



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,  
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

***Sviluppo di ossidi trasparenti e conduttivi mediante processo  
Sol-Gel: sintesi di film di ZnO puro***

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

*Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione  
Università di Napoli Federico II*



## SVILUPPO DI OSSIDI TRASPARENTI E CONDUTTIVI MEDIANTE PROCESSO SOL-GEL

A. Aronne, M. L. Addonizio, O. Tari, P. Pernice, S. Daliento, E. Fanelli  
Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione  
Università di Napoli Federico II

Marzo 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico  
Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA  
Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente  
Progetto: Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative

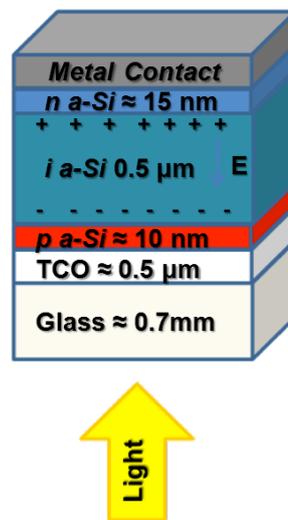
Responsabile Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

## INDICE

Introduzione.....	pag. 4
La problematica della sintesi.....	pag. 6
La sintesi proposta per la preparazione di film di ZnO puro.....	pag. 8
La procedura di ottenimento dei film: la deposizione del substrato nella soluzione.....	pag. 10
La procedura di ottenimento dei film: il tipo di substrato utilizzato.....	pag. 12
La procedura di ottenimento dei film: la bagnabilità del substrato.....	pag. 13
La procedura di ottenimento dei film: trattamenti termici a cui sono sottoposti i film.....	pag. 15
La caratterizzazione delle proprietà di cristallinità, ottiche, morfologiche ed.....	pag. 15
elettriche dei film	
Film ottenuti dalla soluzione 1: $[Zn^{2+}] = 0,12$ M.....	pag. 16
Film ottenuti dalle soluzioni 2 e 3 aventi la stessa concentrazione di $Zn^{2+}$ ..... pari a: $[Zn^{2+}] = 0,50$ M	pag. 21
Film ottenuti dalla soluzione 3 con diverse concentrazioni di $Zn^{2+}$ .....	pag. 24
Conclusioni.....	pag. 33
Bibliografia.....	pag. 34

## Introduzione

Nella componentistica di molti dispositivi di celle fotovoltaiche l'area catodica è costituita da uno strato di spessore opportuno di un ossido trasparente e conduttivo (TCO) che, nel caso di celle a film sottile con silicio amorfo (o microcristallino), svolgendo anche il ruolo di elettrodo frontale deve possedere le opportune caratteristiche ottiche e morfologiche. In Figura 1 viene illustrato un tipico esempio di dispositivo *p-i-n*.

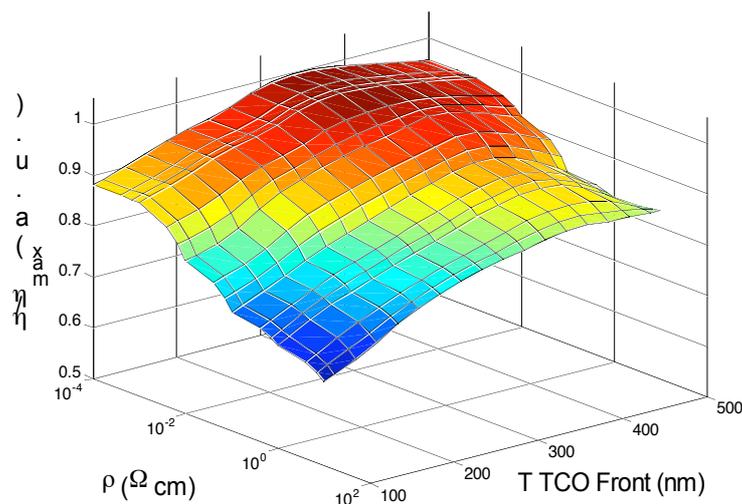


**Figura 1.** Schema di una cella solare a film sottile in silicio amorfo (struttura *p-i-n*).

Ai fini applicativi, i requisiti che devono essere soddisfatti in termini di proprietà sono i seguenti:

- ✓ Buona adesione al substrato vetroso;
- ✓ Alta trasparenza nel range visibile ( $\geq 90\%$ );
- ✓ Bassa resistività elettrica ( $\leq 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ );
- ✓ Alta rugosità superficiale ( $\approx 30 \text{ nm}$ ).

In particolare la trasparenza è necessaria per limitare le perdite ottiche, e quindi per far sì che tutta la luce incidente sia trasmessa allo strato attivo della cella (silicio amorfo) per essere assorbita. La rugosità superficiale è necessaria per far aumentare il percorso ottico del raggio incidente e quindi aumentare la foto-generazione nel materiale foto-attivo della cella. Infatti le dimensioni dell'intero dispositivo sono inferiori ad  $1 \mu\text{m}$  e per aumentare la probabilità di assorbimento dei fotoni incidenti è necessario realizzare il "light trapping" cioè aumentare il percorso ottico del raggio luminoso all'interno della cella. Per realizzare ciò è necessario che il TCO frontale abbia una buona rugosità superficiale (30-50 nm in termini di rugosità media). Infine la bassa resistività elettrica è necessaria per ridurre le perdite elettriche e ridurre la resistenza serie dell'intero dispositivo. Lo spessore utile per l'applicazione va scelto una volta nota la resistività del materiale: più è piccola la resistività minore è lo spessore richiesto dall'applicazione. La figura seguente mostra la dipendenza dell'efficienza al variare dello spessore e della resistività dello strato di TCO. Essa è stata ottenuta mediante un'analisi numerica 2D realizzata in SENTAURUS TCAD [1], che è un simulatore di dispositivi molto utilizzato per modellare le celle fotovoltaiche.



**Figura 2.** Andamento dell'efficienza normalizzata al variare dello spessore dello strato di TCO e della sua resistività.

La Figura 2 mostra chiaramente che per ogni resistività del materiale usato come TCO esiste uno spessore ottimo al di là del quale l'efficienza inizia a diminuire a causa di un maggiore assorbimento della luce incidente. In particolare se la resistività del materiale è  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , è sufficiente uno spessore di circa  $0.35 \mu\text{m}$  per ottimizzare l'efficienza di conversione della cella.

Finora per la realizzazione di strati di TCO sono stati utilizzati principalmente l'ossido di indio drogato con stagno ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , ITO) o quello di stagno drogato con fluoro ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) per i valori molto bassi di resistività elettrica (circa  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) di tali materiali. Tuttavia il crescente costo dell'indio, legato al suo esaurimento, e l'instabilità dell'ossido di stagno alle alte temperature spingono la ricerca verso materiali più economici, disponibili commercialmente e stabili nelle condizioni di utilizzo. Recentemente come materiale alternativo si va affermando l'uso dell'ossido di zinco ( $\text{ZnO}$ ) opportunamente drogato, in quanto possiede un ampio intervallo di valori di energia tra la banda di conduzione e di quella di valenza (3,2 - 3,3 eV), che gli conferisce un elevato grado di trasparenza nell'intervallo del visibile, e presenta un ampio intervallo di valori di resistività elettrica ( $10^{-4} - 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ ) a seconda del tipo e dell'entità di drogaggio. Queste ed altre caratteristiche come l'alta mobilità elettrica dei portatori, le buone proprietà termoelettriche e fotoelettriche, rendono lo  $\text{ZnO}$  uno dei materiali che meglio si presta a sostituire l'ITO come TCO in una cella fotovoltaica.

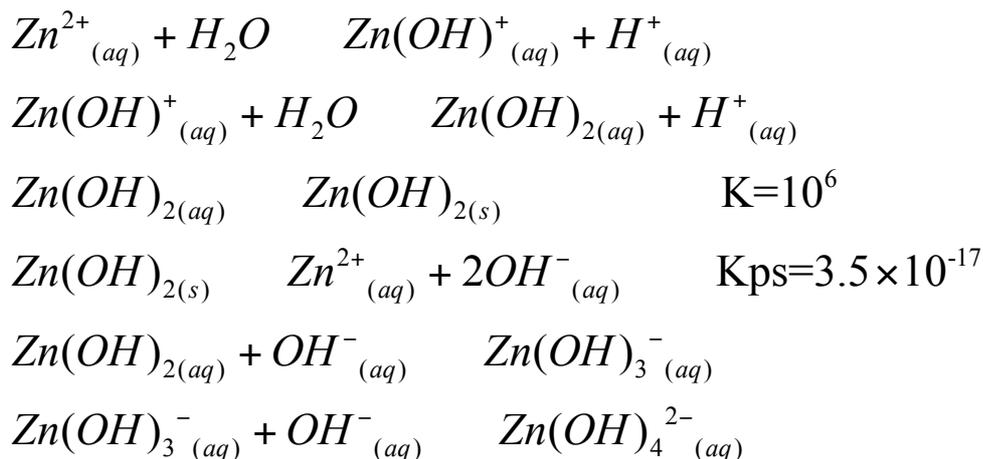
Film di  $\text{ZnO}$  sono generalmente ottenuti su opportuni substrati mediante tecniche di evaporazione o in aria (sputtering) o in vuoto ("chemical vapor deposition", CVD o "plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD). Tali tecniche sebbene consentano di ottenere una buona aderenza del film al substrato e di controllare facilmente sia lo spessore che la morfologia del film, presentano alcuni svantaggi quali l'elevata temperatura di processo, l'utilizzo di precursori molecolari volatili e, quindi, di difficile manipolazione, lo scarso controllo della stechiometria del film, l'utilizzo di apparecchiature complesse che richiedono elevati costi di manutenzione.

Nell'ambito di questo progetto l'attività svolta nei primi sei mesi di sperimentazione ha riguardato la preparazione mediante Sol-Gel di film sottili di  $\text{ZnO}$ , puri o drogati, trasparenti e

conduttivi al fine di realizzare materiali che possano costituire elementi attivi (elettrodo frontale) di celle fotovoltaiche innovative e che presentino caratteristiche competitive in termini di prestazioni e costi. Infatti tale metodologia di sintesi presenta evidenti vantaggi rispetto alle tecniche di deposizione da vuoto quali la bassa temperatura di processo, l'elevato controllo della composizione chimica che consente di ottenere film altamente omogenei, la possibilità di ottenere ampie aree di deposizione e di utilizzare substrati di qualsiasi forma. Inoltre, per la realizzazione di ossidi drogati, la tecnica Sol-Gel assicura una elevatissima dispersione del drogante nella matrice di ossido, estesa fino a livello molecolare. Gli svantaggi di questa metodologia rispetto a questo tipo di applicazione sono rappresentati dall'elevata stechiometria del prodotto finale (ZnO), che equivale ad una bassa concentrazione di difetti (in particolare vacanze di ossigeno) e quindi una elevata resistività elettrica, e dalla difficoltà di ottenere uno spessore ottimale del film mediante un singolo stadio di immersione nella soluzione mediante dip-coating.

### La problematica della sintesi

La problematica di qualunque sintesi per via umida di ZnO, e quindi anche quella Sol-Gel, richiede il controllo dei seguenti equilibri.



Risulta evidente, dato il carattere anfotero dell'ossido di zinco, che le condizioni di pH influenzano profondamente i precedenti equilibri. Infatti in ambiente acido, per valori di pH inferiori a 6, è stabile lo ione  $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$ , in ambiente neutro o leggermente basico si ottiene la precipitazione dell'idrossido di zinco, mentre in ambiente fortemente basico, per valori di pH superiori a 12, è stabile lo ione complesso tetraidrossizincato,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}_{(aq)}$ . Il valore molto basso di solubilità di  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  rende il controllo del suo equilibrio di solubilità il fattore chiave di qualunque procedura sintetica che preveda l'idrolisi di un precursore molecolare dello zinco che contenga lo ione  $\text{Zn}^{2+}$ , come avviene nel caso della procedura Sol-Gel. Infatti il primo stadio di questa procedura prevede la formazione di una soluzione del precursore molecolare dello zinco che viene opportunamente idrolizzato a formare una soluzione colloidale formata da specie oligomeriche osso-idrossilate che per successiva policondensazione producono il prodotto finale. Pertanto, risulta fondamentale poter idrolizzare lo ione  $\text{Zn}^{2+}$  evitando la sua precipitazione come idrossido. Sebbene sia difficile riportare in modo esaustivo le diverse soluzioni a questo problema proposte finora in letteratura, dato l'elevato numero di

pubblicazioni scientifiche riguardanti l'argomento che sono state ben recensite in due recenti "reviews" [2,3], nella Tabella 1, vengono riassunti i risultati, a nostro avviso, più significativi.

