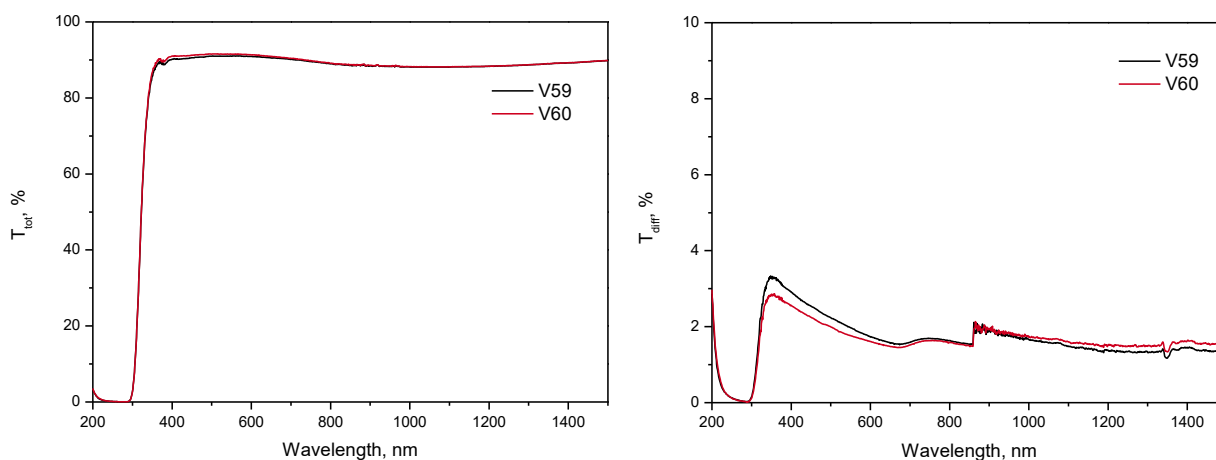


Figura 4. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} , (a sinistra) e diffusa, T_{diff} , (a destra) dei vetri di tipo V59 e V60.

Tabella 2. Caratteristiche morfologiche ed ottiche dei vetrini V59 e V60.

Vetrino	h scavo (nm)	l scavo (μm)	RMS (nm)	H (λ) (%)
V59	115	2,0	20,5	2,3
V60	80	1,0	16,6	2,1

Per incrementare la disomogeneità dell'attacco, si è deciso di esplorare l'effetto dell'aggiunta di un catalizzatore acido, quale l'acido cloridrico (HCl), in quanto la cinetica della reazione (1) è fortemente influenzata dalla concentrazione molare degli ioni idrossonio [22].

Si sono preparate nuove soluzioni di attacco utilizzando due soluzioni di acido cloridrico (HCl): una al 5% in peso ($[\text{HCl}] = 1,6 \text{ M}$) e l'altra al 15% in peso ($[\text{HCl}] = 4,9 \text{ M}$). Con la prima sono state preparate due miscele in cui la soluzione di HCl veniva mescolata in un rapporto volumetrico di 1 : 1 con:

(1) una soluzione di HF al 15% in peso;

(2) una soluzione di HF al 15% in peso aggiungendo glicerina in un rapporto volumetrico tra la miscela di acidi e l'additivo 70 : 30.

Con la prima soluzione sono stati attaccati due vetrini con tempi diversi: V23 (8 minuti) e V24 (4 minuti); con la seconda soluzione, invece, è stato attaccato per 8 minuti il substrato V30. Un'ulteriore soluzione di attacco è stata preparata mescolando in un rapporto volumetrico 1 : 1 una soluzione al 15% in peso di HCl con una di HF al 10% in peso (V28). La composizione delle soluzioni insieme alle condizioni di lavaggio ed attacco dei vetrini vengono riassunte nella Tabella 3.

Tabella 3. Composizione chimica della soluzione di attacco e le modalità di attacco/lavaggio dei vetrini V23, V24, V28 e V30.

Vetrino	Composizione della soluzione di attacco	Tempo (min)	Attacco/Lavaggio	Lavaggio	
				NaOH	Tempo
V23	$[\text{HF}_{15\%} + \text{HCl}_{5\%}]_{1:1(\text{v/v})}$	8	Statico/Ultrasuoni	NaOH 0,75M	25 min
V24	$[\text{HF}_{15\%} + \text{HCl}_{5\%}]_{1:1(\text{v/v})}$	4	Statico/Ultrasuoni	NaOH 0,75M	25 min
V30	$[\text{HF}_{15\%} + \text{HCl}_{5\%}]_{1:1(\text{v/v})} + \text{glicerina}]_{70:30(\text{v/v})}$	8	Statico/Ultrasuoni	NaOH 0,75M	25 min
V28	$[\text{HF}_{10\%} + \text{HCl}_{15\%}]_{1:1(\text{v/v})}$	8	Statico/Ultrasuoni	NaOH 0,75M	25 min

Le immagini al microscopio ottico in trasmissione sono confrontate in Figura 5.

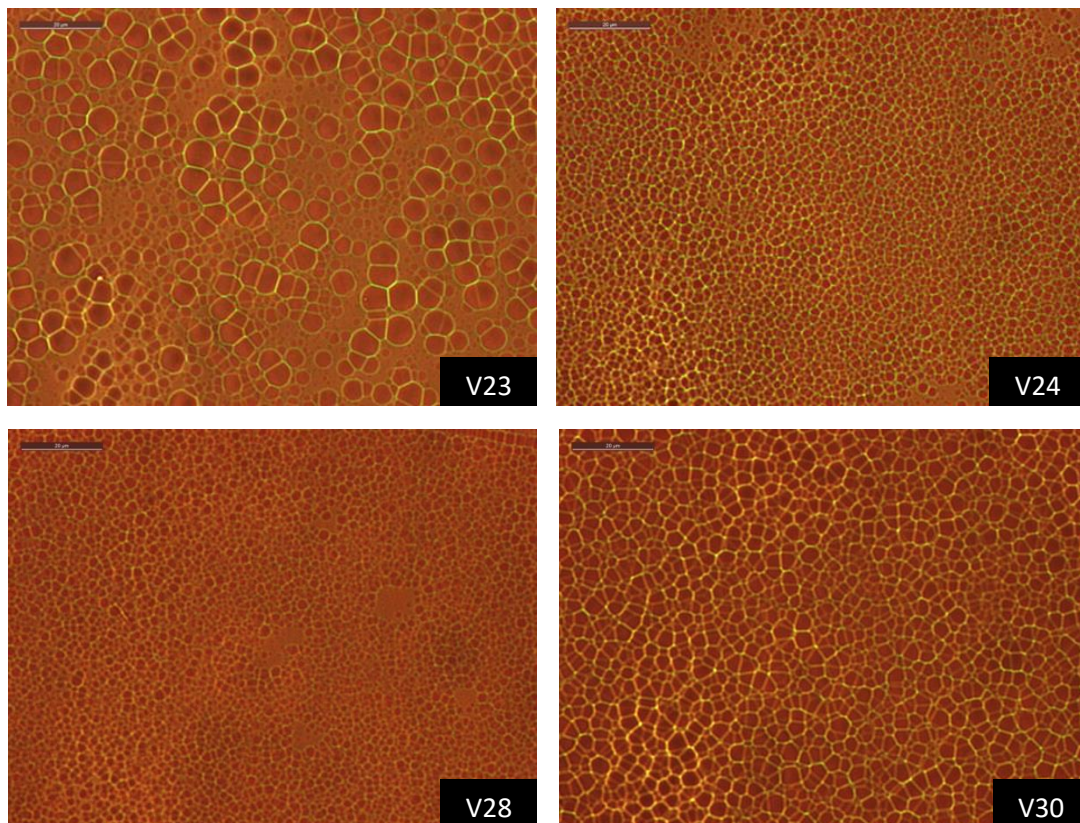


Figura 5. Immagini della superfici testurizzate dei vetri di tipo V23, V24, V28 e V30. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

Quando la soluzione di attacco è formata solo dalla miscela dei due acidi si riesce ad ottenere un buon risultato anche per tempi di 4 minuti (V24), indicando l'effetto catalitico generato dalla presenza dell'acido forte HCl.

L'aggiunta di glicerina consente di modulare meglio l'attacco anche per tempi più prolungati (V30). La prevalenza, invece, di HCl rispetto ad HF nella miscela di attacco (V28) produce un grado di testurizzazione poco uniforme.

L'indagine morfologica all'AFM dei vetri V24 e V30 conferma quanto anticipato dall'osservazione al microscopio ottico (Figura 6). La presenza della glicerina consente un attacco prolungato e moderatamente disuniforme che produce un aumento sia del valore medio di profondità di scavo ($h = 176 \text{ nm}$) che di quello della larghezza dello scavo ($l = 1,6 \text{ }\mu\text{m}$) e di conseguenza del valore di rugosità quadratica media ($\text{RMS} = 48 \text{ nm}$), come riportato in Tabella 4.

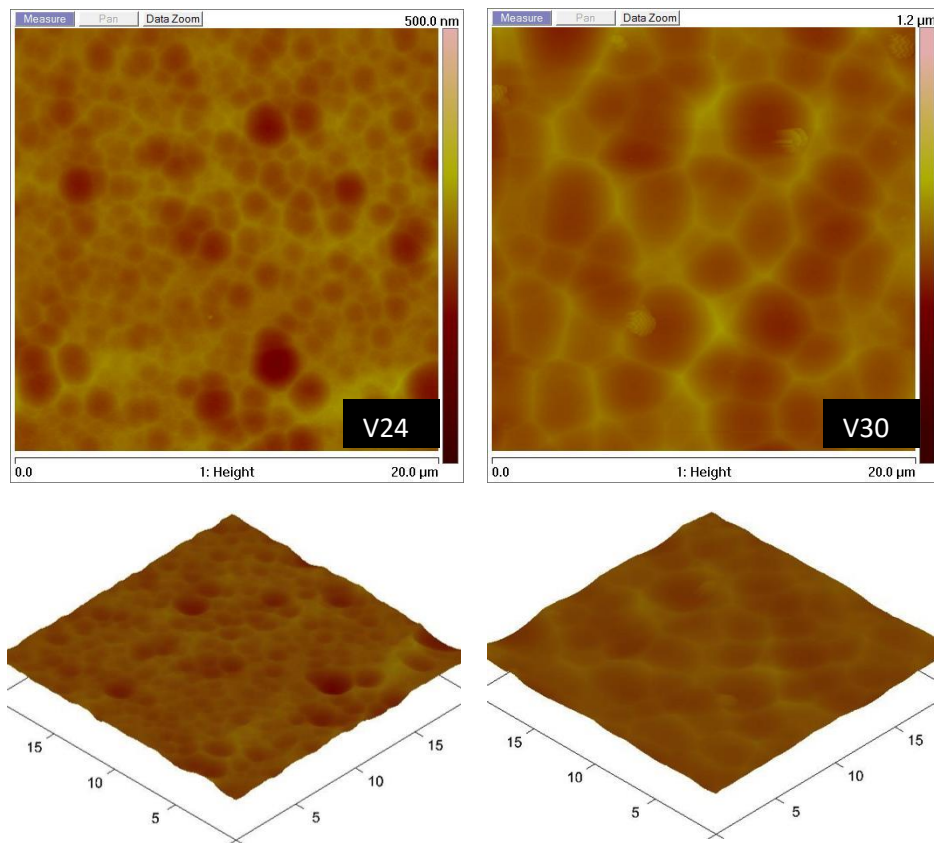


Figura 6. Immagini AFM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V24 e V30 e relative immagini 3D.

Tabella 4. Caratteristiche morfologiche ed ottiche dei vetri V24 e V30.

