



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 drogato con Al o con B***

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

Settembre 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
Effetto del tempo e della temperatura di trattamento termico sulle proprietà..... dei film di ZnO	pag. 4
L'ottenimento dei film di ZnO drogati.....	pag. 10
Film drogati con il boro: ZnO:B.....	pag. 10
Film drogati con l'alluminio: ZnO:Al.....	pag. 12
Conclusioni.....	pag. 13

Introduzione

I risultati ottenuti dalla sperimentazione svolta nel I semestre di attività hanno riguardato la realizzazione di una innovativa procedura di preparazione di film di ZnO puro via Sol-Gel, mediante "dip-coating" utilizzando come substrati vetri "Corning 1737", che opera completamente a temperatura ambiente. I film presentano uno spessore pari a circa 125 nm per singola deposizione, un valore di trasparenza media nell'intervallo del visibile pari a circa il 90%, un valor medio di rugosità superficiale pari a circa 6 nm, contengono nanocristalli di ZnO aventi dimensioni medie pari a circa 20 nm, sono contraddistinti da elevata omogeneità e buona aderenza al substrato (forza di adesione pari a 150 Kg/cm²). Sebbene queste caratteristiche appaiono molto soddisfacenti per le applicazioni fotovoltaiche, l'elevato valore di resistività finora ottenuto (60 Ω·cm) ne limita, di fatto, l'applicazione. Pertanto l'attività svolta nel II semestre ha riguardato principalmente l'ottimizzazione di questo parametro.

L'ossido di zinco allo stato puro è un semiconduttore intrinseco, pertanto la sua capacità di condurre la corrente elettrica è legata alla presenza di difetti nella sua struttura cristallina quali ioni interstiziali, vacanze anioniche. Di conseguenza risulta fondamentale poter controllare le condizioni di nucleazione e crescita del cristallo di ZnO al fine di ottenere strutture più o meno difettive e, quindi, più o meno conduttive.

Altrimenti, la conduzione elettrica dell'ossido di zinco può essere migliorata introducendo nella sua struttura opportune quantità di elementi diversi quali quelli del terzo gruppo (B, Al, Ga) ottenendo così un semiconduttore di tipo *n*. In questo caso, la quantità di dopante così come il metodo di ottenimento del materiale giocano un ruolo chiave.

Alla luce di queste considerazioni si sono esplorate due diverse strategie per poter ottimizzare la resistività dei film. In una prima fase l'attenzione è stata rivolta allo ZnO puro, eseguendo uno studio sistematico delle condizioni ottimali di crescita della fase cristallina a partire dai film amorfi, ottenuti dal processo di deposizione della soluzione sul substrato vetroso. Successivamente, si è invece esplorata la possibilità di dopare l'ossido puro sia con alluminio, con percentuali in atomi variabili tra l'1 e il 4 %, che con il boro, con percentuali in atomi variabili tra l'1 e il 5 %.

Effetto del tempo e della temperatura di trattamento termico sulle proprietà dei film di ZnO

Nel seguito si riporta lo studio effettuato per determinare l'influenza dei parametri del trattamento termico sulle proprietà dei film di ZnO. I film utilizzati per questa sperimentazione sono quelli ottenuti dalla soluzione 3, cioè quella contenente tri-etanol-ammina come stabilizzante dello ione Zn²⁺, con una concentrazione di Zn²⁺ pari a 1,0 M (vedi relazione I semestre). I parametri monitorati sono:

- 1) durata temporale del trattamento termico;
- 2) tempo di plateau;
- 3) temperatura di plateau.

In particolare, si è studiato l'effetto di tre diverse temperature: 500 °C; 550 °C; 600 °C per tre diversi tempi di trattamento termico: ½ h; 1 h; 2 h.

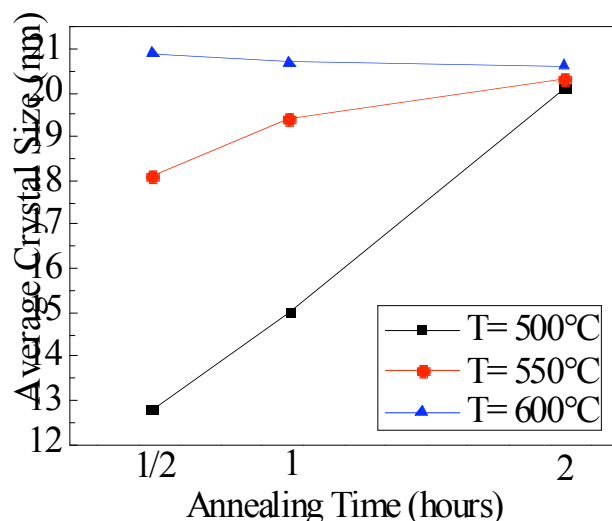


Figura 1. Dimensione media dei nanocristalli di ZnO in funzione della temperatura e del tempo di trattamento termico.

