



Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e  
lo sviluppo economico sostenibile



*Ministero dello Sviluppo Economico*

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

## Sintesi via sol-gel di ossidi trasparenti e conduttivi a base di ZnO per applicazioni fotovoltaiche

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



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

Report RdS/2012/210

SINTESI VIA SOL-GEL DI OSSIDI TRASPARENTI E CONDUTTIVI A BASE DI ZnO PER APPLICAZIONI FOTVOLTAICHE

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

Settembre 2012

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 del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA

## Indice

Sommario.....	4
Introduzione .....	5
Descrizione delle attività svolte e risultati .....	8
1. <i>La sintesi dei film multi-strato di ZnO, puri o drogati</i>	8
2. <i>La morfologia dei film multi-strato di ZnO, puri o drogati, e la loro caratterizzazione ai raggi-X</i>	11
3. <i>La caratterizzazione ottica dei film multi-strato di ZnO, puri o drogati</i>	16
4. <i>Trattamenti termici in atmosfera riducente: il drogaggio con H<sub>2</sub></i>	17
5. <i>La sintesi dei film multi-strato di ZnO, puri o drogati, in campo basico</i>	22
6. <i>La caratterizzazione dei film mono- e multi-strato di ZnO, puri o drogati, ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0</i>	23
7. <i>La caratterizzazione dei film mono- e multi-strato di ZnO, puri o drogati, ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 9,0</i>	27
Conclusioni.....	30
Riferimenti bibliografici .....	32
Abbreviazioni ed acronimi .....	33
Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività .....	34

## Sommario

L'utilizzo di una tecnica "no-vacuum", quale quella sol-gel, per la realizzazione di un film sottile di ZnO (TCO) con caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche tali da candidarlo come elemento attivo di un elettrodo frontale di una cella solare a film-sottile (TFSC) rappresenta l'idea alla base di questo progetto di ricerca.

Per perseguire questo obiettivo si sono esplorate diverse strategie, tra loro sinergiche, quali la realizzazione di film multi-strato, il drogaggio con elementi aliovalenti a partire dal B e/o con l'idrogeno, l'utilizzo di valori elevati del pH (campo basico) del mezzo di reazione.

Il drogaggio dei film è stato eseguito perseguendo due strategie diverse. Una ricorreva all'utilizzo di un elemento aliovalente, il boro; l'altra prevedeva il ricorso a trattamenti termici eseguiti in atmosfera parzialmente riducente, utilizzando una miscela gassosa di azoto ed idrogeno (FG). Il livello di drogaggio ottimale per ora raggiunto si ha per un film ZnO:B (0,8 % in atomi); mentre il trattamento termico ottimale in FG (H<sub>2</sub> 5 % in volume) è risultato essere 450 °C per 0,5 h.

A partire da una soluzione-scorta a pH = 7,6, si sono ottenuti valori di spessore significativamente elevati che hanno raggiunto i valori superiori a 400 nm per i film a 10 strati di ZnO e di ZnO:B (0,8 % in atomi). Le caratteristiche morfologiche di questi film multi-strato risultano migliorate rispetto a quelle dei film mono-strato, mostrando maggiore uniformità ed omogeneità e minore porosità. Il grado di cristallinità dei film multi-strato risulta più elevato e le caratteristiche ottiche non subiscono particolari decadimenti se confrontate con quelle dei film mono-strato, riuscendo a conservare una trasmittanza di circa l'85 %, come valore medio calcolato sull'intero intervallo spettrale del visibile.

I film ottenuti dalla soluzione-scorta a pH 8,0, presentano a parità del numero di strati, valori di spessore estremamente più elevati. Ad esempio, per i film a 8 strati di ZnO, si osserva uno spessore di circa 775 nm (pH=8,0) invece che circa di 300 nm (pH=7,6). Le caratteristiche morfologiche appaiono migliorate e la dimensione media dei grani cristallini risulta più elevata. Questi miglioramenti si riflettono sui valori di resistività, che a parità del numero di strati, risultano essere più bassi dei corrispondenti film ottenuti a pH = 7,6.

La sperimentazione sui film ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 9,0 è solo all'inizio, anche se si è già ottenuto uno dei risultati più significativi dell'intera sperimentazione. Infatti, questi film sono caratterizzati da valori di trasmittanza diffusa elevata, tale da consentire un efficace intrappolamento della radiazione luminosa all'interno della cella e da più bassi valori di resistenza.

Utilizzando un film a 8 strati di ZnO:B (0,8 % in atomi) ottenuto da questa soluzione si è realizzata una TFSC che presenta le seguenti caratteristiche:  $V_{oc} = 0,4$  V;  $I_{sc} = 10$  mA; fattore di riempimento = 27,8%; efficienza pari a circa 1.3 %.

La cella ottenuta rappresenta uno dei primi esempi di TFSC che utilizza un elettrodo frontale ottenuto via sol-gel.

## Introduzione

Nell'ambito della tecnologia delle celle fotovoltaiche, le celle a film-sottile (TFSC) suscitano un crescente interesse rispetto ai tradizionali moduli a silicio cristallino, come si evince dal grafico riportato in Figura 1 che proviene da un recente report della Commissione Europea (PV Status Report 2011).

Fig. 7: Annual PV Production capacities of Thin-Film and Crystalline Silicon based solar modules.

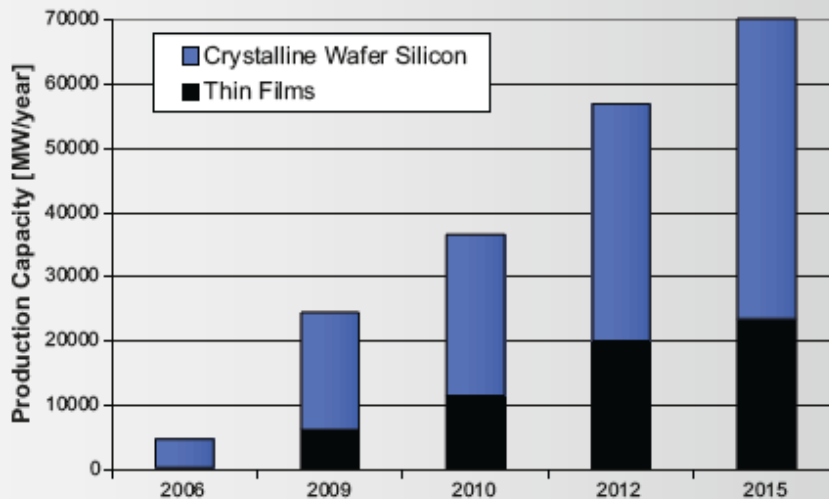
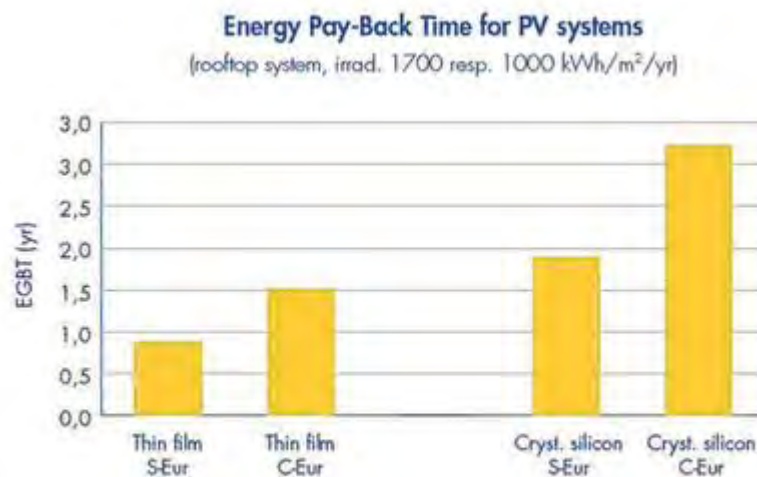


Figura 1. Capacità di produzione di energia fotovoltaica (MW/anno) da moduli solari basati su tecnologie a film-sottile ("Thin-Film") ed a silicio cristallino ("cristalline Wafer Silicon").

Le motivazioni alla base di tale andamento sono da ricercare, principalmente, nei più bassi valori di "Energy pay-back time" delle TFSC, oltre agli evidenti vantaggi economici connessi con la metodologia di preparazione. L'energy pay-back time rappresenta il tempo richiesto per ottenere da un pannello solare una quantità di energia pari a quella necessaria per compensare il suo costo di produzione.



Source: Alsema, De Wild, Fthenakis, 21st European Photovoltaic Energy Conference, Dresden, 2006

<http://www.a-sipv.com>

Figura 2. Confronto tra i valori di "Energy pay-back time" di celle a film-sottile e a silicio cristallino operanti in Sud Europa (S-Eur) ed in Centro Europa (C-Eur).

Come si evince dalla Figura 2, i valori relativi ai moduli a film-sottile sono di gran lunga inferiori a quelli dei moduli a silicio cristallino. Risulta evidente che la riduzione del costo di produzione di una TFSC rappresenta uno dei fattori chiave per renderne sempre più efficace l'utilizzo e sempre più estesa l'applicazione tecnologica.

Un tipico dispositivo a film-sottile è schematizzato in Figura 3. Esso consiste di una serie di strati sovrapposti depositati su un substrato di vetro (glass), al di sotto del quale si trova uno strato di un ossido conduttivo e trasparente (TCO) che insieme al vetro costituisce l'interfaccia con la radiazione solare (elettrodo frontale). In successione si incontrano gli strati attivi di silicio "amorfo" (a-Si:H), uno di tipo p, uno intrinseco ed uno di tipo n accoppiati in sequenza che poggiano su uno strato di ossido di zinco (ZnO) che a sua volta poggia su un elettrodo metallico, tipicamente argento (Ag).

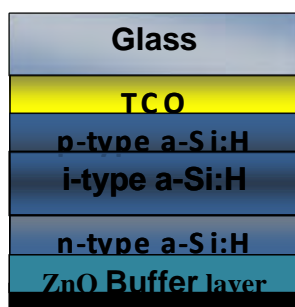


Figura 3. Schema di dispositivo a film-sottile.

Le TFSC vengono generalmente preparate mediante tecniche di deposizione in alto vuoto quali CVD, PECVD, o in aria ("sputtering"). Tali tecniche sebbene consentano di ottenere una buona aderenza del film al substrato e di controllare facilmente sia lo spessore che la morfologia dei vari strati, 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 e dissipano forti quantità di energia (circa 200-300 kWh per deposizione).

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

La metodologia di sintesi sol-gel 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".

Questa l'attività di ricerca si basa sui risultati conseguiti in una precedente sperimentazione svolta nell'ambito di un accordo di collaborazione tra ENEA ed Università di Napoli Federico II previsto dal piano di ricerca 2010 [2-3]. Questi risultati avevano consentito la messa a punto di una procedura di sintesi sol-gel, completamente a temperatura ambiente, per film di ZnO, che, consentendo il controllo degli equilibri simultanei di idrolisi e solubilità dei precursori molecolari utilizzati, permetteva di ottenere film di ZnO puro con interessanti caratteristiche quali [2-3]: buona adesione del film al substrato di partenza; alta trasmittanza nell'intervallo del visibile (> 90%); elevato spessore del film in una singola deposizione (125

nm); uniformità, bassa porosità e buona rugosità superficiale (8 nm); valore di resistività elettrica bassa per un film di ZnO puro ( $8 \Omega \cdot \text{cm}$ ). Questo valore di resistività, pur essendo rilevante per un film di ZnO puro (che ricordiamo essere un semiconduttore a banda larga), non risulta compatibile per le applicazioni fotovoltaiche, che richiedono film con valori di resistività inferiori a  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$  al fine di raccogliere i portatori foto-generati nella cella.

In questo progetto l'attività di ricerca sarà principalmente rivolta l'ottimizzazione delle funzionalità dei film di ZnO ottenuti per sol-gel, con particolare riferimento sia ai requisiti di trasparenza dei film che dovranno essere tali da soddisfare, contemporaneamente, sia una buona trasmissione nell'intervallo del visibile che un efficace intrappolamento della luce all'interno della cella, sia a quelli di conducibilità, che dovranno essere tali da consentire il raggiungimento di valori di resistività compatibili con le applicazioni senza compromettere la trasparenza del mezzo.

Si esploreranno diverse strategie per conseguire questi obiettivi, cercando di operare a due livelli diversi tra loro fortemente interconnessi: da un lato si cercherà di modulare opportunamente i parametri della sintesi, dall'altro si esploreranno nuovi trattamenti post-sintesi. Pertanto si cercherà di diminuire la resistività dei film ZnO sia aumentando lo spessore del film mediante deposizioni multiple che variando alcuni parametri della sintesi, tra cui il pH del mezzo di reazione, che rappresenta il parametro chiave per il controllo degli equilibri simultanei coinvolti nella sintesi. Inoltre sarà esplorata la possibilità del drogaggio dei film di ZnO puri sia mediante opportuni trattamenti termici di post-sintesi esplorando ampi intervalli di temperatura e diverse atmosfere di trattamento termico (drogaggio con idrogeno) che mediante l'aggiunta di elementi donatori, quali il boro (B) e/o l'alluminio (Al).

