

**POLITECNICO DI MILANO**

Facoltà di Ingegneria dei Sistemi

Corso di Laurea Specialistica in Ingegneria Fisica



**PROPRIETÀ OTTICHE E  
DI TRASPORTO ELETTRICO  
DI FILM DI ZnO DROGATO Al  
PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE**

Relatore: Dott. Carlo S. Casari

Correlatore: Dott. Fabio Di Fonzo

Candidato:

Paolo Gondoni

matr. 736462

Anno Accademico 2009-2010

*A Stefano*

## INDICE

<i>Indice</i> . . . . .	i
<i>Elenco delle figure</i> . . . . .	iii
<i>Sommario</i> . . . . .	vi
<i>Abstract</i> . . . . .	vii
<i>Introduzione</i> . . . . .	viii
1. <i>Gli ossidi trasparenti conduttivi e le loro applicazioni al fotovoltaico</i> . . . . .	1
1.1 Ossidi trasparenti conduttivi: proprietà fisiche . . . . .	1
1.1.1 Proprietà ottiche . . . . .	2
1.1.2 Proprietà di trasporto elettrico . . . . .	6
1.1.3 Ossidi trasparenti conduttivi e loro tecniche di deposizione . . . . .	11
1.2 Applicazioni dei TCO alle celle fotovoltaiche . . . . .	14
1.3 Proprietà e applicazioni di Al:ZnO . . . . .	16
2. <i>Strumentazione e tecniche sperimentali</i> . . . . .	20
2.1 Deposizione dei campioni . . . . .	20
2.2 Misure di resistività . . . . .	22
2.3 Misure di densità dei portatori e mobilità . . . . .	27
2.4 Misure ottiche . . . . .	30
3. <i>Risultati sperimentali</i> . . . . .	34
3.1 Descrizione dei campioni e proprietà morfologico-strutturali . . . . .	35
3.2 Proprietà elettriche . . . . .	40
3.2.1 Misure di resistività . . . . .	40
3.2.2 Misure di densità dei portatori e mobilità . . . . .	46
3.3 Misure di conducibilità cross-plane . . . . .	55
3.4 Proprietà ottiche . . . . .	56

---

3.5	Conclusioni . . . . .	70
4.	<i>Discussione</i> . . . . .	72
4.1	Proprietà del gap ottico . . . . .	73
4.2	Indice di rifrazione dei film compatti . . . . .	83
4.3	Assorbimento nell'infrarosso . . . . .	89
4.4	Analisi dei meccanismi di scattering . . . . .	95
4.5	Figura di merito . . . . .	98
5.	<i>Conclusioni, prospettive e sviluppi futuri</i> . . . . .	100
	<i>Ringraziamenti</i> . . . . .	103
	<i>Bibliografia</i> . . . . .	106

## ELENCO DELLE FIGURE

1.1	Picchi di assorbimento nell'IR dovuto ai portatori liberi in film di TCO . . . . .	4
1.2	Frazione di luce trasmessa nel range del visibile da film di TCO con spessore tra 250 e 300 nm . . . . .	4
1.3	Tauc plot per ZnO intrinseco e drogato con ittrio . . . . .	6
1.4	Effetti del drogaggio pesante sulla struttura a bande di un semiconduttore . . . . .	7
1.5	Modifica della struttura a bande di $\text{In}_2\text{O}_3$ in seguito a drogaggio con Sn . . . . .	8
1.6	Andamento della mobilità associata ai vari meccanismi di scattering nei TCO in funzione della densità di elettroni liberi . .	10
1.7	Andamento dei minimi valori di resistività ottenuti durante gli ultimi anni per vari TCO . . . . .	17
2.1	Schema dell'apparato di deposizione per ablazione laser . . . . .	21
2.2	Notazione per lo schema di misura di Van der Pauw . . . . .	23
2.3	Schema delle configurazioni I-V per le misure di resistività . . . . .	24
2.4	Schema di funzionamento del commutatore . . . . .	25
2.5	Schema delle configurazioni del commutatore per misure di resistività . . . . .	26
2.6	Schema dell'effetto Hall in un film percorso da corrente e del posizionamento dei contatti per la misura . . . . .	27
2.7	Schema delle configurazioni I-V per le misure di effetto Hall, con le corrispondenti connessioni interne al commutatore . . . . .	29
2.8	Schema delle parti costituenti lo spettrofotometro . . . . .	31
2.9	Configurazioni sperimentali della sfera integratrice per le misure di trasmittanza integrale e diffusa . . . . .	32
3.1	Immagini SEM in cross-section di quattro film ottenuti a pressioni diverse . . . . .	36

---

3.2	Proprietà strutturali in funzione della pressione di deposizione (analisi XRD) . . . . .	38
3.3	Risultati della spettroscopia Raman al variare della pressione di deposizione . . . . .	39
3.4	Resistività dei film compatti al variare della pressione di deposizione	41
3.5	Resistività dei film compatti al variare dello spessore del film . . .	42
3.6	Sheet resistance dei film compatti al variare dello spessore . . . . .	43
3.7	Effetto del trattamento di annealing in aria sulla resistività dei film compatti . . . . .	44
3.8	Influenza della temperatura di annealing in vuoto sulla resistività di alcuni campioni compatti . . . . .	45
3.9	Densità di portatori di carica e mobilità in funzione della pressione di deposizione . . . . .	48
3.10	Densità dei portatori e mobilità in funzione dello spessore . . . . .	49
3.11	Effetto del trattamento di annealing in aria sulla densità di portatori di carica nei film compatti . . . . .	50
3.12	Effetto del trattamento di annealing in aria sulla mobilità nei film compatti . . . . .	51
3.13	Effetto della temperatura di annealing in vuoto sulla densità di portatori di carica nei campioni compatti . . . . .	52
3.14	Effetto della temperatura di annealing in vuoto sulla mobilità elettronica nei campioni compatti . . . . .	53
3.15	Esempi di profili di trasmittanza di campioni compatti e porosi . . .	57
3.16	Spettri di trasmittanza dei film compatti . . . . .	59
3.17	Spettri di trasmittanza dei film porosi . . . . .	60
3.18	Valor medio della trasmittanza nel visibile al variare della pressione di deposizione . . . . .	61
3.19	Profili di trasmittanza dei campioni compatti al variare dello spessore . . . . .	63
3.20	Effetto dell'annealing in aria sullo spettro di trasmittanza di un campione compatto . . . . .	64
3.21	Effetto dell'annealing in aria sulla trasmittanza media nel visibile al variare della pressione di deposizione . . . . .	65
3.22	Misura del fattore di haze . . . . .	67
3.23	Andamenti esemplificativi del fattore di haze in campioni compatti e porosi . . . . .	68

---

3.24	Profili del fattore di haze e di trasmittanza al variare della pressione di deposizione . . . . .	69
4.1	Confronto tra gli andamenti di $\alpha^2$ e $(\alpha h\nu)^2$ per un campione compatto ricotto in aria . . . . .	75
4.2	Confronto tra i Tauc plot per una transizione indiretta e diretta per un campione compatto ricotto in aria . . . . .	76
4.3	Tauc plot di un campione compatto prima e dopo l'annealing in aria . . . . .	77
4.4	Tauc plot di un campione poroso . . . . .	78
4.5	Andamento del gap ottico in funzione della pressione di deposizione . . . . .	79
4.6	Andamento del gap ottico in funzione della densità di portatori per i campioni compatti . . . . .	81
4.7	Andamento dell'indice di rifrazione e del coefficiente di assorbimento per un campione compatto . . . . .	86
4.8	Valori medi dell'indice di rifrazione e del coefficiente di assorbimento in funzione della pressione di deposizione . . . . .	87
4.9	Profili di assorbimento nell'infrarosso di un campione compatto prima e dopo l'annealing in aria . . . . .	90
4.10	Profili di assorbimento nell'infrarosso dei campioni compatti al variare della pressione di deposizione . . . . .	91
4.11	Densità di elettroni liberi per i campioni compatti al variare della pressione di deposizione . . . . .	92
4.12	Profili di assorbimento nell'infrarosso al variare dello spessore . . . . .	94
4.13	Andamento della mobilità degli elettroni al variare della concentrazione di portatori liberi per i campioni compatti . . . . .	95
4.14	Confronto tra l'andamento di mobilità riscontrato sperimentalmente e risultati disponibili in letteratura . . . . .	97
4.15	Figura di merito per i campioni compatti depositati a pressioni diverse, prima e dopo il trattamento di annealing in aria . . . . .	98

## SOMMARIO

L'avvento dei dispositivi fotovoltaici di nuova generazione ha portato a uno sviluppo della ricerca sul fronte degli ossidi trasparenti conduttivi (TCO), semiconduttori ad ampio gap fortemente drogati nei quali si riscontrano simultaneamente un buon grado di conducibilità elettrica e un'elevata trasparenza alla luce visibile. L'orientamento della ricerca verso soluzioni economiche e a basso impatto ambientale porta allo studio di materiali come ZnO drogato Al (AZO). In questo lavoro vengono investigate le proprietà ottiche e di trasporto elettrico in film di AZO, non solo da un punto di vista dell'interesse applicativo (minimizzare la resistività, aumentare la trasparenza e la capacità di *light-trapping*) ma soprattutto per quanto riguarda la comprensione dei fattori che influenzano queste proprietà. I film di AZO sono depositati per ablazione laser pulsata (PLD) a temperatura ambiente e presentano caratteristiche morfologiche e strutturali molto differenziate a seguito di una diversa pressione di ossigeno nella camera di deposizione. Per i film compatti, che risultano buoni conduttori (resistività minima di  $4.5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ ), viene identificata una condizione di deposizione ottimale (pressione di 2 Pa) dovuta al compromesso tra l'aumento dell'ordine strutturale del film e la presenza di vacanze di ossigeno. I film porosi, depositati ad alte pressioni, mostrano una trasparenza superiore a 85% e una probabilità di scattering dei fotoni trasmessi (*haze factor*) superiore a 80%. Si dimostra che una ricottura in ambiente ossidante aumenta la trasparenza ma degrada fortemente le proprietà elettriche. Lo studio delle altre proprietà legate a fenomeni ottici ed elettrici (riempimento della banda di conduzione, aumento del gap ottico, indice di rifrazione e coefficiente di assorbimento, pulsazione di plasma, meccanismi di scattering che limitano la mobilità elettronica) fornisce risultati coerenti in grado di presentare una descrizione consistente delle proprietà ottiche e di trasporto elettrico dei film di AZO studiati.



## ABSTRACT

The interest in new generation photovoltaic devices has given a boost to the research field of Transparent Conducting Oxides (TCOs), wide band-gap semiconductors which, upon doping, exhibit a remarkable combination of low resistivity and high transparency in the visible range. The quest for cheap solutions with low environmental impact is drawing the attention of research towards materials such as Al-doped ZnO (AZO). In this work the optical and electrical transport properties of AZO films have been investigated. The focus of the work is not only aimed at technological applications (such as minimizing resistivity and increasing transparency and light-trapping properties) but also at a deeper understanding of the factors involved in determining these properties. AZO films grown by PLD at room temperature show different structures and morphologies as a consequence of the variation of oxygen ambient pressure in the deposition chamber. For these films different optical and transport properties have been characterized, namely resistivity, carrier density, electron mobility, transmittance and haze factor. Among the compact films obtained at low pressures, an optimal deposition condition is found at 2 Pa, depending on the compromise between an increase in structure regularity and the presence of residual oxygen vacancies, resulting in a resistivity value as low as  $4.5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ . Films deposited at high pressures show mean transparency over 85% in the visible range and a mean haze factor over 80%. An annealing treatment in air is shown to increase transparency in spite of being detrimental to electrical properties. The analysis of other properties involving electrical and optical phenomena (filling of the conduction band, increase in the optical gap, refractive index and extinction coefficient, plasma wavelength, scattering mechanisms decreasing carrier mobility) give rise to consistent results, thus enabling a comprehensive description of electrical and optical properties in AZO films.