La Figura 1 mostra che è possibile ottenere un valore paragonabile di dimensione dei nanocristalli o eseguendo trattamenti termici più brevi a temperatura più alta o, viceversa, eseguendo trattamenti termici più lunghi a temperatura più bassa. In particolare a 600 °C non ci sono sostanziali differenze sul tempo di permanenza: ½ h, 1 h o 2 h, come si può notare anche dagli spettri di diffrazione ai raggi-X mostrati in Figura 2.

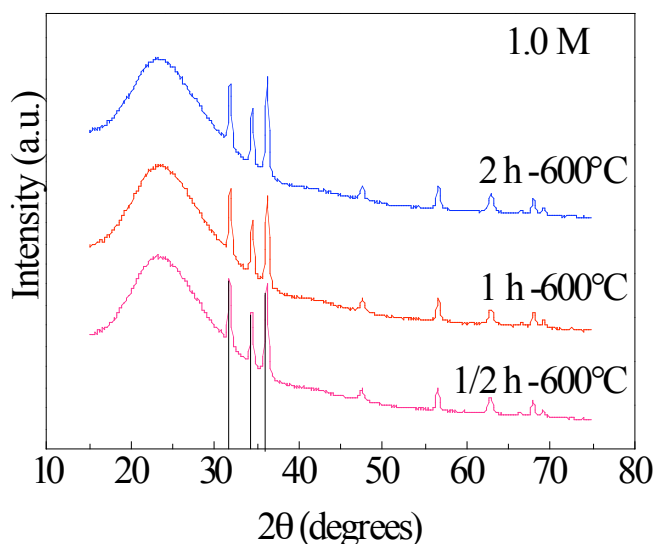


Figura 2. Spettri di diffrazione ai raggi-X di film di ZnO, ottenuti da una soluzione del precursore di tipo 3 di concentrazione pari a 1,0 M, trattati termicamente in diverse condizioni.

Invece se il trattamento termico viene eseguito a temperatura inferiore, 550 °C, si riscontra una piccola differenza per tempi di trattamento 1 h e di 2h, mentre si osserva una differenza più forte quando il tempo di trattamento diminuisce a ½ h. Quindi per ottenere nanocristalli di ZnO con una dimensione media di circa 20 nm è possibile effettuare o un trattamento termico

ad una temperatura più alta per un tempo breve (600 °C, ½ h) o uno ad una temperatura più bassa per un tempo più lungo (550 °C, 1 h). Infine, a 500 °C il tempo richiesto per ottenere nanocristalli di ZnO con una dimensione media di circa 20 nm aumenta a 2 h.

La Figura 2 mostra in modo chiaro che, nell'intervallo di temperatura esplorato, indipendentemente dal tempo e dalla temperatura di trattamento termico, si osserva la nucleazione e la crescita della sola fase cristallina esagonale dello ZnO. Inoltre, in tutti i casi, la posizione dei riflessi ben corrisponde con quella riportata nella scheda ICDD 36-1451 (linee verticali in Figura 2), indicando sia l'ottenimento di una struttura cristallina altamente regolare che l'assenza di una direzione preferenziale di crescita.

In Figura 3 viene mostrato l'andamento dei valori dello spessore del film di ZnO e della dimensione media dei nanocristalli di ZnO in funzione del tempo di durata del trattamento termico a 600 °C.