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

La natura amorfa dei film essiccati così come la natura cristallina dei film sottoposti ad opportuni cicli di trattamento termico è stata studiata mediante diffrazione ai raggi-X, utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert PRO MRD che utilizza la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ). La configurazione ad incidenza radente è stata utilizzata per ottenere la massima sensibilità nel determinare la struttura cristallina dei film. Gli spettri ai raggi-X ad incidenza radente (GIXRD) sono stati collezionati utilizzando un angolo di incidenza pari a  $1,5^\circ$ . La dimensione media dei nanocristalli di ZnO è stata determinata dalla larghezza a metà altezza dei picchi di diffrazione corrispondenti ai piani cristallografici (101) e (002), utilizzando la formula di Scherrer.

La caratterizzazione delle proprietà ottiche nella regione spettrale UV-vis-NIR è stata eseguita mediante uno spettrofotometro a doppio raggio Perkin Elmer Lambda 900.

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

## Descrizione delle attività svolte e risultati

### 1. La sintesi dei film multi-strato di ZnO, puri o drogati

Le condizioni di sintesi dei film di ZnO mono-strato sono quelle che erano state ottimizzate nella precedente sperimentazione [2-7].

Si sono utilizzati i seguenti reattivi: zinco acetato di-idrato (ZAD, grado di purezza pari al 99.999%) come precursore molecolare dello zinco; trietanolammina (TEA, grado di purezza pari al 98%) come agente complessante ed etanolo anidro (EtOH) come solvente.

La soluzione da cui sono stati ottenuti i film (soluzione-scorta) è stata preparata idrolizzando per un giorno a temperatura ambiente la soluzione del precursore (ZAD) in etanolo avente una concentrazione di  $[Zn^{2+}] = 1,0$  M ed in cui è stata aggiunta la quantità opportuna di TEA in modo da realizzare un rapporto molare pari ad 1 tra Zn e TEA. Il pH della soluzione è risultato essere pari a 7,6 e la soluzione è risultata essere stabile su un arco temporale superiore ai due mesi. I film sono stati preparati a temperatura ambiente mediante un "dip-coater" della KSV, immergendo il substrato vetroso (vetrini Corning 1737) nella soluzione-scorta, che veniva successivamente estratto con una velocità pari a 10 mm/min. I film sono stati essiccati in aria alla temperatura di 100 °C per due ore prima di essere sottoposti a successivi trattamenti termici necessari per la formazione della fase ZnO. La cinetica e il meccanismo di cristallizzazione della fase ZnO sono stati ampiamente studiati in precedenza [2-7]. Sulla base di questi risultati, tutti i film preparati in questo studio, dopo lo stadio di essiccazione, sono stati sottoposti ad un trattamento termico in aria a 600 °C per 30 minuti. In Figura 4 è riportato un diagramma di flusso che riassume gli stadi principali della sintesi.

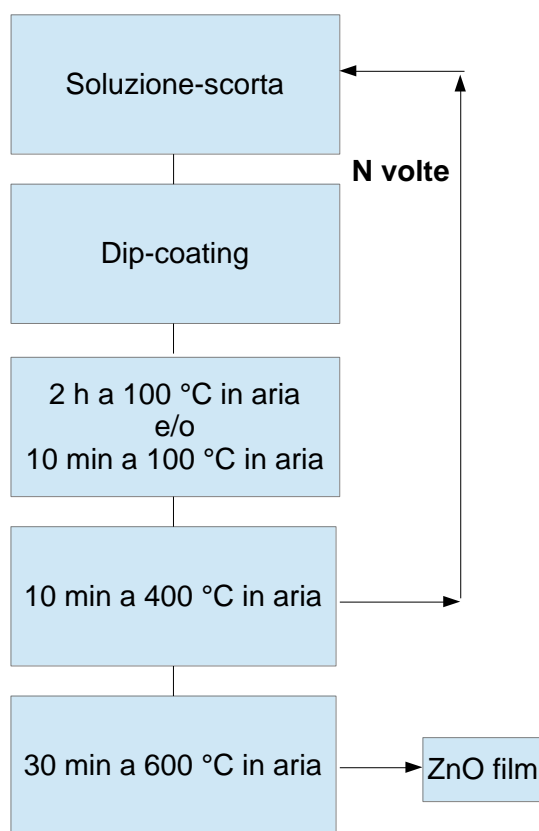


Figura 4. Diagramma di flusso della procedura di sintesi.

I film multi-strato sono ottenuti iterando il processo di "dipping" per un numero di volte pari al numero degli strati che si vogliono ottenere, secondo il percorso indicato dalle frecce in Figura 4. Si nota che rispetto ai film mono-strato è stato inserito un trattamento termico a 400 °C in aria della durata di 10



minuti, che si rende necessario per completare la trasformazione nel prodotto finale e per migliorare le qualità morfologiche dei singoli strati. Inoltre, lo stadio di essiccazione dei film viene ridotto a 10 minuti rispetto alle due ore dei film mono-strato.

Per il drogaggio con un elemento aliovalente donatore, si è scelto di iniziare la sperimentazione a partire dal boro (B). Come precursore molecolare del boro si è utilizzato l'acido borico ( $H_3BO_3$ ), perché può essere facilmente manipolato in aria a temperatura ambiente e grazie al suo basso costo.

L'acido borico è stato aggiunto nella fase iniziale della preparazione della soluzione-scorta, in concomitanza dell'inizio dell'idrolisi in quantità tale da realizzare tre composizioni nominali, 0,5, 0,8 ed 1,0 % (in atomi) rispetto alla quantità di zinco.

Si è eseguito uno studio sistematico per valutare la coppia di valori di concentrazione ottimale da utilizzare: quella della molare di  $[Zn^{2+}]$  nella soluzione-scorta e quella atomica del boro. Si sono misurati i valori di resistività elettrica dei film mono-strato di ZnO:B ottenuti da soluzioni-scorta a tre diverse concentrazioni di  $[Zn^{2+}] = 0,5, 0,75$  e  $1,0$  M, e questi valori sono stati diagrammati in funzione della concentrazione del dopante (Figura 5).

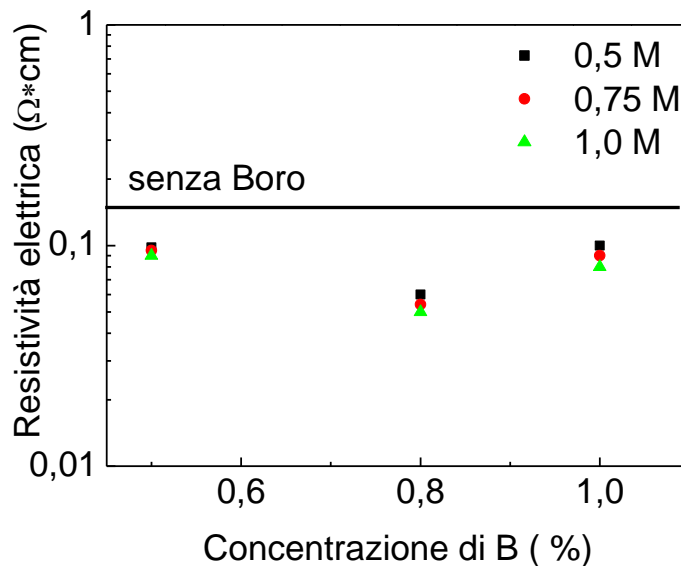


Figura 5. Resistività elettrica di film monostrato di ZnO:B per diversi valori di concentrazione della soluzione-scorta in funzione della concentrazione in atomi di B.

In questa figura viene riportato come riferimento il valore di resistività di film mono-strato di ZnO non drogati. Il B è un elemento trivalente, quindi la sua incorporazione nel reticolo cristallino dello ZnO produce portatori di carica libera che ne abbassano la resistività elettrica. Come previsto, si nota che il drogaggio con il boro riduce in tutti i casi il valore di resistività dei film, anche se di una quantità inferiore rispetto ai valori attesi. Ciò potrebbe essere dovuto a un basso grado di sostituzione dello  $Zn^{2+}$  con  $B^{3+}$  nel reticolo dello ZnO.

In ogni caso, per qualunque valore di  $[Zn^{2+}]$  nella soluzione-scorta il valore di resistività più basso si riscontra per i film ZnO:B con una concentrazione di B = 0,8%.

Le dimensioni dello ione  $B^{3+}$  sono inferiori a quelle di  $Zn^{2+}$ , pertanto la loro presenza all'interno del reticolo di ZnO costituisce un difetto reticolare. Ci si aspetta che la capacità di crescita di grani cristallini difettati sia inferiore a quella di grani non difettati, comportando come effetto complessivo una diminuzione delle dimensioni medie dei grani cristallini nel caso del cristallo difettato. L'esame delle immagini AFM riportate in Figura 6 è in accordo con questa previsione in quanto la dimensione media dei grani di un film mono-strato di ZnO risulta maggiore di quella di un film mono-strato di ZnO:B.

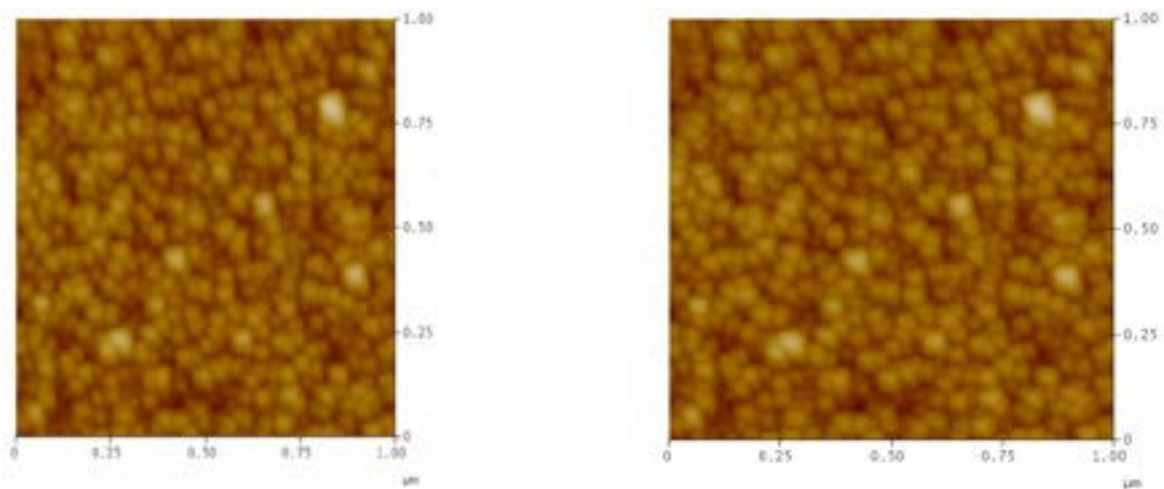


Figura 6. Immagini AFM (vista dall'alto) di film monostrato ottenuti da soluzioni-scorta con  $[Zn^{2+}] = 1,0$  M.  
Immagine a sinistra: ZnO:B (0,8 %); immagine a destra: ZnO.

## 2. La morfologia dei film multi-strato di ZnO, puri o drogati, e la loro caratterizzazione ai raggi-X

Le immagini SEM con vista dall'alto della superficie dei film multi-strato, a 2 (in alto), 4 (al centro) ed 8 (in basso) strati, sia per ZnO (colonna a sinistra) che per ZnO:B (colonna a destra), sono mostrate in Figura 7.