## INTRODUZIONE

L'avvento delle celle fotovoltaiche di nuova generazione ha portato, negli ultimi anni, a indirizzare l'interesse della comunità scientifica verso la ricerca di soluzioni innovative con il duplice obiettivo di massimizzare l'efficienza dei dispositivi e ridurre l'impatto ambientale ed economico dei loro processi di realizzazione.

In questo ambito si è sviluppato un fronte di ricerca particolarmente attivo che riguarda gli ossidi trasparenti conduttivi (TCO), semiconduttori ad ampio gap fortemente drogati il cui interesse applicativo è sostanzialmente dovuto alla combinazione di un elevato grado di trasparenza alla luce visibile e di una buona conducibilità elettrica. I TCO trovano infatti impiego in gran parte delle nuove celle fotovoltaiche - inorganiche, organiche e ibride - nelle quali possono svolgere il ruolo di elettrodo trasparente o, in configurazioni particolari, di materiale di trasporto per le cariche fotogenerate.

Tra i fronti di ricerca attivi nell'ambito delle applicazioni dei TCO ai nuovi dispositivi vale la pena di ricordare l'interesse di ottenere dispositivi flessibili, specialmente per quanto riguarda le celle polimeriche e ibride. Unitamente a queste considerazioni, l'interesse verso l'impiego di film nanostrutturati nei quali le proprietà fisiche cambiano drasticamente spinge a investigare il comportamento di materiali che acquisiscono proprietà innovative grazie a configurazioni morfologiche controllate su micro- e nanoscala. In particolare, nei nuovi dispositivi fotovoltaici risulta di grande importanza la possibilità di creare strutture in grado di trasportare le cariche lungo direzioni preferenziali e di intrappolare i fotoni incidenti con meccanismi di *light-trapping* implementabili attraverso nanostrutture altamente diffuse che massimizzano i fenomeni di scattering dei fotoni.

Inoltre, la sfida dettata dalla necessità di ridurre l'impatto economico e ambientale legato alla produzione dei TCO riguarda la possibilità di sostituire i materiali basati su ossido di indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), correntemente molto utilizzato previo drogaggio con stagno ( $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ , meglio noto come *ITO*) ma economicamente

proibitivo e prodotto in seguito a processi fortemente inquinanti, con altri più sostenibili. Tra i materiali che si mostrano come candidati più promettenti per prendere il posto dell'ITO spicca l'ossido di zinco (ZnO) drogato con alluminio (Al:ZnO o AZO). Per via dell'abbondanza di Al e Zn nella crosta terrestre e del fatto che la sua produzione non richiede processi inquinanti, l'AZO si propone come un sostituto ideale nell'ambito dei TCO.

La letteratura<sup>1</sup> indica che la conoscenza della fisica di base dell'AZO e la conseguente ottimizzazione dei film impiegati come TCO sono in forte sviluppo e necessitano di una ricerca più approfondita rispetto a quella che riguarda materiali come l'ITO che sono stati studiati intensivamente per alcuni decenni. In particolare si rende necessaria una comprensione di quali siano i fattori che dettano le proprietà di trasporto elettrico e quelle di trasparenza, requisiti fondamentali nell'ottica di un'applicazione come elettrodo trasparente. Infatti, benché sia noto che la conducibilità nell'AZO derivi da un effetto combinato del drogaggio con Al e della presenza di vacanze di ossigeno che mettono a disposizione elettroni liberi, non è affatto chiaro in che modo e con che peso relativo questi fenomeni contribuiscano a dettare la conducibilità del materiale.

Obiettivo di questo lavoro è dunque investigare approfonditamente le proprietà ottiche e di trasporto elettrico in film di AZO, non solo da un punto di vista dell'interesse applicativo (minimizzare la resistività, aumentare la trasparenza e la capacità di *light-trapping*) ma anche - e soprattutto - per quanto riguarda la comprensione dei fattori strutturali e dei meccanismi fisici che influenzano queste proprietà.

Per questo motivo la caratterizzazione sperimentale è stata svolta su film che presentano caratteristiche morfologiche e strutturali estremamente variegata, ottenuti attraverso deposizione per ablazione laser pulsata (PLD) a temperatura ambiente.<sup>2</sup> Questa tecnica permette un buon controllo delle proprietà morfologiche e strutturali, inoltre la deposizione a temperatura ambiente ha il pregio di permettere la crescita su substrati flessibili, fatto che costituisce un ulteriore grado di interesse come accennato in precedenza. La correlazione tra le proprietà morfologico-strutturali e quelle elettriche e ottiche costituisce quindi uno degli scopi principali di questo lavoro, nel quale si cerca anche di compiere

<sup>1</sup> T. Minami, *IOP: Semicond. Sci. Tech.* 2005; 20: 35-44

<sup>2</sup> Sebbene l'ottimizzazione del processo di deposizione non costituisca l'interesse principale di questo lavoro, è importante notare che gli studi delle proprietà di film di AZO ottenuti per PLD a temperatura ambiente sono estremamente rari.

un passo ulteriore verso un'analisi della mutua influenza tra le proprietà di trasporto elettrico e quelle ottiche.

La caratterizzazione elettrica è stata compiuta misurando la resistività, la densità di portatori liberi e la loro mobilità con una strumentazione sviluppata nel corso del lavoro di tesi. Sul piano delle proprietà ottiche sono state analizzate la trasparenza, il fattore di haze (ovvero la capacità di *light-trapping*) e l'assorbimento in diverse regioni spettrali.

Nel corso della caratterizzazione si è scelto di studiare intensivamente anche gli effetti di un trattamento di ricottura (*annealing*) in aria, sia sulle proprietà elettriche che su quelle ottiche. In questo modo, studiando l'influenza di un trattamento ad alta temperatura in un ambiente ossidante, si può far luce sugli effetti delle vacanze di ossigeno che, come si è detto, sono responsabili almeno parzialmente del buon grado di conducibilità presentato dal materiale.

Per analizzare la correlazione tra la presenza di portatori liberi nei film e le proprietà ottiche, sia per quanto riguarda la regione del gap ottico, sia per l'infrarosso dove possono generarsi fenomeni di oscillazioni plasmoniche, sono stati studiati in maniera approfondita i comportamenti dei vari film nelle rispettive regioni spettrali. Da questo tipo di analisi risulta possibile stimare altre proprietà fondamentali del materiale, come la massa efficace degli elettroni.

L'introduzione di un metodo numerico ha permesso di stimare l'indice di rifrazione e il coefficiente di assorbimento nel visibile a partire dagli spettri di trasmittanza. Infine, l'analisi congiunta delle proprietà di trasporto ha permesso di studiare i meccanismi di scattering che riducono la mobilità degli elettroni.

Questo elaborato è costituito da un capitolo introduttivo (cap. 1) nel quale si presentano le proprietà fisiche e lo stato dell'arte della ricerca sui TCO. Nel capitolo 2 vengono descritte la strumentazione e le metodologie sperimentali di cui ci si è serviti nel lavoro di caratterizzazione. I risultati sperimentali vengono presentati e discussi nel capitolo 3, mentre il capitolo 4 è dedicato ad analisi più approfondite e discussioni basate sui risultati introdotti nel capitolo precedente.

# 1. GLI OSSIDI TRASPARENTI CONDUTTIVI E LE LORO APPLICAZIONI AL FOTOVOLTAICO

## 1.1 Ossidi trasparenti conduttivi: proprietà fisiche

Gli ossidi trasparenti e conduttivi (*Transparent Conducting Oxides*, **TCO**) sono materiali nei quali un basso valore di resistività si abbina a un'elevata trasparenza alla luce visibile. Si tratta in genere di ossidi semiconduttori ad ampio gap (superiore a 3 eV [1]) sui quali è stato compiuto un processo di drogaggio, in seguito al quale le proprietà elettriche del materiale cambiano radicalmente. In particolare si riescono ad ottenere buone proprietà di conducibilità utilizzando un drogaggio di tipo *n*. La ricerca sui TCO di tipo *p*, invece, risulta sensibilmente più arretrata [2, 3, 4], anche se gli interessi applicativi (ad esempio la possibilità di ottenere dei diodi realizzati con TCO) spingono la ricerca su questo fronte ad essere molto attiva [5].

La combinazione delle proprietà di trasparenza e di conducibilità di questi materiali trova loro applicazioni nel campo delle celle solari di nuova generazione, nelle cosiddette *finestre intelligenti*, nei display a schermo piatto e, più in generale, in quella che viene comunemente chiamata *elettronica trasparente* [6], che comprende i dispositivi optoelettronici che fanno uso di substrati e contatti trasparenti alla radiazione visibile.

Nell'ampiezza del gap energetico e nella concentrazione di portatori di carica dovuti al drogante sono contenute le spiegazioni qualitative dell'andamento generale delle proprietà ottiche ed elettriche dei TCO, che verranno approfondite nel resto di questa sezione, in particolare:

- la promozione di un elettrone in banda di conduzione richiede un'energia superiore a quella dei fotoni visibili, di conseguenza l'assorbimento della radiazione alle alte energie comincia, naturalmente, al di sopra del gap energetico. Un'analisi dei vari effetti che possono dar luogo a modifiche della struttura a bande e del gap è riportata in sezione 1.1.1.

- i portatori di carica messi a disposizione dai droganti formano un gas di elettroni liberi che, come si vedrà in seguito, delimita la finestra di trasparenza alle basse energie con un picco di assorbimento nell'infrarosso in ottimo accordo con il modello di Drude [7]. Per un'analisi di questi profili di assorbimento si veda sempre la sezione 1.1.1.
- un contributo fondamentale alla conducibilità è dovuto anche a una parziale riduzione dell'ossido in questione, ossia a elettroni liberi grazie a vacanze di ossigeno, che mettono a disposizione degli elettroni livelli o bande energetiche prossimi alla banda di conduzione [8]. La densità di portatori di carica, la mobilità degli stessi e la resistività risultante vengono analizzate in dettaglio nella sezione 1.1.2.

Nel prendere in esame queste proprietà si farà riferimento ai materiali più usati come TCO. Una panoramica delle loro proprietà e dei metodi di realizzazione è riportata nella sezione 1.1.3.

### 1.1.1 Proprietà ottiche

La risposta dei TCO alla radiazione elettromagnetica è tipicamente caratterizzata da una finestra di elevata trasparenza che comprende il range spettrale del visibile e si estende nel vicino infrarosso da una parte, e nel vicino ultravioletto dall'altra[9].