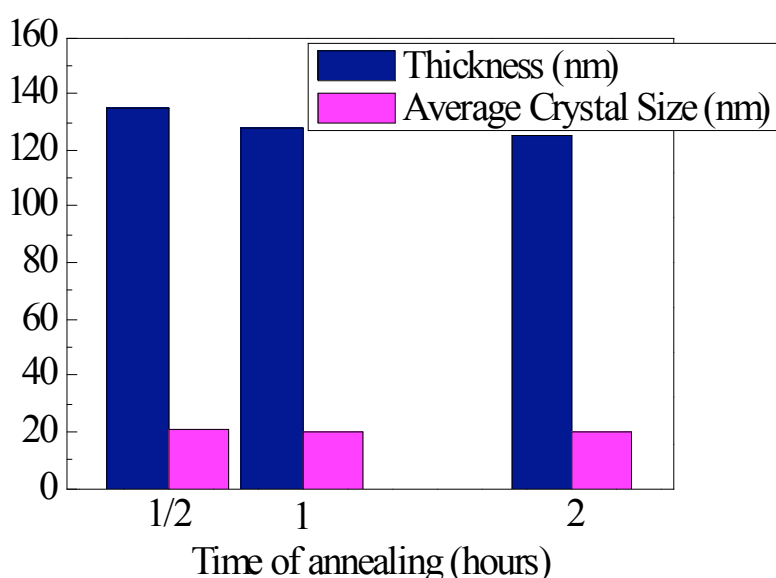


Figura 3. Spessore dei film di ZnO e dimensione media dei nanocristalli di ZnO in funzione della durata del trattamento termico alla temperatura di 600°C.

Questi dati confermano che alla temperatura di 600 °C è possibile ottenere nanocristalli di ZnO con una dimensione media pari a circa 20 nm utilizzando la durata più breve di trattamento termico, cioè ½ h.

Pertanto è facile prevedere che anche le proprietà ottiche, morfologiche ed elettriche dei film di ZnO ottenuti per trattamenti termici a 600 °C siano indipendenti dalla durata del trattamento. A titolo di esempio in Figura 4 si riportano le curve di trasmittanza dei film di ZnO ottenuti a partire da soluzioni del precursore di tipo 3 di concentrazione pari a 1,0 M e che sono stati precedentemente sottoposti a trattamenti termici di durata diversa alla temperatura di 600 °C. Come si può notare non ci sono sostanziali differenze tra le proprietà ottiche dei film di ZnO trattati a 600 °C per tempi diversi.

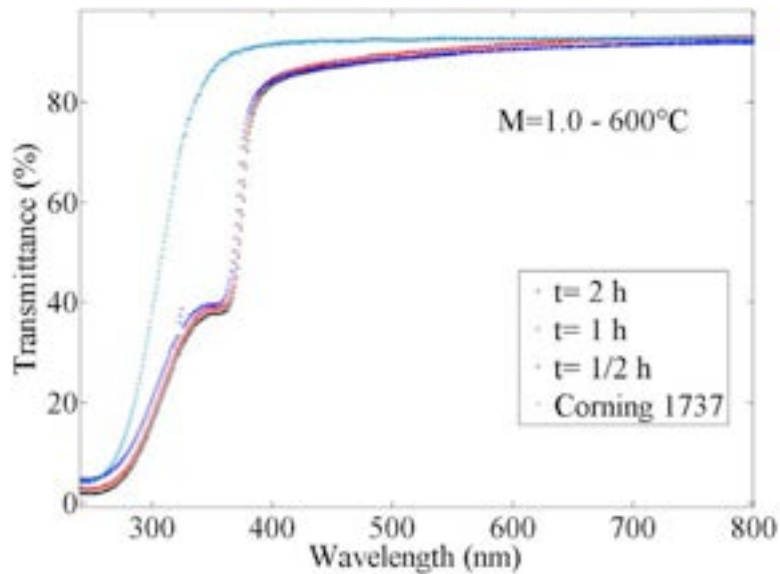


Figura 4. Curve di trasmittanza dei film di ZnO ottenuti a partire da soluzioni del precursore di tipo 3 di concentrazione pari a 1,0 M e che sono stati precedentemente sottoposti a trattamenti termici di durata diversa alla temperatura di 600 °C.

Si è inoltre esplorata l'influenza di una diversa temperatura di trattamento termico. Nella Figura 5 si riportano gli spettri di diffrazione ai raggi-X dei film di ZnO che sono stati sottoposti a trattamenti termici a temperature diverse per tempi diversi: 600°C per ½ h, 550 °C per 1 h e 500 °C per 2 h. Essa mostra chiaramente che sia il tipo di nanocristalli ottenuti che la loro dimensione media sono praticamente coincidenti.