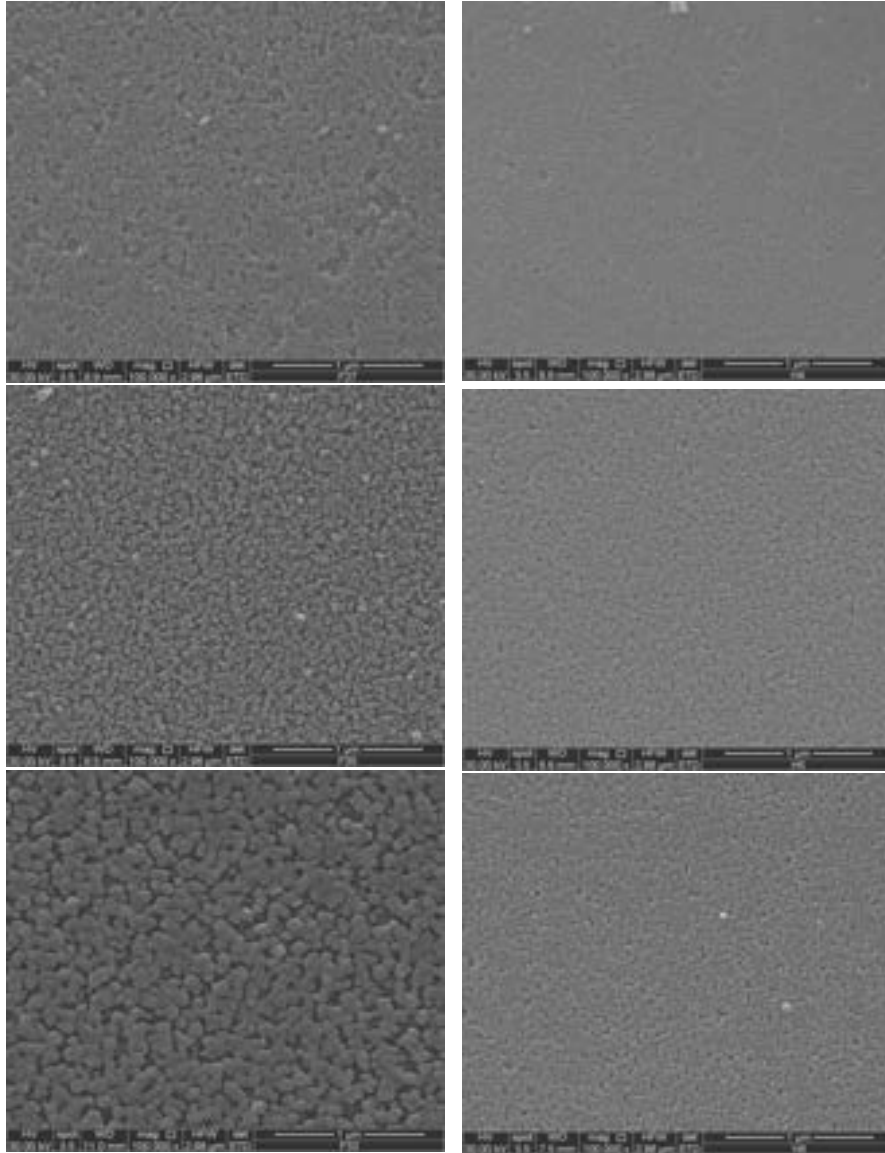


Figura 7. Immagini SEM (vista dall'alto) dei film multi-strato, a 2 (in alto), 4 (al centro) ed 8 (in basso) strati.  
Colonna a sinistra: ZnO; colonna a destra: ZnO:B (0,8 % in atomi).

Queste immagini a basso ingrandimento dimostrano l'elevata uniformità dei film anche a basso numero di strati. La loro porosità, che è già bassa anche con due strati, diminuisce con l'aumentare del numero degli strati. Per meglio evidenziare l'elevata omogeneità dei film e la loro scarsa porosità in Figura 8 vengono mostrate immagini SEM a diverso ingrandimento di un film di ZnO:B (0,8 % in atomi) a quattro strati.

A parità del numero di strati, la tessitura dei grani cristallini dei film drogati appare più uniforme, con dimensioni medie dei grani inferiori, confermando le differenze

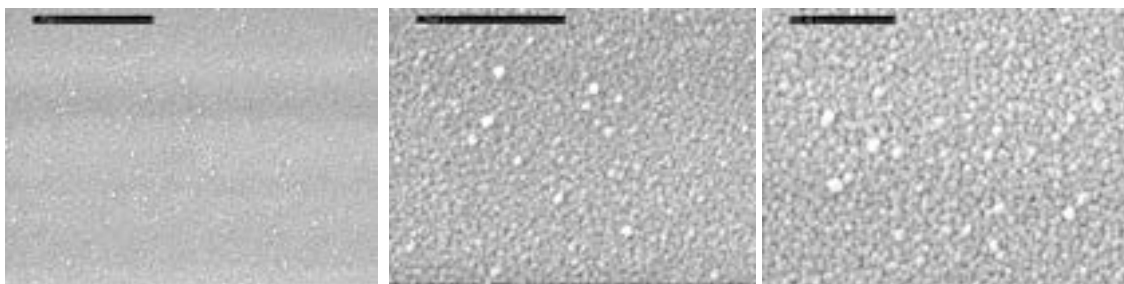


Figura 8. Immagini SEM (vista dall'alto) di un film di ZnO:B (0,8 % in atomi) a 4 strati.

morfologiche osservate per il singolo strato.

Elaborando le immagini AFM dei film drogati e non drogati con 8 e 10 strati (Figura 9) si riscontra che per i film di ZnO la rugosità superficiale dei film (RM), espressa come scarto quadratico medio, non risulta essere molto differente,  $RM = 4,0 \text{ nm}$  (8 strati) e  $RM = 3,8 \text{ nm}$  (10 strati). Invece per i film di ZnO:B, l'incremento della rugosità superficiale risulta molto più significativo passando da  $RM = 2,8 \text{ nm}$  (8 strati) a  $RM = 8,1 \text{ nm}$  (10 strati). L'altezza massima (HM) riscontrata lungo la direzione ortogonale al piano del foglio varia allo stesso modo. Per i film di ZnO,  $HM = 35 \text{ nm}$  (8 strati) e  $HM = 41 \text{ nm}$  (10 strati); mentre per i film di ZnO:B,  $HM = 24 \text{ nm}$  (8 strati) e  $HM = 78 \text{ nm}$  (10 strati).

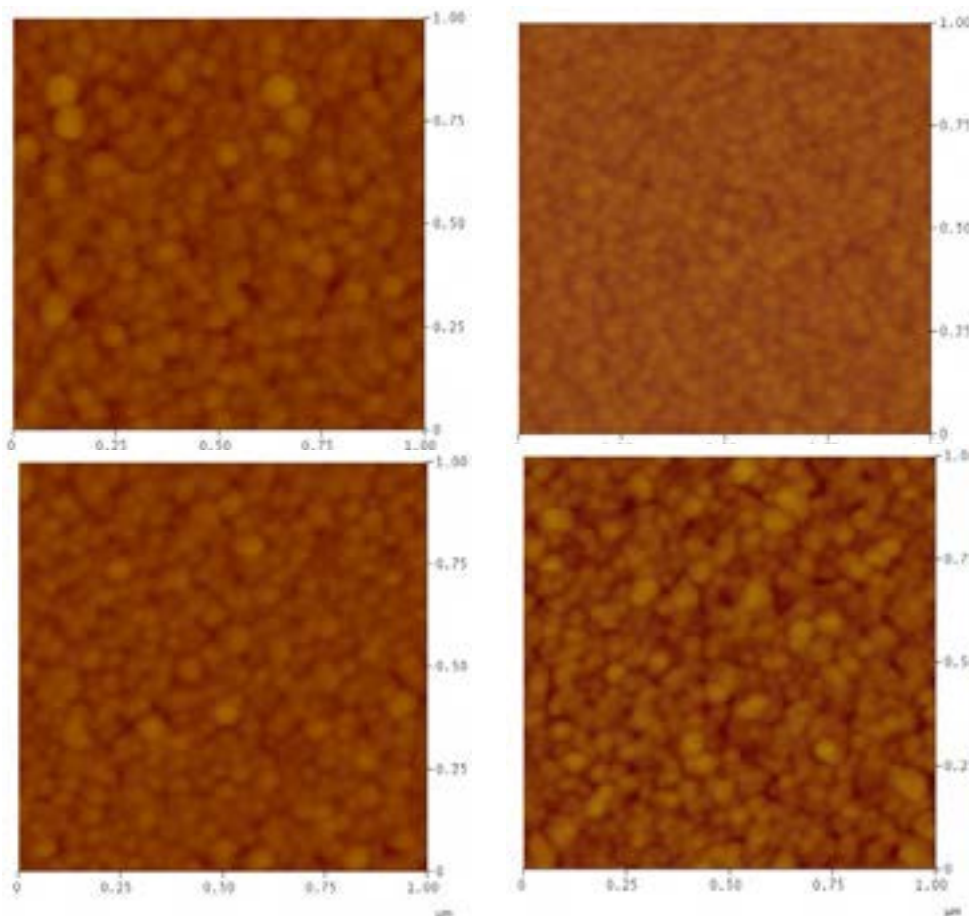


Figura 9. Immagini AFM dei film multi-strato, a 8 (in alto) e 10 (in basso) strati. Colonna a sinistra: ZnO; colonna a destra: ZnO:B (0,8 % in atomi).

Lo spessore dei film multi-strato è stato valutato elaborando le immagini SEM delle sezioni trasversali dei film, come mostrato nelle immagini SEM riportate nella Figura 10, mediante il “software” del microscopio. Lo spessore è stato misurato in più punti, e i valori di seguito riportati si riferiscono al valore medio di tali misurazioni.

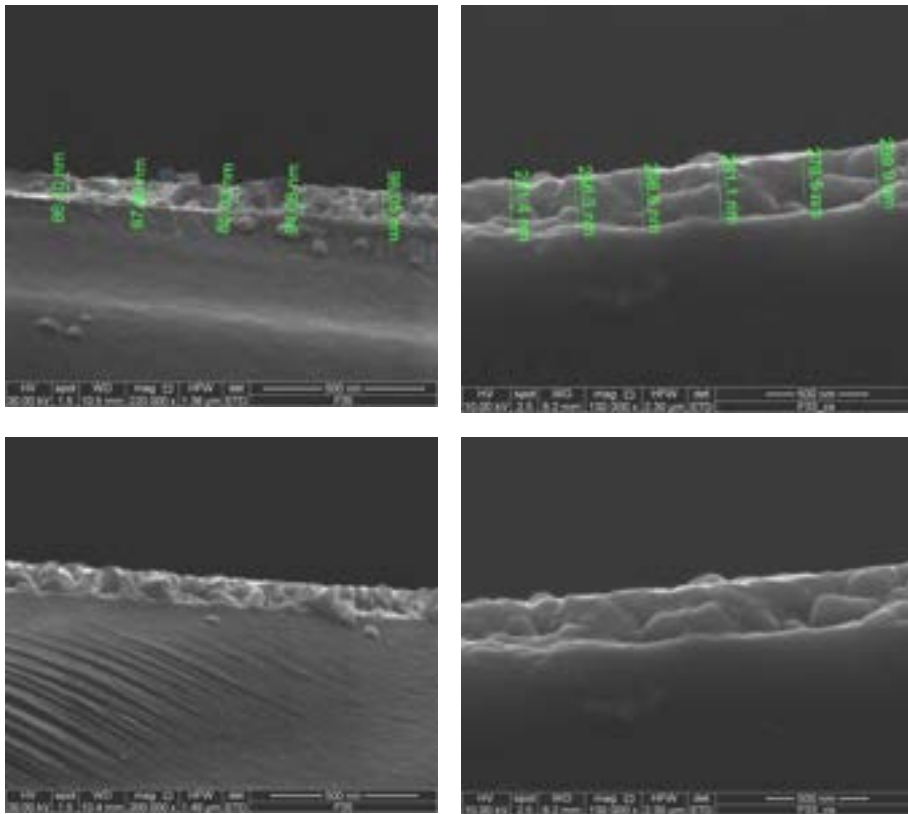


Figura 10. Immagini SEM delle sezioni trasversali dei film. Parte superiore: film a due strati di ZnO (lato sinistro); film a otto strati di ZnO (lato destro). Parte inferiore: film a due strati di ZnO:B (lato sinistro); film a otto strati di ZnO:B (lato destro).

Riportando in grafico l’andamento dei valori dello spessore in funzione del numero di strati (Figura 11) si evince facilmente che: (a) lo spessore aumenta progressivamente con il numero degli strati, raggiungendo il valore di circa 450 nm per 10 strati; (b) a parità di numero di strati, lo spessore dei film non drogati è più alto di quelli dei film drogati con boro (0,8% in atomi).

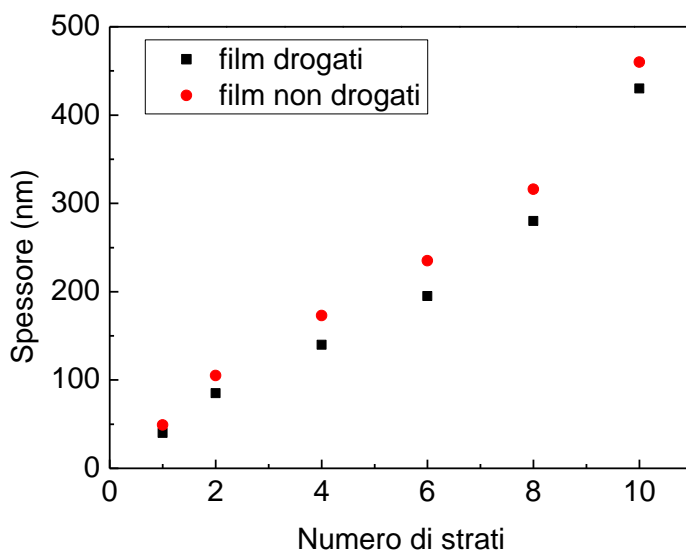


Figura 11. Spessore dei film multi-strato di ZnO e di ZnO:B (0,8 % in atomi) in funzione del numero degli strati.

L'analisi degli spettri GIXRD dei film multi-strato (Figura 12), conferma che la dimensione media dei nanocristalli varia con lo spessore dei film sia per quelli drogati che per quelli non drogati.