**Tabella 1.** Sommario di alcune procedure Sol-Gel finora utilizzate per l'ottenimento di ossido di zinco. Sono anche riportate le tecniche di deposizione utilizzate: "spin-coating" o "dip-coating".

	<b>Precursore</b>		<b>[Zn<sup>2+</sup>] (M)</b>	<b>Condizioni di reazione</b>
	<b>Solvente</b>	<b>agente chelante</b>	<b>deposizione</b>	<b>Spessore del film dopo 1 singola deposizione (nm)</b>
Spanhel and Anderson <b>1991</b>	ZAD	-	0.1	80°C per 180 min a ricadere
	EtOH abs			addizione di LiOH-H <sub>2</sub> O
			-	-
Ohyama et al. <b>1996</b>	ZAD	MEA	0.6	agitazione 60°C per 30 min
	2-MeEtOH	DEA		
			dip-coat.	~40
Znaidi et al. <b>2003</b>	ZAD	MEA	0.05-1	80°C per 120-180 min a ricadere; agitazione 60°C per 120 min
		TEA Acido lattico		
	EtOH abs		dip- or spin-coat.	~20
	2-MeEtOH			
Kim et al. <b>2005</b>	ZAD	MEA	0.3-1.3	agitazione 50°C per 60 min
	i-PrOH			
			spin-coat.	cinque deposizioni
O'Brien et al. <b>2008</b>	ZA anhy	MEA	0.3-1.3	agitazione 50°C per 60 min seguita da filtrazione
	i-PrOH		spin-coat.	84-437
Dutta et al. <b>2008</b>	ZAD	DEA	0.03-0.1	Temperature ambiente
	i-PrOH		dip-coat.	36-247 (deposizioni multiple)

Spanhel e Anderson [4] per primi sono riusciti ad ottenere una soluzione colloidale di Zn<sup>2+</sup>, anche se relativamente diluita con una concentrazione di Zn<sup>2+</sup> pari a 0.1 M, utilizzando come precursore l'acetato di zinco di-idrato (ZAD, Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), come solvente l'etanolo (EtOH), utilizzando drastiche condizioni di reazione (80°C per 180 min a ricadere). Ohyama et al. [5-6] sono riusciti ad ottenere una soluzione molto più concentrata, [Zn<sup>2+</sup>] = 0.6 M, a

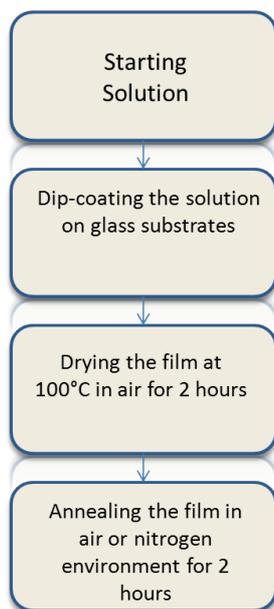
partire dallo stesso precursore, ZAD, ed utilizzando come solvente un alcol ad elevato peso molecolare, il 2-metossi-etanolo, 2-MeEtOH, grazie all'utilizzo di due agenti complessanti dello ione  $Zn^{2+}$  quali la mono-etanol-ammina,  $N(C_2H_5OH)H_2$ , MEA, e la di-etanol-ammina,  $N(C_2H_5OH)_2H$ , DEA. Nonostante l'utilizzo di tali agenti complessanti per poter ottenere una soluzione omogenea e stabile da cui poter ottenere i film mediante "dip-coating" essi hanno dovuto ricorrere a condizioni di idrolisi moderatamente drastiche, 60 °C per 30 min, ottenendo film con uno spessore medio di circa 40 nm per singola immersione. Znaidi et al. [7-8] hanno esplorato un ampio intervallo di concentrazioni, a partire da  $[Zn^{2+}] = 0.05$  M fino a  $[Zn^{2+}] = 1$  M utilizzando come agenti complessanti dello ione  $Zn^{2+}$  sia MEA, la trietanolannina,  $N(C_2H_5OH)_3$ , TEA e l'acido lattico e come solventi etanolo e 2-metossi-etanolo. Anche in questo caso, sia per i film ottenuti per "spin-coating" o per "dip-coating", le condizioni di sintesi sono relativamente drastiche ottenendo film con spessori medi di 20 nm per singolo stadio. Kim et al. [9] hanno proposto l'utilizzo dell'iso-propanolo come solvente (i-PrOH) a parità di precursore molecolare (ZAD) ed agente complessante (MEA), ricorrendo comunque a condizioni di idrolisi moderatamente drastiche per poter ottenere soluzioni omogenee da cui ottenere i film. O'Brien et al. [10-11], utilizzando come precursore lo zinco acetato anidro e come agente complessante la MEA, sono riusciti ad ottenere soluzioni concentrate di precursore da cui sono stati ottenuti film con valori di spessori medi interessanti da un punto di vista applicativo (84-437 nm), sempre ricorrendo a condizioni di idrolisi moderatamente drastiche. Inoltre, bisogna notare che incrementando molto lo spessore dei film le caratteristiche di trasparenza vengono parzialmente compromesse. Infine Dutta et al. [12] utilizzando lo ZAD come precursore, l'iso-propanolo come solvente e la DEA come agente complessante sono riusciti ad eseguire la sintesi a temperatura ambiente anche se per soluzioni moderatamente diluite (da 0.03 a 0.1 M).

Alla luce di quanto riportato risulta importante poter eseguire una sperimentazione sistematica rivolta alla ricerca dei parametri ottimali di sintesi di film di ZnO, puri o drogati, via Sol-Gel con particolare riferimento alla possibilità di poter ottenere soluzioni concentrate di precursore che siano stabili da poter essere utilizzate per la produzione di film trasparenti e di spessore adeguato.

### **La sintesi proposta per la preparazione di film di ZnO puro**

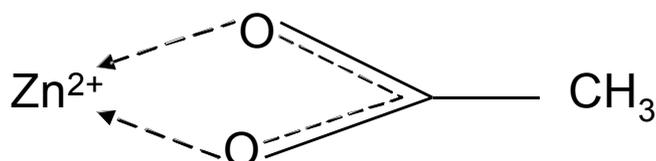
Nel layout di processo mostrato in Figura 3 vengono riportati gli stadi principali della procedura di sintesi utilizzata. Il primo stadio è costituito dalla scelta dell'opportuno precursore molecolare e del tipo di solvente per preparare la soluzione iniziale. Gli alcossidi metallici costituiscono i tipici precursori molecolari in quanto la parte alcossidica è facilmente allontanabile nei successivi trattamenti termici necessari per l'ottenimento del prodotto finale. Tuttavia essi presentano considerevoli svantaggi in quanto sono altamente reattivi, non stabili all'umidità atmosferica e quindi di difficile manipolazione e presentano costi elevati di produzione e di commercializzazione. Pertanto per poter conservare il vantaggio dell'economicità del processo vengono spesso utilizzati sali inorganici dello zinco grazie al loro basso costo, facilità di utilizzo e disponibilità commerciale che li rende più appropriati per applicazioni su larga scala. Tra i sali inorganici si è scelto lo ZAD in quanto i gruppi acetato non richiedono temperature elevate di decomposizione (circa 240 °C), rendendo più semplice l'ottenimento del prodotto finale. Inoltre, l'acqua di idratazione è sufficiente a garantire la

quantità idonea per la fase di idrolisi. Per quanto riguarda il solvente, si è scelto di utilizzare un solvente non tossico, volatile e con un elevata costante dielettrica: l'etanolo.



**Figura 3.** Layout di processo della procedura di sintesi utilizzata.

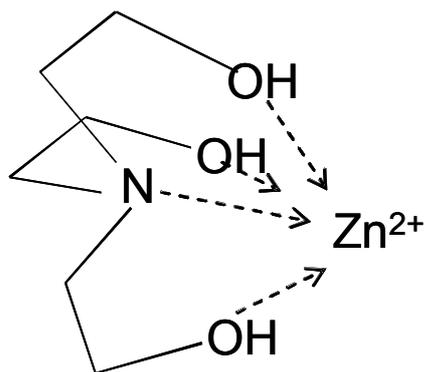
Come si è evidenziato in precedenza, il fattore chiave della sintesi è rappresentato dalla capacità di controllare gli equilibri di idrolisi dello ione  $Zn^{2+}$  e di solubilità dell'idrossido di zinco. A tal proposito si è scelto di esplorare l'effetto di due diversi additivi: l'acido acetico (HAc) e la TEA.



**Figura 4.** Schema dell'azione complessante svolta dal gruppo acetato nei confronti dello ione  $Zn^{2+}$ .

L'acido acetico svolge differenti ruoli: diminuisce il pH della soluzione influenzando sia gli equilibri di idrolisi dello ione  $Zn^{2+}$  e di solubilità dello ZAD; produce ioni acetato che possono agire come agenti complessanti dello ione  $Zn^{2+}$  influenzando gli equilibri di idrolisi e policondensazione delle specie oligomeriche ossi-acetato (Figura 4).

La TEA agisce come ligando tetradentato nei confronti degli ioni  $Zn^{2+}$  stabilizzandoli come aquoioni in soluzione (Figura 5), inoltre incrementa la viscosità della soluzione iniziale effetto che risulta benefica nella formazione del film.



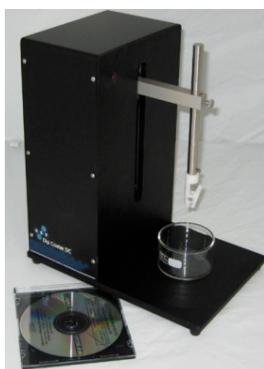
**Figura 5.** Schema dell'azione complessante svolta dalla TEA nei confronti dello ione  $Zn^{2+}$ .

In assenza di additivi, la soluzione più concentrata di ZAD in etanolo anidro che si è preparata, senza ottenere la precipitazione dell'idrossido di zinco, è risultata essere quella di concentrazione pari a 0,12 M. L'utilizzo dell'acido acetico ha consentito la preparazione di una soluzione di concentrazione pari a 0,50 M. L'utilizzo della TEA ha esteso di molto l'intervallo di valori di concentrazione ottenibili, permettendo di ottenere soluzioni di concentrazione: 0,50 M; 0,60 M; 0,75 M; 1,0 M; 1,2M.

Tutte le soluzioni ottenute sono risultate stabili su un lungo periodo di tempo tale da consentire l'ottenimento di film uniformi e trasparenti con un ottimo livello di riproducibilità.

### **La procedura di ottenimento dei film: la deposizione del substrato nella soluzione**

I film sono stati ottenuti mediante una procedura di "dip-coating" utilizzando un apparato sperimentale della KSV illustrato in Figura 6.



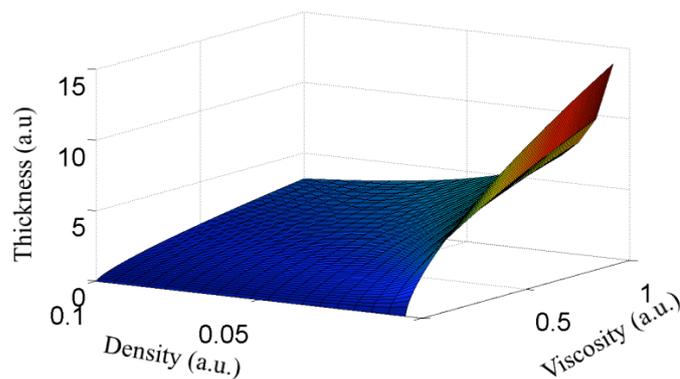
**Figura 6.** Apparato utilizzato per l'ottenimento dei film.