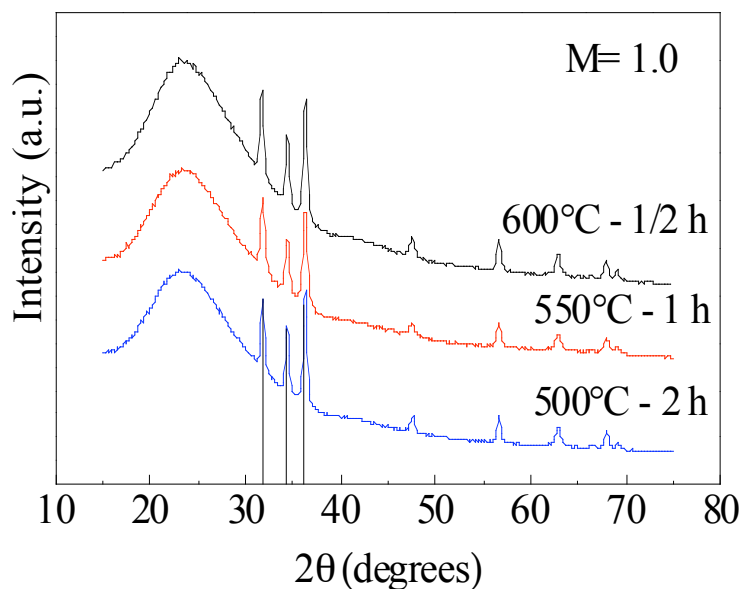


Figura 5. Spettri di raggi-X dei film di ZnO ottenuti a partire da soluzioni del precursore di tipo 3 di concentrazione pari a 1,0 M e che sono stati precedentemente sottoposti a trattamenti termici a temperature diverse per tempi diversi: 600 °C per ½ h, 550 °C per 1 h e 500 °C per 2 h.

Questi risultati evidenziano che sia la temperatura sia la durata del trattamento termico possono essere opportunamente modulati al fine di controllare il grado di cristallizzazione di questo sistema, confermando come l'aspetto cinetico del fenomeno sia prevalente rispetto a quello termodinamico. Infatti un grado di cristallizzazione paragonabile può essere ottenuto o prolungando il tempo di trattamento alla temperatura più bassa o accorciando il tempo di trattamento ad una temperatura più elevata.

Pertanto ci si aspetta che a parità di grado di cristallizzazione anche le proprietà morfologiche, ottiche ed elettriche siano tra loro comparabili. In particolare, in Figura 6 è riportato l'andamento dei valori della resistività elettrica di uno stesso film di ZnO (soluzione di tipo 3, $[Zn^{2+}] = 1,0 \text{ M}$) sottoposto ai tre cicli termici precedentemente esaminati eseguiti questa volta in azoto. La scelta di un atmosfera meno ossidante è stata dettata dalla necessità di introdurre difetti nella struttura cristallina mediante creazione di vacanze anioniche al fine di ridurre la resistività del materiale.

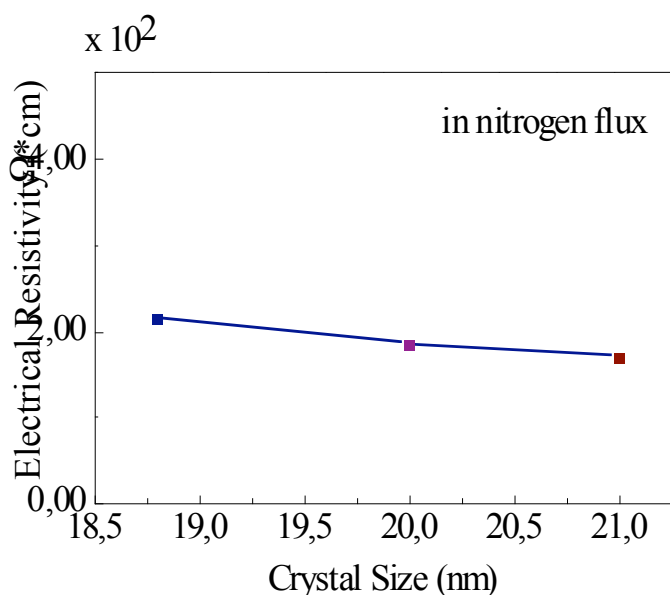


Figura 6. Andamento dei valori della resistività elettrica in funzione della dimensione dei nanocristalli di tre film di ZnO trattati termicamente in flusso di azoto nelle seguenti condizioni: 600°C per ½ h, 550°C per 1 h, 500°C per 2 h.

I valori medi delle dimensioni dei nanocristalli ottenuti variano molto poco in funzione del trattamento termico, passando da circa 18 a circa 21 nm, e conseguentemente i valori di resistività si attestano intorno al valore di circa 200 $\Omega \cdot \text{cm}$. Se il trattamento termico in aria a 600 °C viene fatto seguire da un secondo trattamento termico in forming gas a 250 °C tale valore si riduce a 60 $\Omega \cdot \text{cm}$, come mostrato nel primo report. Invece, quando i film vengono sottoposti a cicli termici che producono gradi di cristallizzazione molto diversi i corrispondenti valori di resistività riflettono chiaramente i diversi valori della dimensione dei nanocristalli, come mostrato nella Figura 7.