Vetrino	h scavo (nm)	l scavo (μm)	RMS (nm)	H (λ) (%)
V24	40	1,6	21	6,2
V30	176	2,7	48	7,1

Gli spettri UV-VIS-NIR di trasmittanza totale e diffusa dei vetri testurizzati di tipo V23, V24, V28 e V30 sono mostrati in Figura 7.

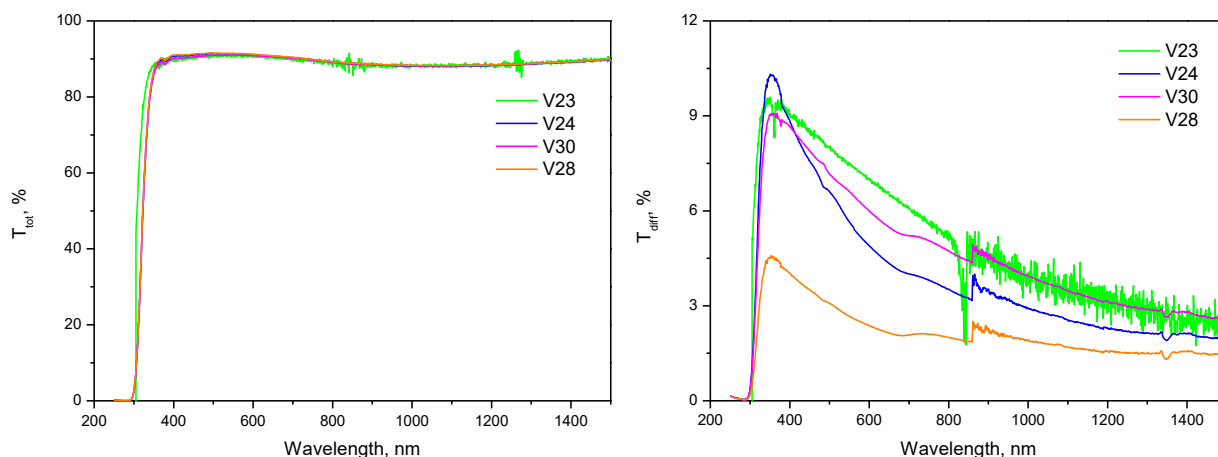


Figura 7. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} , (a sinistra) e diffusa, T_{diff} , (a destra) dei vetri di tipo V23, V24, V28 e V30.

Nonostante l'elevato valore di trasmittanza totale intorno al 90%, la trasmittanza diffusa risulta non elevata raggiungendo per il vetrino di tipo V30 un valore di $H(\lambda)$ pari al 7,1%, troppo basso per scopi di tipo applicativo.

2.4 Attacco da fase solida

Poiché la soluzione concentrata di HF al 40% comporta dei problemi di maneggiabilità, data la sua natura corrosiva e tossica, si è esplorata la possibilità di eseguire l'attacco acido a partire dal fluoruro acido d'ammonio (NH_4HF_2). Questo è un solido molto stabile in condizioni ordinarie (fonde a 125 °C) e facilmente pesabile che in soluzione acquosa si scinde in ioni NH_4^+ e HF_2^- , che a loro volta danno luogo ad HF ed F^- . Pertanto, in soluzione acquosa esso è in grado di fornire tutte le specie chimiche attive nella reazione (1). Tuttavia, soluzioni molto concentrate di questo sale danno luogo alla precipitazione di esafluorosilicati poco solubili, $(NH_4)_2SiF_6$, che, depositandosi sulla superficie del substrato ne impediscono l'ulteriore reazione. Questo può essere un problema nel senso di richiedere un blando attacco acido per la rimozione di questi composti dal substrato ma può essere considerato anche una opportunità nel senso che la formazione di questi prodotti insolubili, impedendo l'ulteriore attacco del vetro, potrebbe generare le condizioni di un attacco fortemente disomogeneo del substrato che è il fine ultimo di questa sperimentazione.

Sono state preparate due soluzioni di attacco: una al 15% in peso ($[NH_4HF_2] = 3,95 M$, HF=5,25%) e l'altra al 25% in peso ($[NH_4HF_2] = 6,58 M$, HF 8.75%). A seguito della procedura di lavaggio l'attacco è avvenuto immergendo per 16 minuti in condizioni statiche il substrato vetroso nella soluzione preparata di fresco ottenendo così i vetri testurizzati V53 e V55 (Tabella 5).

Tabella 5. Composizione chimica dalla soluzione di attacco e le modalità di attacco/lavaggio dei vetri V53 e V55.

Vetrino	Composizione della soluzione di attacco	Tempo (min)	Attacco/Lavaggio	Lavaggio	
				NaOH	Tempo
V53	NH_4HF_2 15%	16	Statico/Ultrasuoni	NaOH 0,75M	25 min
V55	NH_4HF_2 25%	16	Statico/Ultrasuoni	NaOH 0,75M	25 min

Dal confronto delle immagini al microscopio ottico illustrate in Figura 8 si può notare che il vetrino V53, ottenuto utilizzando la soluzione meno concentrata, presenta una morfologia formata da cavità di

dimensioni molto diverse tra loro; invece il vetrino V55, ottenuto adoperando la soluzione più concentrata, presenta una morfologia di attacco molto più uniforme con cavità con dimensioni medie molto inferiori.

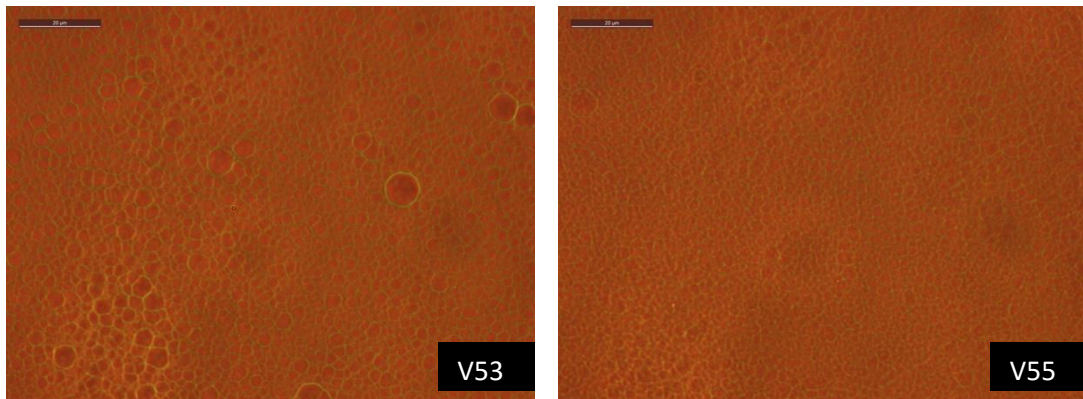


Figura 8. Immagini della superfici testurizzate dei vetri di tipo V53 e V54. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

Le immagini AFM, mostrate in Figura 9, e la relativa elaborazione, riassunta in Tabella 6, evidenziano meglio tali differenze.

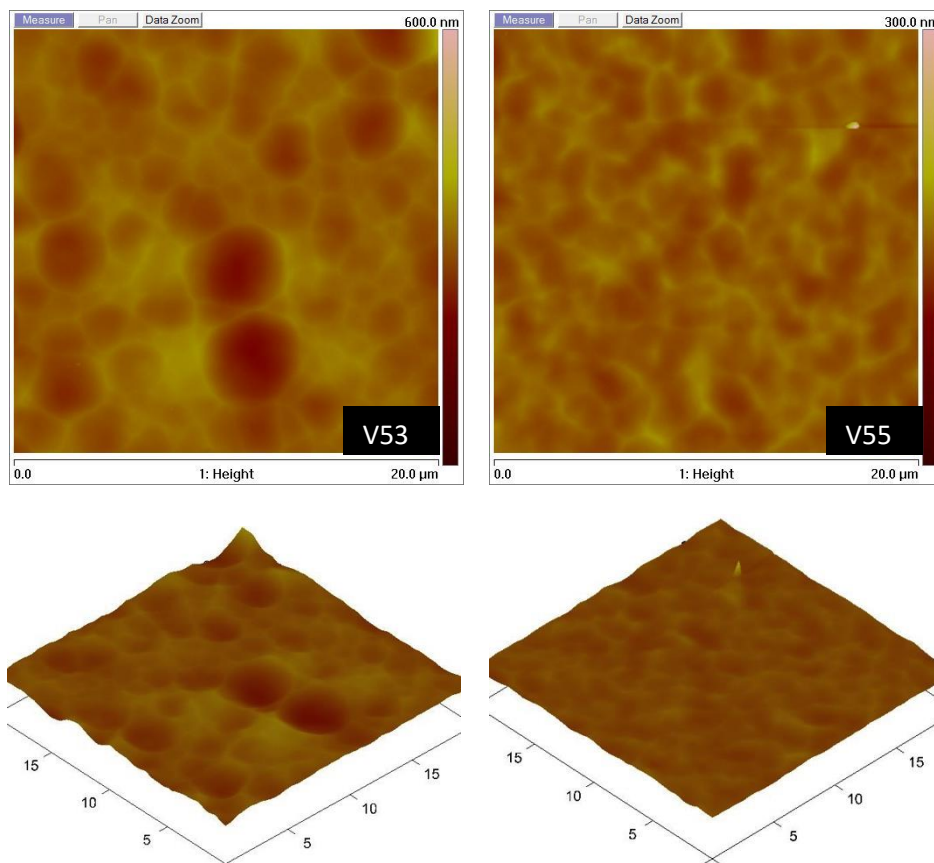


Figura 9. Immagini AFM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V53 e V55 e relative immagini 3D.

Infatti, il vetrino V53 a fronte dei valori medi di larghezza e profondità di scavo pari a $2,5 \mu\text{m}$ e 50 nm , esibisce un valore di rugosità media pari a circa 32 nm mentre per il campione V55 si riscontra una morfologia di difetto molto schiacciata, seppur uniforme, che dà luogo ad un valore di RMS troppo basso (10 nm).

Tabella 6. Caratteristiche morfologiche ed ottiche dei vetrini V53 e V55.

Vetrino	h scavo (nm)	l scavo (μm)	RMS (nm)
V53	50	2,5	31,6
V55	20	2	10

La sperimentazione finora eseguita con questa metodologia di attacco, sebbene non abbia fornito risultati ottimali, fa intravedere ampi margini di miglioramento e molti punti di sviluppo per una futura indagine.

2.5 Attacco da fase vapore

Questa modalità di attacco è profondamente diversa dalle precedenti e consiste nell’attaccare i vetrini per contatto con vapori di una soluzione di acido fluoridrico concentrato al 40% in peso ([HF] = 22,6 M). Apparentemente questa sembrerebbe essere la strategia più semplice da un punto di vista operativo, invece essa presenta non pochi problemi di realizzazione, primo tra tutti quello di evitare la condensazione dei vapori sulla superficie del substrato. Infatti, quando questo accade si realizza un tipo di attacco misto vapore-liquido che comporta una diminuzione della capacità di controllo della trasformazione che avviene sulla superficie del vetro con conseguente diminuzione della riproducibilità del processo. Pertanto, buona parte della sperimentazione ha riguardato la realizzazione di opportuni dispositivi sperimentali atti a realizzare condizioni tali da massimizzare la riproducibilità dell’attacco. In tale ambito la distanza che i vapori di HF devono percorrere per investire il substrato risulta essere un parametro importante da controllare insieme al volume totale del contenitore in cui avviene l’attacco.