Tale procedura consente il ricoprimento di superfici estese, indipendentemente dalla loro forma, e consente di poter controllare lo spessore del film mediante la velocità di estrazione

utilizzata a parità di viscosità della soluzione. In particolare, è possibile scrivere una espressione analitica che mette in relazione lo spessore del film ( $t$ ) in funzione di alcune caratteristiche della soluzione quali la viscosità ( $\eta$ ), la densità ( $\rho$ ) e la tensione superficiale ( $\gamma_{LV}$ ):

$$t = 0,94 \frac{(\eta \cdot v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LV}^{\frac{1}{6}} \cdot (\rho \cdot g)^{\frac{1}{2}}}$$

dove con  $v$  e  $g$  si indicano rispettivamente la velocità d'estrazione del substrato e l'accelerazione di gravità. Tale relazione evidenzia che lo spessore cresce all'aumentare della viscosità della soluzione e diminuisce all'aumentare della densità della soluzione, cioè all'aumentare della concentrazione molare del precursore in soluzione. In Figura 7 viene mostrato un grafico tridimensionale che mette in relazione l'andamento dello spessore in funzione della viscosità e della densità della soluzione.



**Figura 7.** Andamento dello spessore del film in funzione della viscosità e della densità della soluzione.

Da esso si evince la differente influenza sullo spessore del film della viscosità e della densità della soluzione.

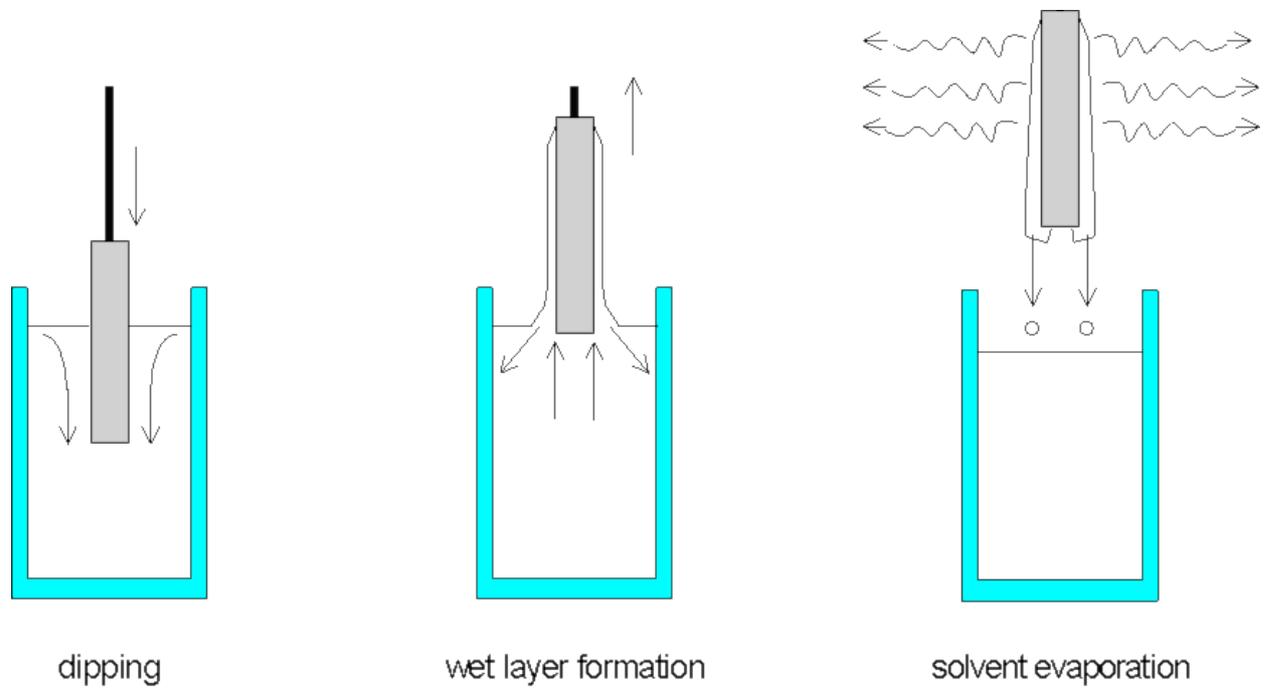
La procedura di formazione del film può essere suddivisa in tre fasi principali, come schematicamente descritto nella Figura 8.

Fase 1: immersione del substrato nella soluzione ("dipping").

Fase 2: formazione di uno strato di soluzione sulla superficie del substrato.

Fase 3: evaporazione del solvente.

E' importante sottolineare che, contemporaneamente all'evaporazione del solvente, hanno luogo le reazioni di idrolisi e policondensazione del precursore utilizzato.



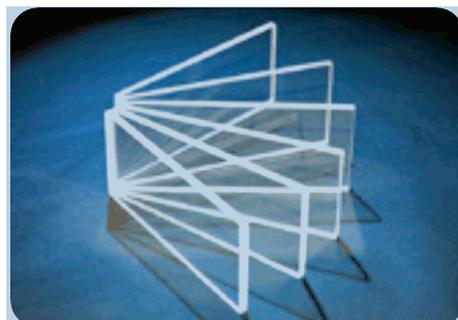
**Figura 8.** Rappresentazione schematica delle differenti fasi in cui si può suddividere la procedura di deposizione del film.

Risulta evidente che l'ottenimento del film è fortemente influenzato dall'affinità tra la superficie del substrato e la soluzione del precursore, per cui tipicamente i substrati vengono sottoposti ad opportuni cicli di trattamento, in relazione alla composizione della soluzione, per migliorare la bagnabilità della superficie del substrato e quindi la qualità del film e la sua adesione al substrato.

#### **La procedura di ottenimento dei film: il tipo di substrato utilizzato**

In questa sperimentazione sono stati utilizzati come substrati vetri "Corning 1737", mostrati

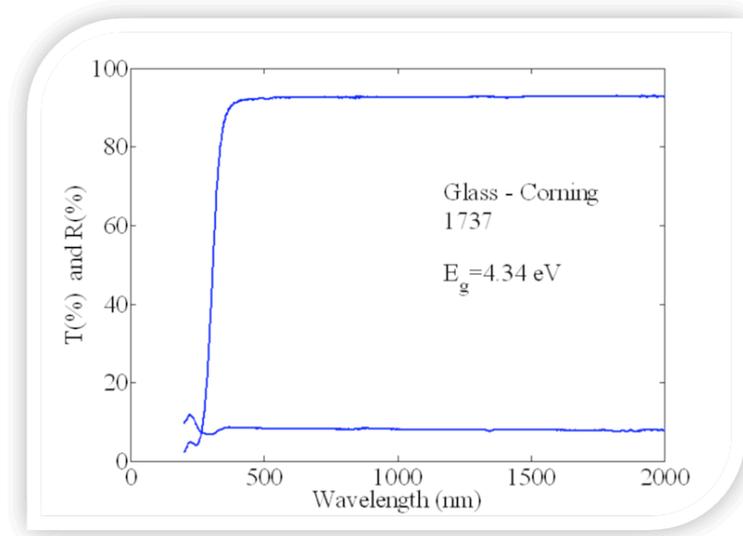
in Figura 9, le cui principali caratteristiche sono di seguito riportate.



**Figura 9.** Vetrini Corning 1737.

Essi sono dei boro-alluminosilicati di metalli alcalini terrosi avente uno spessore di 0,7 mm, una temperatura di transizione vetrosa pari a 680 °C e una temperatura di rammollimento pari a 975° C.

Le curve di trasmittanza e di riflettanza dei substrati sono mostrate in Figura 10.

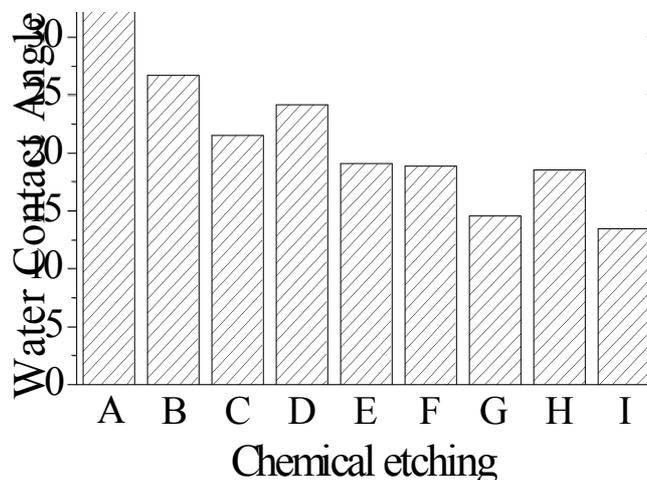


**Figura 10.** Trasmittanza (curva in alto) e riflettanza (curva in basso) dei vetri Corning 1737 nell'intervallo spettrale UV-Vis-NIR.

I relativi valori medi nell'intervallo del visibile (380-800 nm) sono:  $R = 7.39\%$ ;  $T = 92.21\%$ . Di conseguenza il valore medio dell'assorbanza ( $A$ ), definito come  $A = 100 - T - R$ , è pari circa allo 0,4 %.

### La procedura di ottenimento dei film: la bagnabilità del substrato

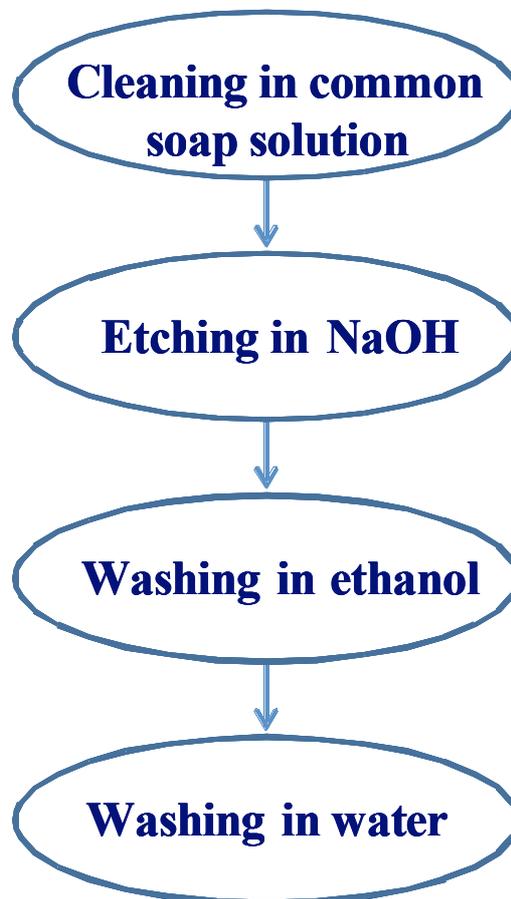
Per quanto riguarda la bagnabilità del substrato si è eseguito uno studio sistematico mediante misure di angolo di contatto in acqua di vetri sottoposti a differenti cicli di trattamento, i cui



risultati sono mostrati in Figura 11.

**Figura 11.** Valori degli angoli di contatto dei vetri Corning 1737 sottoposti a differenti cicli di trattamento. (A): lavaggio con una soluzione di sapone comune; (B): attacco con una soluzione Piranha per 2 minuti; (C): attacco con una soluzione Piranha per 15 minuti; (D): attacco con una soluzione 0,25 M di NaOH per 2 minuti; (E): attacco con una soluzione 0,25 M di NaOH per 15 minuti; (F): attacco con una soluzione 0,50 M di NaOH per 2 minuti; (G): attacco con una soluzione 0,50 M di NaOH per 15 minuti; (H): attacco con una soluzione 0,75 M di NaOH per 2 minuti; (I): attacco con una soluzione 0,75 M di NaOH per 15 minuti.

Risulta evidente che il valore più basso dell'angolo di contatto si è riscontrato per la procedura (I) per cui tutti i vetri sono stati sottoposti al ciclo di trattamento, schematicamente illustrato in Figura 12, per diventare substrati idonei per la deposizione del film.