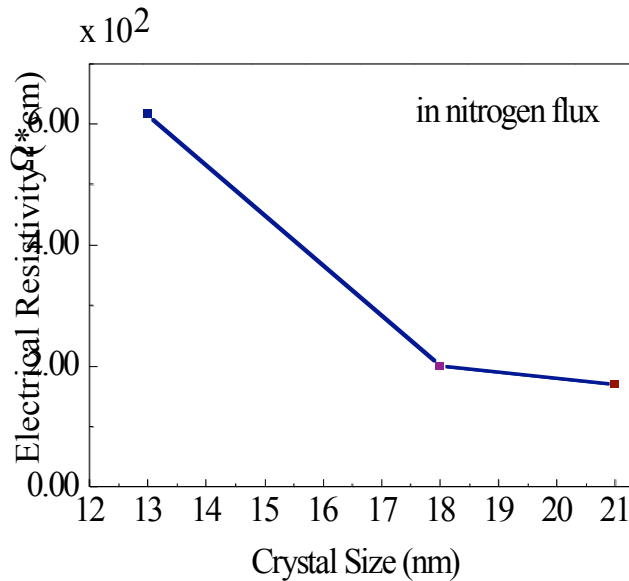


Figura 7. Andamento dei valori della resistività elettrica in funzione della dimensione dei nanocristalli di tre film di ZnO trattati termicamente in flusso di azoto nelle seguenti condizioni: 500°C per ½ h, 550°C per ½ h, 600°C per 1/2 h.

Infatti trattamenti termici eseguiti nella stessa atmosfera, in flusso di azoto, e della stessa durata, ½ ora, a diverse temperature originano dimensioni dei nanocristalli di ZnO diverse e quindi differenti valori di resistività, che aumenta al diminuire della dimensione dei nanocristalli.

L'ottenimento dei film di ZnO drogati

L'introduzione di elementi dopanti ha richiesto una variazione della procedura di sintesi Sol-Gel messa a punto nel primo semestre di attività e la sua conseguente ottimizzazione. I precursori utilizzati sono stati, rispettivamente, l'acido bórico (H_3BO_3) per il boro ed il cloruro di alluminio ($AlCl_3$) per l'alluminio. Sulla base dei risultati ottenuti nel I semestre di attività, l'ottimizzazione è stata eseguita a partire dalla procedura base relativa alla soluzione 3 (vedi relazione I semestre). Pertanto alla soluzione alcolica (in etanolo) di zinco acetato di-idrato di concentrazione pari a 1,0 M e contenente la quantità opportuna di agente complessante (tri-etanol-ammina) sono state aggiunte quantità opportune di acido bórico e di cloruro di alluminio al fine di realizzare le seguenti concentrazioni atomiche di B (1, 2, 3 e 5%) e di Al (1, 2, 3 e 4%). In entrambi i casi si sono ottenuti film uniformi, omogenei e trasparenti che sono stati prima essiccati (2h a 100 °C) e poi sottoposti ad opportuni cicli termici.

Come precedentemente accennato, in questa fase della sperimentazione l'attenzione è stata principalmente rivolta alla caratterizzazione delle proprietà elettriche, in particolare la misura della resistività dei film, in quanto questo rappresentava l'unico parametro ancora da ottimizzare per l'effettivo impiego di tali materiali in dispositivi fotovoltaici. A questo proposito va ricordato che la procedura Sol-Gel intrinsecamente produce un materiale finale contraddistinto da una elevata stechiometria, pertanto si rende necessario, oltre che aggiungere elementi dopanti, eseguire trattamenti di nucleazione e crescita dei nanocristalli di ZnO in atmosfere meno ossidanti di quella ambiente adoperando ad esempio azoto, "forming

gas" (una miscela gassosa di argon ed idrogeno al 3% di H₂) oppure vuoto, con lo scopo di indurre dei difetti nella struttura cristallina, essenzialmente vacanze di ossigeno. Questi trattamenti però non sempre sono benefici, nel senso che prolungati trattamenti in atmosfere riducenti o in vuoto spinto potrebbero comportare una parziale riduzione dello ione Zn²⁺ con conseguente formazione di zinco metallico. Questo se da un lato comporta un forte abbassamento della resistività, dall'altro compromette fortemente la trasparenza del film, rendendolo difatti inutilizzabile per l'applicazione voluta. Pertanto in questa fase della sperimentazione si sono esplorati trattamenti termici in diverse atmosfere ma a temperature moderate al fine di evitare eventuali fenomeni di riduzione.