Nel primo approccio si è utilizzato un recipiente cilindrico del volume di circa 78 cm³ con una distanza substrato soluzione di circa 7 cm. In queste condizioni per tempi di attacco inferiori ai 10 minuti non si osservava una sostanziale testurizzazione dei provini. Prolungando il tempo di attacco a 16 minuti sono stati ottenuti due substrati testurizzati V38 e V41, così come indicato in Tabella 7.

Tabella 7. Modalità di attacco/lavaggio dei vetrini V38 e V41.

Vetrino	Fase	Tempo (min)	Attacco/Lavaggio	Lavaggio	
V38	Vapore	16	Statico/Ultrasuoni	NaOH 2 M	15 minuti
V41	Vapore	16	Statico/Ultrasuoni	NaOH 0,75 M	25 minuti

Il confronto tra le immagini ottenute con il microscopio ottico in trasmissione, illustrate nella Figura 10, rende evidente una forte differenza morfologica tra i due vetrini testurizzati. Il vetrino V41 esibisce una tessitura di scavi molto fine con bassi valori di larghezza e di profondità di scavo, così come confermato dall’analisi all’AFM (non riportata). Invece, il vetrino V38 esibisce una marcata morfologia tipo lamellare interconnessa che, all’analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) e all’AFM (vedi Figura 11), appare uniforme su tutta la superficie del substrato e contraddistinta da valori medi di profondità di scavo elevati (200 nm) a fronte di valori di larghezza di scavo moderati (0,95 μm), come riportato in Tabella 8.

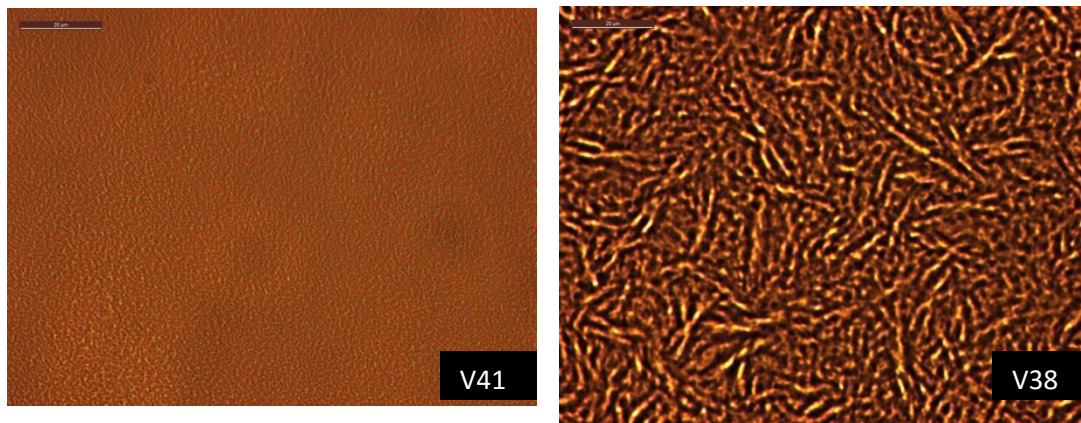


Figura 10. Immagini della superficie testurizzata dei vetri di tipo V41 e V38. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

Tale differenza può essere, in parte, messa in relazione alla diversa procedura di lavaggio dei due substrati, avendo subito il V38 un lavaggio in una soluzione di NaOH più concentrata per un tempo inferiore.

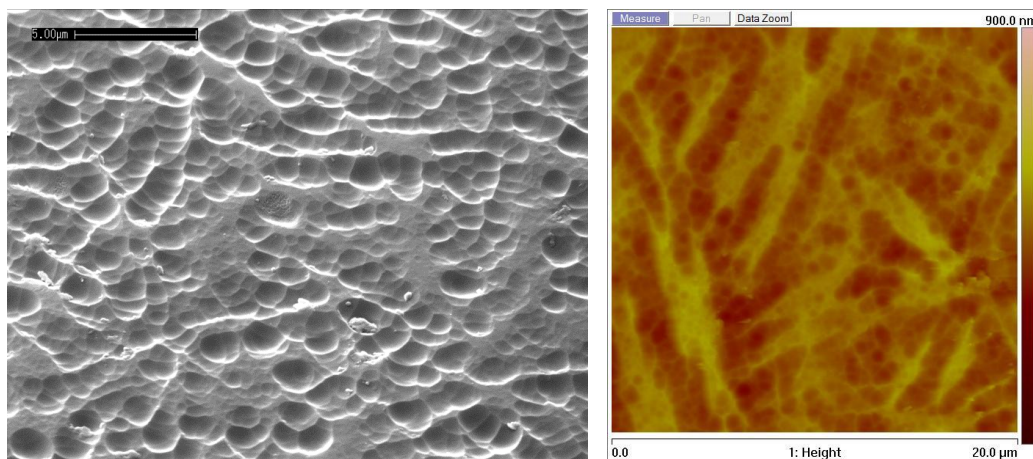


Figura 11. Immagini SEM (a sinistra) ed AFM (a destra) della superficie testurizzata del vetrino V38.

Infatti, il lavaggio con idrossido di sodio oltre a garantire la pulizia del substrato da tracce di grasso consente, attraverso l'interazione tra i gruppi ossidrilici presenti sulla superficie del vetro, di generare punti di attacco a livello microscopico che diventano i centri da cui parte l'attacco chimico acido.

Tabella 8. Caratteristiche morfologiche ed ottiche dei vetri V38 e V41.

Vetrino	h scavo (nm)	l scavo (μm)	RMS (nm)	H (λ) (%)
V38	200	0,95	50	11
V41	50	0,6	16,4	-

Gli spettri UV-VIS-NIR di trasmittanza totale e diffusa del vetrino V38 vengono mostrati in Figura 12. Mentre la trasmittanza totale si mantiene costante a valori elevati, la componente diffusa raggiunge un valore massimo di circa 19% a 400 nm dando un valore medio $H(\lambda)$ pari a 11%.

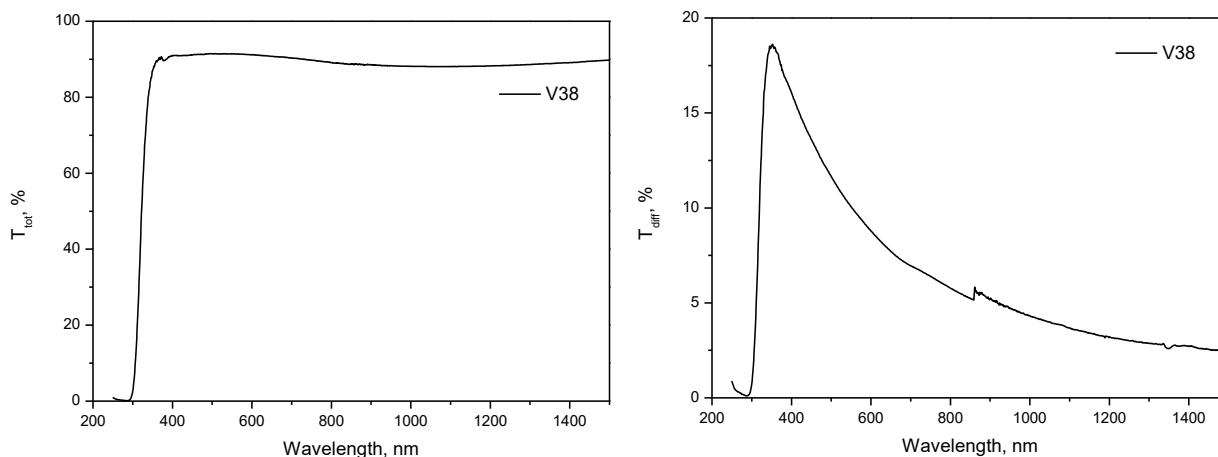


Figura 12. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} , (a sinistra) e diffusa, T_{diff} , (a destra) del vetrino V38.

Per ridurre le problematiche connesse alla condensazione del vapore sul substrato si è utilizzato un dispositivo sperimentale diverso, caratterizzato da una distanza soluzione-substrato più elevata, circa 16 cm, ed un volume complessivo di circa 226 cm³. Mantenendo costante la modalità di lavaggio dei vetrini, sono stati preparati tre campioni testurizzati. I vetrini V56-1 e V56-2 differiscono per la modalità di attacco: per il primo, l’attacco è avvenuto utilizzando i vapori provenienti dalla soluzione concentrata di HF non sottoposta ad agitazione (attacco statico); il secondo invece, è stato attaccato dai vapori provenienti da una soluzione concentrata di HF sottoposta ad agitazione (attacco dinamico). Per il substrato V57 si è utilizzato un tempo di attacco inferiore ed una modalità di attacco statica. In Tabella 9, vengono dettagliatamente riassunte le modalità di attacco/lavaggio di tali substrati.

Tabella 9. Modalità di attacco/lavaggio dei vetrini V56-1, V56-2 e V57.

Vetrino	Fase	Tempo (min)	Attacco/Lavaggio	Lavaggio	
V56-1	Vapore	16	Statico/Ultrasuoni	NaOH 2M	15 minuti
V56-2	Vapore	16	Dinamico/Ultrasuoni	NaOH 2M	15 minuti
V57	Vapore	8	Statico/Ultrasuoni	NaOH 2M	15 minuti

Le immagini al microscopio ottico e quelle AFM dei vetrini V56-1, V56-2 e V57 sono illustrate rispettivamente nelle Figure 13 e 14. Nel vetrino V56-1 il prolungato tempo di attacco produce una morfologia di attacco fortemente disuniforme: si evidenziano zone completamente non attaccate mentre quelle attaccate presentano dimensioni e profondità di scavo differenti. L’agitazione della soluzione di HF durante l’attacco produce una morfologia più uniforme per il vetrino V56-2 in cui si alternano zone attaccate e zone completamente non attaccate. Per il substrato V57 il dimezzamento del tempo di attacco, rispetto al V56-1, sembra produrre una morfologia più uniforme anche se contraddistinta da valori inferiori di larghezza e di profondità di scavo.

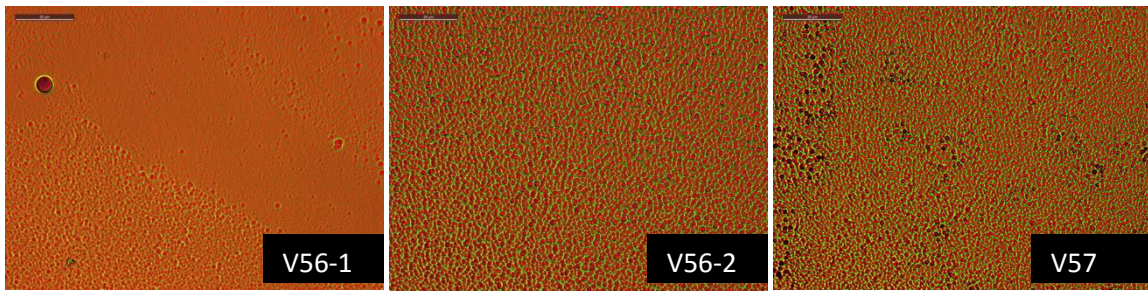


Figura 13. Immagine della superficie testurizzata dei vetri di tipo V56-1, V56-2 e V57. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

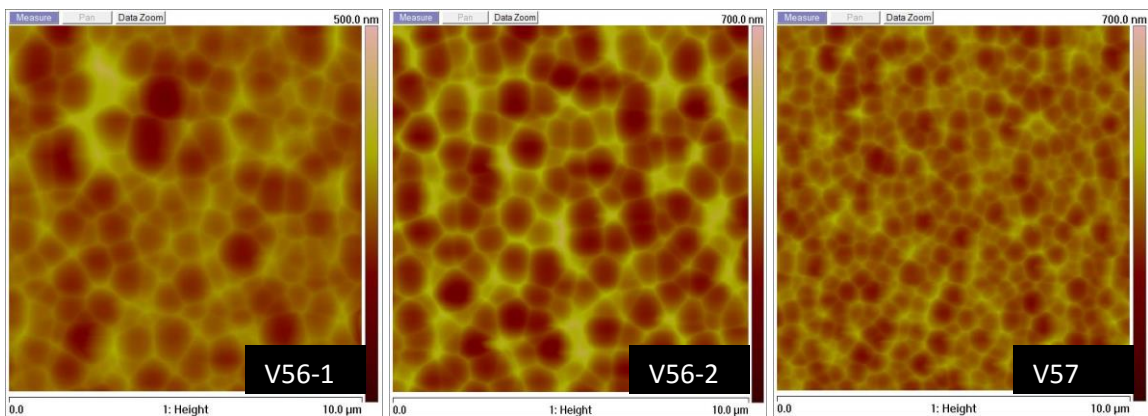


Figura 14. Immagini AFM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V56-1, V56-2 e V57.