La perdita di trasparenza alle basse energie è dovuta all'assorbimento della radiazione infrarossa da parte dei portatori liberi. Come verrà spiegato con maggiore dettaglio in seguito, (sezioni 1.1.2 e 1.1.3) l'introduzione di materiali droganti e una parziale riduzione (sostanzialmente carenza di ossigeno nell'ossido in questione) vanno a creare dei livelli (o delle bande energetiche) prossimi alla banda di conduzione, nella quale gli elettroni vengono facilmente promossi. Si viene così a creare quello che può essere ben descritto come un gas di elettroni liberi, efficacemente modellizzato dalla teoria di Drude [10]. Com'è ben noto, questa teoria (derivata da Drude per i metalli) si basa sull'ipotesi che gli elettroni, delocalizzati lungo il reticolo cristallino, non interagiscono tra di loro ma subiscono solamente urti con gli ioni del reticolo. Sotto queste ipotesi, la trattazione di Drude dell'interazione tra il gas di elettroni e un'onda elettromagnetica di pulsazione  $\omega$  porta alla definizione di *pulsazione di plasma*  $\omega_p$ , alla quale la radiazione è in grado di alimentare un'oscillazione collettiva dei portatori di carica. Si può definire un'espressione per  $\omega_p$  partendo dalla

funzione dielettrica  $\varepsilon(\omega)$  del materiale, nell'ipotesi che, detto  $\tau$  il tempo medio tra due urti di un portatore di carica con il reticolo, valga

$$\omega\tau \gg 1 \quad (1.1)$$

Quando la 1.1 è verificata, applicando direttamente le equazioni di Maxwell al modello di Drude, si ottiene il seguente andamento per la funzione dielettrica del materiale<sup>1</sup>:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega^2}{\omega_p^2} \right) \quad (1.2)$$

$$\varepsilon_2 = \left( \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^3 \tau} \right) \quad (1.3)$$

Dove  $\varepsilon_\infty$  è la costante dielettrica ad alta frequenza.  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  sono rispettivamente la parte reale e immaginaria della funzione dielettrica del materiale, tali cioè che

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.4)$$

E la pulsazione di plasma, alla quale si annulla  $\varepsilon_1$ , nelle ipotesi di cui sopra si può esprimere come

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{m_c^* \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}} \quad (1.5)$$

dove  $m_c^*$  è la massa efficace degli elettroni in banda di conduzione. Si ha dunque una dipendenza dalla densità di portatori della lunghezza d'onda alla quale i fotoni incidenti vengono assorbiti cedendo energia alle oscillazioni plasmoniche.<sup>2</sup> Oltre a questa dipendenza, anche il numero di fotoni assorbiti sarà naturalmente proporzionale alla densità di portatori, come si può vedere in figura 1.1 [11].

Il comportamento ottico dei TCO nella regione spettrale del visibile è invece caratterizzato da una regione di elevata trasparenza (comunemente oltre il 90% [12, 13, 14, 1]) nella quale l'andamento della percentuale di luce trasmessa in funzione della lunghezza d'onda presenta delle caratteristiche frange di

<sup>1</sup> Una versione più raffinata della teoria di Drude che prevede la dipendenza di  $\varepsilon$  anche da un parametro di rilassamento  $\gamma$  è stata applicata ai TCO da Hamberg e Granqvist [7] per indagare sull'applicabilità del modello, dando conferma della bontà delle stime attraverso la misura sperimentale di  $\varepsilon$

<sup>2</sup> L'introduzione del parametro di rilassamento  $\gamma$  al modello di Drude di cui alla nota precedente [7] raffina anche l'espressione della posizione di  $\omega_p$ , mantenendo però lo stesso tipo di dipendenza dal valore di  $n$

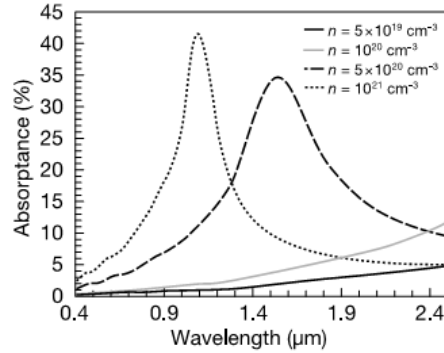


Fig. 1.1: Picchi di assorbimento nell'IR dovuto ai portatori liberi in film di TCO (Coutts et al., *MRS Bulletin* 23, 2000)

interferenza, variabili a seconda dello spessore del film e del suo indice di rifrazione. Si osservi ad esempio lo spettro di figura 1.2 [15], che mostra la trasmittanza nel visibile di film di TCO ottenuti per ablazione laser a temperature diverse.<sup>3</sup> Al di là del valore medio della trasmittanza nel visibile,

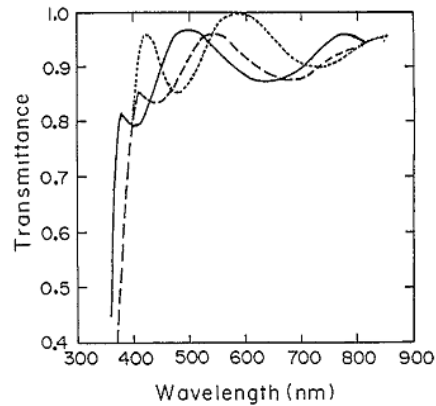


Fig. 1.2: Frazione di luce trasmessa nel range del visibile da film di TCO con spessore tra 250 e 300 nm (Narasimhan et al., *Thin Solid Films* 295, 1997)

che è certamente un parametro fondamentale per le applicazioni di interesse dei TCO, il profilo di queste oscillazioni e l'involuppo dei loro punti stazionari sono oggetto di studio approfondito [16, 17, 18], in quanto da essi è possibile risalire all'indice di rifrazione del materiale (sia la parte reale che la parte immaginaria,

<sup>3</sup> Per una descrizione dei processi di crescita di film di TCO si rimanda sempre alla sezione 1.1.3



cioè il coefficiente di assorbimento) e allo spessore del film.

Spostandosi verso energie ancora più elevate, nella regione spettrale del vicino ultravioletto i fotoni sono in grado di fornire energia sufficiente per eccitare gli elettroni dalla banda di valenza: i film cessano di essere trasparenti in corrispondenza del gap energetico. Proprio per via del fatto che il fenomeno dell'assorbimento di fotoni per transizioni interbanda determina un limite alla finestra di trasparenza, è importante effettuare un'analisi approfondita del comportamento del materiale in questi termini. L'ampiezza del gap dei TCO, i quali come si è detto sono sostanzialmente semiconduttori degeneri, si studia tipicamente attraverso lo strumento grafico del Tauc plot [19], ovvero del profilo di assorbimento del materiale in un intorno spettrale dell'energia corrispondente all'eccitazione interbanda.

Sfruttando il fatto che il coefficiente di assorbimento in un semiconduttore ha la seguente espressione [20]:

$$\alpha = C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{r}} \quad (1.6)$$

dove  $C$  dipende dall'elemento di matrice del momento  $|p_{ij}|$  e dalla massa ridotta dei portatori di carica, si ottiene che l'intercetta di un grafico  $\alpha^r$  in funzione di  $h\nu$  individua il valore di  $E_g$ , al quale comunemente ci si riferisce come "gap ottico" <sup>4</sup>. L'esponente  $r$  dipende dal tipo di transizione, per un materiale a gap diretto vale  $\frac{1}{2}$  mentre per un materiale a gap indiretto vale 2 [21]. Un esempio di Tauc plot per un ossido trasparente è mostrato in figura 1.3 [22].

Nell'effettuare questo tipo di analisi occorre tenere presente la relazione tra l'andamento del gap e quello della densità di portatori liberi in banda di conduzione. È infatti sperimentalmente noto che il gap ottico di un semiconduttore degenerare mostra un aumento all'aumentare della densità dei portatori di carica: si tratta dell'effetto Moss-Burstein [23]. Il progressivo riempimento della banda di conduzione da parte dei portatori liberi causa l'occupazione del fondo della banda stessa, aumentando l'energia minima per eccitare un elettrone dalla banda di valenza: si tratta di un effetto del principio di esclusione di Pauli, che sancisce l'impossibilità per un elettrone di andare ad occupare uno stato quantico identico a quello già occupato da un altro. Il

<sup>4</sup> In alcune occasioni i Tauc plot riportano l'andamento di  $(\alpha h\nu)^r$  in funzione di  $h\nu$ . Una digressione abbastanza dettagliata su quando è opportuno utilizzare un grafico rispetto ad un altro, a seconda della dipendenza dall'energia dei parametri in esame, è riportata in Buchholz *et al.*, *Applied Materials and Interfaces* 1, 10, 2147-2153 (2009), *Supporting Notes*, e ripresa nella sezione 4.1 di questo lavoro

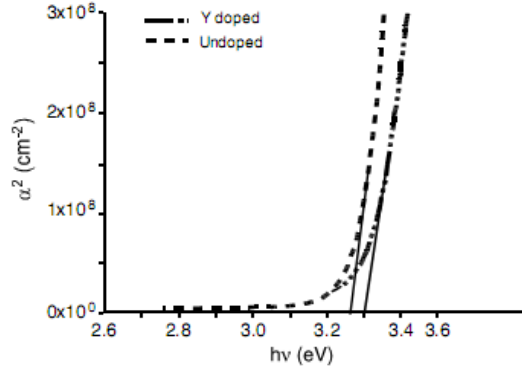


Fig. 1.3: Tauc plot per ZnO intrinseco (tratteggio uniforme) e drogato con ittrio (tratteggio discontinuo). Jain et al., *Solid-State Electronics* 50 (2006) 1420-1424.

corrispondente incremento del gap ottico è proporzionale alla concentrazione di portatori [11]:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (1.7)$$

dove  $(3\pi^2 n)$  è il numero d'onda di Fermi  $k_F$ . Con un procedimento analogo a quello utilizzato nei Tauc plot, l'intercetta di una retta  $E_g$  vs.  $n^{\frac{2}{3}}$  fornisce il valore dell'energy gap per il materiale intrinseco, e la pendenza di questa retta dipende solamente dalla massa efficace  $m^*$ , data da

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_c^*} + \frac{1}{m_v^*} \quad (1.8)$$

dove  $m_c^*$  e  $m_v^*$  sono le masse efficaci dell'elettrone in banda di conduzione e valenza rispettivamente. Un'analisi più approfondita del comportamento delle bande dei TCO fa emergere che l'interazione tra elettroni (effetti di scambio e correlazione) si oppone all'effetto Moss-Burstein, facendo sì che l'incremento previsto dall'equazione 1.7 sia in realtà sovrastimato [22] e che la validità dell'approssimazione parabolica per le bande venga meno [24]. Una visualizzazione schematica di questi effetti è riportata in figura 1.4.

### 1.1.2 Proprietà di trasporto elettrico

Un punto di partenza per comprendere le proprietà elettriche dei TCO è la versione semplificata della struttura a bande riportata in figura 1.5 [8]. Si

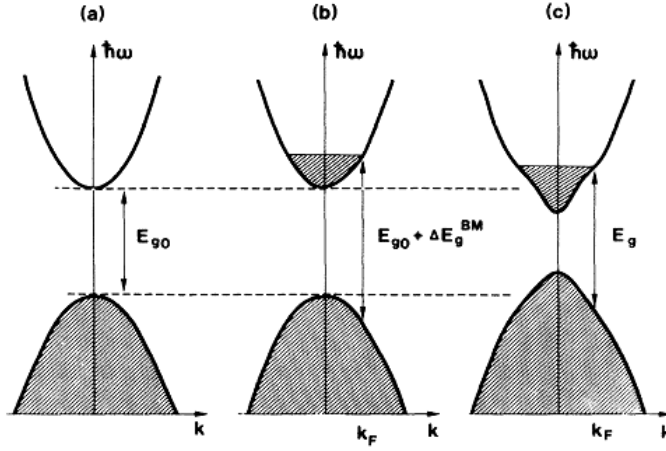


Fig. 1.4: Schema delle bande di un semiconduttore intrinseco (a), drogato in maniera degenera con incremento del gap per effetto Burstein-Moss (b) e considerando gli effetti many-body (c). Sernelius et al., Phys. Rev. B 37 (17), 10244-10248, 1988

tratta delle bande energetiche dell'ossido di indio  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ottenute attraverso spettroscopia a fotoemissione di raggi X (XPS) [25], sul quale è stato compiuto un drogaggio sostituzionale con ossido di stagno  $\text{SnO}_2$ . Questo composto è noto come *Indium Tin Oxide (ITO)* ed è uno dei TCO meglio studiati in letteratura.