Film drogati con il boro: ZnO:B

In questo caso i film sono stati sottoposti ad un ciclo termico in due stadi. Il primo stadio è rivolto alla nucleazione e crescita della fase ZnO, per cui si è scelto di trattare i film in aria a 600 °C per ½ h sulla base della sperimentazione precedentemente riportata. I film di ZnO:B così ottenuti sono stati sottoposti ad un successivo trattamento termico a 250 °C per ½ h o in "forming" gas o in azoto ed i relativi andamenti delle curve tensione - corrente sono riportati, rispettivamente, nelle Figure 8 e 9.

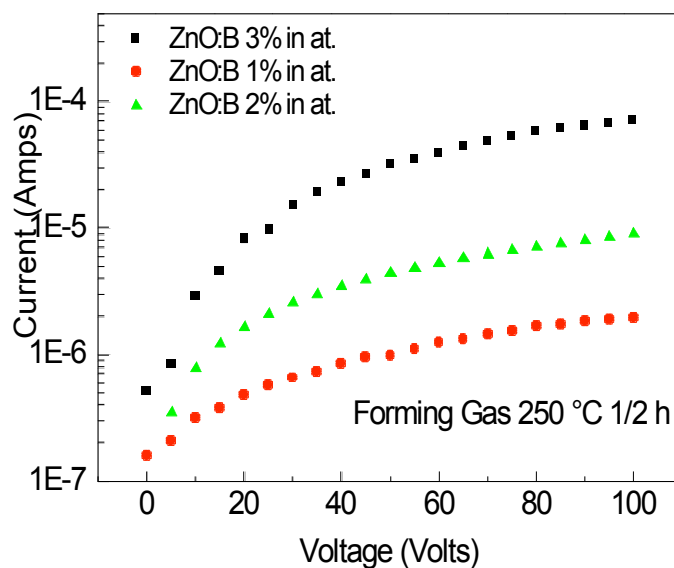


Figura 8. Curve tensione - corrente per i film di ZnO:B trattati in "forming" gas per ½ h a 250 °C.

Le Figure 8 e 9 dimostrano che, indipendentemente dal tipo di atmosfera utilizzato per il secondo trattamento termico, la conducibilità dei film di ZnO:B cresce con la concentrazione del drogante.

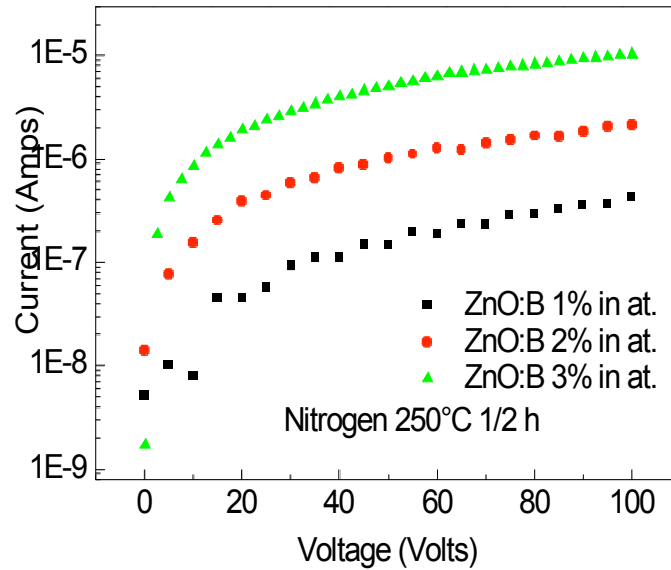


Figura 9. Curve tensione - corrente per i film di ZnO:B trattati in flusso d'azoto per 1/2 h a 250 °C.