Gli spettri UV-VIS-NIR dei provini V56-1, V56-2 e V57 sono illustrati in Figura 15. Oltre all'elevata trasmittanza totale si evidenzia un buon contributo di luce diffusa per i substrati V56-2 e V57, che per il primo di essi consente di ottenere un fattore di Haze pari al 26%, come riportato in Tabella 10 dove vengono riassunti anche i risultati dell'elaborazione delle immagini AFM.

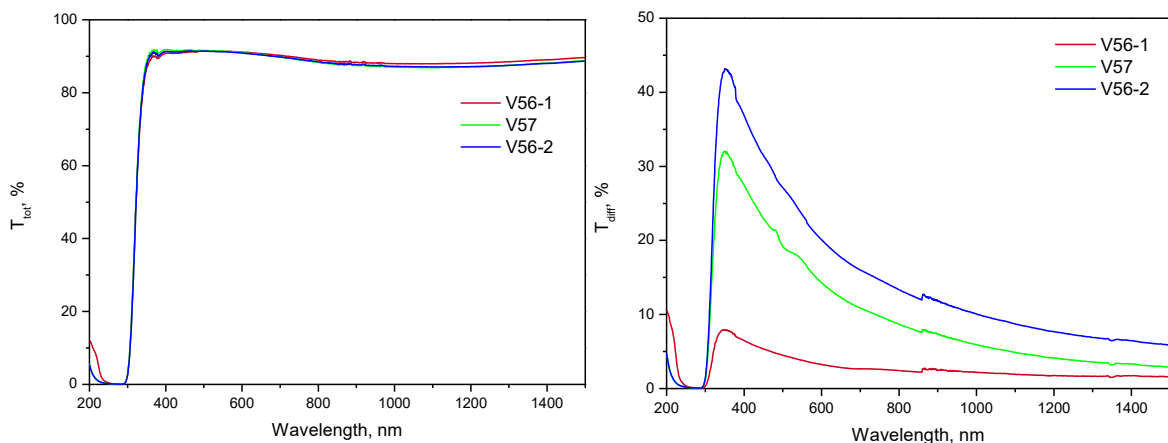


Figura 15. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} , (a sinistra) e diffusa, T_{diff} , (a destra) dei vetri V56-1, V57 e V56-2.

L'analisi delle immagini AFM conferma che per il campione ottenuto in modalità dinamica (V56-2) si ottengono i maggiori valori medi di profondità di scavo ($h = 280$ nm) e di rugosità (RMS = 59,5 nm).

Tabella 10. Caratteristiche morfologiche ed ottiche dei vetrini V56-1, V57 e V56-2.

Vetrino	h scavo (nm)	l scavo (μm)	RMS (nm)	H (λ) (%)
V56-1	166	1,1	37,5	4,41
V56-2	280	0,8	59,5	26,0
V57	170	0,6	37,2	18,6

Sulla scia di questi risultati si è utilizzato un dispositivo sperimentale con una distanza soluzione-substrato ancora più elevata, circa 23 cm, ed un volume complessivo di circa 452 cm³. L'ulteriore aumento del volume del contenitore ha richiesto un controllo più fine dei parametri sperimentali di attacco e della riproducibilità della procedura. Si è scelto un tempo di attacco di 16 minuti utilizzando una modalità di attacco dinamica mantenendo costante la velocità di agitazione a 824 rpm, mentre la temperatura della soluzione di HF è stata aumentata a 45 °C. In queste condizioni si sono ottenuti i vetrini V69, V70. Inoltre, si è preparato il substrato V74 esplorando una condizione di attacco in cui, mantenendo costante la velocità di agitazione, la temperatura della soluzione veniva aumentata a 55 °C diminuendo il tempo di attacco a 10 minuti. La modalità di attacco/lavaggio dei vetrini V69, V70, V71 e V74 è descritta in Tabella 11.

Tabella 11. Modalità di attacco/lavaggio dei vetrini V69, V70, V71 e V74.

Vetrino	Fase	Tempo (min)	Attacco/Temperatura	Lavaggio in ultrasuoni	
V69	Vapore	16	824 rpm/45 °C	NaOH 2M	15 minuti
V70	Vapore	16	824 rpm/45 °C	NaOH 2M	15 minuti
V71	Vapore	16	824 rpm/45 °C	NaOH 2M	15 minuti
V74	Vapore	10	824 rpm/55 °C	NaOH 2M	15 minuti

Le immagini al microscopio ottico in trasmissione di vetrini ottenuti mantenendo la temperatura della soluzione di HF a 45 °C sono illustrate in Figura 16.

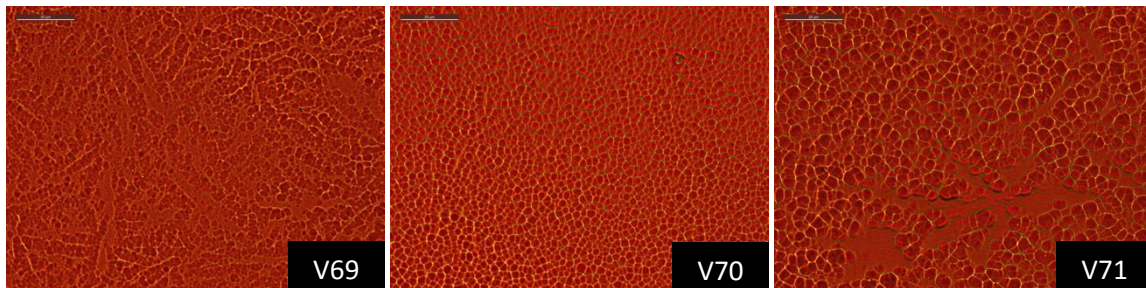


Figura 16. Immagine della superficie testurizzata dei vetri di tipo V69, V70 e V71. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

Tutti e tre i vetri risultano testurizzati anche se la morfologia dell'attacco appare leggermente diversa. I vetri V69 e V71 presentano zone non attaccate localizzate; mentre, la morfologia più uniforme è mostrata dal vetrino V70. Le immagini AFM, presentate in Figura 17, confermano questo andamento.

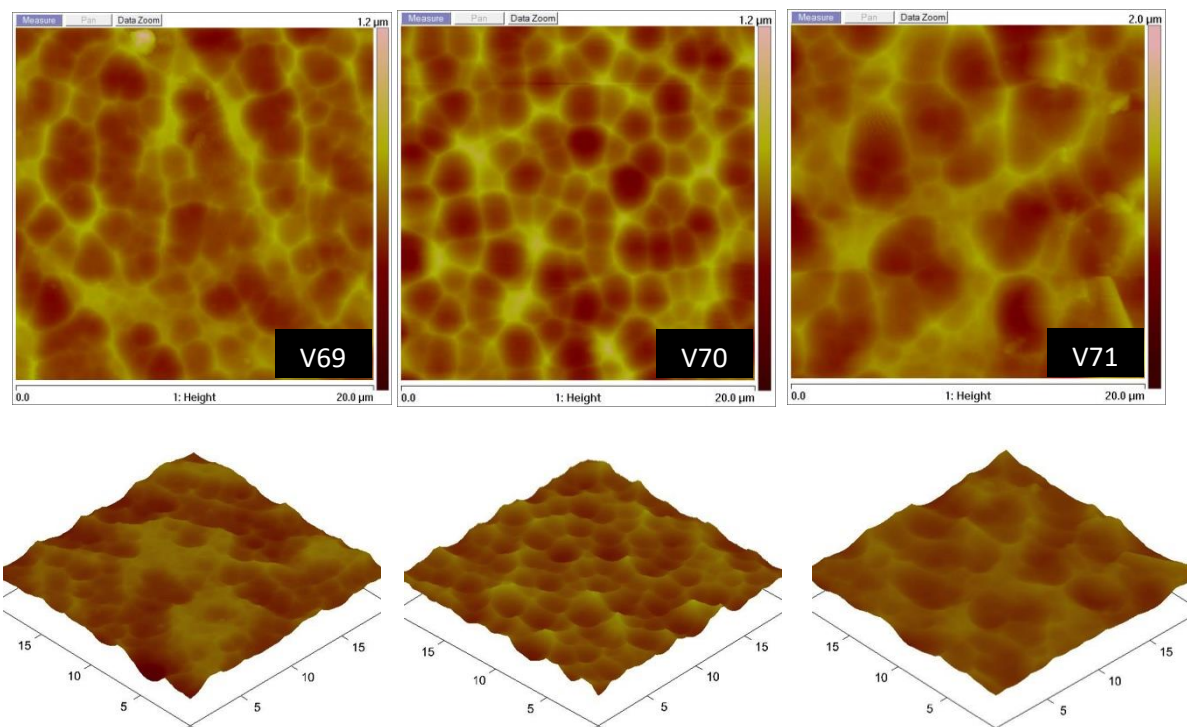


Figura 17. Immagini AFM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V69, V70 e V71 e relative immagini 3D.

Tuttavia, per approfondire l'indagine morfologica della testurizzazione ottenuta da questo tipo di attacco, le immagini AFM di questi campioni sono state ulteriormente elaborate come illustrato in Figura 18, in cui vengono riportati gli istogrammi sia degli angoli di inclinazione delle cavità che di distribuzione delle altezze delle cavità con intensità normalizzata. Come si può notare, il vetrino V69 esibisce una distribuzione più stretta degli angoli di inclinazione con un valore medio di circa 9° ; mentre, la distribuzione più larga si osserva per il campione V70 con un valore medio di circa 12° . La distribuzione delle profondità delle cavità risulta essere più larga per il campione V71 con valori di altezza più elevati sia del campione V70 che V69, che presenta la distribuzione più stretta anche della profondità delle cavità. I risultati delle elaborazioni

delle immagini AFM sono riassunti in Tabella 12, dove è anche riportato il parametro ΔA che fornisce un'ulteriore indicazione circa la rugosità della superficie. In particolare, esso è dato dal rapporto tra l'area della superficie scansionata e la sua proiezione nel piano x-y e rappresenta un altro parametro statistico utile a quantificare la morfologia superficiale nel piano x-y, indicando il grado di sottigliezza o *sharpness* della rugosità superficiale.