Si ottiene quindi una struttura del tipo  $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ , dove  $x$  indica la percentuale atomica di stagno. Lo stagno è un metallo tetravalente, pertanto se impiegato in luogo di uno ione  $\text{In}^{3+}$  rilascia un elettrone libero. Inoltre la presenza di siti reticolari vacanti in seguito al processo di drogaggio dà luogo ad altri elettroni liberi: in corrispondenza di ogni vacanza di ossigeno ( $\text{InO}_{3/2-x}\square_{1/2+x}$ , dove  $\square$  denota un sito reticolare vacante) gli elettroni degli orbitali  $5s$  di  $\text{In}^{3+}$  non catturati dagli ioni  $\text{O}^{2-}$  mancanti vanno a formare dei livelli di due elettroni per vacanza, prossimi alla banda di conduzione (sempre attraverso gli studi XPS di cui sopra questa banda si attesta circa 30 meV sotto la banda di conduzione [25]). Calcoli DFT [26] mostrano come questi stati di difetto, sia gli ioni interstiziali che le vacanze di ossigeno, abbiano basse energie di formazione e buona stabilità, spiegando quindi perché sia favorita la sottostechiometria in ossigeno che dà luogo a questi elettroni liberi. Nella parte sinistra della figura si vede la banda  $5s$  dell'indio separata dalla

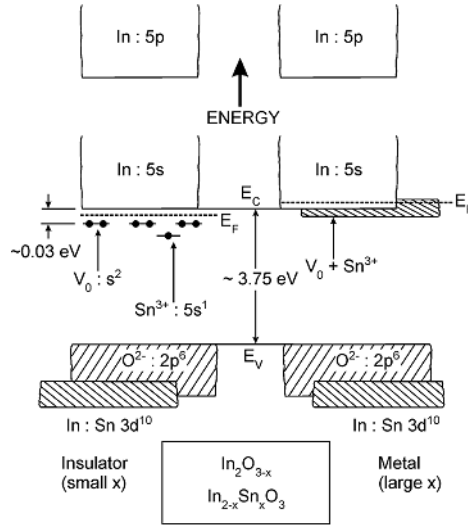


Fig. 1.5: Effetti del drogaggio con stagno sulle bande dell'ossido di indio. Con  $x$  è indicata la frazione di stagno, con  $V_O$  le vacanze di ossigeno. (Edwards et al., *Dalton Transactions* (2004), 2995-3002)

banda di valenza ( $2p^6$  dell'ossigeno e  $3d^{10}$  dell'indio, piene) dall'energy gap<sup>5</sup>, e sono indicati i livelli energetici degli elettroni forniti dagli ioni  $\text{Sn}^{3+}$  e di quelli forniti dalle vacanze di ossigeno  $V_O$ . Nella parte destra della figura si vede come, raggiunto un elevato grado di drogaggio  $x$ , il sistema acquisisca un carattere metallico con una banda di energia che si riempie di elettroni spazialmente delocalizzati. Altri calcoli DFT in approssimazione di massa efficace hanno mostrato che l'estensione spaziale degli orbitali  $5s$  che formano la banda di conduzione sia molto estesa e giustifichi la delocalizzazione degli elettroni in caso di drogaggio intenso [8]. Infatti il risultato dei calcoli svolti sotto questa approssimazione è che gli stati di impurità sono descritti da autofunzioni idrogenoidi con uno pseudo-raggio di Bohr  $a_H \approx 13 \text{ \AA}$ , centrate sull'atomo donatore. Esiste una concentrazione di portatori critica che funge da soglia per questo comportamento metallico (a 0 K), data dal criterio di Mott [28]:

$$a_H n_c^{\frac{1}{3}} = 0.26 \pm 0.05 \quad (1.9)$$

<sup>5</sup> Sull'ampiezza e la natura dell'energy gap di  $\text{In}_2\text{O}_3$ , generalmente indicato come un gap diretto di 3.75 eV, il dibattito è in realtà aperto: studi recenti tramite spettroscopia XPS e calcoli DFT suggeriscono l'esistenza di una transizione indiretta proibita di ampiezza minore [27]

che significa, nel caso in esame, una densità critica inferiore a  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Si vedrà in seguito come il raggiungimento e il superamento di questo valore siano assolutamente all'ordine del giorno nei TCO correntemente oggetto di ricerca e applicazione, e quindi come sia giustificata una simile descrizione delle loro proprietà elettroniche.

Avendo compreso i due meccanismi fondamentali che possono riempire la banda di conduzione di un ossido mantenendo un gap tale per cui il materiale rimanga trasparente - cioè gli elettroni messi a disposizione dagli atomi droganti e dalle vacanze di ossigeno - si può procedere ad un'analisi delle proprietà di trasporto elettrico. Com'è noto, la conducibilità elettrica DC di un sistema come quelli in esame è data da [10]:

$$\sigma_0 = \frac{nq^2\tau}{m_c^*} = nq\mu \quad (1.10)$$

dove

$$\mu = \frac{e}{\tau m_c^*} \quad (1.11)$$

è la mobilità degli elettroni,  $q$  è la carica dell'elettrone e  $m_c^*$  è la sua massa efficace in banda di conduzione. La conducibilità elettrica è dunque direttamente proporzionale al prodotto  $n\mu$ . Come si è detto nella sezione 1.1.1, il valore di  $n$  è direttamente proporzionale alla frequenza di assorbimento nell'infrarosso che delimita la regione di trasparenza alle basse energie: di conseguenza un aumento eccessivo di  $n$  compromette le proprietà ottiche. Occorre dunque analizzare quali siano i limiti alla mobilità imposti dai vari tipi di scattering in cui possono incorrere gli elettroni. Identificati i meccanismi dominanti si può ottenere il tempo medio che intercorre tra due eventi di scattering con la regola di Matthiessen [29]:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_i \frac{1}{\tau_i} \quad (1.12)$$

dove i  $\tau_i$  sono i tempi caratteristici associati ai vari meccanismi di scattering. In seguito, grazie all'equazione 1.11, si determina la mobilità risultante. I processi di scattering solitamente presi in esame nei TCO sono dovuti a [30, 31, 32]:

- Interazione di tipo coulombiano con le impurità ionizzate, che si tratti di difetti o di droganti introdotti intenzionalmente
- Interazione di tipo polar-optical phonon, ossia con le vibrazioni reticolari che inducono un campo elettrico a causa del legame di natura ionica
- Interazione con i fononi acustici

- Interazioni piezoelettriche dovute alle deformazioni in caso di cristalli non centrosimmetrici
- Interazioni con il potenziale di deformazione elastica del materiale
- Interazioni con dislocazioni e bordi di grano

Occorre notare che il peso relativo di questi processi dipende fortemente dalla concentrazione di portatori liberi, fatto salvo per quelli che dipendono solamente dalle proprietà strutturali (dislocazioni e bordi di grano). Per un raffronto tra i valori di mobilità calcolati teoricamente al variare di  $n$  e un fitting su dati sperimentali [33, 30] si veda la figura 1.6. Appare evidente che al di sopra di una

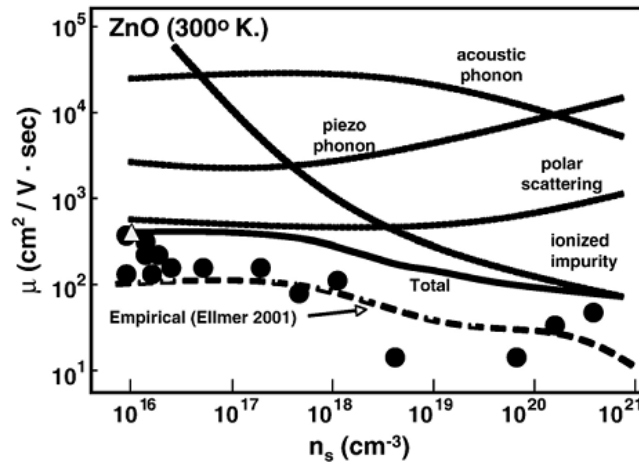


Fig. 1.6: Andamento della mobilità associata ai vari meccanismi di scattering nei TCO in funzione della densità di elettroni liberi. Le linee continue e il triangolo sono calcoli teorici, i cerchi dati sperimentali, la linea tratteggiata un fitting numerico. Exarhos *et al.*, *Thin Solid Films* 515(2007) 7025-7052

certa concentrazione di portatori ( $10^{19} \div 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) il meccanismo dominante è quello di scattering con le impurità ionizzate. Sono presenti in letteratura calcoli teorici che, considerando solamente questo processo ad elevate concentrazioni, stabiliscono un limite massimo teorico alla conducibilità ottenibile per un TCO di  $10^5 \text{ S cm}^{-1}$  [34], ovvero dello stesso ordine di grandezza di quello del rame [10].

Dalla definizione di mobilità dell'equazione 1.11 si nota che l'altro parametro su cui si può agire per un miglioramento della conducibilità è la massa efficace. Un'interpretazione qualitativa di questo legame è la seguente [35]:

una dispersione ridotta degli stati disponibili in banda di conduzione - cioè una maggiore massa efficace - rende la banda più stretta aumentando le probabilità di scattering tra portatori. Bisogna tuttavia tenere in considerazione il fatto che quando viene meno la parabolicità delle bande (si ricordi la figura 1.4), cioè ad elevate concentrazioni di portatori, il concetto di massa efficace diventa più delicato da trattare. Ricordando anche che elevate densità di drogante degradano le proprietà ottiche e possono causare effetti di segregazione ai bordi di grano, è importante agire su quei fenomeni di scattering che predominano a concentrazioni non elevate, in modo da ottenere buone prestazioni anche a concentrazioni elettroniche non elevatissime. (Si ricorda che, dall'equazione 1.10, è fondamentale il prodotto  $n\mu$  a determinare la conducibilità del materiale).

### 1.1.3 *Ossidi trasparenti conduttivi e loro tecniche di deposizione*

Anche se in letteratura si fa cenno a conduttori trasparenti realizzati da film sottili metallici [4], il metodo più diffuso per ottenere un materiale trasparente e conduttivo è quello descritto nelle sezioni precedenti, cioè il drogaggio degenere di un ossido metallico. Le caratteristiche di fisica di base descritte nelle sezioni 1.1.1 e 1.1.2 risultano qualitativamente valide per tutti i materiali utilizzati come TCO. I TCO più comunemente prodotti sono quelli di tipo  $n$ . Una spiegazione qualitativa della difficoltà di realizzazione di TCO di tipo  $p$  con ossidi binari è data dalla forte localizzazione delle lacune dovuta alle vacanze di ossigeno ottenute col processo di drogaggio, le quali esercitano una forte attrazione sulle lacune [5].

Come già accennato nella sezione 1.1.1, il TCO più diffuso e meglio studiato è l'ITO ( $\text{Sn}:\text{In}_2\text{O}_3$ ). In virtù della resistività estremamente bassa (comunemente inferiore a  $10^{-4}\Omega\text{cm}$  [30]) e della facilità di controllarne le proprietà anche in realizzazioni su larga scala, l'ITO è molto utilizzato per applicazioni optoelettroniche come schermi piatti, OLED e elettrodi trasparenti [1, 3]. Altri ossidi binari dai quali si ottengono dei TCO con un opportuno drogaggio di tipo  $n$  sono l'ossido di zinco ( $\text{ZnO}$ ) e l'ossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ). Nel primo caso il meccanismo è del tutto analogo a quanto descritto in precedenza per l'ITO: l'introduzione di metalli trivalenti (Al, In o Ga) in sostituzione dello zinco e la parziale sottostechiometria in ossigeno sono responsabili della creazione di una banda prossima a quella di conduzione [35]. Nel caso invece di  $\text{SnO}_2$ , il drogaggio avviene comunemente per sostituzione di ioni  $\text{F}^-$  in luogo di  $\text{O}^{2-}$  ( $\text{F}:\text{SnO}_2$ ,

comunemente noto come FTO). L'FTO trova comunemente applicazione nel campo delle *energy efficient windows* [36]. Sono riportati anche TCO ottenuti per drogaggio di SnO<sub>2</sub> con elementi pentavalenti (Sb, As) [1] analogamente a quanto descritto in precedenza. Anche dall'ossido di cadmio CdO si possono ottenere dei TCO di tipo *n* drogando con In o Sn, ma a causa della tossicità del cadmio le applicazioni sono esigue [37]. Anche sull'ossido di titanio TiO<sub>2</sub>, ampiamente studiato nell'ambito della catalisi e delle celle fotovoltaiche, è stato riportato un comportamento da *n*-TCO in seguito a drogaggio con niobio [38]. Nell'ambito dei composti ternari, la ricerca indaga sia sulla possibilità di migliorare le caratteristiche degli *n*-TCO con opportune combinazioni dei materiali già citati (Sn, In, Al, Zn, Sb, Cd, Ga) sia sulla realizzazione di *p*-TCO, con composti come AgInO<sub>2</sub> e CuAlO<sub>2</sub>, per i quali si riportano valori di densità di portatori liberi fino a 10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> [39] (per i TCO di tipo *n* si arriva agevolmente a 10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup> [1]). In generale le proprietà dei film di TCO dipendono fortemente dalla tecnica di deposizione, sia a livello strutturale e morfologico, sia a livello di prestazioni elettriche ed ottiche [35]. I metodi principalmente utilizzati comprendono tecniche di deposizione per erosione di target solidi (magnetron sputtering, ablazione laser) e tramite precursori chimici (CVD e pirolisi). Una trattazione dettagliata delle tecniche in questione esula dagli scopi di questo lavoro: è tuttavia opportuno avere un'idea delle proprietà che questi processi di deposizione possono conferire ai film.