Dal confronto delle curve riportate in Figura 8 con quelle di Figura 9, si evince che la conduzione è favorita quando il trattamento termico è effettuato in "forming" gas. Questo risultato è confermato dall'andamento dei valori di resistività in funzione della concentrazione di boro, Figura 10. Infatti, indipendentemente dall'atmosfera in cui viene effettuato il secondo trattamento termico, la resistività diminuisce all'aumentare della concentrazione degli atomi di

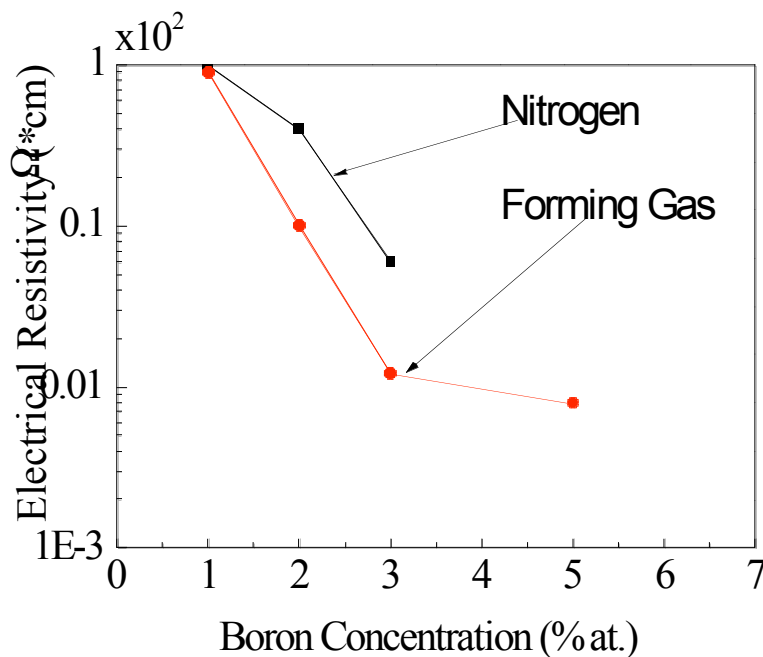


Figura 10. Resistività elettrica dei film di ZnO:B trattati in differenti atmosfere, flusso di azoto o "forming" gas, in funzione della concentrazione di boro.

boro. Inoltre, a parità di concentrazione del dopante, la resistività elettrica dei film trattati in "forming" gas è sempre più bassa di quella riscontrata per i film riscaldati in flusso di azoto e tale differenza sembra aumentare all'aumentare della concentrazione di boro. Il valore più basso di resistività si ottiene per il film di ZnO:B contenente una concentrazione di boro pari al 5 % in atomi trattato in "forming" gas: $8 \cdot 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$.

Film drogati con l'alluminio: ZnO:Al

Per poter confrontare l'effetto del diverso tipo di atomo drogante sulla resistività, anche i film di ZnO:Al sono stati sottoposti agli stessi cicli termici utilizzati per i film di ZnO:B.

I valori di resistività elettrica dei film di ZnO:Al in funzione della concentrazione degli atomi di alluminio sono riportati in Figura 11.

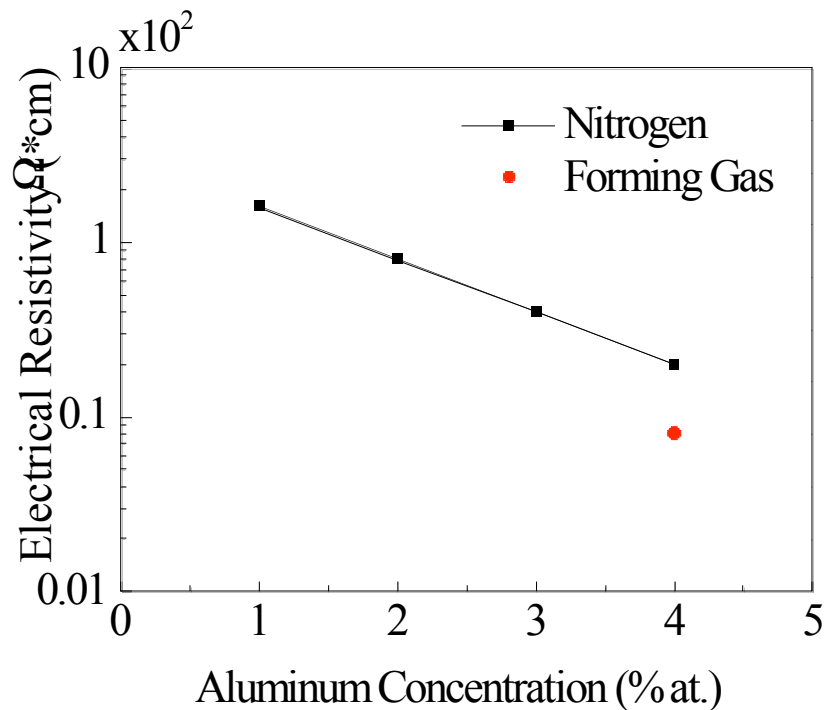


Figura 11. Resistività elettrica dei film di ZnO:Al trattati in differenti atmosfere, flusso di azoto o "forming" gas al variare della concentrazione di alluminio.