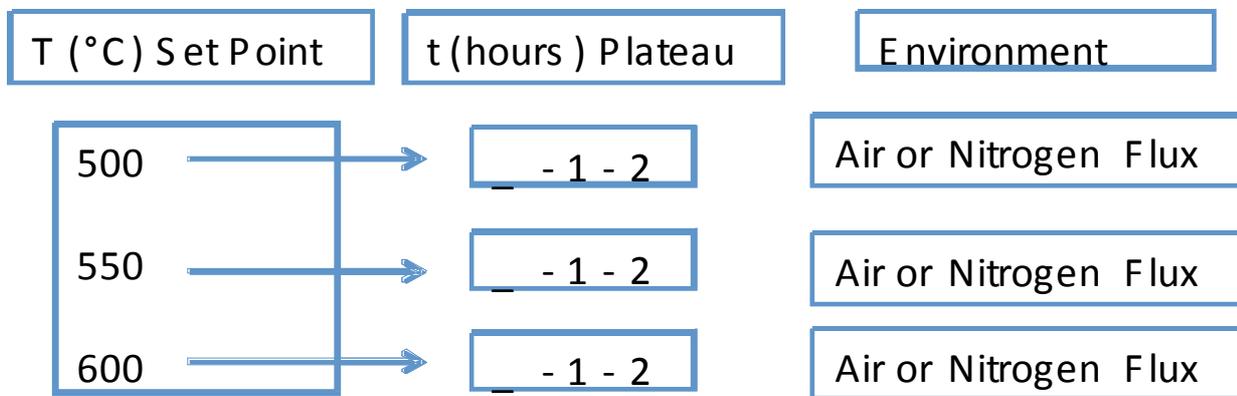
**Figura 12.** Rappresentazione schematica del ciclo di trattamento a cui è stato sottoposto ciascun vetrino per diventare un idoneo substrato per la deposizione del film.

Lo stadio successivo alla deposizione del film è rappresentato da un trattamento termico di essiccazione a circa 100°C per 2h, necessario per far evaporare il solvente e per il completamento delle reazioni di policondensazione. A valle dell'essiccazione il film, depositato

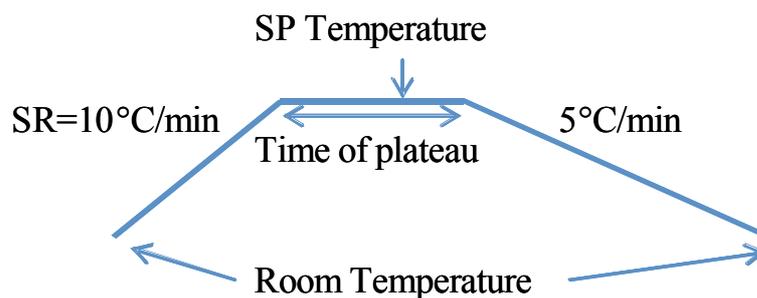
su entrambi i lati del vetrino, viene rimosso da uno dei due lati mediante attacco in una soluzione di acido cloridrico, HCl.

**La procedura di ottenimento dei film: trattamenti termici a cui sono sottoposti i film**

Lo stadio finale del processo prevede la messa a punto di opportuni trattamenti termici rivolti ad ottenere la cristallizzazione dell'ossido di zinco nella sua struttura tipo wurzite a partire dai film amorfi ottenuti dal processo di essiccazione. Sono stati esplorati diversi tempi di trattamento, differenti intervalli di temperatura e diversi ambienti di trattamento, aria o una miscela di aria e azoto, al fine di ottimizzare sia le proprietà morfologiche dei film policristallini che quelle elettriche. In Figura 13 è riportato uno schema riassuntivo dei trattamenti termici eseguiti, mentre in Figura 14 vengono riportati in dettaglio i programmi di riscaldamento utilizzati.



**Figura 13.** Schema riassuntivo dei trattamenti termici eseguiti per ottenere la cristallizzazione dei film nella fase ZnO wurzite.



**Figura 14.** Schema dei programmi di riscaldamento utilizzati.

**La caratterizzazione delle proprietà di cristallinità, ottiche, morfologiche ed elettriche dei film**

Nella Tabella 2 sono elencate le caratteristiche chimico-fisiche dei film che sono state studiate e la relativa strumentazione utilizzata.

Per semplicità di esposizione e di identificazione dei film, le soluzioni da cui sono stati ottenuti saranno indicate come di seguito riportato.

Soluzione 1: ZAD in EtOH;  $[Zn^{2+}] = 0,12 \text{ M}$ .

Soluzione 2: ZAD in EtOH con HAc;  $[Zn^{2+}] = 0,50 \text{ M}$ .

Soluzione 3: ZAD in EtOH con TEA;  $[Zn^{2+}] = 0,50 \text{ M}; 0,60 \text{ M}; 0,75 \text{ M}; 1,0 \text{ M}; 1,2 \text{ M}$ .

**Tabella 2.** Sommario delle grandezze chimico-fisiche dei film che sono state esaminate e la relativa strumentazione utilizzata.

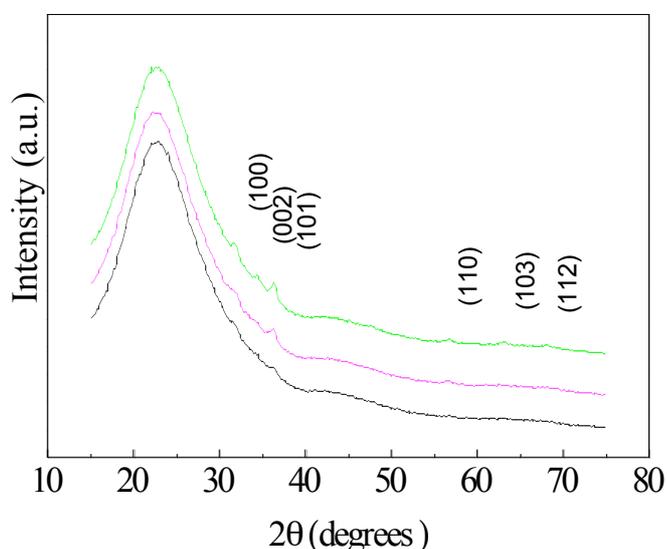
<u>Instruments</u>	<u>Properties</u>
• Sebastian Five-A	• Film Adhesion
• KLA Tencor P-10 surface profiler	• Thickness
• Philips X'Pert PRO MRD diffractometer (incidence angle=1.5°)	• XRD Patterns
• Veeco NanoScope IV atomic force microscope (AFM)	• Film Surface and Roughness
• LEO S360 scanning electron microscope (SEM)	• Film topography
• Perkin Elmer Lambda 900 spectrometer	• Reflectance and transmittance
• H.P. 4142 B Modular DC Source	• Electrical Resistivity

Nel seguito si procederà nella presentazione di dati sperimentali ottenuti da film depositati a partire dalla soluzione 1, per deposizioni singole o multiple, ad una data temperatura di trattamento termico; un confronto tra film di ZnO ottenuti in seguito ad una singola immersione nella soluzione 1, soluzione 2 e soluzione 3 (a concentrazione 0.5 M) nelle stesse condizioni di trattamento termico; infine si realizzerà un confronto tra le soluzioni con TEA a diversa concentrazione molare in termini di caratteristiche morfologiche, strutturali, ottiche ed elettriche in diverse condizioni di trattamento termico: tempo, temperatura ed ambiente.

#### **Film ottenuti dalla soluzione 1: $[Zn^{2+}] = 0,12 \text{ M}$**

Usando come soluzione di partenza quella ottenuta dissolvendo ZAD in etanolo anidro, con concentrazione molare del precursore pari a 0,12 M, mediante una singola immersione si ottengono dei film molto trasparenti, con un valore di trasmittanza pari a  $\approx 92\%$ , nanocristallini, aventi uno spessore di circa 40 nm, ed un elevato valore di resistività elettrica ( $\approx 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ). In questo caso sono stati realizzati dei film mediante deposizioni multiple (2 e 3 volte), ripetendo per ciascuna immersione le operazioni di essiccazione e di trattamento

termico. Di seguito si riportano alcuni dati che si riferiscono ad un trattamento termico in aria a 600°C per 2h.



**Figura 15.** Diffrattogrammi ai raggi-X di film di ZnO ottenuti dalla soluzione 1. Curva nera: singola deposizione; curva ciclamino: doppia deposizione; curva verde: tripla deposizione.

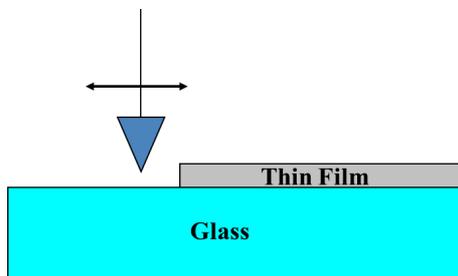
La Figura 15 mostra chiaramente la natura policristallina dei film, con una struttura esagonale tipo wurtzite (ICDD card no. 36-1451). Dalla Figura 15 è chiaro che la cristallinità dei film cresce con il numero di deposizioni, segno che il cristallo si sta accrescendo per effetto delle successive deposizioni di precursore, che tende a cristallizzare sia nei vecchi centri di nucleazione che in nuovi punti.

In Tabella 3 si riportano i valori delle posizioni dei riflessi, la loro intensità e la relativa distanza dei piani cristallografici ( $d$ ), il valore medio della dimensione dei cristalli ottenuti con la formula di Scherrer [13], valutando la larghezza a metà altezza del picco più intenso (101). Si evince chiaramente che l'intensità dei picchi e la dimensione media dei cristalli crescono col numero di deposizioni, segno che la quantità di precursore depositato sul supporto influenza la dimensione dei cristalli. Inoltre, il confronto con i dati della scheda ICDD no. 36-1451 indica l'ottenimento una fase di ZnO contraddistinta da un elevato grado di periodicità che non presenta direzioni preferenziali di crescita.

**Tabella 3.** Risultati dell'analisi diffrattometrica eseguiti sui film di ZnO ottenuti dalla soluzione 1 per deposizioni singole o multiple.

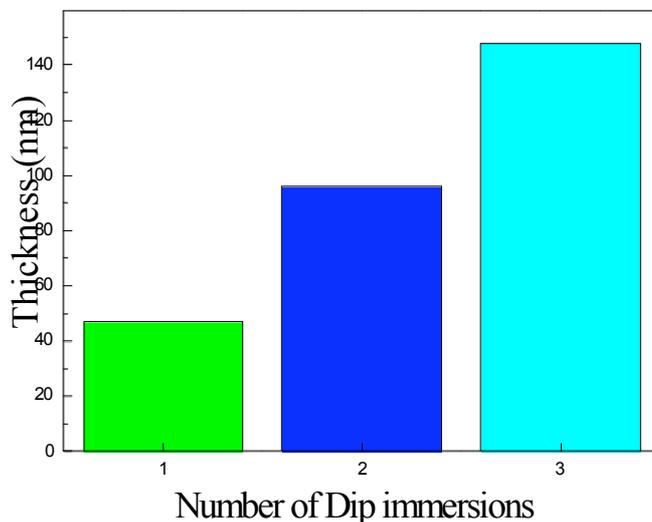
Numero di deposizioni	Posizione del riflesso ( $2\theta$ )	Intensità (counts/s)	$d$ (Å)	Dimensione media dei cristalliti (Å)
1	36.23	75	2.4773	128
2	36.27	97	2.4750	139
3	36.25	118	2.4761	151
ICDD 36-1451	36.25	--	2.4759	--

Lo spessore dei film è stato valutato mediante analisi profilometrica. Al fine di ottenere dei valori affidabili e riproducibili si sono prodotti in modo artificiale degli scalini in diverse zone del film in modo che la punta del profilometro attraversasse più volte lo scalino nelle due direzioni. Il valore riportato è la media di circa 9 misure per campione.



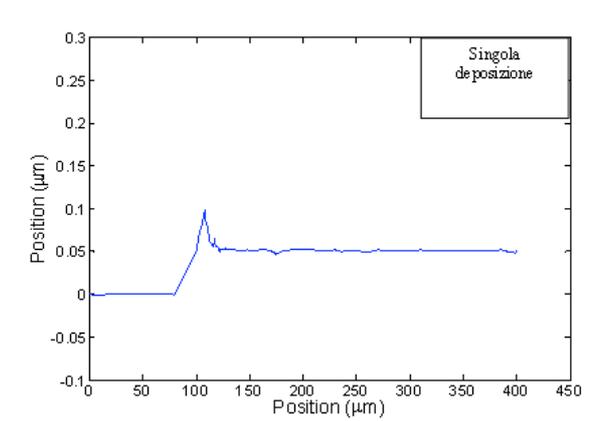
**Figura 16.** Schema della misura di spessore dei film di ZnO eseguita con il profilometro.

In Figura 17 si mostra l'andamento dello spessore dei film al variare del numero di deposizioni nella soluzione di partenza. Lo spessore aumenta in modo regolare ad ogni immersione, crescendo di circa 50 nm per ciascuna deposizione. Quindi a seconda del valore di spessore voluto è possibile eseguire il necessario numero di deposizioni; per esempio se si vuole ottenere uno spessore di circa 500 nm, sono necessarie 10 immersioni in una soluzione diluita con concentrazione molare del precursore di zinco pari a 0.12 M. Per cui se si vuole ricorrere ad un numero inferiore di deposizioni si deve partire da una soluzione che fornisca uno spessore più elevato per singola deposizione, cioè una soluzione più concentrata.