La tecnica di Magnetron Sputtering (MS) fa parte delle tecniche PVD (Physical Vapor Deposition): un fascio di ioni Ar<sup>+</sup>, collimato attraverso un campo magnetico, erode per impatto un target dal quale gli atomi vanno a depositarsi sul substrato di destinazione. Il peso relativo della ricerca sui TCO depositati attraverso MS è stimato attorno al 33% [35]. Con la deposizione per MS (in continua o, più comunemente, a radiofrequenza) è possibile realizzare film di grande area superficiale, controllando accuratamente il tasso di crescita in base ai parametri di deposizione. La regolazione di questi parametri permette anche di avere un buon grado di controllo sui parametri strutturali e di prestazione dei film: un'elevata temperatura del substrato garantisce in genere una minore resistività [40] in concomitanza con l'aumento delle dimensioni dei grani cristallini [41] e una variazione delle proprietà ottiche [42]; un incremento della pressione parziale di ossigeno nella camera dà luogo a film meno compatti e con una struttura superficiale più diffusiva [4].

Un'altra tecnica di tipo PVD il cui impiego nel campo dei TCO è in crescita è la deposizione mediante ablazione laser (Pulsed Laser Deposition, PLD). In



Materiali	Metodo di deposizione	Resistività ( $10^{-4}\Omega\text{ cm}$ )
Al:ZnO	PLD	0.85
Al:ZnO	PLD	1.39
ITO	PLD	0.95
ITO	MS	1.2
Mo:In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MS	1.6
ITO	CSP	0.77
Mo:In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MS	1.5

Tab. 1.1: Resistività di alcuni TCO ottenuti con varie tecniche di deposizione. (Exarhos et al., *Thin Solid Films* 515, 2007)

questo processo, una serie di impulsi laser causa l'ablazione di materiale da un target e la sua deposizione su di un substrato. Viene comunemente accettato in letteratura che la PLD permetta di ottenere, in generale, film di TCO con resistività minori [43, 35, 44] rispetto ad altre tecniche ed è anche utilizzata nella ricerca emergente sui *p*-TCO [39]. Il controllo dei parametri di deposizione quali tipo di gas e relativa pressione nella camera di deposizione, temperatura del substrato e distanza tra target e substrato dona a questa tecnica un buon grado di versatilità nell'ottenimento di proprietà diverse nel film. Ad esempio, al variare della temperatura del substrato si ha un minimo di resistività [13] e un cambiamento delle proprietà ottiche e strutturali [45]. Tra gli altri vantaggi dell'impiego di questa tecnica nell'ottenimento di composti a stechiometria spicca il controllo della stechiometria attraverso la composizione del target e la pressione nella camera di deposizione.

Le tecniche di deposizione attraverso precursori chimici utilizzate nella produzione di TCO comprendono principalmente la deposizione attraverso composti metallorganici (MOCVD) e la pirolisi spray (CSP). In entrambi i processi il film si ottiene in seguito alla reazione superficiale tra i precursori chimici, che sono in fase vapore nella MOCVD e in vase di polveri pirolizzate nella CSP. Si tratta di tecniche versatili [46] che permettono in genere un buon controllo sulle proprietà strutturali [47, 48], ma per i quali a seconda del TCO in questione possono esserci prestazioni elettriche ed ottiche sensibilmente inferiori [49, 50].

Un riassunto dello stato dell'arte della resistività dei TCO depositati con queste tecniche è riportato in Tabella 1.1 [35].

## 1.2 Applicazioni dei TCO alle celle fotovoltaiche

Le celle fotovoltaiche di nuova generazione - a film sottile, organiche o ibride - fanno largo uso dei TCO nell'ottica di massimizzare l'efficienza di funzionamento e minimizzare il costo di produzione. Risulta infatti critico il ruolo dei TCO nel massimizzare l'efficienza di collezione dei fotoni incidenti, nell'agire come trappola per la luce (*light-trap*) per incrementare il cammino ottico attraverso film altamente diffusivi, nell'ottimizzare il trasporto di corrente agli elettrodi, tenendo conto sia della resistività che delle barriere di potenziale alle interfacce con i contatti o con i materiali organici [2, 51, 4]. Inoltre, nell'ottica di una diffusione sempre maggiore delle celle fotovoltaiche, è di fondamentale importanza tenere in considerazione il contenimento dei costi e dell'impatto ambientale. A tale proposito si tenga ad esempio presente che l'indio, cioè il costituente principale dell'ITO, è un materiale raro il cui prezzo è cresciuto di un fattore dieci nell'arco di tre anni [43]. Nella ricerca sulle celle fotovoltaiche di nuova generazione si guarda dunque con attenzione a tutti i materiali a ridotto contenuto di indio, o che ne sono completamente privi [52, 53]. Per affrontare la panoramica delle celle fotovoltaiche che si servono dei TCO si osservi la tabella 1.2 [2].

Tipo di cella	TCO <sup>a</sup> in uso	Proprietà necessarie	Obiettivi
Eterogiunzione con strato sottile intrinseco ( <b>HIT</b> )	ITO	Bassa rugosità, buone proprietà all'interfaccia, bassa resistività, deposizione a basse temperature, light trapping	IZO o materiali basati su ZnO
Cu(InGa)Se <sub>2</sub> ( <b>CIGS</b> )	ZnO, AZO	Stabilità all'interfaccia con solfuro di cadmio, deposizione a bassa temperatura, resistenza alla diffusione	TCO monostrato in luogo del doppio strato con CdS
Celle di Grätzel	FTO, TiO <sub>2</sub>	Nanostrutture ad elevata mobilità	Morfologia più controllata, uso di materiali drogati, non-TiO <sub>2</sub>
Silicio amorfo	FTO, ITO, ZnO (due strati)	Stabilità termica e chimica, strutture appropriate per entrambi i TCO	Maggiore conducibilità, contatto ohmico su entrambi gli strati

<sup>a</sup> Gli autori accomunano in questa tabella TCO e ossidi usati come materiali di trasporto.

Tab. 1.2: Proprietà indicate per l'applicazione dei TCO alle celle fotovoltaiche di nuova generazione. Fortunato *et al.*, *MRS Bulletin* 34, 2007

Nelle celle HIT (a eterogiunzione con strato sottile intrinseco) il TCO deve fare contatto con uno strato di silicio amorfo  $n^+$  e quindi essere depositato a bassa temperatura. Come si è visto nella sezione precedente, ottenere film con bassa resistività richiede in genere una deposizione ad alta temperatura: su questo frangente la ricerca mira a trovare un compromesso ottimale.

In queste celle e in quelle a silicio amorfo risulta molto importante anche la proprietà di *light-trapping*: per aumentare la superficie efficace e massimizzare l'assorbimento ci si muove verso film amorfi nanostrutturati, che permettano di rendere più sottile lo strato di silicio a parità di assorbimento.

Una tecnica che viene utilizzata in questo frangente è quella del *texturing*: imponendo un pattern alla superficie del TCO in fase di deposizione o attraverso processi di micro- o nanolitografia si va ad incrementare il cosiddetto *haze factor*, ovvero la frazione di luce trasmessa che ha subito processi di scattering interagendo con la superficie del film. Ottimizzando le tecniche di *texturing* gli spessori dei materiali attivi, e quindi i costi, possono essere ridotte considerevolmente [54].

Anche nelle celle a film sottile come  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  (comunemente dette *CIGS*) e  $\text{CdTe}$  risultano di grande importanza la possibilità di deposizione a bassa temperatura, la stabilità termica post-deposizione e la conducibilità. In particolare, nelle celle di tipo CIGS attualmente si utilizza uno strato triplo di TCO ( $\text{CdS-ZnO}$  intrinseco-AZO), con il compito di passivare i difetti della zona attiva e di ridurre le correnti parassite dirette verso gli elettrodi. Nelle celle in tellururo di cadmio, invece, l'obiettivo è trovare un buon compromesso tra la capacità di agire come barriera anti-diffusione (durante la deposizione ad alta temperatura del  $\text{CdTe}$ ) e il valore di resistività: infatti per il primo scopo si tende ad utilizzare composti ternari, i quali però non hanno prestazioni elettriche allo stesso livello dei composti binari di cui si è parlato nel paragrafo precedente [2].

Le celle fotovoltaiche organiche e quelle di Grätzel rivolgono l'attenzione della ricerca sulla possibilità di ottenere TCO strutturati in forma di nanorods nei quali si possa ottenere un'elevata mobilità dei portatori. Infatti la necessità di massimizzare l'area di interfaccia tra il polimero che assorbe la radiazione (o il dye nel caso delle celle di Grätzel) e il materiale inorganico attraverso cui si separano le cariche spinge all'investigazione di nanostrutture in grado di soddisfare a queste esigenze [55]. Inoltre il trasporto attraverso questo tipo di nanostrutture è caratterizzato da una mobilità elevata lungo la direzione privilegiata, con conseguenti miglioramenti nell'efficienza delle celle [56].

Nell'ambito delle celle polimeriche, inoltre, lo sviluppo delle *inverted bulk heterojunction* costituisce uno dei fronti di ricerca più recenti: la struttura tradizionale prevede la presenza di un elettrodo trasparente di ITO, un'eterogiunzione polimerica per separare le cariche fotogenerate e un elettrodo di alluminio come collettore. È stato tuttavia notato che una configurazione inversa [57] della giunzione organica permette una maggiore libertà in termini di funzione lavoro per la scelta degli elettrodi: in questo modo, impiegando un metallo nobile al posto dell'alluminio, si ottiene un dispositivo chimicamente più stabile. Per ottimizzare il funzionamento di questo tipo di cella si indaga su vari tipi di configurazione, tra cui elettrodi multistrato [58], strati di ossido intrinseco per bloccare le correnti parassite [59], strutture nanoporose di  $\text{TiO}_2$  [60]. In questo tipo di configurazione si inserisce nuovamente l'interesse alla sostituzione dell'ITO con un materiale alternativo per le stesse motivazioni accennate sinora.