Anche in questo caso la resistività diminuisce all'aumentare della concentrazione di alluminio raggiungendo il valore più basso, pari a circa $20 \Omega \cdot \text{cm}$, in corrispondenza della concentrazione di alluminio pari al 4% in atomi e trattato termicamente in flusso di azoto. In questo caso si è anche effettuato un ciclo termico in "forming" gas riducendo ulteriormente la resistività a $8 \Omega \cdot \text{cm}$.

In Figura 12 sono riportati i valori di resistività dei film di ZnO:B e di ZnO:Al nelle stesse condizioni di trattamento termico e concentrazione di atomi droganti.

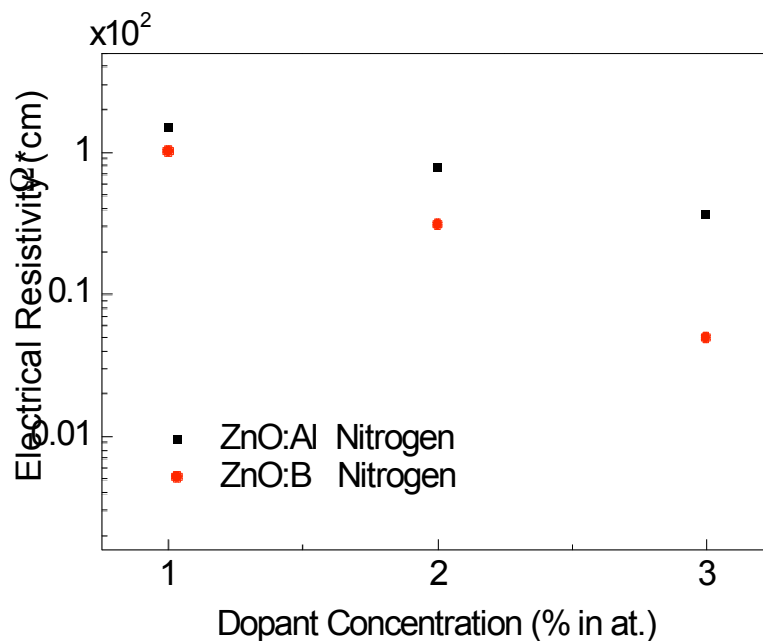


Figura 12. Confronto tra la resistività elettrica dei film di ZnO:Al e quella dei film di ZnO:B nelle stesse condizioni di trattamento termico (250°C per ½ h in azoto).

Si può facilmente notare che a parità di concentrazione di elemento dopante, i film ZnO:B presentano sempre una resistività più bassa che quelli ZnO:Al e che tale differenza aumenta all'aumentare della concentrazione di dopante.

Conclusioni

L'attività svolta nel II semestre ha riguardato principalmente l'ottimizzazione dei valori di resistività dei film di ZnO puri o drogati.

Per quanto riguarda i film di ZnO puro, è stato eseguito uno studio sistematico rivolto alla conoscenza dei parametri che influenzano la nucleazione e crescita della fase ZnO a partire dai film amorfi ottenuti dalla procedura di sintesi Sol-Gel, esplorando un intervallo di temperatura compreso tra 500 e 600 °C. Si sono determinati i parametri ottimali di temperatura/tempo per ottenere film policristallini, con una struttura esagonale tipo wurtzite, e con una dimensione media dei nanocristalli pari a circa 20 nm. Il valore più basso di resistività, circa 60 Ω·cm, si è ottenuto sottoponendo tali film ad opportuni cicli termici.

Per quanto riguarda i film di ZnO drogati, sono stati studiati due elementi: il boro e l'alluminio con concentrazioni variabili tra l'1 ed il 5% in atomi. Il drogaggio con il boro è risultato essere quello più efficiente per la riduzione dei valori di resistività, anche se i dati raccolti indicano che l'utilizzo di un atmosfera riducente sembra essere il parametro chiave per il controllo di questo parametro. Infatti il valore più basso di resistività finora ottenuto, circa $8 \cdot 10^{-1}$ Ω·cm, si è riscontrato per un film ZnO:B contenente il 5% in atomi di boro sottoposto ad un ciclo termico che prevede un trattamento a 250 °C per ½ h in "forming" gas.