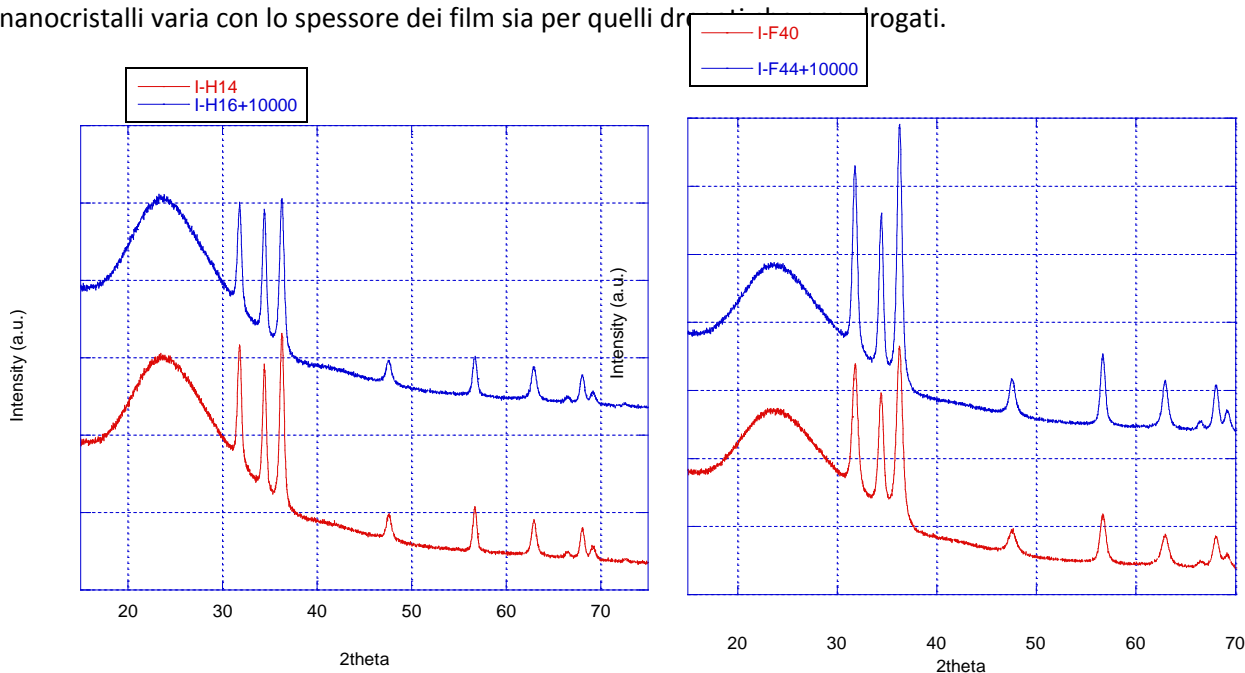


Figura 12. Spettri GIXRD dei film multi-strato di ZnO (a sinistra) e di ZnO:B (a destra). Le curve blu (in alto nella figura) si riferiscono a 6 strati quelle rosse (in basso nella figura) a 8 strati.

Tutti i riflessi sono stati indicizzati e risultano in perfetto accordo con quelli riportati in letteratura (ICDD card No. 36-1451) per la fase ZnO con struttura esagonale tipo "wurtzite". Inoltre non si notano orientazioni preferenziali dei nanocristalli lungo particolari direzioni cristallografiche. L'intensità relativa dei riflessi insieme allo loro larghezza a metà altezza (FWHM) indicano, per i film drogati, che la percentuale di fase cristallina è maggiore mentre e la dimensione media dei nanocristalli risultata essere più piccola, a

parità di numero di strati. I risultati di una dettagliata analisi degli spettri GIXRD mostrati in Figura 12 sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Risultati dell'analisi degli spettri GIXRD dei film multi-strato mostrati in Figura 12.

Campione	Numero di strati	Indici dei riflessi(hkl)	2theta (°)	Intensità (cps)	Larghezza a metà altezza (FWHM)	d (Å)	Dim. media nanocr. (Å)	a (Å)	c (Å)
ICDD 36-1451		(101) (002)	36,253 34,422			2,4759 2,6033		3,2498	5,2066
ZnO	8	(101) (002)	36,2675 34,4176	728 516	0,4994 0,4439	2,4752 2,6038	182 206	3,2481	5,2076
ZnO	10	(101) (002)	36,2569 34,4074	641 522	0,5337 0,4619	2,4750 2,5762	169 197	3,2580	5,1524
ZnO:B	8	(101) (002)	36,2382 34,3800	804 512	0,6697 0,5453	2,4768 2,6062	133 164	3,2504	5,2108
ZnO:B	10	(101) (002)	36,2340 34,3952	1264 731	0,5652 0,4746	2,4769 2,6054	159 191	3,2500	5,2124

L'incremento dello spessore comporta, sia per i film drogati che per quelli non drogati, una diminuzione della dimensione media dei nanocristalli, che comunque si mantiene al di sotto dei 20 nm. A parità di numero di strati, le dimensioni medie dei nanocristalli dei film drogati sono inferiori a quelle dei nanocristalli dei film non drogati.

Tuttavia non si notano sostanziali differenze tra i valori dei parametri di cella dei film drogati rispetto ai valori di letteratura, suggerendo un basso grado di sostituzione degli ioni  $Zn^{2+}$  da parte di quelli  $B^{3+}$ .

### 3. La caratterizzazione ottica dei film multi-strato di ZnO, puri o drogati

In Figura 13 le curve di trasmittanza dei film multi-strato di ZnO sono confrontate con quella del film mono-strato nell'intervallo di lunghezze d'onda 300 - 1000 nm. All'aumentare del numero degli strati si osserva una leggera diminuzione della trasmittanza, che è più marcata solo nell'intervallo 400-600 nm, come diretta conseguenza dell'aumentato spessore del film. Comunque, la trasmittanza media sull'intero intervallo del visibile si mantiene buona (circa l'85 %) non pregiudicando i potenziali aspetti applicativi di tali film.

Inoltre, la variazione di pendenza (gap) che si osserva nell'intervallo dell'ultravioletto per il film mono-strato, diventa sempre meno marcata fino a quasi scomparire nella curva relativa al film a 8 strati, che assume la tipica forma di quella di un campione di ossido di zinco con elevato grado di cristallinità. Questo risultato è in accordo con quanto precedentemente riportato. Infatti all'aumentare del numero degli strati la percentuale di fase amorfa presente nei film progressivamente diminuisce, con la formazione di un più elevato numero di nanocristalli con dimensioni medie inferiori.

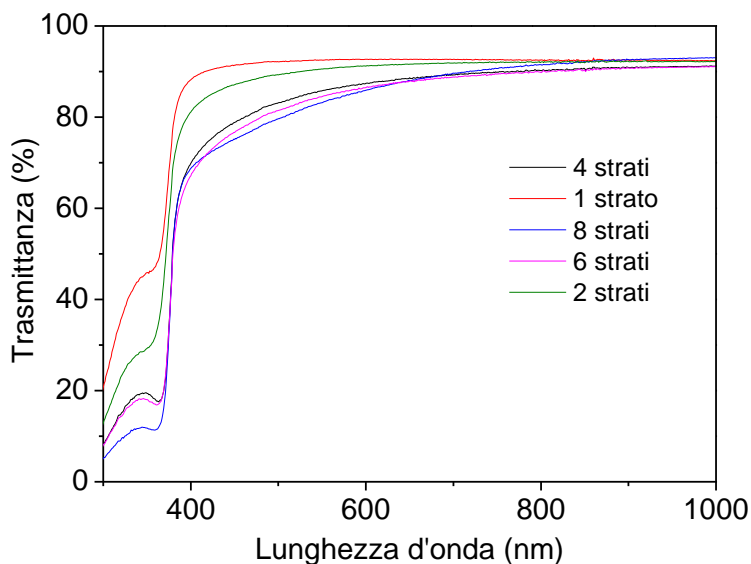


Figura 13. Curve di trasmittanza per i film mono- e multi-strato di ZnO nell'intervallo di lunghezze d'onda 300 – 1000 nm.

Le curve di trasmittanza per i film multi-strato di ZnO:B non sono riportate perché hanno un andamento analogo a quello delle curve dei film non drogati, mostrate in Figura 13. Si riscontra solo una piccola differenza nell'intervallo dell'ultravioletto, riguardante la posizione della gap, come conseguenza del diverso grado di cristallinità.



#### 4. Trattamenti termici in atmosfera riducente: il drogaggio con H<sub>2</sub>

Interessanti risultati preliminari erano stati ottenuti circa l'abbassamento del valore di resistività di film monostrato di ZnO di alcuni ordini di grandezza come conseguenza di trattamenti termici eseguiti in atmosfera riducente [2-7]. In particolare i risultati più significativi si erano ottenuti utilizzando come atmosfera una miscela di gas, formata da azoto (N<sub>2</sub>) ed idrogeno (H<sub>2</sub>) in composizione variabile, comunemente nota col termine "forming gas" (FG). L'interpretazione di questi risultati è ancora oggetto di dibattito in letteratura. ZnO è un semiconduttore intrinseco di tipo n [8] e la sua conduttività elettrica è fortemente influenzata da difetti del suo reticolo cristallino, quali vacanze di ossigeno, coppie interstiziali (Zn<sup>2+</sup> - 2e), vacanze anioniche e cationiche, che aumentando il numero di elettroni liberi e la densità delle lacune elettroniche, contribuisce ad una riduzione della resistività elettrica [9]. Pertanto si può ritenere che trattamenti termici eseguiti in atmosfere inerti o riducenti possano indurre un incremento della concentrazione delle vacanze di ossigeno e di conseguenza ridurre la resistività elettrica dei film [10]. Pur tuttavia, l'idrogeno non dovrebbe essere in grado di contribuire alla conduzione nei materiali semiconduttori in quanto, tipicamente, si comporta come una impurezza anfotera. In un semiconduttore di tipo p si comporta come H<sup>+</sup> (donatore) e, viceversa, in uno di tipo n come H<sup>-</sup> (accettore) [11]. Quindi l'idrogeno dovrebbe ostacolare la conduzione invece che favorirla. Van de Walle ha dimostrato, invece, che l'idrogeno favorisce la conducibilità dello ZnO, comportandosi come un atomo donatore [12]. Il meccanismo proposto ipotizza che l'idrogeno formi con l'ossigeno un legame O—H provocando il passaggio dello Zn in posizione interstiziale, il che equivale ad avere un elettrone in banda di conduzione [12].

Alla luce di quanto esposto, si è eseguito uno studio sistematico dell'effetto dei trattamenti termici eseguiti in atmosfera riducente per FG sui valori di resistività di film mono-strato di ZnO, esplorando anche l'effetto della composizione della miscela gassosa, utilizzando concentrazioni variabili di H<sub>2</sub> tra il 3 e il 15%.

I dati riportati in Figura 14 si riferiscono all'andamento dei valori di resistività elettrica di film mono-strato di ZnO, sottoposti a un trattamento termico in miscele N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> a contenuto variabile di idrogeno alla temperatura di 450 °C per un tempo pari a 0,5 h.

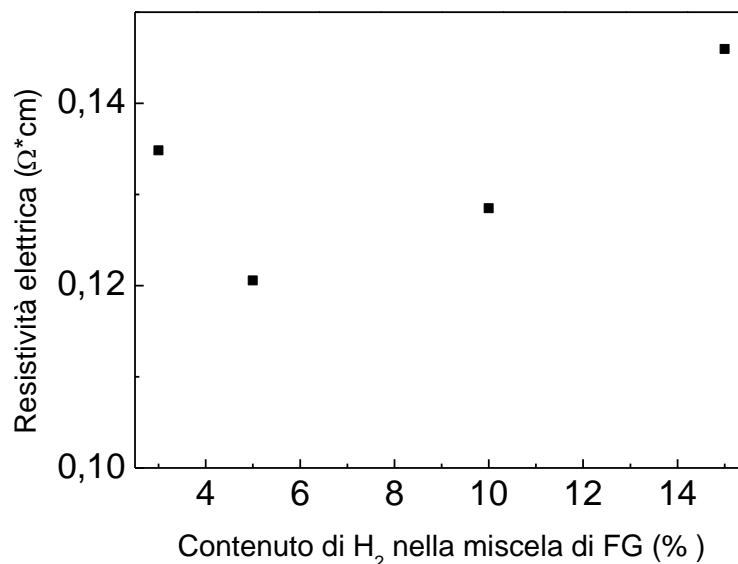


Figura 14. Valori di resistività elettrica di film mono-strato di ZnO trattati a 450 °C per 0,5 h in atmosfera di FG, in cui la composizione di H<sub>2</sub> varia tra 3 e 15 % (in volume).

Si nota che la composizione corrispondente al 5% fornisce il valore più basso di resistività, per cui questa composizione è stata scelta per tutti i trattamenti successivi.

L'influenza della temperatura di trattamento termico sui valori di resistività elettrica di film mono-strato di ZnO è illustrata in Figura 15.