**Figura 17.** Spessore dei film di ZnO in funzione del numero di deposizioni.

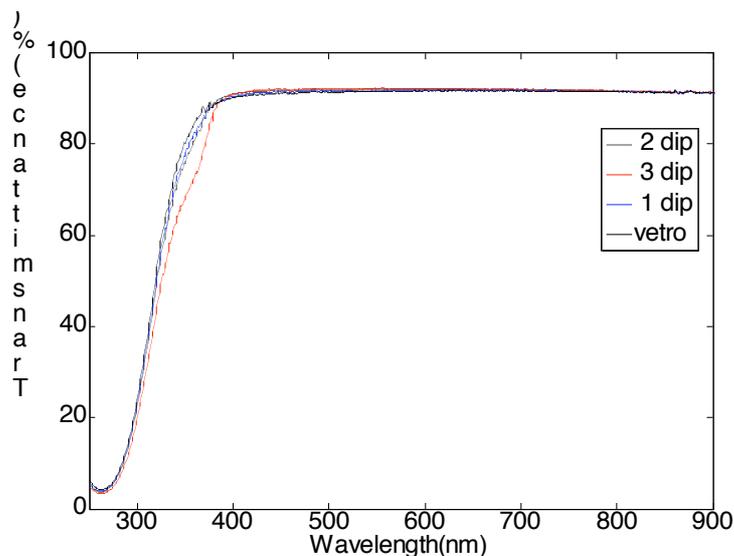
A titolo di esempio, si riporta una curva ottenuta col profilometro in corrispondenza di uno scalino realizzato nel film ad una singola immersione (Figura 18).



**Figura 18.** Misura profilometrica dello spessore di un film di ZnO ottenuto per singola deposizione.

L'andamento della curva indica la netta variazione di pendenza in corrispondenza dello scalino, che corrisponde circa a 50 nm, e la buona uniformità del film in corrispondenza di un ampio tratto rettilineo. Comunque bisogna notare che in corrispondenza dello scalino c'è una zona di accumulo di difetti che rende difficile la misura in tale regione.

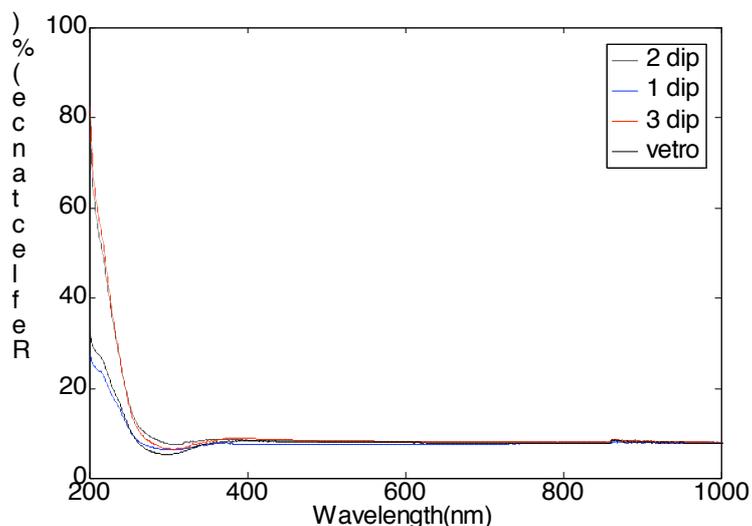
Le curve di trasmittanza dei film ottenuti dalla soluzione 1, misurate nell'intervallo di valori di frequenza da 200 a 900 nm, sono mostrate in Figura 19.



**Figura 19.** Curve di trasmittanza per i film di ZnO ottenuti dalla soluzione 1. Curva nera: substrato; Curva blu elettrico: film ottenuto da una singola deposizione; curva blu scuro: film ottenuto per doppia immersione; curva rossa: film ottenuto per tripla deposizione.

La Figura 19 mostra che nel visibile e nel vicino infrarosso, non c'è differenza, in termini di trasmittanza nel caso dei 3 campioni. Il valor medio nell'intervallo del visibile è di circa 92%. La differenza più significativa la si può vedere nell'intervallo dell'ultravioletto (250-380 nm), dove invece di avere una diminuzione monotona, come nel caso dell'ossido di zinco ad elevato grado di cristallinità, si nota una piccola variazione di pendenza, forse dovuta alla presenza di residue zone amorphe nei film ottenuti. Le curve di riflettanza dei film ottenuti dalla soluzione 1

sono mostrate in Figura 20. Anche in questo caso non ci sono differenze significative tra i tre film nell'intervallo di frequenze esplorato, e il valor medio stimato è di circa 7.4 %.



**Figura 20.** Curve di riflettanza per i film di ZnO ottenuti dalla soluzione 1. Curva nera: substrato; Curva blu elettrico: film ottenuto da una singola deposizione; curva blu scuro: film ottenuto per doppia immersione; curva rossa: film ottenuto per tripla deposizione.

Dalle curve di riflettanza e trasmittanza è possibile valutare le curve di assorbanza mediante la relazione:

$$A(\%) = 100 - T(\%) - R(\%)$$

Il valore medio dell'assorbanza nell'intervallo del visibile ed i valori della "bandgap" ottica,  $E_g$ , sono riportati nella Tabella 4 insieme con i valori medi di trasmittanza e di riflettanza.

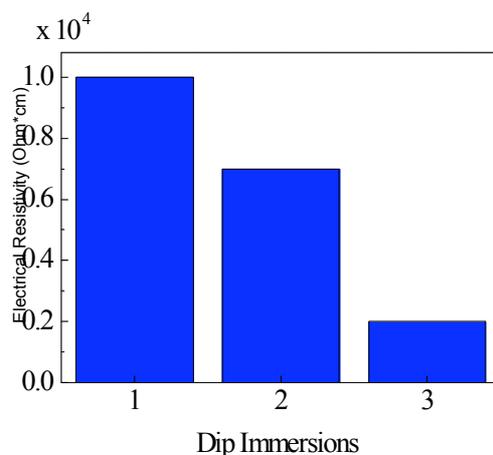
**Tabella 4.** Proprietà ottiche film di ZnO ottenuti dalla soluzione 1 per deposizioni singole o multiple.

Numero di deposizioni	T (%)	R (%)	A (%)	$E_g$ (eV)
1	92.15	7.39	0.46	3.33
2	92.10	7.40	0.50	3.30
3	91.95	7.43	0.62	3.28

La Tabella 4 mostra che all'aumentare del numero di deposizioni e quindi dello spessore del film, la trasmittanza diminuisce, la riflettanza aumenta e l'assorbanza diminuisce. Infine si può notare che la "bandgap" ottica del materiale diminuisce al crescere del numero di immersioni nella soluzione e quindi con il crescere della dimensione dei cristalli. Sul metodo di elaborazione dei valori di "bandgap" ottica si ritornerà nel seguito.

Le caratteristiche elettriche dei film sono state valutate elaborando le curve corrente - potenziale (I-V) misurate per ciascun film utilizzando le leggi di Ohm. I valori di resistività ( $\rho$ )

ottenuti sono stati diagrammati in funzione del numero di deposizioni utilizzate per ottenere ciascun film e sono mostrati in Figura 21.

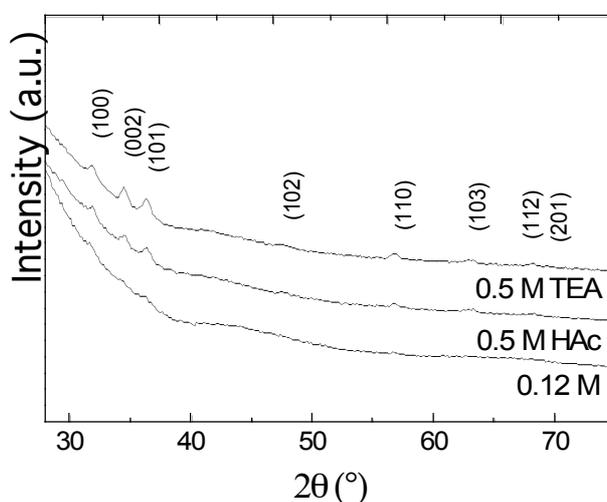


**Figura 21.** Resistività elettrica in funzione del numero di deposizioni con cui i film di ZnO sono stati ottenuti.

Risulta evidente che la resistività elettrica dei film diminuisce all'aumentare del numero di immersioni utilizzate per ottenerli. Ciò è dovuto all'aumento dello spessore dei film all'aumentare del numero di deposizioni.

**Film ottenuti dalle soluzioni 2 e 3 aventi la stessa concentrazione di  $Zn^{2+}$  pari a:  $[Zn^{2+}] = 0,50 M$**

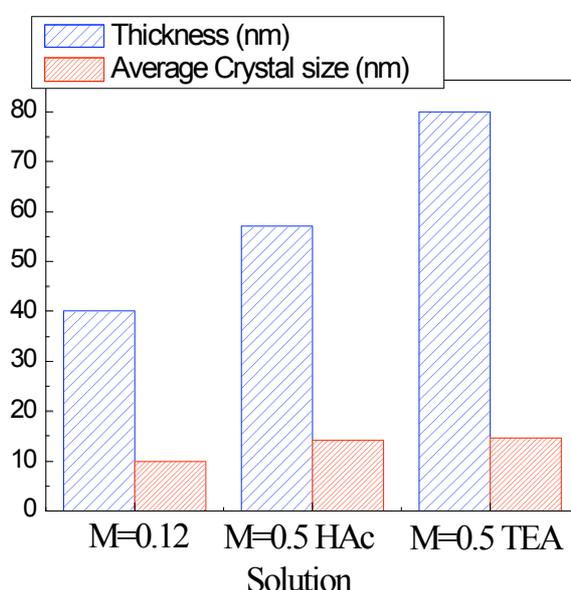
In questo paragrafo si esamineranno le proprietà dei film ottenuti da due diverse soluzioni aventi la stessa concentrazione di ione zinco,  $[Zn^{2+}] = 0,50 M$ , ma contraddistinte da diversi agenti stabilizzanti: l'acido acetico (soluzione 2) e la tri-etanol-ammina (soluzione 3) e si confronteranno con quelle dei film ottenuti dalla soluzione 1. I risultati si riferiscono a film ottenuti per singola deposizione e sottoposti ad un trattamento termico di due ore alla temperature di 600 °C in aria.



**Figura 22.** Spettri ai raggi-X dei film di ZnO.

Il confronto tra gli spettri mostrati in Figura 21 dimostra che il trattamento effettuato produce, in tutti i casi, la cristallizzazione di ZnO nella struttura esagonale della wurtzite e che il grado di cristallinità è controllato principalmente dalla concentrazione molare della soluzione di partenza.

Dai valori della larghezza a metà altezza dei riflessi principali è possibile valutare la dimensione media dei cristalli mediante la formula di Scherrer, che risultano essere dell'ordine di qualche decina di nanometri, come mostrato in Figura 23. Come si evince da questa figura, le dimensioni medie dei cristalli crescono con la concentrazione molare, a conferma del fatto che il grado di cristallinità dipende fortemente dalla concentrazione del precursore nella soluzione di partenza. Nella stessa figura è anche riportato lo spessore dei film. E' importante notare che esso cresce sia con la concentrazione molare del precursore nella soluzione che con l'utilizzo della TEA, che incrementa la viscosità della soluzione di partenza in quanto presenta un valore proprio di viscosità elevato: circa uguale a 600 cP.