### 1.3 Proprietà e applicazioni di Al:ZnO

Nelle sezioni precedenti si è visto quali sono le principali proprietà fisiche dei TCO, quali i fattori che le influenzano maggiormente e quali sono le necessità principali richieste dalla loro applicazione alle celle fotovoltaiche. Ora ci si rivolgerà con particolare attenzione all'ossido di zinco drogato con alluminio (Al:ZnO o più brevemente AZO), oggetto del presente lavoro di tesi in qualità di materiale in grado di rispondere con particolare efficienza a queste richieste. L'ossido di zinco ZnO è un semiconduttore con un gap diretto di 3.3 eV [22], che si trova in natura prevalentemente sotto forma di cristallo con struttura wurtzite esagonale con un legame di carattere ionico per il 62% [61]. Un processo di drogaggio sostituzionale con alluminio è in grado di modificare le proprietà del materiale rendendolo conduttivo come discusso nella sezione 1.1.2: la sostituzione di ioni  $\text{Al}^{3+}$  al posto degli ioni  $\text{Zn}^{2+}$  e la creazione di vacanze di ossigeno mettono a disposizione degli elettroni liberi in uno stato prossimo alla banda di conduzione, a circa  $30 \div 50$  meV. In assenza di drogaggio, l'ossido di zinco ZnO sottostechiometrico può mostrare una conducibilità di tipo *n* con una densità di elettroni liberi inferiori a  $10^{17}\text{cm}^{-3}$ , mentre per Al:ZnO si arriva a densità dell'ordine di  $10^{21}\text{cm}^{-3}$  [29]. All'aumentare della percentuale di alluminio introdotta si verificano molteplici effetti a cui già si è fatto cenno nelle sezioni precedenti: l'aumento della concentrazione di portatori liberi, al di sopra di un certo valore, causa una drastica riduzione della mobilità per l'aumento della probabilità di scattering, oltre che la riduzione della finestra di trasparenza

per via dello spostamento della frequenza di plasma ad energie maggiori. Inoltre, una concentrazione eccessiva di impurità droganti porta alla creazione di stati di difetto all'interno del gap che compromettono la trasparenza anche alle energie caratteristiche del visibile, avvicinando il comportamento del materiale a quello metallico. Dal punto di vista delle proprietà elettriche, gli effetti del drogaggio si traducono in un minimo di resistività in corrispondenza di una concentrazione di Al di circa il 2%wt. [62, 63]. In corrispondenza di questo valore di drogaggio è stato misurato un incremento del gap ottico per effetto Burstein-Moss di ben 500 meV [24]. Nel considerare questi dati è opportuno tenere presente che il grado di ottimizzazione dei processi produttivi dell'AZO è in costante aumento: si confronti a titolo di esempio il miglioramento dei valori di resistività ottenuti durante gli anni con quello dei TCO "concorrenti" come ITO e FTO (figura 1.7). Come è stato detto nella sezione precedente, tra le tecniche di deposizione in

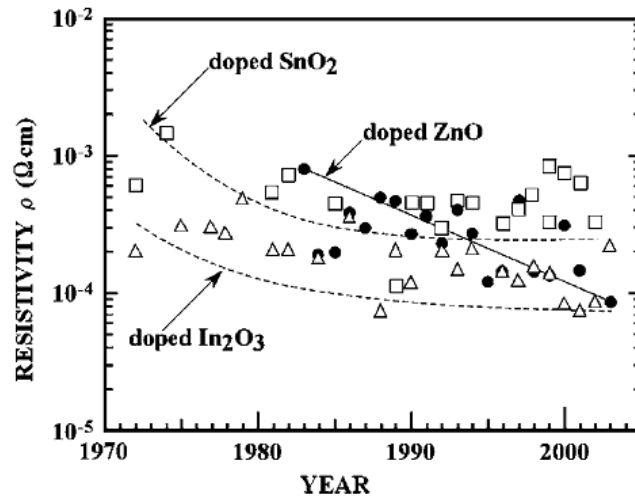


Fig. 1.7: Andamento dei minimi valori di resistività ottenuti durante gli ultimi anni per vari TCO. (Minami, *Semicond. Sci. Tech.* 20, 2005)

grado di ottenere risultati migliori in termini di proprietà di trasporto elettrico, spicca la deposizione per ablazione laser: per questo motivo ci si rivolgerà con particolare attenzione ai film cresciuti attraverso questo processo, con il quale sono stati ottenuti i campioni che verranno poi analizzati nella parte sperimentale di questo elaborato. Si riportano, per film di AZO depositati per PLD su substrati riscaldati, valori di resistività inferiori a  $10^{-4}\Omega\text{ cm}$  [64, 1, 35] e valori di trasparenza media nel visibile superiore al 90% [42, 65]. Tenendo

presente il raffronto tra questi valori e quelli che costituiscono lo stato dell'arte dei vari TCO (Tab.1.1), le considerazioni sul trend di avanzamento della ricerca sulle proprietà fisiche dell'AZO (Fig.1.7) e l'abbondanza di alluminio e zinco nella crosta terrestre, risulta chiara l'importanza di questo materiale nel campo dei TCO.

Attualmente l'impiego di AZO nelle celle fotovoltaiche è ampiamente diffuso nelle celle policristalline di tipo CIGS, dove viene utilizzato come elettrodo trasparente. Inoltre, come si è visto nella sezione precedente, l'ottimizzazione delle proprietà fisiche di questo materiale può facilitarne l'impiego in tutte le celle a film sottile basate su silicio [63]: la possibilità di ottenere un film nanostrutturato in grado di intrappolare i fotoni incidenti, mantenendo un buon valore di resistività senza stringere eccessivamente la finestra di trasparenza, permetterebbe di aumentare notevolmente l'efficienza di queste celle.

Per quanto riguarda invece le celle ibride di tipo *inverted bulk heterojunction*, la ricerca è particolarmente attiva nell'intenzione di utilizzare l'AZO [66] come elettrodo trasparente in luogo dell'ITO. Risulta dunque di grande importanza andare ad indagare in maniera dettagliata il comportamento di film di Al:ZnO con morfologie complesse e nanostrutturate, sia in termini di energy gap sia in termini di mobilità. Rimangono punti fermi la necessità di mantenere un'ampia finestra di trasparenza alla radiazione solare, la capacità di agire da *light trap* attraverso meccanismi di scattering dei fotoni incidenti e quella di minimizzare la resistività complessiva del film. Di conseguenza nelle sezioni successive l'interesse si rivolgerà all'analisi di queste proprietà in una serie di film di AZO ottenuti per PLD in condizioni tali da presentare strutture e caratteristiche fisiche molto diverse tra loro. In particolare costituiscono motivo d'indagine i seguenti punti:

- Le proprietà dei film cresciuti a temperatura ambiente sono in generale meno studiate, ma in alcuni casi l'applicazione a determinati dispositivi prevede la necessità di deposizione a bassa temperatura. L'ottimizzazione del processo di deposizione potrebbe portare a realizzare film competitivi con quelli depositati a caldo dal punto di vista delle proprietà elettriche ed ottiche.
- La versatilità della tecnica di deposizione per ablazione laser permette di ottenere morfologie variegata, nelle quali non è chiaro quali siano i meccanismi che dettano l'andamento delle proprietà d'interesse.

- La densità di portatori di carica nei film dipende essenzialmente dalle vacanze di ossigeno e dai droganti estrinseci. È auspicabile comprendere in che modo questi due meccanismi contribuiscano a determinare il valore di resistività del film, quale sia il fenomeno dominante e in quali condizioni.
- Il raggiungimento dei limiti di applicabilità dei modelli tradizionalmente utilizzati per descrivere la fenomenologia elettronica ed ottica dei film porta alla necessità di studiare approfonditamente il comportamento del materiale nelle regioni in cui le ipotesi fondamentali dei modelli iniziano a venir meno.

## 2. STRUMENTAZIONE E TECNICHE SPERIMENTALI

In questo capitolo vengono presentati i dettagli relativi agli apparati e alle procedure sperimentali utilizzati nel corso di questo lavoro. Una breve descrizione delle procedure e dei parametri di deposizione è riportata nella sezione 2.1, mentre nelle sezioni 2.2 e 2.3 viene descritto lo sviluppo di un sistema per le misure di trasporto elettrico e le procedure cui ci si è attenuti nello svolgimento di queste misure. In seguito, nella sezione 2.4 vengono presentate le caratteristiche delle misure relative alle proprietà ottiche dei campioni caratterizzati nell'ambito di questo lavoro.

### *2.1 Deposizione dei campioni*

I campioni studiati sono stati depositati tutti su un substrato di vetro tramite PLD a temperatura ambiente: verranno qui elencati solamente i parametri principali utilizzati per ottenere i campioni senza soffermarsi in dettaglio sul processo di deposizione. Lo schema di funzionamento dell'apparato utilizzato è mostrato in figura 2.1. Un laser a Nd:Yag quadruplicato in frequenza ( $\lambda = 266$  nm), focalizzato attraverso un sistema ottico, incide con una serie di impulsi ripetuti con una cadenza di 10 Hz su un target di ZnO drogato con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al 2% in peso. La durata degli impulsi è di 6 ns, la loro energia è di 75 mJ, corrispondente a una fluenza (ovvero a una densità energetica per unità di superficie) di circa  $1 \text{ J cm}^{-2}$  in corrispondenza del target. L'interazione tra il laser e la superficie del target causa l'ablazione di particelle (atomi, molecole, aggregati) che si espandono verso il substrato sotto forma di una piuma di plasma. La fisica del processo di ablazione e formazione della piuma è estremamente complicata [67] e una sua trattazione va al di là degli scopi di questo lavoro, ma alcuni punti risultano fondamentali per comprendere le proprietà dei campioni che sono stati caratterizzati<sup>1</sup>:

---

<sup>1</sup> In questa sezione ci si limita ad accennare ai parametri principali, per un'analisi dettagliata dei loro effetti sui campioni esaminati si rimanda al capitolo 3.1



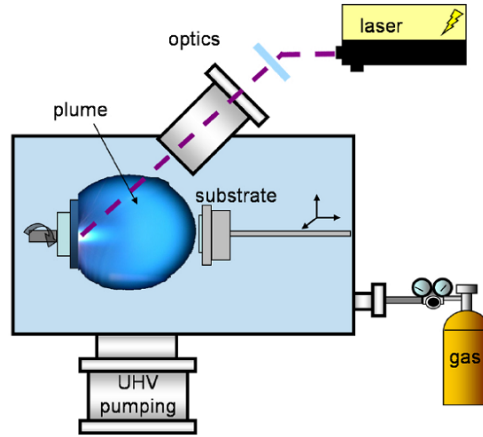


Fig. 2.1: Schema dell'apparato di deposizione per ablazione laser. Il laser è un Nd:Yag quadruplicato in frequenza ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ), il substrato è a temperatura ambiente e la pressione di gas nella camera è variabile da campione a campione.

- In seguito all'ottenimento delle condizioni di vuoto necessarie per effettuare la deposizione ( $p \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ ), nella camera è possibile introdurre un gas a pressione nota in grado di controllare le dimensioni della piuma.
- All'aumentare della pressione del gas nella camera si riduce la lunghezza della piuma: al variare del rapporto tra la lunghezza della piuma e la distanza tra target e substrato varia l'energia cinetica con la quale le specie ablate raggiungono il substrato, e conseguentemente le condizioni di crescita. In particolare si ha che una pressione elevata di gas nella camera comporta una riduzione della lunghezza della piuma e una minore energia cinetica di incidenza sul substrato. Questo si traduce in una bassa mobilità superficiale delle specie che tendono a rimanere nel punto d'impatto formando strutture meno compatte e più disordinate [68].
- Un altro effetto della pressione di deposizione riguarda la possibilità della formazione di aggregati all'interno della piuma di ablazione: nel caso di pressioni elevate, le specie possono giungere al substrato sotto forma di cluster i quali hanno una scarsa mobilità superficiale e tendono a dar luogo a una crescita meno regolare.
- Se l'atmosfera di deposizione non è costituita da un gas inerte, le variazioni

della pressione possono avere effetti anche sulla stechiometria del film: una deposizione in ambiente di  $O_2$  può influenzare la presenza di vacanze di ossigeno nel caso di target costituiti da ossidi.