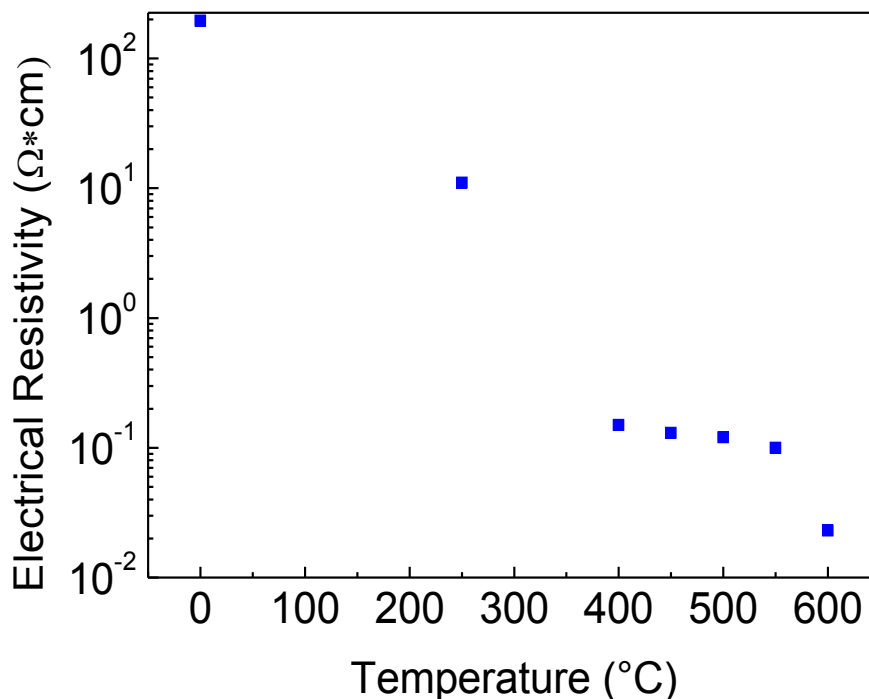


Figura 15. Andamento dei valori di resistività elettrica di film mono-strato di ZnO in funzione della temperatura di trattamento termico in atmosfera di FG (H<sub>2</sub> 5% vol.) per un tempo pari a 30 minuti.

Si osserva che all'aumentare della temperatura la resistività elettrica dei film di ZnO diminuisce, probabilmente come conseguenza della maggiore capacità dell'idrogeno di diffondere all'interno del reticolo cristallino di ZnO, alterandolo. Il valore minimo si ottiene in corrispondenza della temperatura di 600 °C. A questa temperatura però la trasparenza dei film risulta fortemente compromessa come conseguenza della formazione di un considerevole numero di atomi di zinco metallici (Zn interstiziale) che conferisce un elevato potere riflettente ai film aumentandone la riflettanza e, di conseguenza, abbassandone la trasmittanza quasi al 70 % (valore medio calcolato sull'intero intervallo spettrale del visibile). Pertanto, la scelta del trattamento termico ottimale non può trascendere dalle caratteristiche ottiche del film. In Figura 16 sono riportati i valori di trasmittanza e di riflettanza (valori medi calcolati sull'intero intervallo spettrale del visibile) dei film mono-strato di ZnO in funzione della temperatura di trattamento termico in FG, a parità di tempo di trattamento (30 minuti). In questo grafico sono riportati, come riferimento, anche i valori di trasmittanza e di riflettanza di un film mono-strato di ZnO non trattato in FG.

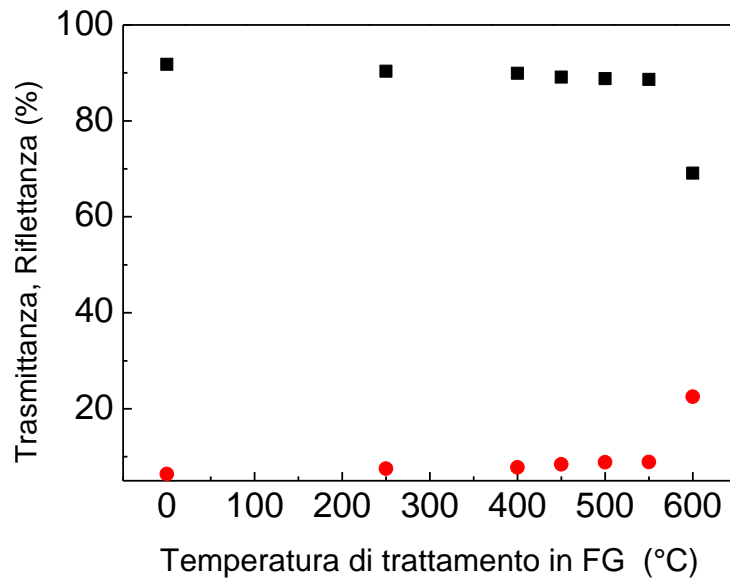


Figura 16. Valori medi di trasmittanza (cerchi) e di riflettanza (quadrati) di film mono-strato di ZnO in funzione della temperatura di trattamento termico in FG, per un tempo di trattamento pari a 30 minuti. Come riferimento, sono anche riportati i valori relativi a film mono-strato di ZnO non trattati in FG.

Da questi dati si evince che le condizioni ottimali sono da ricercare come condizione di compromesso tra la più bassa resistività possibile e la più alta trasmittanza. Anche in considerazione del fatto di voler ottenere una procedura di sintesi caratterizzata dal più basso consumo energetico possibile, si è scelto come valore di temperatura di trattamento ottimale quello di 450 °C. Infatti a questa temperatura si raggiunge un valore di resistività di circa  $0,12 \Omega \cdot \text{cm}$ , che è di gran lunga inferiore (più ordini di grandezza) al valore ottenuto per trattamenti termici in aria e/o in atmosfera inerte per  $\text{N}_2$ , conservando un valore medio di trasmittanza di circa il 90 %. Trattamenti a temperature più elevate non modificano sostanzialmente né i valori di resistività né quelli di trasmittanza, a meno di non raggiungere la temperatura di 600 °C, dove si realizza una condizione inaccettabile da un punto di vista delle caratteristiche ottiche.

Si è anche esplorato l'influenza della durata del trattamento termico in FG, per tempi variabili tra 0,5 e 2 ore (Figura 17).

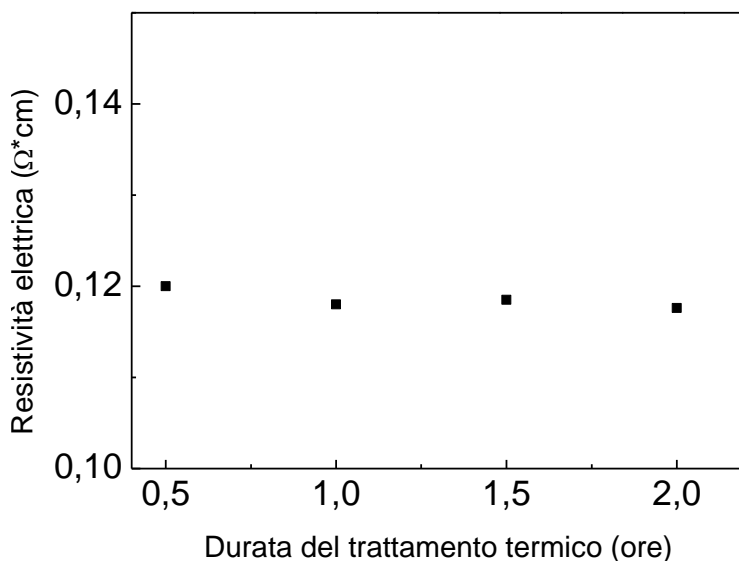


Figura 17. Valori di resistività elettrica dei film mono-strato di ZnO in funzione della durata del trattamento termico in FG, per un intervallo compreso tra 0,5 e 2 ore.

Per l'intervallo di tempo esplorato non si notano significative differenze nei valori di resistività dei film. Questi risultati suggeriscono che il drogaggio con H<sub>2</sub> è principalmente controllato dalla capacità di diffusione del gas all'interno del reticolo di ZnO. Questo è un fenomeno attivato, che dipende esponenzialmente dalla temperatura ma risulta quasi indipendente dal tempo per tempi brevi, almeno di considerare tempi molto maggiori (> 10 h) che sono improponibili per il loro dispendio in termini energetici. Di conseguenza si è deciso di introdurre come stadio finale della procedura di sintesi quello di un trattamento termico in FG a 450°C per 0.5 h e di sottoporre tutti i film preparati a questo trattamento al fine di valutarne gli effetti sulla loro resistività.

In Figura 18 si riportano i valori di resistività elettrica dei film mono- e multi-strato di ZnO e ZnO:B (0,8 % in atomi) in funzione del loro spessore.

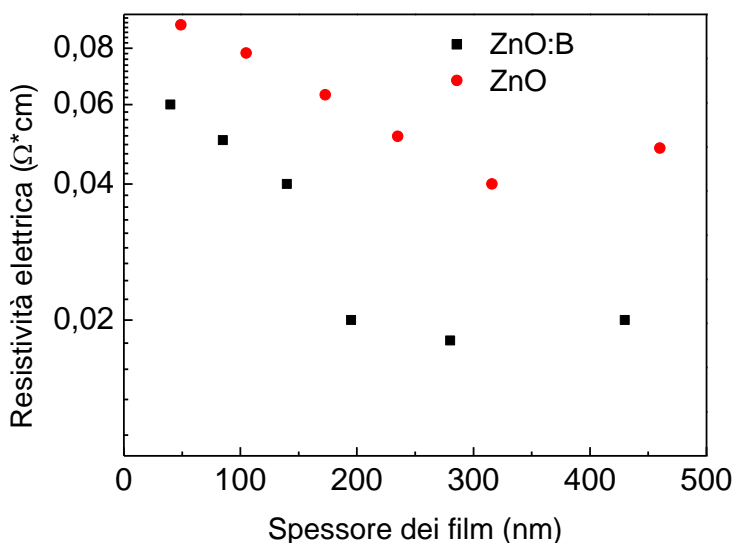


Figura 18. Resistività elettrica dei film mono- e multi-strato di ZnO e ZnO:B (0,8 % in atomi) in funzione del loro spessore.

In questa Figura si è cercato di rappresentare l'effetto combinato dello spessore del film e del trattamento in FG (drogaggio con H<sub>2</sub>) sui valori di resistività sia dei film di ZnO che dei film di ZnO:B. Due andamenti risultano evidenti: (a) all'aumentare dello spessore dei film la resistività diminuisce; (b) per valori confrontabili di spessore, la resistività elettrica dei film drogati con boro è inferiore a quella dei film non drogati.

Per quanto riguarda l'andamento (a), la diminuzione di resistività elettrica può essere messa in relazione con l'aumento della dimensione media dei nanocristalli di ZnO e del grado di cristallinità dei film, che aumentano all'aumentare dello spessore del film come precedentemente dimostrato. Questo effetto può essere attribuito all'aumentata mobilità dei portatori di carica. Infatti come conseguenza dell'aumento della dimensione dei grani e della cristallinità del film si ha che la densità di portatori liberi e la loro diffusione al confine tra i grani diminuisce [13]. Pertanto il cammino libero medio dei portatori di carica e la loro mobilità aumenta [14] producendo una riduzione della resistività [15].

Dalla Figura 18 si nota che il valore più basso di resistività si raggiunge in corrispondenza dello spessore di circa 300 nm (film a 8 strati), che nel caso del film ZnO:B è circa  $1,8 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , un valore non lontano da quelli comunemente utilizzati per i dispositivi PV. Inoltre si nota che per spessori più alti la resistività non diminuisce ma aumenta leggermente. Questo ci indica che al di sopra della soglia dei 300 nm la superficie del film non può più essere assimilata al suo spessore e quindi un ulteriore aumento dello spessore non ne migliora la resistività.

Per quanto riguarda l'andamento (b) riscontrato in Figura 18, questo testimonia che si è comunque riusciti ad ottenere un certo grado di sostituzione degli ioni Zn<sup>2+</sup> da parte di quelli B<sup>3+</sup>, anche se, alla luce dei dati dell'analisi degli spettri GIXRD, questo risulta certamente migliorabile.

A tal fine si è cercato di rimodulare alcuni parametri della sintesi, in particolare il pH del mezzo di reazione, che rappresenta un parametro chiave per il controllo dei diversi equilibri simultanei coinvolti nella sintesi [7].

### **5. La sintesi dei film multi-strato di ZnO, puri o drogati, in campo basico**

Avendo precedentemente esplorato gli intervalli di pH acido e neutro [7], in questa sperimentazione si è iniziato ad esplorare l'intervallo di pH basico.

Si vuole evidenziare in questa sede che la sperimentazione a riguardo è ancora in corso, pertanto saranno riportati solo alcuni risultati più significativi di quelli già acquisiti.