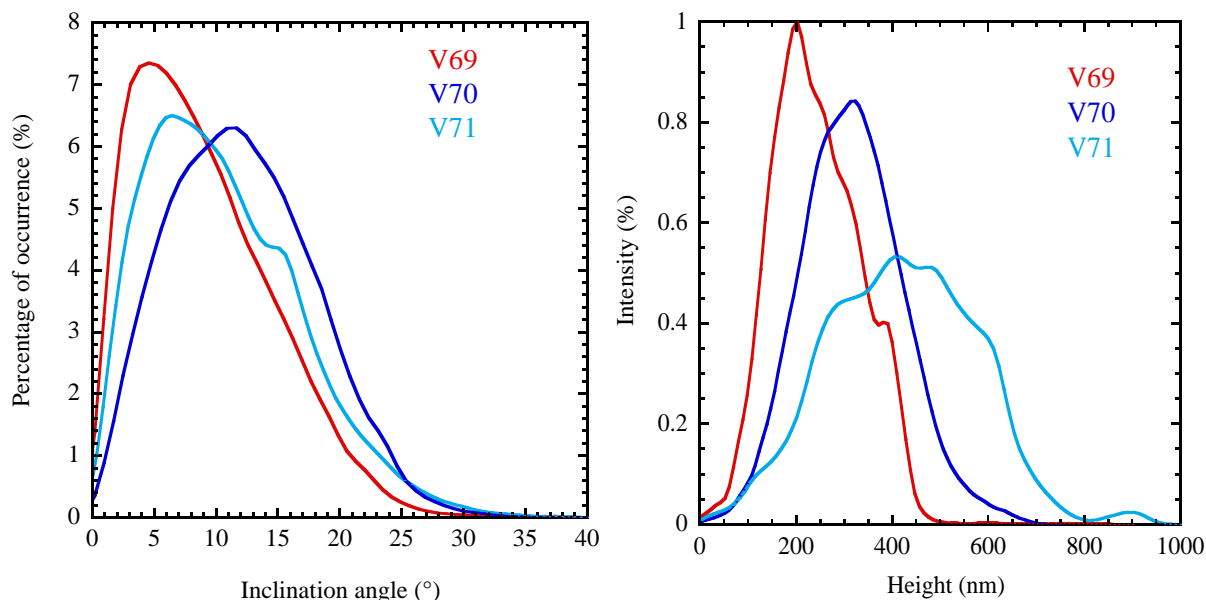


Figura 18. Istogrammi degli angoli di inclinazione delle cavità (a sinistra) e delle altezze delle cavità (a destra) ottenuti dalle immagini AFM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V69, V70 e V71.

Tabella 12. Caratteristiche morfologiche ed ottiche dei vetri V69, V70, V71 e V74.

Vetrino	RMS (nm)	ΔA (%)	Angolo inclinazione medio (gradi)	H (λ) (%)
V69	96	1,8	9	20
V70	105	3,3	12,3	32,3
V71	183	2,8	11,3	49,3
V74	171	2,5	10,5	38,4

In questa Tabella sono anche riportati i dati dell'elaborazione degli spettri UV-VIS-NIR illustrati in Figura 19, relativi non solo ai vetri ottenuti utilizzando la soluzione di HF riscaldata alla temperatura di 45°C (V69, V70 e V71), ma anche al vetrino attaccato dalla soluzione acida a più alta temperatura (55°C) per un tempo di attacco inferiore (V74).

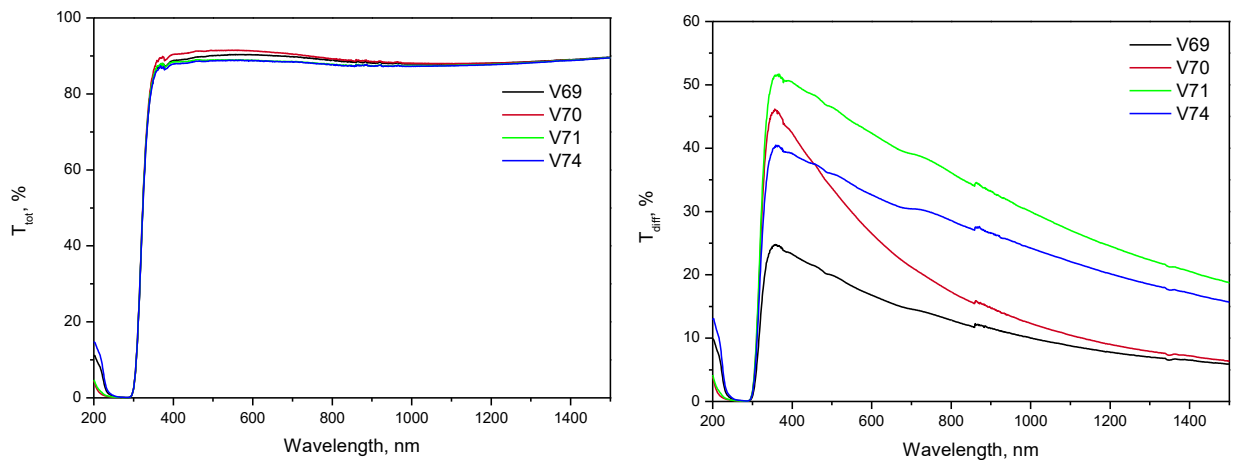


Figura 19. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} (a sinistra) e diffusa, T_{diff} (a destra) dei vetri V69, V70, V71 e V74.

L'immagine AFM del vetrino V74, mostrata in Figura 20, unitamente all'elaborazione dei suoi spettri di trasmittanza totale e diffusa, mostrati in Figura 19, dimostrano che l'aumento di temperatura produce una discreta testurizzazione del vetrino originando un valore di Haze pari al 38 %.

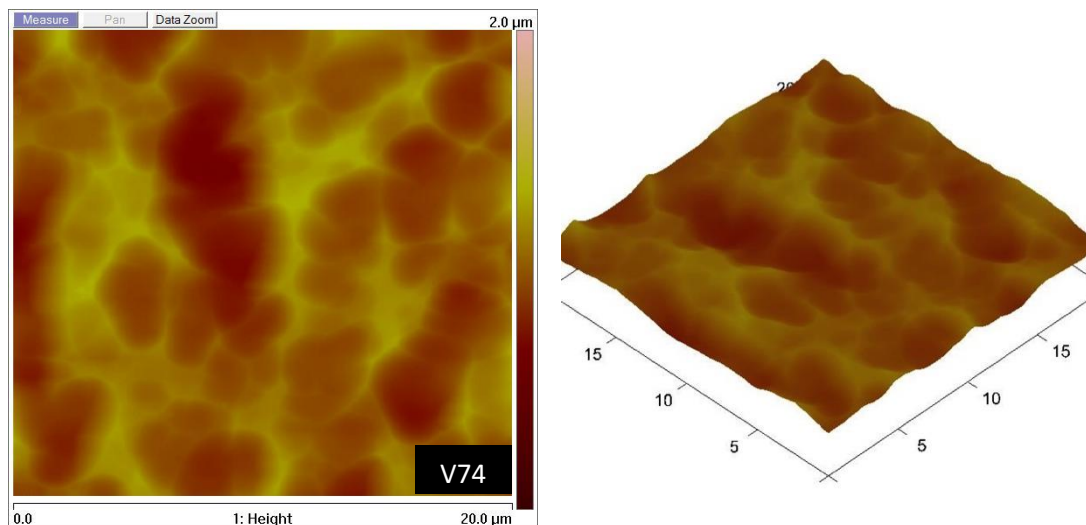


Figura 20. Immagine AFM della superficie testurizzata del vetrino di tipo V74 e relativa immagine 3D.

2.6 Deposizione di TCO su vetri testurizzati

La deposizione dello strato di TCO sui substrati testurizzati è avvenuta solo per quei vetri che hanno mostrato i migliori risultati ottici e morfologici. L'ossido di zinco drogato con gallio è stato scelto come TCO. La deposizione dei film sottili di GZO è avvenuta mediante *sputtering magnetron* planare operante in regime RF (MRC 643). Scelti accuratamente i parametri di deposizione, si è ottenuto un film di GZO le cui caratteristiche sono riportate in Tabella 13.

Tabella 13. Caratteristiche del film GZO-42 ottenuto per sputtering.

Potenza (W)	Spessore (nm)	R _{sh} (Ω/square)	Trasmittanza ^(a) (%)	H (λ) (%)
1200	976	8,85	79	0,68

^(a) Valore medio sull'intero intervallo del visibile

I vetri V59 e V60 sono stati selezionati tra quelli preparati da soluzione ed in Figura 21 sono illustrate le relative microfotografie SEM delle strutture GZO/vetro testurizzato.

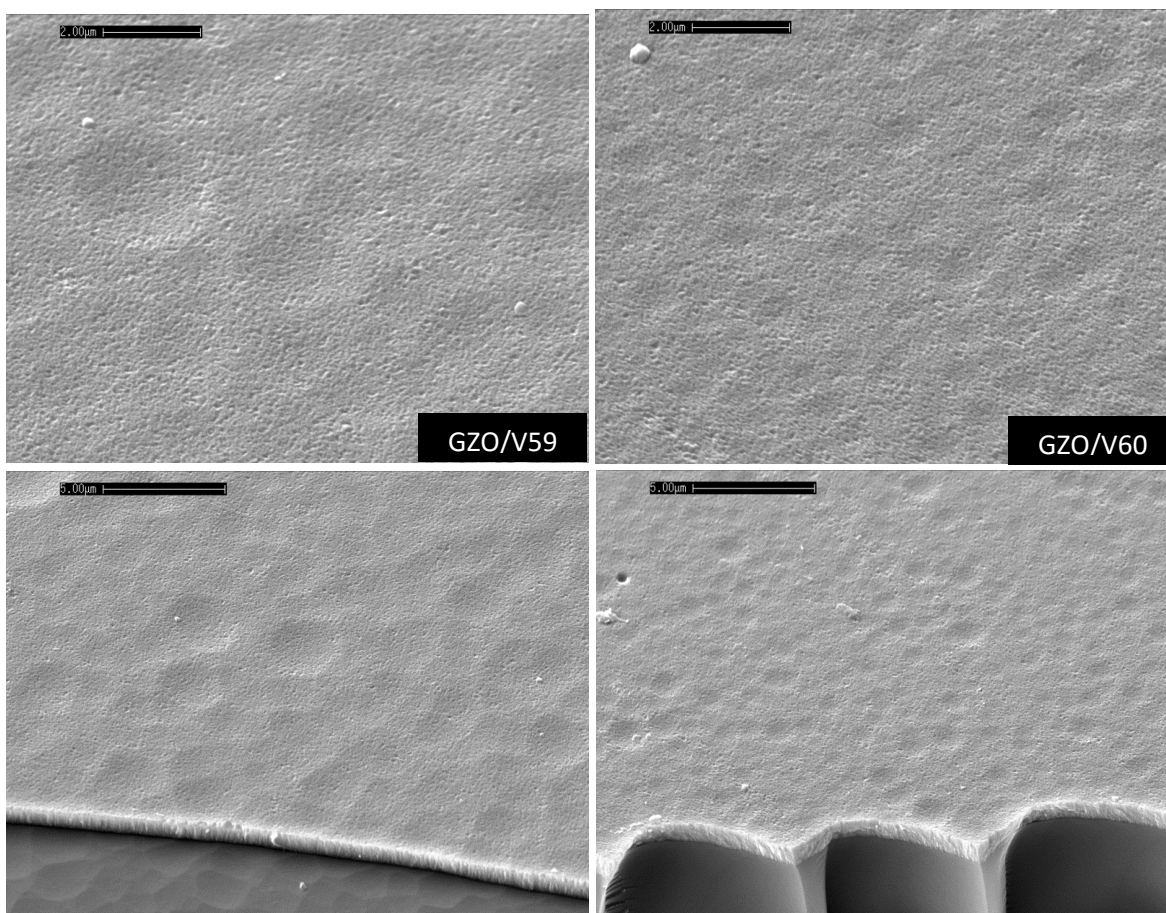


Figura 21. Immagini SEM della superficie testurizzata di strutture GZO/vetro testurizzato di tipo V59 e V60. Nella parte superiore vista dall'alto, nella parte inferiore vista laterale.