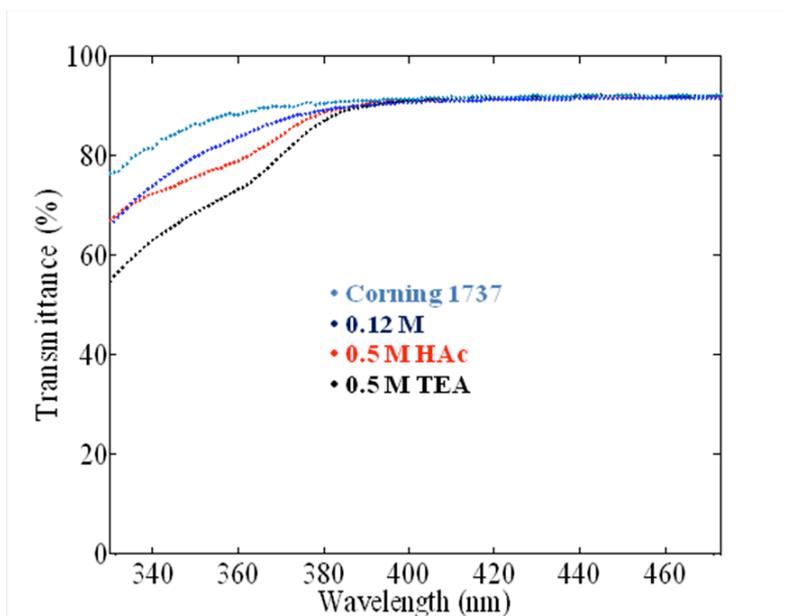


**Figura 23.** Andamento della dimensione media dei nanocristalli di ZnO e dello spessore dei film.

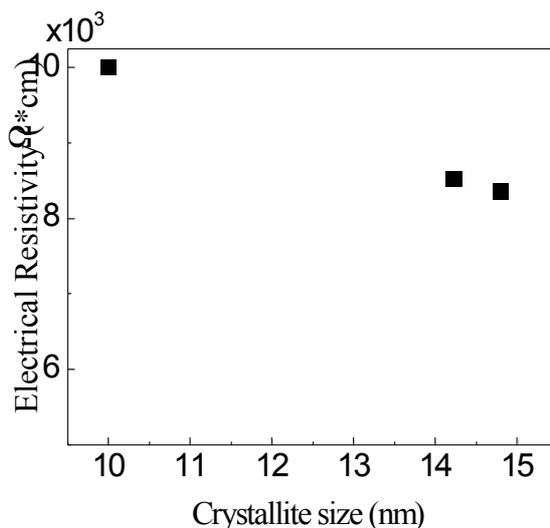
In Figura 24 sono riportate le curve di trasmittanza nell'intervallo 320 - 480 nm. I tre film presentano lo stesso valore di trasmittanza media nel visibile, che è circa 92.15 %. La differenza principale la si nota nell'intervallo dell'ultravioletto, in cui la trasmittanza non diminuisce in modo monotono come accade per l'ossido di zinco caratterizzato da un elevato grado di cristallinità, ma è presente una variazione di pendenza (gap), che tende ad essere meno accentuata al crescere della cristallinità e delle dimensioni medie dei nanocristalli.

L'andamento della resistività elettrica dei film in funzione della dimensione media dei nanocristalli è riportato in Figura 25. Si nota che la resistività elettrica diminuisce al crescere della dimensione media dei nanocristalli. Una spiegazione a questo andamento può essere ricercata nel fatto che all'aumentare della dimensione si ha una diminuzione dei bordi di grano dei nanocristalli. I bordi di grano sono un ostacolo per il flusso di corrente elettrica, e quindi al loro decrescere la resistività elettrica tende a diminuire. Ancora una volta non si notano differenze significative tra i valori di resistività dei film ottenuti a partire da soluzioni contenenti

HAc o TEA. Questo e gli altri dati finora esposti ci consentono di concludere che l'utilizzo della TEA o dell'HAc come agenti complessanti dello ione zinco non sembrano produrre differenze sostanziali per quanto riguarda le proprietà ottiche, morfologiche ed elettriche eccetto che per lo spessore dei film, che risulta essere maggiore nel caso dell'utilizzo della TEA.



**Figura 24.** Curve di trasmittanza per i film di ZnO. Curva nera: film ottenuto da una soluzione di concentrazione 0,50 M contenente TEA; Curva blu elettrico: substrato; curva blu scuro: film ottenuto da una soluzione di concentrazione 0,12 M; curva rossa: film ottenuto da una soluzione di concentrazione 0,50 M contenente HAc.



**Figura 25.** Resistività elettrica dei film di ZnO in funzione della dimensione media dei nanocristalli.

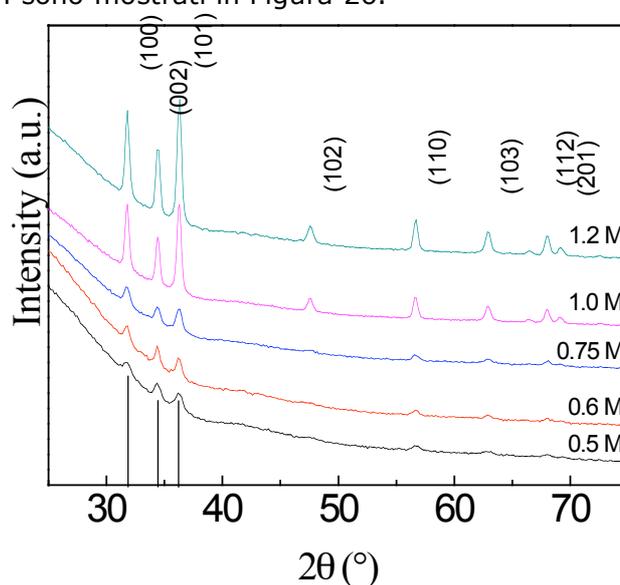
In particolare, in riferimento ad una singola deposizione, lo spessore del film varia da 60 a 85 nm, come conseguenza della maggiore viscosità della TEA rispetto a quella dell'HAc. Tuttavia, esiste una differenza fondamentale tra l'utilizzo di questi due additivi per il controllo della reazione di idrolisi del precursore dello zinco. L'HAc richiede un riscaldamento della soluzione fino ad una temperatura di 50 °C, invece l'azione complessante della TEA risulta molto più efficace, consentendo di condurre l'intero processo a temperatura ambiente. Inoltre, un ulteriore svantaggio presentato dall'HAc è quello che lo ZnO risulta solubile in HAc, impedendo così di realizzare deposizioni multiple.

Pertanto, nel prosieguo della sperimentazione il controllo degli equilibri di idrolisi del precursore dello zinco e di solubilità dell'idrossido di zinco si è utilizzato esclusivamente la TEA. In particolare, si è esplorato l'effetto dell'incremento della concentrazione molare del precursore di ossido di zinco, lo zinco acetato diidrato, sulle proprietà morfologiche, ottiche ed elettriche dei film di ZnO ottenuti mediante singola deposizione.

### Film ottenuti dalla soluzione 3 con diverse concentrazione di $Zn^{2+}$

In questo paragrafo si esamineranno le proprietà dei film ottenuti da soluzioni a diversa concentrazione di ione zinco ( $[Zn^{2+}] = 0,50\text{ M}; 0,60\text{ M}; 0,75\text{ M}; 1,0\text{ M}; 1,2\text{ M}$ ) utilizzando come agente stabilizzante la tri-etanol-ammina. I risultati si riferiscono a film ottenuti per singola deposizione e sottoposti ad un trattamento termico di due ore alla temperatura di 600 °C in aria.

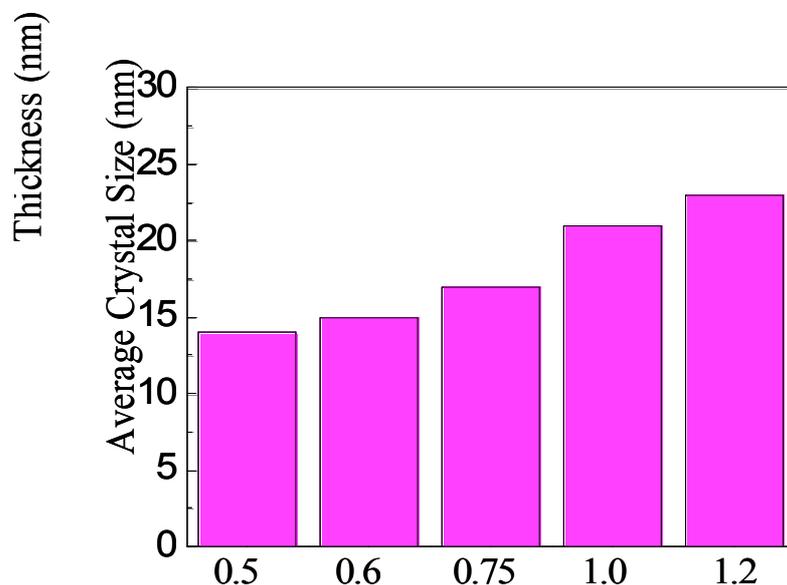
Gli spettri ai raggi-X dei film ottenuti a partire da soluzioni con concentrazione del precursore variabile tra 0,5 e 1,2 M sono mostrati in Figura 26.



**Figura 26.** Spettri ai raggi-X dei film ottenuti dalla soluzione 3 con diverse concentrazioni di  $Zn^{2+}$ .

L'effetto dell'aumento del grado di cristallinità di ZnO con struttura esagonale tipo wurtzite all'aumentare della concentrazione della soluzione risulta evidente, anche se sembra esserci un

effetto di saturazione nel passare dalla concentrazione pari a 1,0 M a quella 1,2 M. Questo effetto è confermato anche dall'andamento della dimensione media dei nanocristalli in funzione della concentrazione, mostrato in Figura 27.



**Figura 27.** Andamento della dimensione media dei nanocristalli di ZnO in funzione della concentrazione molare del precursore in soluzione.

La dimensione media dei nanocristalli varia da 14 a circa 21 nm, al variare della concentrazione della soluzione del precursore da 0,5 a 1,0 M. Aumentando la concentrazione da 1,0 a 1,2 M la dimensione media dei nanocristalli risulta praticamente inalterata, in quanto la differenza riscontrata (circa 1 nm) rientra ampiamente nell'ambito dell'errore sperimentale associato alla determinazione.

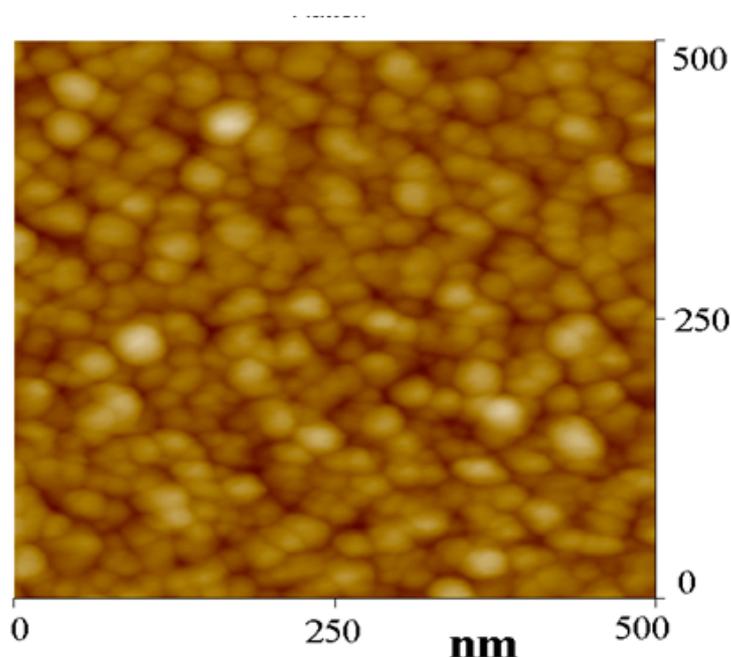
**Figura 28.** Andamento dello spessore dei film di ZnO in funzione della concentrazione molare della soluzione di partenza.

L'andamento dello spessore dei film in funzione della concentrazione della soluzione di partenza, Figura 28, sembra ulteriormente confermare questo effetto di saturazione. Infatti lo spessore del film cresce con la concentrazione molare del precursore e raggiunge il valore di circa 122 nm in corrispondenza del valore di concentrazione pari a 1,0 M. Un ulteriore aumento di concentrazione fino al valore di 1,2 M non sembra comportare un significativo incremento dello spessore del film.