Il controllo del pH è stato realizzato mediante appropriate aggiunte di una soluzione di ammoniaca, opportunamente diluita (17 %) al fine da evitare improvvisi ed elevati aumenti locali del pH durante l'aggiunta, alla soluzione del precursore dello zinco (ZAD) in etanolo e/o alla soluzione dei precursori dello zinco (ZAD) e del boro ( $H_3BO_3$ ). Le caratteristiche di queste soluzioni erano le stesse di quelle descritte nel paragrafo 1, concentrazione di  $[Zn^{2+}] = 1,0$  M, rapporto molare TEA/Zn =1, B/Zn = 0,8 %. In questo modo l'idrolisi del/i precursore/i è stata fatta avvenire, sempre a temperatura ambiente, in condizioni basiche tali da realizzare due soluzioni-scorta con  $pH = 8,0$  e  $pH = 9,0$ .

I film mono- e multi- strato di ZnO e ZnO:B sono stati ottenuti secondo la stessa procedura descritta nel paragrafo 1 (Figura 4), con l'aggiunta del trattamento termico in FG a  $450^\circ C$  per 0.5 h come stadio finale.

## 6. La caratterizzazione dei film mono- e multi-strato di ZnO, puri o drogati, ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0

Nella Figura 19 si riporta l'andamento dei valori dello spessore dei film mono- e multi-strato di ZnO in funzione del numero degli strati, ottenuti a partire dalla soluzione-scorta a pH = 8,0.

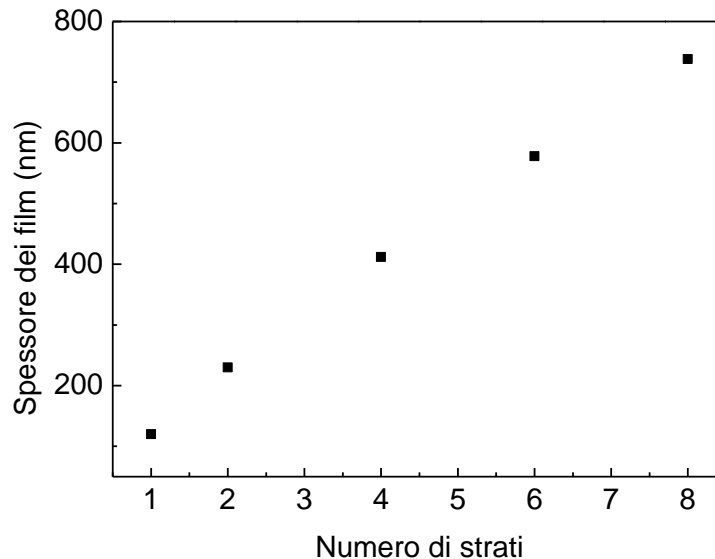


Figura 19. Valori dello spessore dei film mono- e multi-strato di ZnO in funzione del numero degli strati, ottenuti a partire dalla soluzione-scorta a pH = 8,0.

Come atteso lo spessore dei film, valutato elaborando le immagini SEM delle sezioni delle relative trasversali, alcune delle quali sono riportate in Figura 20, aumenta con il numero di strati. Se si confrontano gli spessori dei film ottenuti dalla soluzione-scorta a pH 7,6 con quelli riportati in Figura 19 si nota che a parità di numero di strati lo spessore dei film ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0 è di gran lunga maggiore. Ad esempio, per i film a 8 strati, si osserva uno spessore di circa 775 nm (pH=8,0) invece che circa 300 nm (pH=7,6).

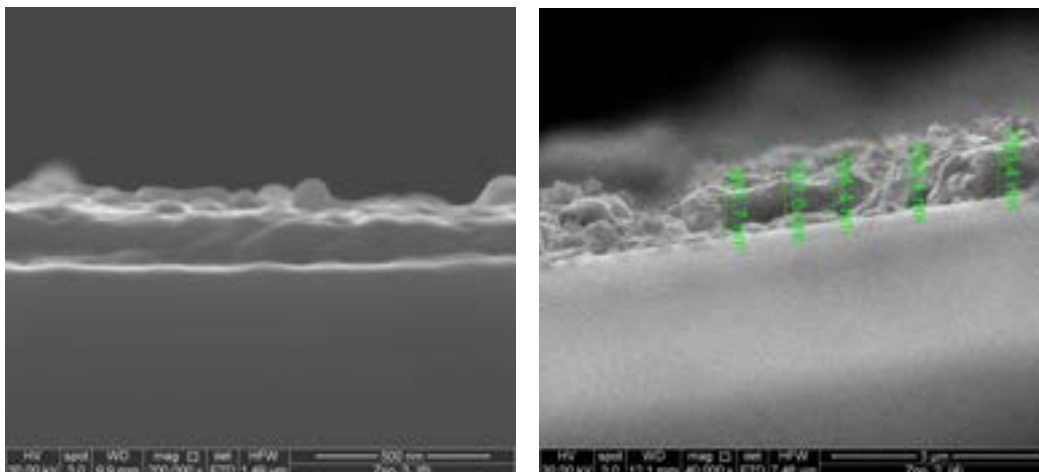


Figura 20. Immagini SEM delle sezioni trasversali dei film di ZnO ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0. Lato sinistro: film a due strati; lato destro: film a otto strati.

Inoltre, le caratteristiche morfologiche dei film ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0 sembrano migliorate rispetto a quelle dei film ottenuti a pH = 7,6, come si evince dal confronto delle immagini SEM

della Figura 7 e quelle delle Figure 21-22. L'uniformità appare più elevata, la porosità più bassa, la dimensione media dei grani cristallini più elevata.

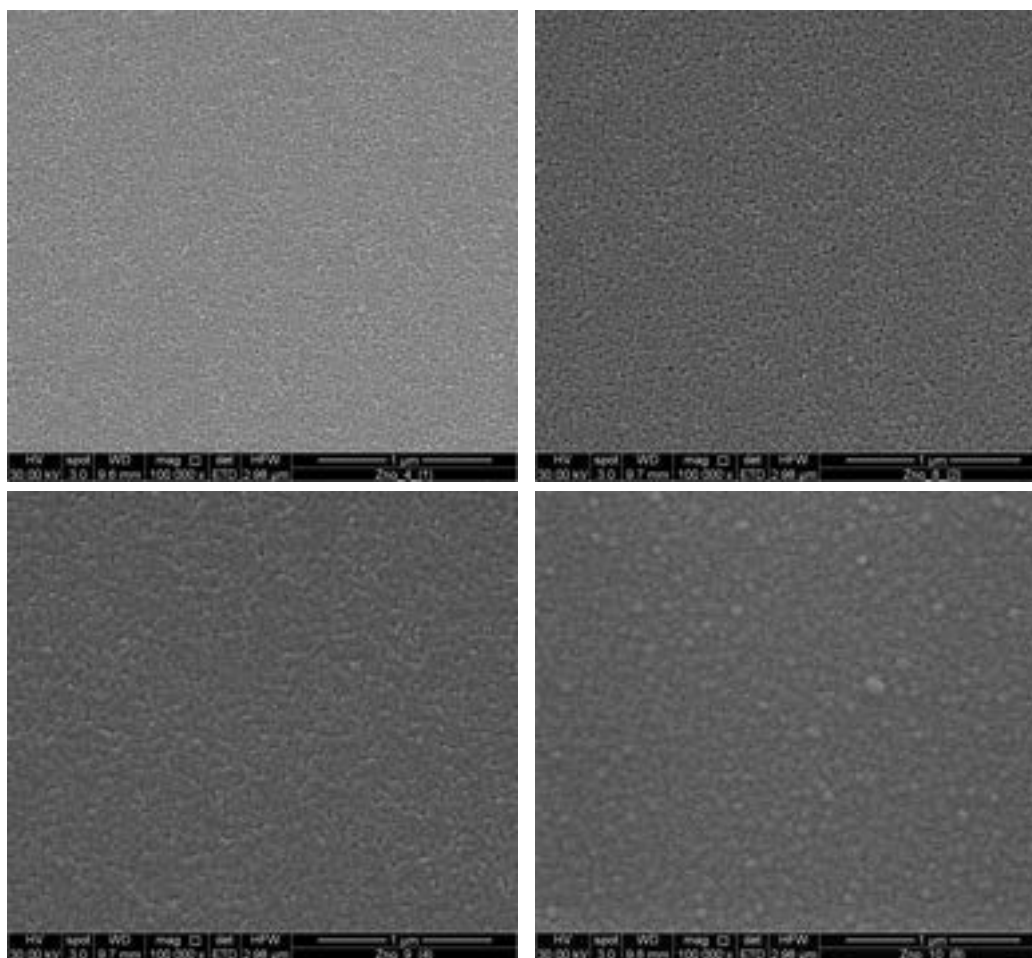


Figura 21. Immagini SEM (vista dall'alto) dei film di ZnO ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0. Film mono-strato (in alto a sinistra), film a due strati (in alto a destra), film a quattro strati (in basso a sinistra), film a sei strati (in basso a destra).

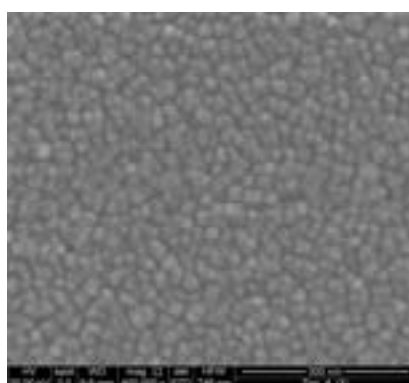


Figura 22. Immagine SEM (vista dall'alto) del film a 8 strati di ZnO ottenuto dalla soluzione-scorta a pH = 8,0.



La caratterizzazione ottica dei film mono- e multi-strato di ZnO ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0 riflette gli aspetti morfologici ora esaminati. In Figura 23 sono mostrate le curve di trasmittanza di questi film in funzione della lunghezza d'onda nell'intervallo 350 – 1000 nm.

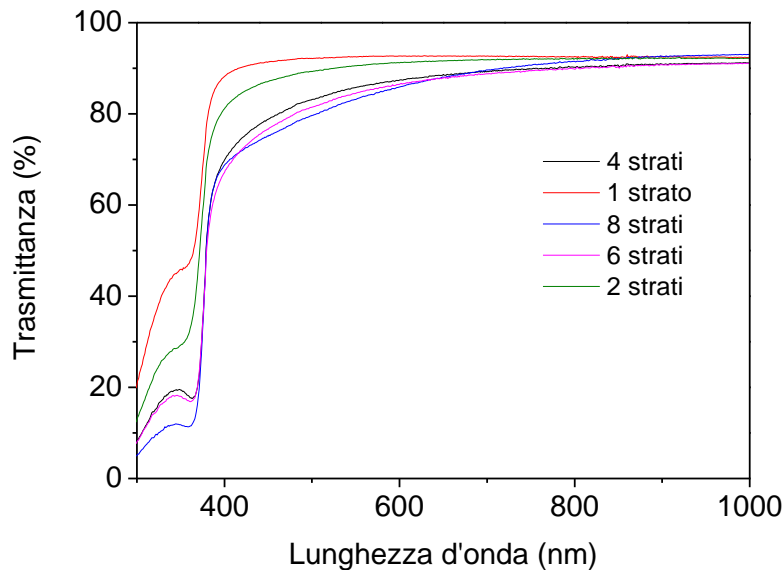


Figura 23. Curve di trasmittanza per i film mono- e multi-strato di ZnO, ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0, nell'intervallo di lunghezze d'onda 300 – 1000 nm.

L'incremento di spessore dei film provoca una leggera diminuzione della trasmittanza, che si mantiene comunque a valori superiori all'80 % (come media nell'intervallo del visibile). Anche per questi film si osserva lo stesso andamento con il numero degli strati della variazione di pendenza (gap) che si osserva nell'intervallo dell'ultravioletto per il film mono-strato. Essa diventa sempre meno marcata fino a quasi scomparire nella curva relativa al film a 8 strati, che assume la tipica forma di quella di un campione di ossido di zinco con elevato grado di cristallinità, confermando l'incremento progressivo della percentuale di cristallinità all'aumentare del numero degli strati.

Le diverse caratteristiche morfologiche ed ottiche dei film mono- e multi-strato di ZnO, ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0 si riflettono anche sulle loro proprietà elettriche. I valori di resistività elettrica dei film mono- e multi-strato di ZnO ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 7,6 sono confrontati con quelli ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 8,0 e diagrammati in funzione del numero degli strati in Figura 24.

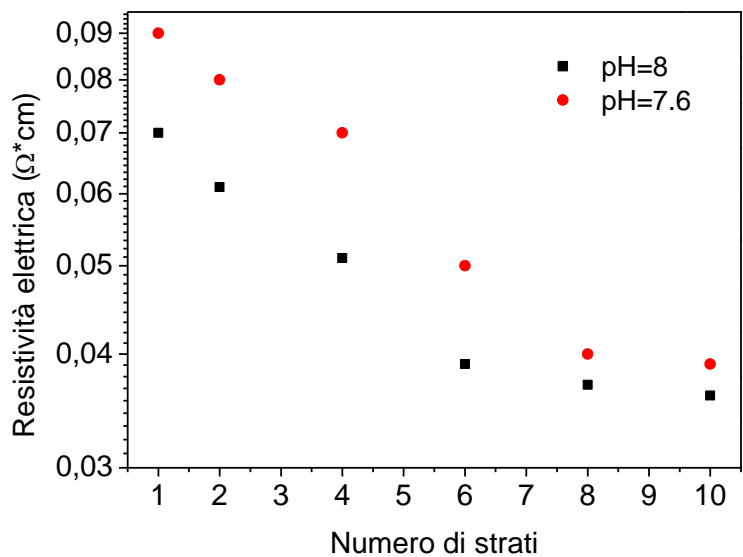


Figura 24. Resistività elettrica dei film mono- e multi-strato di ZnO, ottenuti da due soluzioni-scorta a differente pH, in funzione del numero di strati.