Tra i vetri ottenuti da fase solida, è stato selezionato il V53 ed in Figura 22 è illustrata la relativa microfotografia SEM della struttura GZO/vetro testurizzato.

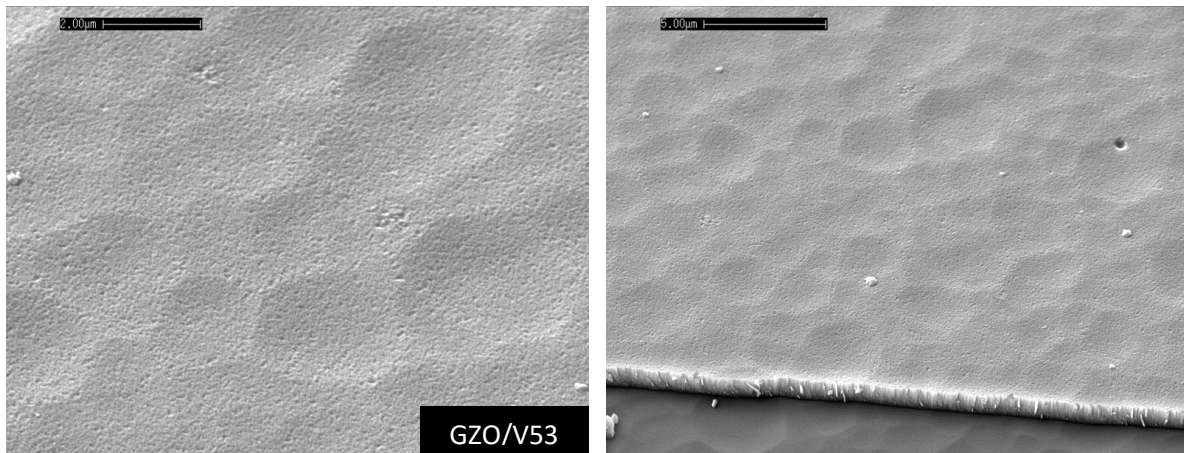


Figura 22. Immagini SEM della superficie testurizzata della struttura GZO/vetro testurizzato di tipo V53. Nella parte sinistra vista dall'alto, nella parte destra vista laterale.

Per i vetri ottenuti da fase vapore sono stati selezionati il V38 e il V56-2 e nelle Figure 23 e 24 sono illustrate, rispettivamente, le relative microfotografie SEM e le immagini AFM delle strutture GZO/vetro testurizzato. In particolare, per la struttura GZO/V56-2 vengono illustrate due zone diverse quella laterale (a) e quella centrale (b).

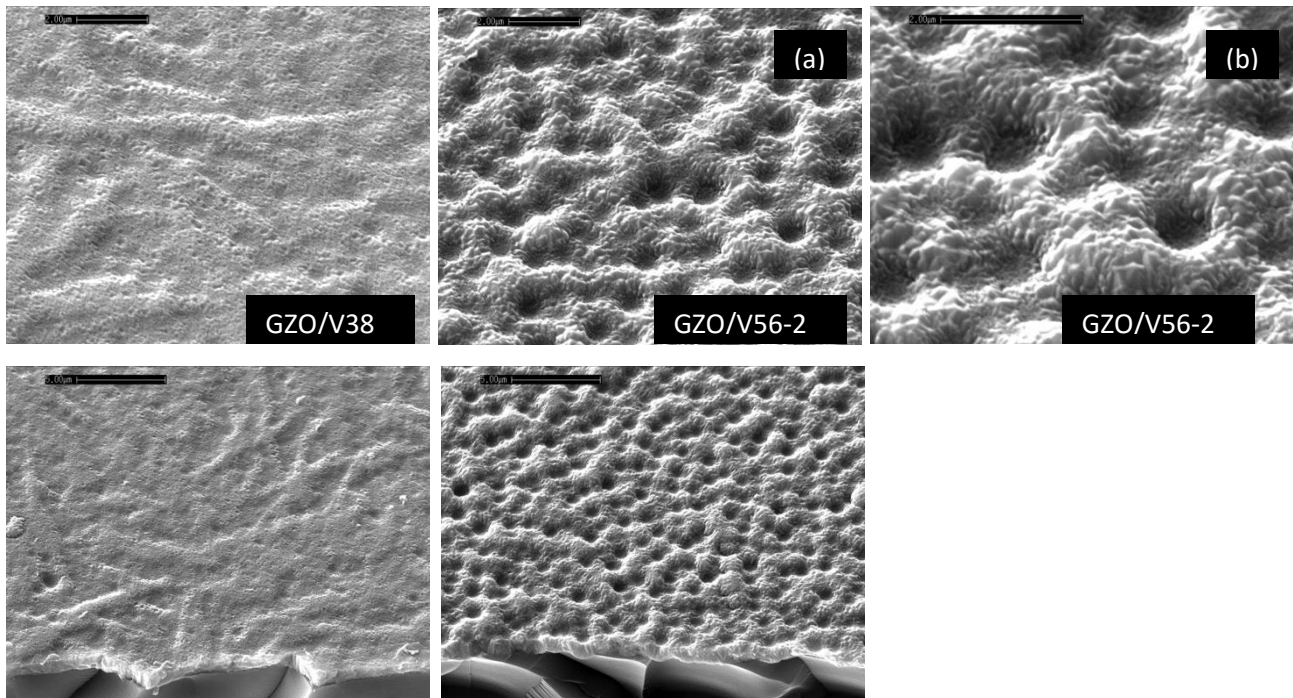


Figura 23. Immagini SEM della superficie testurizzata di strutture GZO/vetro testurizzato di tipo V38 e V56-2. Per la struttura GZO/V56-2 sono illustrate due zone diverse del campione: quella laterale (a) e quella centrale (b). Nella parte superiore vista dall'alto, nella parte inferiore vista laterale.

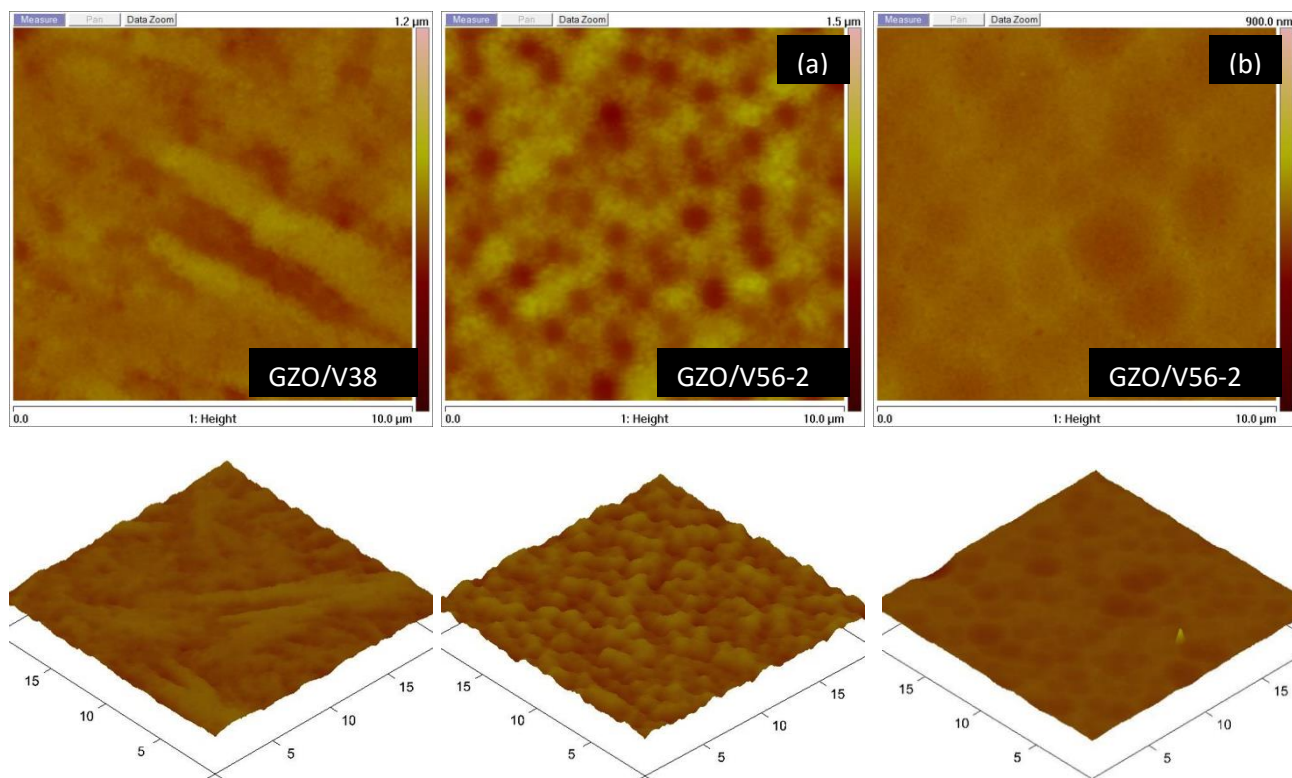


Figura 24. Immagini AFM della superficie testurizzata di strutture GZO/vetro testurizzato di tipo V38 e V56-2 e relative immagini 3D. Per la struttura GZO/V56-2 sono illustrate due zone diverse del campione: quella laterale (a) e quella centrale (b).

L'analisi morfologica sembra indicare che l'attacco da fase vapore produca gli effetti migliori. Per approfondire l'indagine morfologica della testurizzazione ottenuta con questo tipo di attacco e confrontarlo con quello da fase soluzione, le immagini AFM delle strutture GZO/vetro testurizzato sono state ulteriormente elaborate come illustrato in Figura 25.

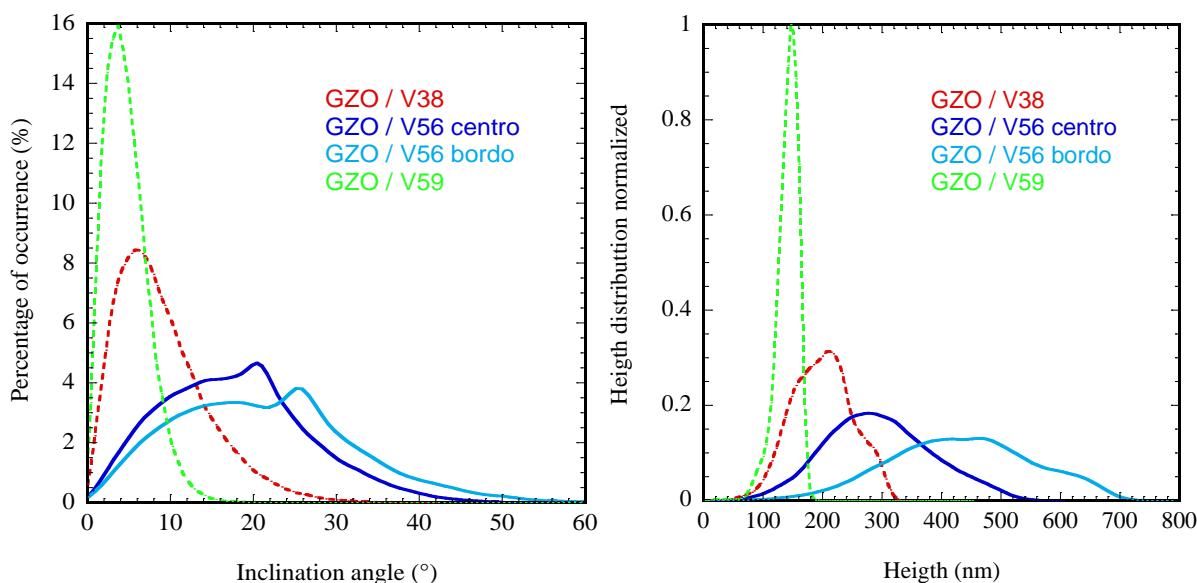


Figura 25. Istogrammi degli angoli di inclinazione delle cavità (a sinistra) e delle altezze delle cavità (a destra) ottenuti dalle immagini AFM della superficie testurizzata di strutture GZO/vetro testurizzato di tipo V38, V59 e V56-2 (parte centrale e parte laterale).