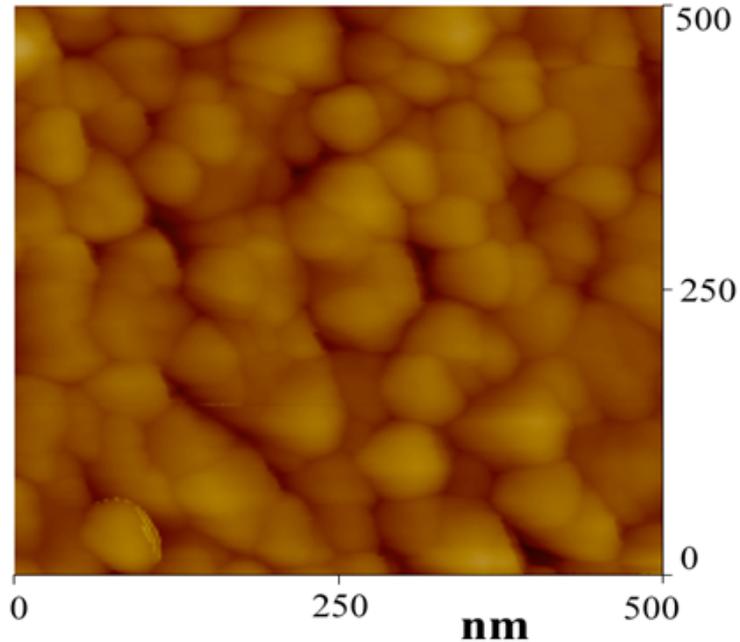
Infatti, come precedentemente dimostrato, sia la viscosità che la densità della soluzione concorrono allo spessore del film, anche se in maniera inversa. Pertanto l'aumento del contenuto di TEA da un lato fa aumentare la viscosità ma al tempo stesso comporta la possibilità di avere soluzioni sempre più concentrate, e quindi sempre più dense. Pertanto in un primo momento l'effetto dell'aumento di viscosità è predominante, comportando quindi un aumento dello spessore del film. Tuttavia all'aumentare della concentrazione della soluzione aumenta anche la sua densità, producendo un effetto contrario sullo spessore del film e realizzando un effetto plateau.

Le caratteristiche morfologiche dei film realizzati da soluzioni di concentrazione pari a 0,50 e 1,0 M sono osservabili dalle immagini AFM (Atomic Force Microscope) riportate, rispettivamente, nelle Figure 29 e 30. Si evidenzia l'uniformità delle superfici dei film che presentano una struttura granulare regolare. All'aumentare della concentrazione del precursore si riscontra un aumento della dimensione dei grani, in accordo con le dimensioni dei nanocristalli valutate precedentemente con la formula di Scherrer.

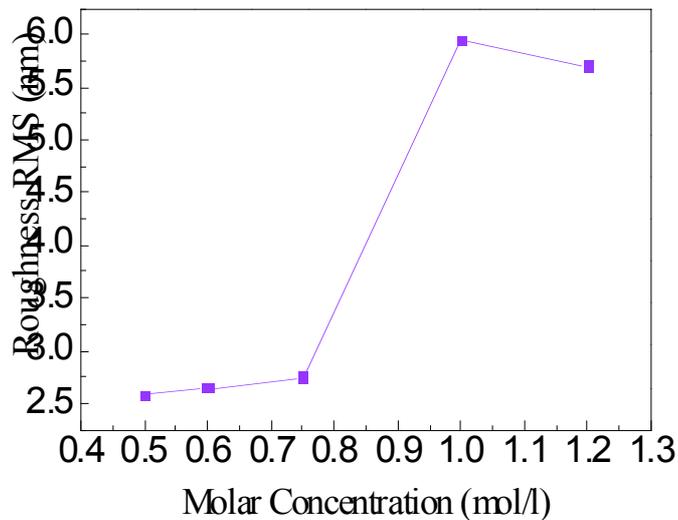
Da queste immagini AFM è possibile valutare la rugosità superficiale dei film, riportata in Figura 31 come scarto quadratico medio (rms) in funzione della concentrazione della soluzione.



**Figura 29.** Immagine dall'alto del film di ZnO ottenuto da una soluzione di concentrazione pari a 0,50 M.



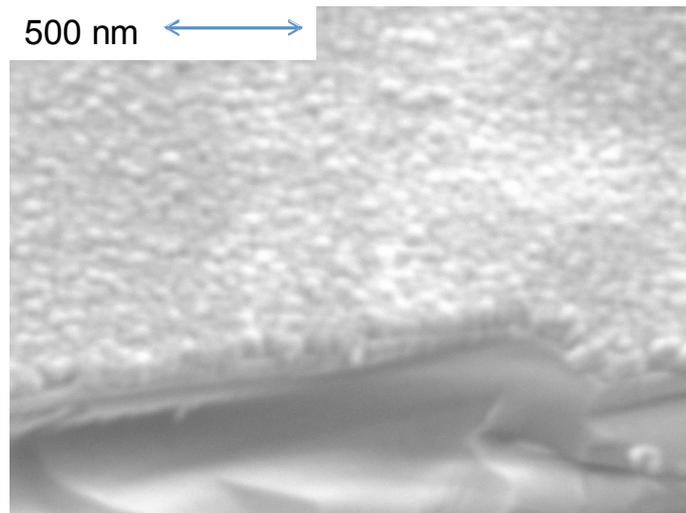
**Figura 30.** Immagine dall'alto del film di ZnO ottenuto da una soluzione di concentrazione pari a 1,0 M.



**Figura 31.** Rugosità superficiale dei film espressa come scarto quadratico medio (rms) in funzione della concentrazione molare del precursore in soluzione.

E' possibile notare che la rugosità superficiale dei film aumenta all'aumentare della concentrazione molare del precursore in soluzione raggiungendo un massimo in corrispondenza del valore di 1,0 M. Oltre questo valore si ha una leggera diminuzione dello spessore. Il massimo valore è compreso tra 6 e 7 nm e risulta maggiore di quello ottenibile mediante le comuni tecniche di deposizione da alta temperatura in aria. La rugosità superficiale è un importante requisito per l'applicazione in quanto conferisce al film l'abilità di far aumentare il cammino ottico della luce all'interno del dispositivo. Un valore ottimale è nell'ordine di qualche

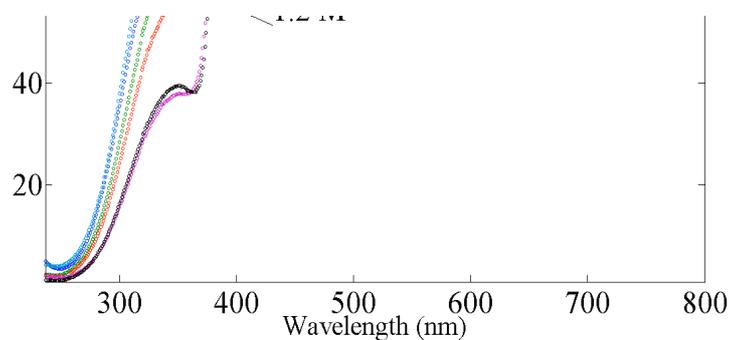
decina di nanometri, che potrebbe essere ottenuto mediante un attacco chimico selettivo dopo la deposizione del film.



**Figura 32.** Immagine SEM del film di ZnO ottenuto da una soluzione di concentrazione pari a 1,0 M.

Lo studio delle proprietà morfologiche dei film è stato completato utilizzando la microscopia elettronica a scansione (SEM). In Figura 32 viene mostrata un'immagine SEM del film ottenuto da una soluzione di concentrazione pari a 1,0 M. Si conferma l'eccellente uniformità del film sul substrato vetroso, la sua natura granulare così come il valore dello spessore che era stato precedentemente valutato con il profilometro (circa 125 nm).

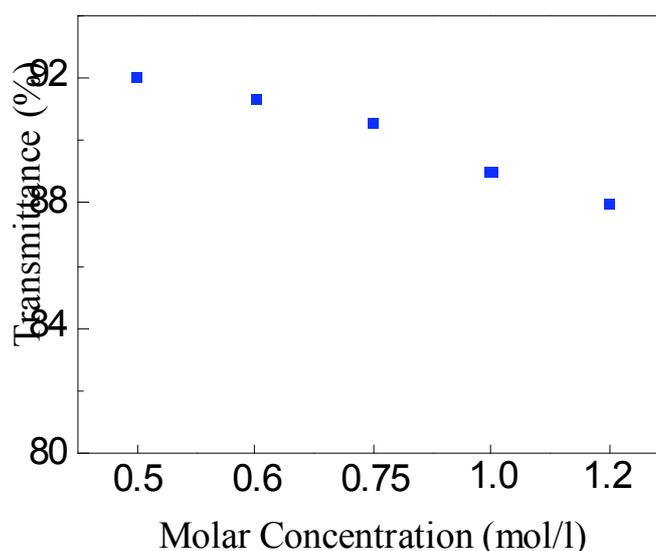
La caratterizzazione delle proprietà ottiche dei film di ZnO è stata eseguita registrando le curve di trasmittanza nell'intervallo di lunghezza d'onda compreso tra 200 e 800 nm, come mostrato in Figura 33.



**Figura 33.** Curve di trasmittanza per i film di ZnO ottenuti da soluzioni a diversa concentrazione contenenti TEA.

Si nota che la trasmittanza dei film di ZnO dipende dalla concentrazione del precursore nella soluzione di partenza e che essa diminuisce all'aumentare della concentrazione, in accordo con il concomitante aumento dello spessore del film e quindi del suo assorbimento. Ancora una volta si nota una seconda gap nell'intervallo dell'ultravioletto che potrebbe essere dovuta alla presenza nel film di residue zone amorfe. Questa ipotesi trova conferma anche dal fatto che quando il grado di cristallinità aumenta, all'aumentare della concentrazione, l'effetto della seconda gap tende a diminuire e la trasmittanza si abbassa.

A partire dalle curve mostrate in Figura 33, è possibile valutare la trasmittanza media dei film di ZnO nell'intervallo del visibile (380-780 nm) ed in Figura 34 tali valori sono riportati in funzione del valore della concentrazione molare della soluzione di partenza.



**Figura 34.** Valori di trasmittanza media nell'intervallo del visibile dei film di ZnO in funzione della concentrazione molare del precursore di ZnO nella soluzione.

Si nota che il valore medio della trasmittanza diminuisce all'aumentare della concentrazione molare del precursore, passando dal 92% all'88%. In corrispondenza del valore di concentrazione pari a 1,0 M si ha una trasmittanza media nel visibile di circa il 90%, valore accettabile per le applicazioni fotovoltaiche. Da questa figura è facile capire che non c'è convenienza nell'aumentare la concentrazione molare del precursore oltre 1,0 M, in quanto la trasparenza dello strato di ossido di zinco diventa inferiore al 90%, che è uno dei principali requisiti del TCO nelle applicazioni fotovoltaiche.

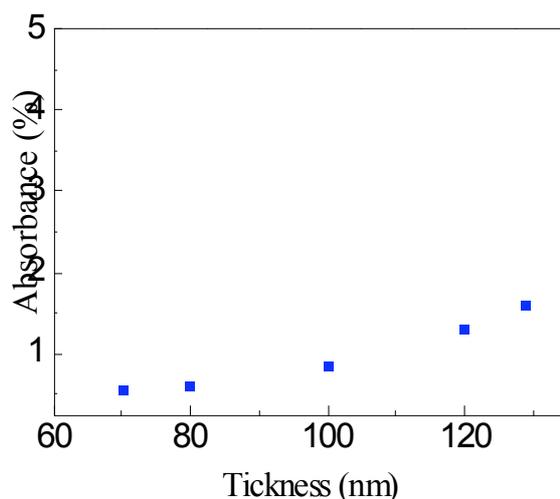
Note le curve di trasmittanza e quelle di riflettanza (qui non mostrate), è possibile valutare le curve di assorbanza, mostrate in Figura 35.

Le curve di assorbanza mostrano in maniera complementare che l'assorbimento dei film cresce con la concentrazione molare del precursore nella soluzione di partenza, come conseguenza dell'aumentato spessore dei film di ossido di zinco.