- In generale i film ottenuti per PLD non hanno spessore uniforme su tutto il substrato, sebbene si utilizzino delle tecniche per minimizzare queste variazioni di spessore (come ad esempio far ruotare il target e il substrato durante la deposizione).

I risultati di una caratterizzazione morfologica e strutturale dei film, che verranno brevemente discussi nella sezione 3.1, provengono da analisi effettuate tramite microscopia elettronica a scansione (SEM), spettroscopia Raman e diffrazione di raggi X (XRD).

## 2.2 Misure di resistività

Nel corso di questo lavoro di tesi è stato sviluppato un sistema di misura per le proprietà di trasporto elettrico, attraverso misure di resistività e di effetto Hall. Le misure di resistività sono state svolte secondo lo schema a quattro contatti proposto da Van der Pauw nel 1958 [69]. Questa tecnica permette di calcolare la resistività di film sottili di forma arbitraria utilizzando una coppia di contatti per iniettare una corrente nota e misurando la caduta di tensione corrispondente su un'altra coppia di contatti posti sul campione. Si consideri ad esempio lo schema di figura 2.2. Si supponga di forzare una corrente nota  $I_{12}$  tra il contatto 1 e il contatto 2, e di misurare la caduta di tensione  $V_{43}$  tra i contatti 3 e 4. Si pone allora

$$R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (2.1)$$

Si definisce in maniera analoga la resistenza  $R_{23,41}$ . Detta ora  $R_S$  la *sheet resistance* del campione, ovvero la resistività specifica per unità di spessore (misurata in  $\Omega/\square$ ), si dimostra che se valgono le seguenti ipotesi

- Lo spessore del film è uniforme
- I contatti sono posti sul bordo del campione
- Le dimensioni dei contatti sono trascurabili rispetto alla superficie del campione

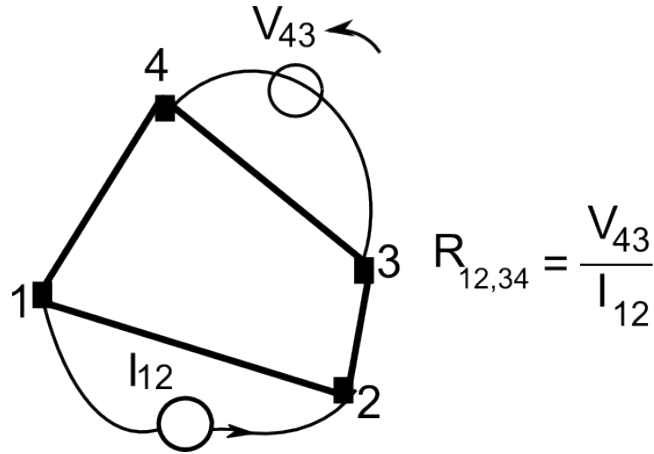


Fig. 2.2: Notazione per lo schema di misura di Van der Pauw

- La superficie del campione è semplicemente connessa, ovvero non presenta buchi isolati

allora, indipendentemente dalla forma del campione, vale la seguente relazione:

$$e^{-\pi \frac{R_{12,43}}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_{23,41}}{R_S}} = 1 \quad (2.2)$$

e, detto  $d$  lo spessore del film, la resistività si calcola immediatamente dalla sua definizione:

$$\rho = R_S d \quad (2.3)$$

L'applicazione della teoria di Van der Pauw prevede che le misure vengano svolte in modo da mediare su tutte le possibili configurazioni di corrente iniettata e tensione misurata, con l'ulteriore accortezza di invertire il verso di scorrimento della corrente in modo da eliminare eventuali effetti di offset presenti nello strumento. In particolare ogni misura viene effettuata secondo lo schema di figura 2.3, nella quale le configurazioni indicate con A e B differiscono solamente per il verso di scorrimento della corrente. Per il teorema di reciprocità devono

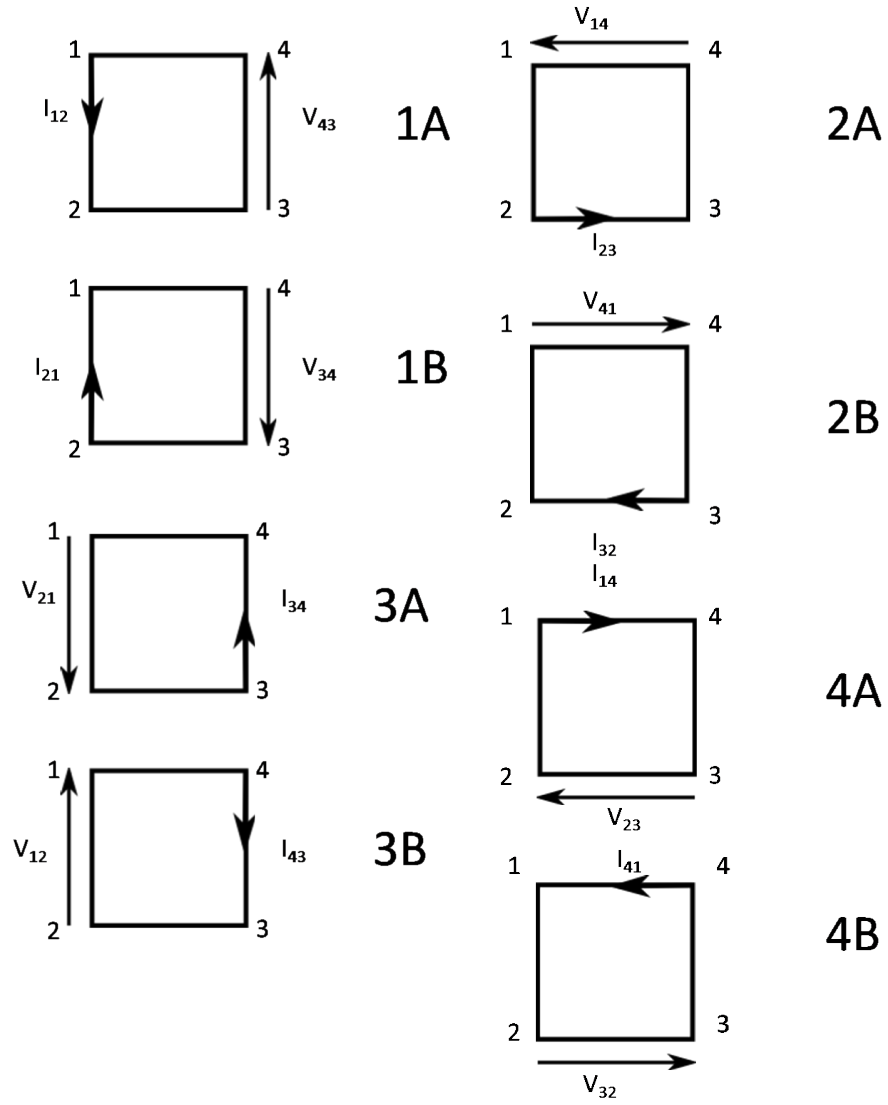


Fig. 2.3: Schema delle configurazioni I-V per le misure di resistività

inoltre essere verificate le seguenti relazioni:

$$\begin{aligned}
 R_{21,34} &= R_{12,43} \\
 R_{32,41} &= R_{23,14} \\
 R_{43,12} &= R_{34,21} \\
 R_{14,23} &= R_{41,32}
 \end{aligned}
 \tag{2.4}$$

e, per simmetria,

$$\begin{aligned}
 R_{21,34} + R_{12,43} &= R_{43,12} + R_{34,21} \\
 R_{32,41} + R_{23,14} &= R_{14,23} + R_{41,32}
 \end{aligned}
 \tag{2.5}$$

Le condizioni di misura ideali prevedono inoltre che i contatti siano messi sul bordo del campione - idealmente in una configurazione a “quadrifoglio” o sugli angoli nel caso di campioni rettangolari - e che il diametro dei contatti sia il minimo possibile. Si può infatti stimare l'errore relativo derivante dall'applicazione di contatti di dimensioni non trascurabili con il rapporto  $\frac{D}{L}$ , dove  $D$  è il diametro dei contatti e  $L$  è la loro distanza [70].

Nel corso di questo lavoro le misure elettriche sono state effettuate secondo uno schema a 4 fili per eliminare il contributo delle cadute di tensione lungo i fili che portano la corrente.

L'intensità della corrente, erogata da un multimetro Keithley 172, è sempre stata mantenuta di 1 mA DC, con precisione di  $3\mu\text{A}$ . Come lettore di tensione è stato utilizzato un sistema Agilent 34970A, in configurazione di lettura di voltaggio DC, con un'impedenza di uscita maggiore di  $100\text{M}\Omega$  e una risoluzione

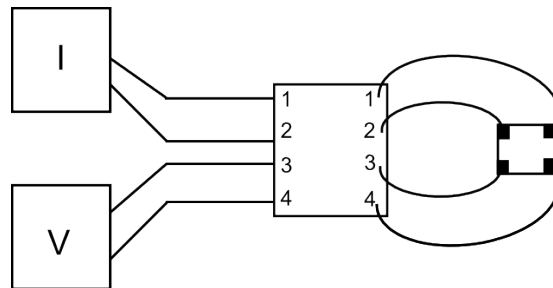


Fig. 2.4: Schema di funzionamento del commutatore.  $I$  simboleggia il generatore di corrente,  $V$  il lettore di tensione

<b>1A</b>	1-1 2-2 3-3 4-4	<b>1B</b>	1-2 2-1 3-4 4-3
<b>2A</b>	1-2 2-3 3-4 4-1	<b>2B</b>	1-3 2-2 3-1 4-4
<b>3A</b>	1-3 2-4 3-1 4-2	<b>3B</b>	1-4 2-3 3-2 4-1
<b>4A</b>	1-1 2-4 3-3 4-2	<b>4B</b>	1-4 2-1 3-2 4-3

Fig. 2.5: Schema delle configurazioni del commutatore per misure di resistività. I morsetti indicati con 1 e 2 sono quelli tra cui è forzata la corrente, quelli denotati con 3 e 4 sono connessi al lettore di tensione

di 10 nV. L'applicazione dei contatti è stata fatta con pasta di argento Agar G3691, costituita da una sospensione di microcristalli di argento in un solvente organico a base di acetone. Per effettuare le misure in modo da rispettare gli schemi di figura 2.3 è stato sviluppato un sistema di commutazione analogico in grado di collegare i contatti posti ai quattro angoli del campione con i terminali del generatore di corrente e del lettore di tensione secondo gli schemi mostrati nella figura. Lo schema del commutatore è mostrato in figura 2.4. Le configurazioni di saldatura interne al commutatore per ottenere tutti gli schemi di figura 2.3 sono riportate nella tabella di figura 2.5. Per ridurre gli effetti del rumore, in ciascuna delle configurazioni di misura il valore di tensione è stato acquisito per 10 secondi e mediato. Il valor medio di tutte le letture 1A, 1B, 3A, 3B viene denotato con  $R_A$ , il valor medio delle letture 2A, 2B, 4A, 4B con  $R_B$ . I valori di  $R_A$  e  $R_B$  vengono inseriti nell'equazione di Van der Pauw (eq. 2.2) che è poi risolta per via numerica in MATLAB con l'algoritmo di Newton-Raphson [71]. Come dato iniziale da passare al calcolatore viene utilizzato il valore di *sheet resistance* che si avrebbe in caso di campione perfettamente simmetrico con resistenza misurata pari alla media di  $R_A$  e  $R_B$ . Come si vede infatti nell'eq. 2.2, se i valori di resistenza misurati sono uguali l'equazione diventa invertibile e si ha

$$R_S = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} \quad (2.6)$$

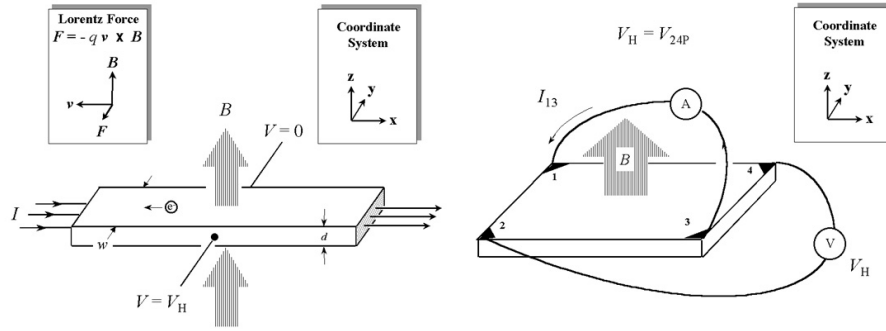


Fig. 2.6: Effetto Hall in un film percorso da corrente (sinistra) e posizionamento dei contatti per una misura Hall a quattro punti (destra). La tensione di Hall  $V_H$  è diretta lungo l'asse  $y$  delle figure.