Come atteso, si riscontra lo stesso andamento per le due serie di film, la resistività elettrica diminuisce all’aumentare del numero degli strati, anche se i film ottenuti dalla soluzione-scorta a pH più elevato presentano valori più bassi resistività, a parità del numero di strati.

Questi miglioramenti delle proprietà elettriche ci hanno spinto ad esplorare pH ancora più elevati, come quello 9,0.

## 7. La caratterizzazione dei film mono- e multi-strato di ZnO, puri o drogati, ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 9,0

I film mono- e multi-strato di ZnO e di ZnO:B ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 9,0 presentano caratteristiche ottiche davvero interessanti. Il loro aspetto è lattescente, a differenza di quanto accadeva per i film ottenuti da soluzioni a pH inferiori, che erano completamente trasparenti. Questa lattescenza è la conseguenza dell'elevato valore di trasmittanza diffusa che questi film presentano. In Figura 25 sono confrontati i valori di trasmittanza diffusa, riflettanza e trasmittanza totale dei film a 10 strati di ZnO e ZnO:B ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 9,0.

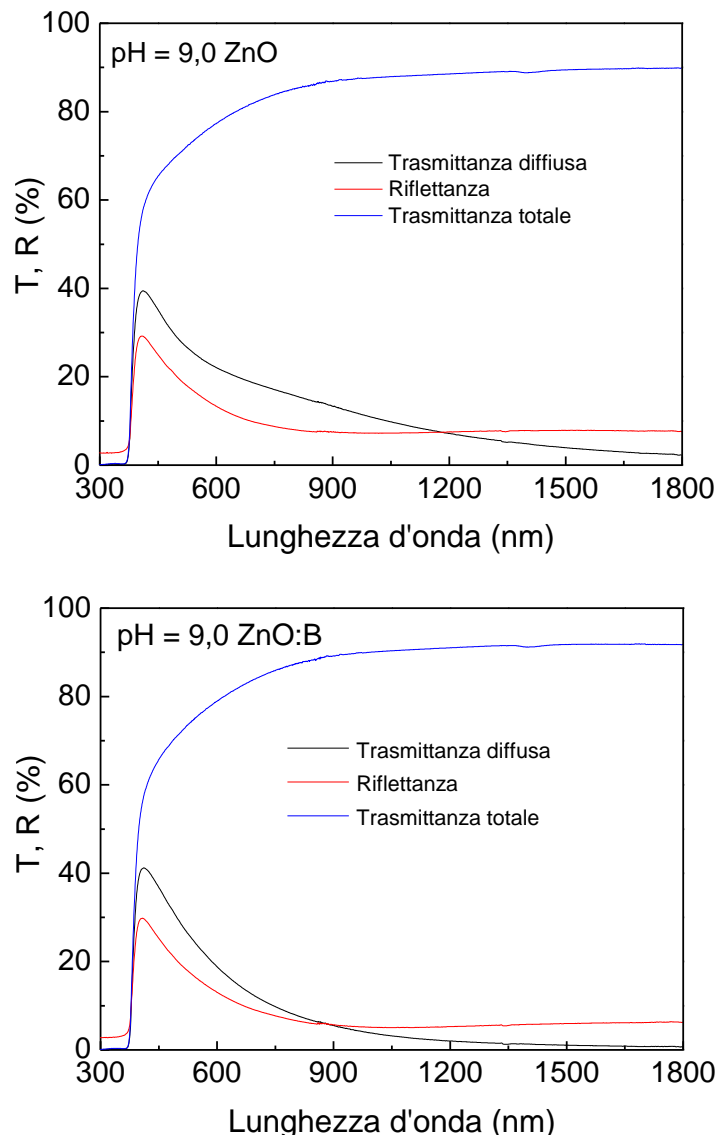


Figura 25. Curve di trasmittanza diffusa, di riflettanza e di trasmittanza totale di film a 10 strati di ZnO e di ZnO:B ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 9,0, nell'intervallo di lunghezze d'onda 300 – 1800 nm.

I valori di trasmittanza diffusa di questi film assicurano un più efficace intrappolamento della radiazione luminosa, che allungando il percorso ottico all'interno della cella ne migliorano l'efficienza. Per rendere evidente l'importanza del risultato raggiunto basti pensare che i film di TCO utilizzati nei dispositivi fotovoltaici e prodotti mediante tecniche da vuoto, devono essere sottoposti ad opportuni

trattamenti chimici post-deposizione per raggiungere valori di trasmittanza diffusa paragonabili a quelli ottenuti in questa sperimentazione.

Un'altra caratteristica interessante delle curve di trasmittanza riportate in Figura 25 è la completa scomparsa della variazione di pendenza (gap) che si osserva nell'intervallo dell'ultravioletto per il film ottenuti da soluzioni a pH inferiori. In altre parole, le curve di trasmittanza riportate in Figura 25 hanno lo stesso andamento di quella relativa ad un campione di ZnO perfettamente cristallizzato.

Infine sono stati finora valutati i valori di resistenza elettrica di questi film, che risultano essere inferiori di circa mezzo ordine di grandezza rispetto ai valori di resistenza misurati per i film ottenuti da soluzioni a pH inferiori.

Alla luce di questi risultati si è deciso di realizzare una cella p-i-n amorfa (a-Si:H) in cui l'elettrodo frontale fosse costituito da un film di TCO ottenuto in questa sperimentazione per sol-gel. Questo è stato reso possibile grazie al "know-now" tecnologico disponibile presso il Centro Ricerche ENEA di Portici, utilizzando un film a 8 strati di ZnO:B(0,8 % in atomi), la cui resistenza di strato (rapporto tra resistenza e spessore del film) è risultata essere pari a 1KΩ/square.

La curva tensione – corrente della cella, misurata in condizioni AM1.5G (potenza incidente pari a 1kW/m<sup>2</sup>), è mostrata in Figura 26.

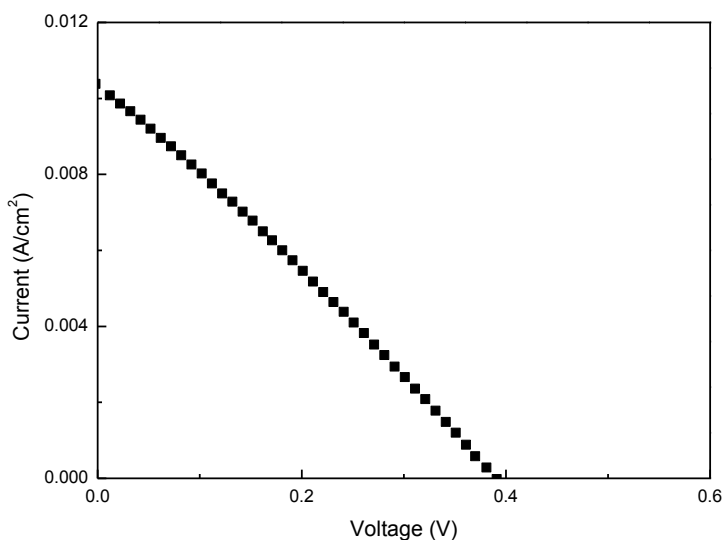


Figura 26. Curva tensione – corrente di una TFSC realizzata presso il Centro Ricerche ENEA di Portici, il cui elettrodo frontale è costituito da un film a 8 strati di ZnO:B (0.8 % in atomi) ottenuto per sol-gel in questa sperimentazione.

L'elaborazione dei dati mostrati in Figura 26 fornisce i seguenti parametri di cella:

$V_{oc}$  (tensione a circuito aperto) = 0,4 V;

$J_{sc}$  (densità di corrente di corto-circuito) = 10 mA;

Fill Factor (Fattore di riempimento) = 27,8%.

Da tali parametri l'efficienza della cella risulta essere pari a circa 1.3 %.

A sottolineare la rilevante importanza di tale risultato si vuole evidenziare che, a nostra conoscenza, non sono noti in letteratura dispositivi fotovoltaici a film sottile realizzati con un TCO ottenuto da sol-gel che presentano tale valore di efficienza.

L'efficienza è comunque ancora bassa se confrontata con quella misurata su i dispositivi realizzati su substrati di tipo commerciale, a causa dell'elevata resistenza serie che si registra. Infatti, la resistenza serie misurata risulta essere dell'ordine dei 100-200 Ω, rispetto ai valori che si ritrovano nei dispositivi

commerciali, che non eccedono i 3-5  $\Omega$ , il che comporta fattori di riempimento e tensioni di circuito aperto più basse.

Si è, inoltre, valutato l'efficienza quantica ("Quantum Yield") della cella realizzata. Essa rappresenta il rapporto tra il numero di portatori raccolti dalla cella solare e il numero di fotoni, ad una data energia, incidente sulla cella solare. L'efficienza quantica può essere riportata sia in funzione della lunghezza d'onda che dell'energia dei fotoni. Se tutti i fotoni ad una certa lunghezza d'onda venissero assorbiti e i portatori risultanti venissero raccolti, l'efficienza quantica a quella lunghezza d'onda risulterebbe unitaria. L'efficienza quantica di fotoni con energia al di sotto del bandgap è zero. Si noti che integrando la curva dell'efficienza quantica in funzione della lunghezza d'onda si ottiene proprio la corrente fotogenerata.

In Figura 27 si riporta l'efficienza quantica esterna della cella in confronto con quella di un tipico dispositivo realizzato su substrato di tipo commerciale.

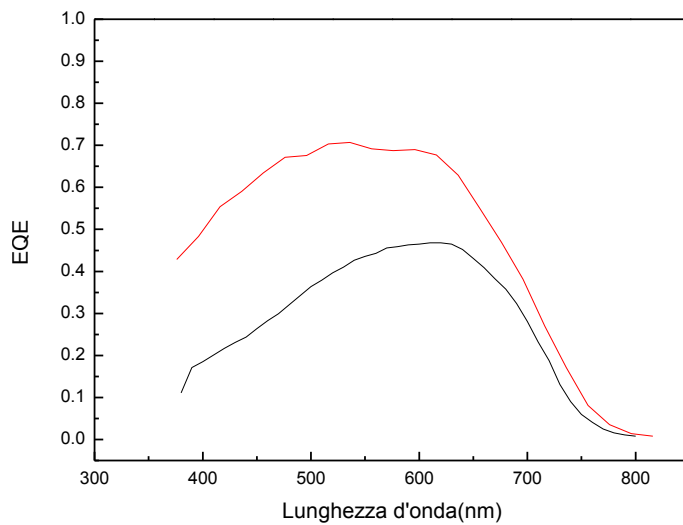


Figura 27. L'efficienza quantica esterna della cella ottenuta (curva nera) in funzione della lunghezza d'onda, nell'intervallo spettrale del visibile. Per confronto viene riportata un analogo curva tipica di un dispositivo realizzato su substrato di tipo commerciale (curva rossa).

## Conclusioni

La ricerca si è articolata in più livelli, tra loro fortemente interconnessi, che avevano come obiettivo comune la realizzazione via sol-gel di un film di ZnO, puro o drogato, che presentasse le caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche tali da candidarlo come elemento attivo di un elettrodo frontale di una TFSC.

La base di partenza era costituita dai risultati ottenuti nella precedente sperimentazione [2-7], che avevano dimostrato la fattibilità dell'idea a base del progetto: l'utilizzo di una tecnica "no-vacuum", quale quella sol-gel, per la realizzazione di un TCO.

Rispetto al livello di ottimizzazione precedentemente raggiunto [7], si sono esplorate diverse strategie, tra loro sinergiche, quali la realizzazione di film multi-strato, il drogaggio con elementi aliovalenti a partire dal B e/o con l'idrogeno, l'utilizzo di valori più elevati del pH del mezzo di reazione.