**Figura 35.** Curve di assorbanza per i film di ZnO ottenuti da soluzioni a diversa concentrazione contenenti TEA.

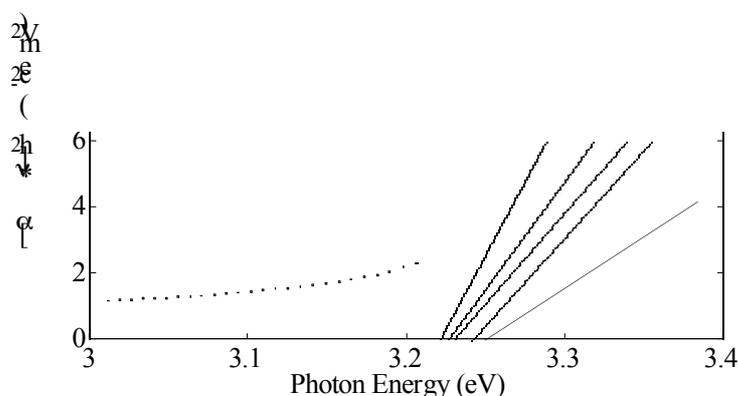
Analogamente a quanto fatto per le curve di trasmittanza, è possibile valutare il valor medio dell'assorbimento dei film di ZnO nell'intervallo del visibile a partire dalle curve mostrate in Figura 35, ed in Figura 36 tali valori sono riportati in funzione del valore dello spessore dei film. L'assorbimento medio aumenta con lo spessore del film passando da 0,45%, nel caso di film ottenuti a partire da una soluzione del precursore di concentrazione pari a 0,5 M, a circa l'1,8% nel caso di concentrazione pari a 1,2 M. Per uno spessore di circa 120 nm, corrispondente al film di ZnO ottenuto dalla soluzione di concentrazione pari a 1,0 M, si ha un assorbimento di poco superiore all'1%: circa 1.2%.

Si osservi che in tutti i casi il valor medio della riflettanza nell'intervallo del visibile dei film di ZnO è circa uguale al 9.5%.



**Figura 36.** Valori di assorbanza media nell'intervallo del visibile dei film di ZnO in funzione dello spessore dei film di ZnO.

A partire dalle curve di assorbanza, è possibile valutare il coefficiente di assorbimento noto lo spessore dei film. Dopo aver normalizzato il coefficiente di assorbimento ( $\alpha$ ) con l'energia del fotone ( $h\nu$ ) incidente è possibile valutare la "bandgap" ottica del materiale a partire dalle curve del coefficiente di assorbimento in funzione dell'energia del fotone, come intersezione del prolungamento del tratto lineare con l'asse x, ovvero l'asse delle energie. La procedura dettagliata di questo procedimento è riportata nella nota bibliografica [14]. Nella Figura 37 si riporta il coefficiente di assorbimento normalizzato all'energia per i film di ZnO in funzione dell'energia del fotone incidente.



**Figura 37.** Coefficiente di assorbimento normalizzato dei film di ZnO in funzione dell'energia dei fotoni incidenti.

Dalle curve di Figura 37 è possibile valutare i valori della "bandgap" ottica dei film di ZnO, che sono riportati in Tabella 5.

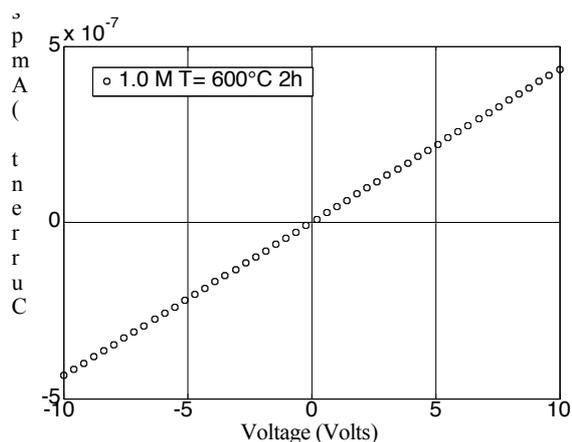
**Tabella 5.** Valori della "bandgap" ottica dei film di ZnO in funzione della concentrazione molare del precursore in soluzione.

Concentrazione (mol/l)	Bandgap (eV)
0,5	3,282
0,6	3,275
0,75	3,272
1,0	3,249
1,2	3,243

Dalla Tabella 5 si evince che i valori di "bandgap" ottiche dei film di ZnO si trovano nell'intervallo di valori da 3.28 a 3.24 eV, in accordo con i dati di letteratura.

In particolare la "bandgap" diminuisce quando la concentrazione molare del precursore aumenta, in quanto il film ottenuto da una soluzione più concentrata, presentando uno spessore più elevato, ha un numero maggiore di difetti, influenzando così la "bandgap" del materiale in maniera simile all'effetto di un eventuale atomo drogante.

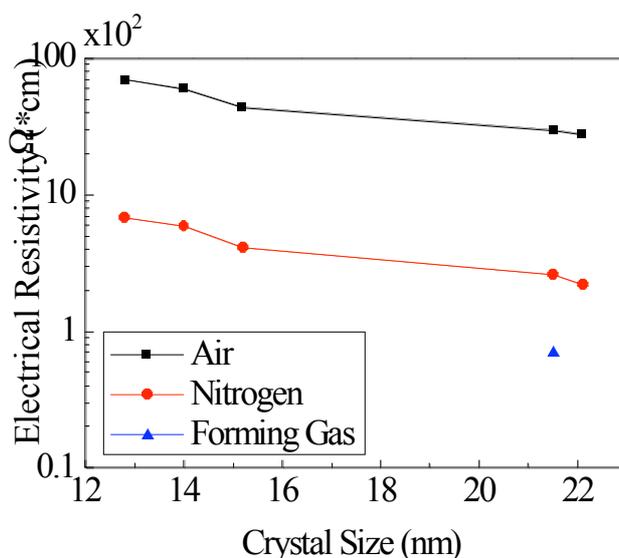
La caratterizzazione elettrica dei film di ZnO è stata eseguita mediante lo strumento di misura H.P. 4142 B., in configurazione a quattro punte che consente di ottenere le caratteristiche curve corrente - tensione (I-V). Nella Figura 38, come esempio, si riporta la curva I-V relativa al film di ZnO ottenuto a partire da una soluzione di concentrazione pari a 1,0 M contenente TEA.



**Figura 38.** Caratteristica curva corrente - tensione (I-V) del film di ZnO ottenuto da una soluzione di concentrazione pari a 1,0 M contenete TEA.

A partire dalle curve I-V, mediante applicazione delle leggi di Ohm, è possibile valutare la resistività elettrica del materiale.

In Figura 39, si riporta l'andamento della resistività elettrica in funzione della dimensione media dei nanocristalli di ZnO.



**Figura 39.** Resistività elettrica dei film ZnO, sottoposti a trattamenti termici eseguiti in atmosfere diverse, in funzione della dimensione media dei nanocristalli.

La Figura 39 mostra chiaramente che all'aumentare della dimensione media dei nano cristalli, a parità di atmosfera, la resistività elettrica dei film diminuisce. Una interpretazione di questo risultato può essere dovuta al fatto che a nanocristalli più grossi corrispondono grani più piccoli, cioè un numero minore di interfacce tra grani nanocristallini, tali zone rappresentano un ostacolo al passaggio di corrente elettrica e quindi un ulteriore contributo di resistività elettrica. Inoltre dalla Figura 39 si evince che quando i film di ZnO sono sottoposti ad un trattamento termico in azoto anziché in aria, a parità di tutte le altre condizioni, la loro resistività elettrica diminuisce di più di un ordine di grandezza, mentre se al primo trattamento termico in aria a 600 °C si fa seguire un secondo trattamento in "forming" gas (una miscela gassosa di argon ed idrogeno, al 3% di H<sub>2</sub>) a 250 °C, la resistività diminuisce di quasi due ordini di grandezza rispetto al valore riscontrato per i film trattati in aria. Per capire la ragione fisica di questo comportamento, bisogna considerare i meccanismi di conduzione all'interno di materiali semiconduttori, quali l'ossido di zinco. In questi materiali la conduzione elettrica è dovuta o ad elementi droganti esterni introdotti opportunamente nel materiale, quali atomi di Alluminio, Boro etc., o a difetti intrinseci del materiale quali vacanze di ossigeno. Quando il trattamento termico viene effettuato in un ambiente povero di ossigeno (ad esempio in azoto), le vacanze di ossigeno vengono indotte nel film causando un aumento di conduzione e quindi una riduzione della resistività elettrica. In questo caso, il più basso valore di resistività si misura in corrispondenza di film ottenuti a partire da una concentrazione del precursore in soluzione pari ad 1,0 M e quando al primo trattamento termico in aria viene fatto seguire un secondo ciclo termico in "forming" gas a 250 °C. Essa vale 60 Ω·cm. Tale valore è alto per le applicazioni fotovoltaiche ma è relativamente basso se confrontato con altri valori di resistività presenti in letteratura per film di ZnO ottenuti per sol-gel. Infatti la tecnica sol-gel, a differenza di altri metodi di deposizione, consente di ottenere dei film di ZnO con elevata stechiometria ovvero con un numero molto basso di vacanze di ossigeno e quindi di difetti intrinseci. Pertanto per ottenere valori di resistività inferiori è necessario introdurre un drogante, attività che sarà svolta nell'ambito del II semestre di sperimentazione.

## Conclusioni

L'attività svolta nel I semestre ha riguardato lo studio e l'ottimizzazione delle condizioni di sintesi per l'ottenimento di film di ZnO omogenei e trasparenti tramite una innovativa procedura di sintesi Sol-Gel. Infatti, sulla base dei risultati finora esposti in letteratura, si è riusciti a controllare, in modo efficace ed originale, l'aspetto chiave della sintesi: il controllo dell'idrolisi del precursore molecolare dello zinco, zinco acetato diidrato, evitando la precipitazione dell'idrossido di zinco. L'utilizzo della tri-etanol-ammina ha consentito di eseguire l'intera procedura di sintesi a temperatura ambiente. Tutti i film sono stati ottenuti per "dip-coating". Di seguito si riassumono le caratteristiche che sono state ottimizzate nella procedura di sintesi:

- ✓ Attacco chimico del substrato in NaOH per 15 minuti;
- ✓ Velocità di estrazione pari a 10 mm/min;
- ✓ Uso di una soluzione con TEA e concentrazione molare del precursore pari a 1,0 M;
- ✓ Temperatura di trattamento pari a 600°C e tempo pari a ½ h.

In queste condizioni si ottengono film di ZnO con le seguenti caratteristiche:

- ✓ Buona omogeneità e uniformità al substrato;
- ✓ Buona aderenza: forza di adesione pari a 150 Kg/cm<sup>2</sup>;
- ✓ Spessore del film (singola deposizione) pari a circa 125 nm;
- ✓ Dimensione media dei cristalli pari a circa 20 nm;
- ✓ Trasparenza nell'intervallo del visibile pari a circa 90%;
- ✓ Valor medio della rugosità superficiale pari a circa 6 nm;
- ✓ Resistività elettrica pari a 60 Ω·cm (dopo trattamento in "forming" gas a 250 °C).

Le proprietà ottenute sono soddisfacenti per le applicazioni fotovoltaiche ad eccezione della resistività elettrica che va ridotta, e questo sarà oggetto della sperimentazione che si svolgerà nel secondo semestre di attività.

## **Bibliografia**

- [1] Sentaurus Device User Guide Version Z-2007.03, March 2007, Synopsys.
- [2] L. Spanhel, J. Sol-Gel Sci. Technol. (2006) 39: 7-24.
- [3] L. Znaidi, Mater. Sci. Eng. B (2010) 174: 18-30.
- [4] L. Spanhel e M. A. Anderson, J. Am. Chem. Soc. (1991) 113: 2826-2833.
- [5] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, S. Sakka, J. Ceram. Soc. Jpn (1996) 104: 296-300.
- [6] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, Thin Solid Films (1997) 306: 78-85.
- [7] L. Znaidi, G.J.A.A. Soler Illia, R. Le Guennic, C. Sanchez, A. Kanaev, J. Sol-Gel Sci. Technol. (2003) 26: 817-821.
- [8] L. Znaidi, G.J.A.A. Soler Illia, S. Benyahia, C. Sanchez, A. Kanaev, Thin Solid Films (2003) 428: 257-262.
- [9] Y.S. Kim, W.P. Tai, S.J. Shu, Thin Solid Films (2005) 491: 153-160.
- [10] S. O'Brien, L.H.K. Koh, G. M. Crean, Thin Solid Films (2008) 516: 1391-1395.
- [11] M. Çopuroğlu, L.H.K. Koh, S. O'Brien, G.M. Crean, J. Sol-Gel Sci. Technol. (2009) 52: 432-438.
- [12] M. Dutta, S. Mridha, D. Basak, Appl. Surf. Sci. (2008) 254: 2743-2747.
- [13] W. L. Bragg and W. H. Bragg, The Crystalline state, (McMillan, New York, 1933), p.189.
- [14] N. Shakti and P.S. Gupta, Appl. Phys. Research (2010), 2: 19.