Dall'esame della Figura 25 risultano evidenti le differenze tra il tipo di attacco da fase soluzione e quello da fase vapore. Nel primo tipo si ottengono distribuzioni più strette sia degli angoli di inclinazione che delle profondità delle cavità, con valori medi dell'angolo di inclinazione e della profondità della cavità più bassi di quelli che si riscontrano con l'attacco da fase vapore. In questo caso è evidente che la morfologia dello strato testurizzato è fortemente influenzata dai parametri, quali: la distanza substrato-soluzione di HF, la temperatura della soluzione di HF e la modalità di attacco.

Questa interpretazione trova conferma nell'analisi degli spettri UV-VIS-NIR di strutture GZO/vetro testurizzato, illustrati in Figura 26.

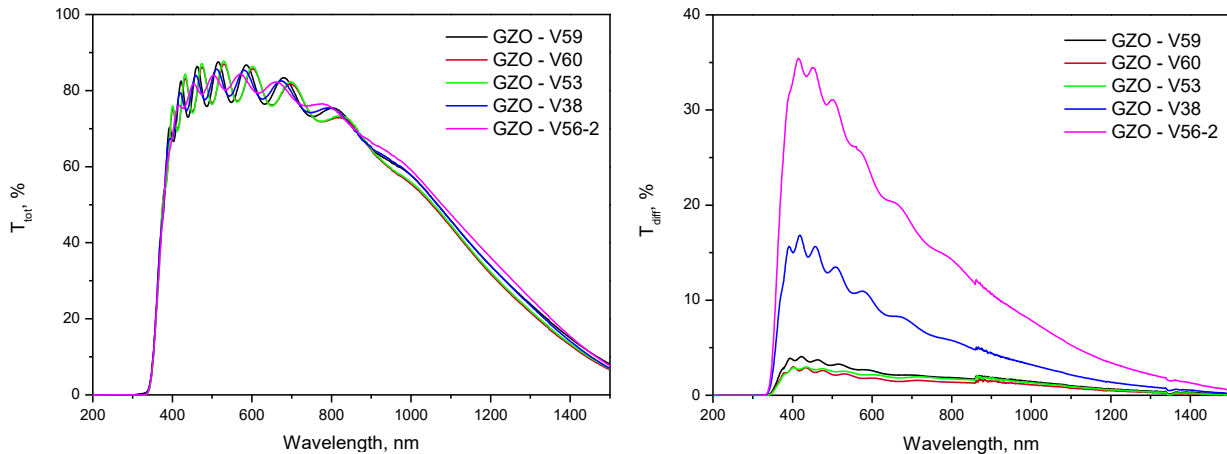


Figura 26. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} , (a sinistra) e diffusa, T_{diff} , (a destra) di strutture GZO/vetro testurizzato del tipo V38, V53, V59, V60 e V56-2.

Tabella 14. Confronto tra le principali caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche del film di GZO con quelle dei vetri testurizzati e delle strutture GZO/vetro testurizzato del tipo V59, V60 (attacco da fase liquida), V53 (attacco da fase solida), V38, V56-2 (attacco da fase vapore).

Dispositivo	RMS (nm)		Angolo di inclinazione		ΔA (%)		H(λ) (%)		R_{sh} (Ω/sq)
GZO-42							0,68		8,85
GZO/V59	20,5 ^(a)	22,0 ^(b)	2,5 ^(a)	4,8 ^(b)	0,25 ^(a)	0,75 ^(b)	2,3 ^(a)	3,6 ^(b)	9,08 ^(b)
GZO/V60	16,6 ^(a)	-			0,25 ^(a)		2,1 ^(a)	2,6 ^(b)	8,64 ^(b)
GZO/V53	31,6 ^(a)	-			0,13 ^(a)		-	2,94 ^(b)	8,74 ^(b)
GZO/V38	50,0 ^(a)	55,0 ^(b)		9,0 ^(b)	1,5 ^(a)	2,25 ^(b)	11 ^(a)	14 ^(b)	8,92 ^(b)
GZO/V56-2	59,5 ^(a)	103 ^(b)	15,7 ^(a)	20,5 ^(b)	5 ^(a)	10 ^(b)	26 ^(a)	32 ^(b)	8,48 ^(b)

^(a) valore del solo vetrino; ^(b) valore della struttura GZO/vetrino.

I dispositivi che presentano la capacità più elevata di diffondere la luce sono quelli che utilizzano i substrati attaccati da fase vapore come dimostrano gli elevati valori di $H(\lambda)$ in Tabella 14, dove vengono confrontate le principali caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche dello strato di TCO utilizzato, GZO-42, con quelle dei vetrini testurizzati e delle strutture GZO/vetro testurizzato del tipo V59, V60 (attacco da fase liquida), V53 (attacco da fase solida), V38, V56-2 (attacco da fase vapore).

Si evidenzia che tutte le metodologie di attacco esplorate producono un miglioramento delle proprietà morfologiche della struttura TCO/vetro rispetto a quelle dello strato di GZO, anche se tali miglioramenti risultano essere significativi solo nel caso dei vetrini che hanno subito un attacco da fase vapore e tra questi il V56-2. La morfologia della superficie di questo provino è caratterizzata da una elevata rugosità ($RMS=59,5\%$) che raggiunge un valore quasi doppio a seguito della deposizione dello strato di GZO. Di conseguenza, anche il valore di $H(\lambda)$ aumenta successivamente alla deposizione dal 26% al 36%. Infine, il valore di resistenza di strato (R_{sh}) misurato per questo dispositivo è di $8,48 \Omega/sq$ che risulta essere il valore più basso registrato.

3 Conclusioni

La ricerca aveva come obiettivo l'ottimizzazione di procedure di attacco chimico di substrati vetrosi per la realizzazione di dispositivi TCO/vetro testurizzato caratterizzati da elevate capacità di intrappolamento della luce, condizione fondamentale per il loro impiego come elettrodi frontali di celle fotovoltaiche a film sottile.

La procedura utilizzata si basa sulla reazione chimica tra l'acido fluoridrico ed il biossido di silicio, che costituisce il componente principale del substrato, e si caratterizza per la sua facilità realizzativa, per l'economicità e per la possibilità di poter essere scalabile a grandi dimensioni per un impiego di tipo industriale. Infatti questa reazione avviene facilmente a temperatura ambiente ed è catalizzata dagli acidi forti, per cui l'efficienza e la riproducibilità del processo di testurizzazione possono essere controllati mediante i parametri che governano la reazione chimica, soprattutto quelli cinetici.

Per garantire l'economicità del processo e allo stesso tempo la sua scalabilità su provini di grandi dimensioni si sono utilizzati come substrati vetrini commerciali tipo soda-lime di dimensioni pari a $(10 \times 5) \text{ cm}^2$. Occorre specificare che i vetrini non hanno subito alcun trattamento superficiale prima del loro utilizzo fatta eccezione per la procedura di lavaggio, che prevede l'utilizzo combinato di detergenti e di una soluzione alcalina di NaOH. Questo se da un lato garantisce l'economicità del processo dall'altro potrebbe comportare problemi di riproducibilità dell'attacco, soprattutto nel caso in cui i substrati provengano da *batch* diversi.

Si sono esplorate tre diverse modalità di attacco: (1) da fase soluzione; (2) da fase solida; (3) da fase vapore. Per la modalità di tipo (1) l'ottimizzazione dei parametri di attacco è avvenuta modulando la concentrazione della soluzione acida iniziale e la sua composizione mediante l'aggiunta di additivi quali glicerina ed acido cloridrico. In particolare si sono utilizzate soluzioni di HF al 15% in peso additivate con glicerina oppure soluzioni miste di HF e HCl con e senza glicerina e tempi di attacco variabili tra 4 e 12 min.

In queste condizioni la presenza della glicerina ha consentito di ottenere superfici testurizzate uniformi, soprattutto per tempi prolungati di attacco, anche se le profondità e le larghezze delle cavità sono risultate essere modeste con valori di RMS variabili tra 20 e 40 nm.

L'attacco da fase solida è stato realizzato preparando soluzioni a diversa concentrazione di NH_4HF_2 . Questo è un solido molto stabile in condizioni ordinarie che in soluzione acquosa fornisce tutte le specie chimiche attive nel processo di attacco, quali HF, HF_2^- , H^+ . Tale procedura è ancora in fase iniziale di sperimentazione e finora ha riguardato pochi provini con risultati non ottimali, anche se essa offre ampi margini di miglioramento presentando evidenti vantaggi, primo tra tutti quello di non dover utilizzare soluzioni acide concentrate.

L'attacco da fase vapore è stato realizzato esponendo i substrati ad una corrente di vapori provenienti da una soluzione di HF concentrata. In questo caso buona parte della sperimentazione ha riguardato la

realizzazione di opportuni dispositivi sperimentali idonei a garantire la riproducibilità del processo. Infatti in questo caso è molto difficile evitare fenomeni di condensazione del vapore sulla superficie del substrato che producono condizioni di attacco miste, vapore-liquido, rendendo difficile il controllo della trasformazione che avviene all'interfaccia con conseguente diminuzione della riproducibilità del processo. Pertanto si sono realizzati diversi dispositivi contraddistinti da diversi valori della distanza substrato-superficie libera della soluzione di attacco che hanno permesso di ottenere substrati testurizzati contraddistinti da elevati valori di rugosità media superficiale.

Sono state realizzate diverse strutture TCO/vetro testurizzato depositando su alcuni dei vetrini testurizzati ottenuti dalle tre modalità di attacco esplorate film di GZO di spessore pari a 976 nm mediante *sputtering* in radiofrequenza. I campioni ottenuti utilizzando i vetrini testurizzati da fase vapore presentano le migliori caratteristiche ottiche ed elettriche.

I risultati finora ottenuti dimostrano che le modalità di attacco esplorate sono grado di produrre i substrati testurizzati, e l'attacco da fase vapore risulta essere il più promettente per lo sviluppo di strutture idonee ad indurre fenomeni di diffusione della luce, anche se presenta i maggiori problemi di controllo e di riproducibilità.

In ogni modo per ciascuna delle modalità esplorate i margini di miglioramento e di implementazione sono molto ampi prospettando per ciascuno di essi l'ulteriore ottimizzazione in una futura sperimentazione.