La realizzazione di film multi-strato è stata ottenuta iterando ciclicamente (fino a dieci volte) la procedura di sintesi ottimizzata per il singolo strato, opportunamente modificata grazie all'introduzione di uno stadio intermedio (riscaldamento in aria a 400 °C per 10 minuti) atto al completamento dell'evaporazione del solvente e delle reazioni di trasformazione dei precursori ed al miglioramento delle caratteristiche morfologiche del singolo strato. Si sono ottenuti valori di spessore significativamente elevati che hanno raggiunto i valori superiori a 400 nm per i film a 10 strati di ZnO e di ZnO:B (0,8 % in atomi) ottenuti da soluzioni-scorta a pH = 7,6. Le caratteristiche morfologiche dei film multi-strato risultano migliorate rispetto a quelle dei film mono-strato, mostrando maggiore uniformità ed omogeneità e minore porosità. L'incremento dello spessore comporta, sia per i film ZnO e di ZnO:B (0,8 % in atomi), un aumento della percentuale di cristallinità dei film con relativa diminuzione della dimensione media dei nanocristalli di ZnO (struttura esagonale tipo "wurtzite"), che risulta comunque inferiore ai 20 nm sia per i film di ZnO che per quelli di ZnO:B (0,8 % in atomi). Le caratteristiche ottiche dei film multi-strato non subiscono particolari decadimenti se confrontate con quelle dei film mono-strato, riuscendo a conservare una trasmittanza di circa l'85 %, come valore medio calcolato sull'intero intervallo spettrale del visibile. Inoltre all'aumentare dello spessore diminuisce la gap ottica osservata nell'intervallo spettrale dell'ultra-violetto per i film mono-strato, confermando il crescente carattere di cristallinità dei film.

Il drogaggio dei film è stato eseguito perseguendo due strategie diverse. Una ricorreva all'utilizzo di un elemento aliovalente, il boro; l'altra prevedeva il ricorso a trattamenti termici eseguiti in atmosfera parzialmente riducente, utilizzando una miscela gassosa di azoto ed idrogeno (drogaggio con H<sub>2</sub>).

Per quanto riguarda i film ZnO:B, è stato eseguito uno studio sistematico per ottimizzare la composizione della soluzione-scorta da cui ottenere i film, che è risultata corrispondere alla [Zn<sup>2+</sup>] = 1,0 M ed al rapporto in atomi B/Zn = 0.8 %. I film ZnO:B di questa composizione ottenuti da soluzioni-scorta a pH = 7,6 presentano, a parità di numero di strati, valori di spessore più elevato, tessitura dei grani cristallini più uniforme, con dimensioni medie dei grani più piccole, se confrontati con i corrispondenti film di ZnO. Le caratteristiche ottiche, invece, risultano paragonabili tra i due tipi di film.

Sebbene nella letteratura scientifica non sia ancora definitivamente chiarito l'influenza dei trattamenti termici in atmosfere parzialmente riducenti per H<sub>2</sub> sui film di ZnO, i risultati di questa sperimentazione dimostrano che essi svolgono un ruolo determinante nell'abbassarne la resistività elettrica, confermando così il ruolo di drogante per H<sub>2</sub>. Si è eseguito uno studio sistematico per ottimizzare sia la composizione della miscela gassosa che la temperatura e la durata del trattamento termico. I risultati ottenuti dimostrano che la composizione più efficace è quella che corrisponde al 5 % in volume di H<sub>2</sub>, mentre il valore ottimale della coppia temperatura-tempo è stato scelto come compromesso tra il valore che garantiva la minima resistività del film e, al contempo, ne conservava il grado di trasparenza opportuno, risultando essere 450 °C per 0,5 h.

Pertanto le misure di resistività sono state eseguite sui film di ZnO e ZnO:B sottoposti a questo trattamento termico. Si è osservato che all'aumentare dello spessore dei film la resistività diminuisce. Inoltre, per valori confrontabili dello spessore, la resistività elettrica dei film drogati con boro è risultata essere inferiore rispetto a quella dei film non drogati. Il valore più basso di resistività è stato ottenuto per il film a 8 strati di ZnO:B (0,8 % in atomi), avente uno spessore di circa 300 nm, che risultò essere pari a  $1,8 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ .

Per cercare di ridurre ulteriormente la resistività dei film ottenuti, si è cercato di variare alcuni parametri della sintesi sol-gel, tra cui uno dei più importanti è il pH del mezzo di reazione. In particolare, si è cominciato ad esplorare il campo basico realizzando soluzioni-scorta a pH più elevati, in particolare a pH = 8,0 e pH = 9,0, ma che conservano la stessa composizione di quella precedentemente ottimizzata, rispettivamente per i film di ZnO e di ZnO:B.

I film ottenuti dalla soluzione-scorta a pH 8,0, presentano a parità del numero di strati, valori di spessore estremamente più elevati. Ad esempio, per i film a 8 strati di ZnO, si osserva uno spessore di circa 775 nm (pH=8,0) invece che circa di 300 nm (pH=7,6). Questo aumento di spessore dei film determina un leggero decremento della loro trasmittanza, che comunque si mantiene su valori medi dell'80 % nell'intervallo spettrale del visibile. Le caratteristiche morfologiche appaiono migliorate, maggiore uniformità, porosità più bassa, dimensione media dei grani cristallini più elevata. Questi miglioramenti si riflettono sui valori di resistività dei film di ZnO ottenuti dalla soluzione -scorta a pH = 8,0, che a parità del numero di strati, risultano essere più bassi dei corrispondenti film ottenuti a pH = 7,6.

La sperimentazione sui film ottenuti dalla soluzione-scorta a pH = 9,0 è solo all'inizio, anche se si è già ottenuto uno dei risultati più significativi dell'intera sperimentazione. Infatti, questi film sono caratterizzati da valori di trasmittanza diffusa elevata, tale da consentire un efficace intrappolamento della radiazione luminosa all'interno della cella. Per rendere evidente l'importanza del risultato raggiunto basti pensare che i film di TCO utilizzati nei dispositivi fotovoltaici e prodotti mediante tecniche da vuoto, devono essere sottoposti ad opportuni trattamenti chimici post-deposizione per raggiungere valori di trasmittanza diffusa paragonabili a quelli ottenuti in questa sperimentazione.

Le promettenti caratteristiche ottiche di questi film in aggiunta ai valori di resistenza, che risultavano essere più bassi di circa mezzo ordine di grandezza di quelli ottenuti da soluzioni-scorta a pH inferiori, hanno permesso la realizzazione, mediante il "know-now" tecnologico disponibile presso il Centro Ricerche ENEA di Portici, di una cella solare a film sottile il cui elettrodo frontale era costituito da un film a 8 strati di ZnO:B(0,8 % in atomi) ottenuto via sol-gel durante questa sperimentazione a partire dalla soluzione-scorta a pH = 9,0.

La cella ottenuta, uno dei primi esempi di TFSC che utilizza un elettrodo frontale ottenuto via sol-gel, presenta le seguenti caratteristiche:  $V_{oc} = 0,4$  V;  $I_{sc} = 10$  mA; fill factor = 27,8%; che danno un'efficienza pari a circa 1.3 %.

Le misure I-V e di risposta spettrale mostrano per il dispositivo cresciuto su elettrodo frontale ottenuto per sol-gel delle prestazioni piuttosto scadenti, se paragonate a quelle ottenute utilizzando substrati di tipo commerciale. Ciò è probabilmente effetto dell'elevata resistenza di strato del film utilizzato (1K $\Omega$ /square). Ulteriore sperimentazione è, dunque, necessaria al fine di migliorare la qualità elettrica dei film di ZnO ottenuti per sol-gel. L'attività procederà con l'intento.

Sulla base dei risultati finora raggiunti, ci si rende conto delle potenziali prospettive di sviluppo che questa sperimentazione presenta. Infatti, la versatilità della tecnica di sintesi utilizzata consente varie direttrici di sviluppo, tutte rivolte al miglioramento dell'unica caratteristica dei film che ancora risulta troppo elevata: la loro resistività elettrica. Il conseguimento di questo obiettivo non può che essere ricercato nell'ulteriore ottimizzazione dei parametri della sintesi: pH del mezzo di reazione, precursori molecolari differenti da quelli utilizzati, rapporti stechiometrici diversi da realizzare nella soluzione-scorta tra i diversi precursori molecolari e gli agenti stabilizzanti, differenti tipi di elementi aliovalenti droganti quali l'alluminio e il gallio, differenti trattamenti termici post-sintesi.

## Riferimenti bibliografici

1. A. Luque and S. Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", Wiley: England, 2003.
2. RdS 157 RSE 2011 01 UNINA.
3. RdS 158 RSE 2011 02 UNINA.
4. O. Tari, A. Aronne, M. L. Addonizio, S. Daliento, E. Fanelli, P. Pernice, "Optical and Electrical properties of ZnO Sol-Gel Transparent and Conductive films", EMRS 2011 Spring Meeting, Nice (France), 9-13 May 2011.
5. O. Tari, M. L. Addonizio, E. Fanelli, S. Daliento, P. Pernice, A. Aronne, "Preparation and Characterization of ZnO Sol-Gel Thin Films Deposited on Glass Substrates", SONEC (Sun New European Energy Conference) Palermo (Italy), 5-7 July 2011, OP-1, ISBN: 978-3-9502992-2-9.
6. O. Tari, A. Aronne, P. Pernice, E. Fanelli, M. L. Addonizio, S. Daliento, "Sol-Gel Synthesis of Transparent and conductive oxides (TCOs) for thin film solar cells applications", VIII WorkShop Italiano Sol-Gel, Trento (Italy), 21-22 June 2012, 61-62, ISBN: 978-88-8443-4173.
7. O. Tari, A. Aronne, M. L. Addonizio, S. Daliento, E. Fanelli, P. Pernice, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: A critical approach", Solar Energy Materials and Solar Cells, 105 (2012), 179-186.
8. D. C. Look, J. W. Hemsky and J. R. Sizelove, "Residual Native Shallow Donor in ZnO", Physical Review Letters, 82 (1999), 2552-2555.
9. M.H. Sukkar, H.L. Tuller, "Defect equilibria in ZnO varistor materials", Advanced Ceramics 7 (1984) 71-90.
10. V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films, Thin Solid Films 502 (2006) 219-222.
11. J. I. Pankove and N.M. Johnson, "Hydrogen in semiconductors, semiconductors and semimetals, Academic Press, 34 (1991), Boston.
12. C. G. Van de Walle, "Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide", Physical Review Letters, 85 (2000), 1012-1015.
13. J.-H. Lee, K.-H. Ko, B.-O. Park, "Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method", Journal of Crystal Growth 247 (2003) 119-125.
14. A.V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, et al., "Thin-film silicon solar cell technology", Progress in Photovoltaics: Research and Applications 12 (2004) 113-142.
15. D.K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, (2005) 3rd ed, Wiley-Interscience, New York.



## Abbreviazioni ed acronimi

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

C-Eur: Europa Centrale.

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

EtOH: Alcol etilico anidro.

FG: Forming Gas (miscela gassosa  $N_2-H_2$ ).

FWHM: Full Width at Half Maximum (larghezza a metà altezza).

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

HM: altezza massima del film.

$I_{sc}$ : corrente di corto-circuito.

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

PV: Fotovoltaico

RM: rugosità media della superficie del film

SEM: Scanning Electron Microscope (microscopia elettronica a scansione)

S-EUR: Europa del Sud.

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

TEA: Triethanolamine (trietanolamina).

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

$V_{oc}$ : tensione a circuito aperto.

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

## Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività

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

Alcuni delle pubblicazioni più recenti riguardati questo tema di ricerca vengono di seguito elencate:

1. Tari, Orlando; Aronne, Antonio; Addonizio, Maria Luisa; Daliento, Santolo; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: A critical approach", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105 (2012) 179-186.
2. Aronne, Antonio; Sannino, Filomena; Bonavolonta, Serena R.; Fanelli, Esther; Mingione, Alessio; Pernice, Pasquale; Spaccini, Riccardo; Pirozzi, Domenico, "Use of a New Hybrid Sol-Gel Zirconia Matrix in the Removal of the Herbicide MCPA: A Sorption/Degradation Process", *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 1755-1763.
3. Fanelli, Esther; Turco, Maria; Russo, Annamaria; Bagnasco, Giovanni; Marchese, Stefania; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "MnOx/ZrO2 gel-derived materials for hydrogen peroxide decomposition" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60 (2011) 426-436.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Marena, Elisa; Aruta, Carmela; Fanelli, Esther; Barra, Mario; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Sol-gel synthesis of nanocomposite materials based on lithium niobate nanocrystals dispersed in a silica glass matrix", *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 1229-1234.
8. Pirozzi, Domenico; Fanelli, Esther; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Mingione, Alessio, "Lipase entrapment in a zirconia matrix: Sol-gel synthesis and catalytic properties", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 59 (2009) 116-120.
9. Marena, Elisa; Aruta, Carmela; Bontempi, Elza; Cassinese, Antonio; Colombi, Paolo; Depero, Laura E.; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Novel sol-gel synthesis of transparent and electrically bistable  $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2$  nanocomposites thin films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49 (2009) 106-111.
10. Aronne, Antonio; Turco, Maria; Bagnasco, Giovanni; Ramis, Gianguido; Santacesaria, Elio; Di Serio, Martino; Marena, Elisa; Bevilacqua, Maria; Cammarano, Claudia; Fanelli, Esther, "Gel derived niobium-silicon mixed oxides: Characterization and catalytic activity for cyclooctene epoxidation" *Applied Catalysis, A: General*, 347 (2008) 179-185.
11. Bagnasco, Giovanni; Cammarano, Claudia; Turco, Maria; Esposito, Serena; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale, "TPR/TPO characterization of cobalt-silicon mixed oxide nanocomposites prepared by sol-gel", *Thermochimica Acta*, 471 (2008) 51-54.