4 Riferimenti bibliografici

1. A. Aronne, M. L. Addonizio, L. Minieri, P. Pernice, "Sviluppo di processi di testurizzazione di substrati di vetro con metodi chimici", Report RdS/PAR 2013/004.
2. J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, "TCO and light trapping in silicon thin film solar cells", *Solar Energy*, 77 (2004) 917-930.
3. R. Dewan, M. Marinkovic, R. Noriega, S. Phadke, A. Salleo, D. Knipp, "Light trapping in thin-film silicon solar cells with submicron surface texture", *Optics Express*, 17 (2009) 23060-23065.
4. M. Despeisse, C. Battaglia, M. Boccard, G. Bugnon, M. Charrière, P. Cuony, S. Hänni, Linus Löfgren, F. Meillaud, G. Parascandolo, T. Söderström, C. Ballif, "Optimization of thin film silicon solar cells on highly textured substrates", *Physica Status Solidi A* 208 (2011) 1863-1868.
5. H. Sai, K. Soto, N. Hozuki, M. Kondo, "Relationship between the cell thickness and the optimum period of textured back reflectors in thin-film micro-crystalline silicon solar cells", *Applied Physics Letters*, 102 (2013) 053509-1–053509-5.
6. C. Battaglia, C.-M. Hsu, K. Söderström, J. Escarré, F.-J. Haug, M. Charrière, M. Boccard, M. Despeisse, D. T. L. Alexander, M. Cantoni, Y. Cui, C. Ballif, "Light Trapping in Solar Cells: Can Periodic Beat Random?", *ACS NANO*, 6 (2012) 2790-2797.
7. D. Bu, Q. Lin, J. Fan, J. Liu, F.-J. Haug, J. Bailat, L. Löfgren, M. Boccard, C. Ballif, Y. Wang, "A scalable and inexpensive surface-texturization method for advanced transparent front electrodes in microcrystalline and micromorph thin film silicon solar cells", *Physica Status Solidi A* 212 (2015) 1-9.
8. R. Dewan, S. Shrestha, V. Jovanov, J. Hüpkes, K. Bittkau, D. Knipp, "Random versus periodic: Determining light trapping of randomly textured thin film solar cells by the superposition of periodic surface textures", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 143 (2015) 183-189.
9. B. Yan, G. Yue, L. Sivec, J. Owens-Mawson, J. Yang, S. Guha, "Correlation of texture of Ag/ZnO back reflector and photocurrent in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 104 (2012) 13-17.
10. H. Sai, T. Koida, T. Matsui, I. Yoshida, K. Saito, M. Kondo, "Microcrystalline silicon solar cells with 10.5% efficiency realized by improved photon absorption via periodic textures and highly transparent conductive oxide," *Applied Physics Express*, 6 (2013) 104101.
11. S. Hänni, G. Bugnon, G. Parascandolo et al., "High-efficiency microcrystalline silicon single-junction solar cells," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (2013) 821-826.

- 12.S. Miura, M. Tashiro, K. Suzuki, S. Noda, S. Hori, S. Nonomura, "Stacked nanoparticle-transparent conductive oxide substrate combining high haze with low surface roughness for improvement of thin film Si solar-cell performance", *Thin Solid Films*, 574 (2015) 78-83.
- 13.J.-M. Liu, X.-L. Chen, J. Fang, Y. Zhao, X.-D. Zhang, "High-haze and wide-spectrum hydrogenated MGZO TCO films on micro-textured glass substrates for thin-film solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 138 (2015) 41-50.
- 14.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", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90 (2006) 2960-2967.
- 15.M.L. Addonizio, C. Diletto, "Doping influence on intrinsic stress and carrier mobility of LP-MOCVD-deposited ZnO:B thin films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 (2008) 1488-1494.
- 16.D. Kim, I. Yun, H. Kim, "Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells", *Current Appl. Phys.* 10 (2010) S459-S462.
- 17.U. W. Paetzold, W. Zhang, M. Prömpers et al., "Thin-film silicon solar cell development on imprint-textured glass substrates," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 178 (2013) 617-622.
- 18.S. Fernández, O. de Abril, F. B. Naranjo, J. J. Gandía, "High quality textured ZnO:Al surfaces obtained by a two-step wet-chemical etching method for applications in thin film silicon solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95 (2011) 2281-2286.
- 19.G.-S. Lin, C.-Y. Li, K.-C. Huang, M.-P. Houg, "Using chemical wet-etching methods of textured AZO films on a-Si:H solar cells for efficient light trapping", *Materials Chemistry and Physics* 160 (2015) 264-270.
- 20.M.L. Addonizio, E. Gambale, A. Antonaia, "RF sputtered ZnO:Ga fabricated on textured glass", *Proceedings of 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, 30 September - 04 October 2013, Paris (France), Ed. A. Mine, A. Jäger-Waldau, P. Helm, 2013, 2592.
- 21.N. Sahraeia, S. Venkataraja, A. G. Aberle, I. M. Peters, "Investigation of the Optical Absorption of a-Si:H Solar Cells on Micro- and Nano-Textured Surfaces", *Energy Procedia* 33 (2013) 166-172.
- 22.G. A. C. M. Spierings, "Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions", *Journal of Materials Science* 28 (1993) 6261-6273.

5 Abbreviazioni ed acronimi

AIT: Aluminium Induced Texture (testurizzazione indotta da alluminio)

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

AP-CVD: Atmospheric Pressure-Chemical Vapor Deposition (deposizione chimica da fase vapore a pressione atmosferica)

DTA: Differential Thermal Analysis.

GZO: Gallium Zinc Oxide (ossido di zinco drogato con gallio, ZnO:Ga).

h: valore medio della profondità di scavo della superficie testurizzata.

H(λ): Haze Factor (Fattore di Haze).

ITO: Indium Tin Oxide (ossido di indio drogato con stagno, In₂O₃:Sn).

l: larghezza media dello scavo della superficie testurizzata.

LP-CVD: Low Pressure-Chemical Vapor Deposition (deposizione chimica da fase vapore a bassa pressione)

RF: Radio Frequency (radio frequenza).

RMS: Root-Mean Square Roughness (rugosità quadratica media).

R_{sh}: sheet Resistance (resistenza di strato).

SEM: Scanning Electron Microscope (microscopia elettronica a scansione).

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

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

UV-VIS-NIR: Ultra Violet-Visible-Near Infrared (Ultravioletto-Visibile-Vicino Infrarosso).

μ c-Si:H: cella solare a film sottile a base di silicio microcristallino.

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 di materiali amorfi di tipo inorganico e ibridi, organico-inorganico e bio-organico-inorganico, ottenuti sia mediante innovative metodologie di sintesi da bassa temperatura (sol-gel) che attraverso procedure di sintesi tradizionali da alta temperatura (fusione e tempra di miscele di ossidi). L'ottimizzazione della procedura e del tipo di sintesi viene eseguita a seconda della diversa finalizzazione del materiale.

Materiali a diverso grado di porosità, in forma di film sottili trasparenti o polveri, sono stati ottenuti mediante sol-gel, che sono stati utilizzati come sensori, nano-catalizzatori eterogenei, elementi costitutivi di celle fotovoltaiche a film sottile.

Vetri e vetroceramici speciali sono stati ottenuti mediante fusione e tempra di miscele di ossidi al fine di studiare le relazioni che intercorrono tra le trasformazioni strutturali alla nanoscala (nanostructuring) della matrice amorfa e le proprietà ottiche non-lineari, quali la generazione di seconda armonica e l'amplificazione Raman.

Alcune delle più recenti pubblicazioni prodotte vengono di seguito elencate:

1. Turco, Rosa; Aronne, Antonio; Carniti, Paolo; Gervasini, Antonella; Minieri, Luciana; Pernice, Pasquale; Tesser, Riccardo; Vitiello, Rosa; Di Serio, Martino, "Influence of preparation methods and structure of niobium oxide-based catalysts in the epoxidation reaction", *Catalysis Today* 254 (2015) 99-103.
2. Clayden, Nigel J.; Accardo, Grazia; Mazzei, Pierluigi; Piccolo, Alessandro; Pernice, Pasquale; Vergara, Alessandro; Ferone, Claudio; Aronne, Antonio, "Phosphorus stably bonded to a silica gel matrix through niobium bridges", *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 15986–15995.
3. Sannino, Filomena; Pernice, Pasquale; Minieri, Luciana; Camandona, Gaia A.; Aronne, Antonio; Pirozzi, Domenico, "Oxidative Degradation of Different Chlorinated Phenoxyalkanoic Acid Herbicides by a Hybrid ZrO₂ Gel-Derived Catalyst without Light Irradiation", *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (2015) 256-263.
4. Aronne, Antonio; Bloisi, Francesco; Calabria, Raffaella; Califano, Valeria; Depero, Laura E.; Fanelli, Esther; Federici, Stefania; Massoli, Patrizio; Vicari, Luciano R.M., "Lipase biofilm deposited by Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation technique", *Applied Surface Science* 336 (2015) 196–199.
5. Aronne, Antonio; Ausanio, Giovanni; Bloisi, Francesco; Calabria, Raffaella; Califano, Valeria; Fanelli, Esther; Massoli, Patrizio; Vicari, Luciano R.M., "Structural characterization of MAPLE deposited lipase biofilm", *Applied Surface Science* 320 (2014) 524–530.
6. Califano, Valeria; Bloisi, Francesco; Aronne, Antonio; Federici, Stefania; Nasti, Libera; Depero, Laura E.; Vicari, Luciano R. M., "Biosensor Applications of MAPLE Deposited Lipase", *Biosensors* 4 (2014) 329-339.
7. Sannino, Filomena; Pirozzi, Domenico; Vitiello, Giuseppe; D'Errico, Gerardino; Aronne, Antonio; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Oxidative degradation of phenanthrene in the absence of light irradiation by hybrid ZrO₂-acetylacetonate gel-derived catalyst", *Applied Catalysis, B: Environmental* 156-157 (2014) 101-107.
8. Chieffi, Gianpaolo; Di Girolamo, Rocco; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Fanelli, Esther; Lazzari, Massimo; Gómez, Manuel; De Rosa, Claudio; Auriemma, Finizia," Control on titania nanostructure by combining block copolymer assisted sol-gel synthesis with rapid flux solvent atmosphere treatment", *European Polymer Journal* 59 (2014) 270–281.
9. Chieffi, Gianpaolo; Di Girolamo, Rocco; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Fanelli, Esther; Lazzari, Massimo; De Rosa, Claudio; Auriemma, Finizia, "Rapid-flux-solvent-atmosphere method for tailoring the morphology of titania substrates over a large area via direct self-assembly of block copolymers", *RSC Advances* 4 (2014) 16721-16725.
10. Addonizio, Maria Luisa; Aronne, Antonio; Dalierno, Santolo; Tari, Orlando; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent conductive films: The role of pH", *Applied Surface Science* 305 (2014) 194-202.

11. Sirleto, Luigi; Aronne, Antonio; Gioffre, Mariano; Fanelli, Esther; Righini, Giancarlo C.; Pernice, Pasquale; Vergara, Alessandro, "Compositional and thermal treatment effects on Raman gain and bandwidth in nanostructured silica based glasses", *Optical Materials*, 36 (2013) 408-413.
12. Micoli, L.; Bagnasco, G.; Turco, M.; Trifuoggi, M.; Russo Sorge, A.; Fanelli, E.; Pernice, P.; Aronne, A., "Vapour phase H₂O₂ decomposition on Mn based monolithic catalysts synthesized by innovative procedures", *Applied Catalysis, B: Environmental* 140-141 (2013) 516-522.
13. 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.
14. 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.
15. 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 Ba₂NaNb₅O₁₅ Nanostructures", *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 26874-26880.
16. Di Serio, Martino; Turco, Rosa; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio; Sannino, Filomena; Santacesaria, Elio, "Valuation of Nb₂O₅-SiO₂ catalysts in soybean oil epoxidation", *Catalysis Today* 192 (2012) 112-116.
17. Fanelli, Esther; Turco, Maria; Russo, Annamaria; Bagnasco, Giovanni; Marchese, Stefania; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "MnO_x/ZrO₂ gel-derived materials for hydrogen peroxide decomposition" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60 (2011) 426-436.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Esposito, Serena; Turco, Maria; Bagnasco, Giovanni; Cammarano, Claudia; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO₂ materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol", *Applied Catalysis, A: General*, 372 (2010) 48-57.