Il calcolo della resistività viene poi effettuato attraverso l'eq. 2.3, avendo a disposizione il valore di spessore  $d$  dalla microscopia elettronica effettuata su una sezione trasversale del campione. È importante ricordare che la teoria di Van der Pauw richiede che lo spessore del film sia costante mentre i film ottenuti per PLD, come accennato in precedenza, presentano un profilo di spessore variabile: per questo motivo, prima dell'applicazione dei contatti, su ogni campione è stata individuata una zona di spessore uniforme, dell'area di circa  $1 \text{ cm}^2$ , ed isolata dal resto del film incidendo il campione con una punta diamantata.

### 2.3 Misure di densità dei portatori e mobilità

Lo stesso apparato sperimentale descritto nella sezione precedente è stato anche utilizzato per misurare la densità dei portatori liberi e la loro mobilità attraverso misure di effetto Hall. Come è stato discusso in precedenza (cfr. capitolo 1) il comportamento dei portatori di carica (nella fattispecie, elettroni) dei TCO è ben descritto dal modello di Drude, nell'ambito del quale è disponibile una trattazione classica dell'effetto Hall [10]: in un materiale percorso da una corrente  $I$ , al quale viene applicato un campo di induzione magnetica  $B$  ortogonale alla direzione di scorrimento della corrente, si stabilisce una differenza di potenziale elettrico  $V_H$ , ortogonale sia al campo magnetico che alla densità di corrente, dovuta all'azione della forza di Lorentz  $F_L$  sui portatori di carica, come mostrato in figura 2.6. Si dimostra che, dopo un rapido transitorio la cui durata dipende essenzialmente dal tempo di rilassamento  $\tau$  degli elettroni,

parametro del modello di Drude, il valore della tensione di Hall a regime è dato da

$$V_H = \frac{IB}{qnd} \quad (2.7)$$

dove  $q$  è la carica dell'elettrone,  $n$  è la densità di portatori liberi e  $d$  lo spessore del film. Di conseguenza, iniettando una corrente nota e applicando un campo magnetico di intensità nota, il valore di  $V_H$  misurato dipende esclusivamente dalla densità dei portatori, che si ottiene semplicemente invertendo l'eq. 2.7:

$$n = \frac{IB}{qdV_H} \quad (2.8)$$

Per effettuare le misure di effetto Hall in uno schema a quattro contatti come quello di Van der Pauw occorre utilizzare una configurazione “incrociata” come mostrato in figura 2.6, sulla destra. La corrente viene iniettata lungo una diagonale del campione e la tensione di Hall viene misurata lungo la diagonale opposta. Oltre alla ripetizione delle misure scambiando i contatti e il verso di scorrimento della corrente, come già descritto nella sezione precedente, emerge anche la necessità di considerare eventuali disuniformità, offset o imprecisioni nella misura del campo magnetico  $B$ , da cui l'esito della misura dipende molto sensibilmente come si può vedere dall'equazione 2.8. Per questo motivo il procedimento di misura raccomandato [72] prevede di svolgere tutte le misure due volte, dapprima con il campo magnetico orientato verso le  $z$  positive ( $P$ ) e poi verso le  $z$  negative ( $N$ ). Un altro fatto da tenere presente è che i valori di  $V_H$  a temperatura ambiente sono dell'ordine dei  $\mu\text{V}$ , dunque per ridurre i contributi di rumore è sempre opportuno mediare su più acquisizioni di dati. Il protocollo di misura al quale è stato stabilito di attenersi è il seguente:

- Con il campo magnetico diretto concordemente all'asse  $z$  si misurano i valori di  $V_{24P}$  e di  $V_{13P}$ , rispettivamente in corrispondenza di  $I_{13}$  e  $I_{24}$ .
- Mantenendo inalterato il verso del campo magnetico si ripetono le misure invertendo il verso della corrente, ovvero si misurano  $V_{42P}$  e  $V_{31P}$  in corrispondenza di  $I_{31}$  e  $I_{42}$ , rispettivamente.
- Invertendo il verso del campo magnetico si ripetono tutte le misure di cui sopra, ottenendo i valori di  $V_{24N}$ ,  $V_{13N}$ ,  $V_{42N}$  e  $V_{31N}$ .
- Per ciascuna delle quattro coppie (p,n) si calcola la differenza  $V_{ijP} - V_{ijN}$ . Dato che invertendo il verso del campo magnetico si inverte anche quello



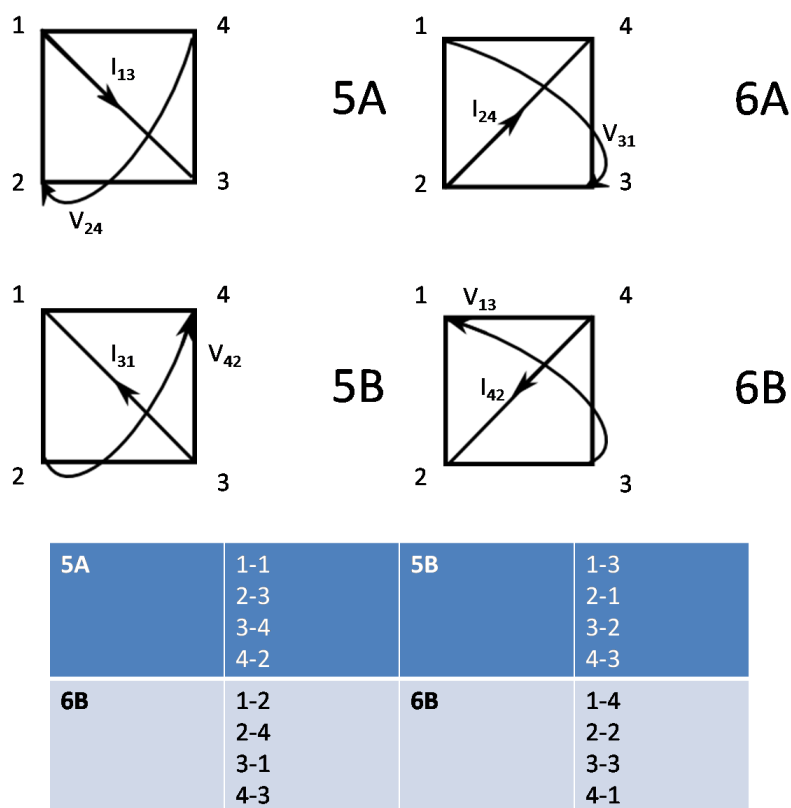


Fig. 2.7: Schema delle configurazioni I-V per le misure di effetto Hall, con le corrispondenti connessioni interne al commutatore. In corrispondenza di ciascuna delle configurazioni sono state effettuate due misure invertendo il verso del campo magnetico.

della forza di Lorentz e, conseguentemente, quello di  $V_H$ , l'effetto di questa differenza equivale a quello di una media, in grado di compensare eventuali offset nel valore del campo  $B$ .

A questo punto i quattro valori misurati vengono mediati per calcolare  $V_H$  e quindi la densità di portatori secondo l'equazione 2.8. In valore di  $n$  così calcolato viene poi utilizzato per ricavare la mobilità dei portatori stessi, sfruttando il valore di resistività misurato secondo le modalità descritte nella sezione 2.2 e invertendo l'equazione 1.10:

$$\mu = \frac{1}{qn\rho} \quad (2.9)$$

Per lo svolgimento di queste misure è stato utilizzato lo stesso apparato descritto nella sezione precedente, con le quattro nuove configurazioni del commutatore riportate in figura 2.7. Il campo magnetico utilizzato per queste misure è generato da un elettromagnete Leybold 56213, costituito da un solenoide a 250 spire alimentato da una corrente di 5 A. L'intensità del campo è stata misurata ad ogni acquisizione del valore di  $V_H$  attraverso una sonda di Hall con uscita di 1 V/T. Per ottenere un maggior numero di dati sperimentali ciascuna delle misure è stata ripetuta con due diversi valori del campo magnetico, di modo da verificare la risposta lineare di  $V_H$  a  $B$  come predetto dall'eq. 2.7. Il range entro il quale è stata fatta variare l'intensità del campo è stato da 0.3 T a 0.5 T. Una sessione supplementare di misure elettriche è stata svolta presso i laboratori MDM-CNR di Agrate Brianza, per validare i risultati sperimentali con una strumentazione in grado di far variare maggiormente sia la corrente di sonda sia l'intensità del campo magnetico. Presso questi laboratori ci si è serviti di un elettromagnete a dipolo con range di intensità compreso tra  $\pm 1$  T con disuniformità del campo  $< 0.1\%$  del valore nominale misurata attraverso una sonda Hall. La corrente di sonda, erogata da un generatore Keithley 6221, è stata fatta variare tra  $10\mu\text{A}$  e 1 mA con un'accuratezza di 0.05%. La tensione è stata misurata con un voltmetro Keithley 2182 con un'impedenza di uscita  $> 10\text{G}\Omega$  e una risoluzione di 1 nV; ogni valore misurato è stato mediato su 20 acquisizioni.

## 2.4 Misure ottiche

Le misure di trasparenza, diffusione e assorbimento sono state effettuate con uno spettrofotometro UV-vis-NIR PerkinElmer 1050. Uno schema

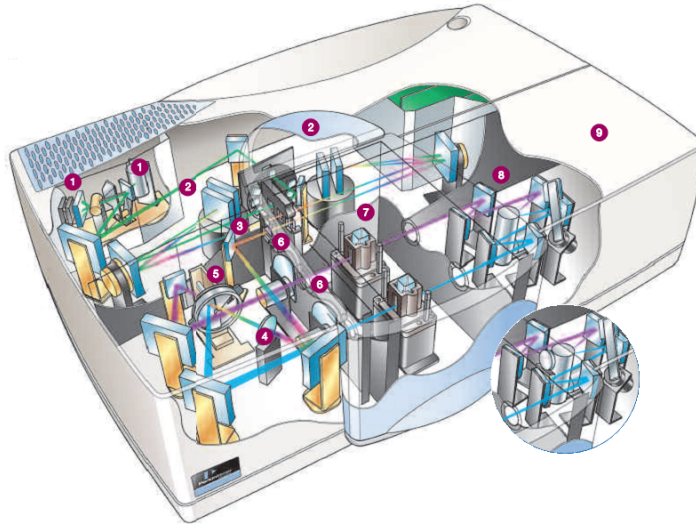


Fig. 2.8: Schema delle parti costituenti lo spettrofotometro: sorgente luminosa (1), reticolo monocromatore (2), maschera per il fascio comune (3), depolarizzatore per il fascio comune (4), chopper (5), attenuatori (6), portacampione (7), fotomoltiplicatore e fotorivelatore raffreddato a cella di Peltier (8), supporto per sfera integratrice (9)

dello spettrofotometro è mostrato in figura 2.8. La sorgente luminosa impiegata dallo spettrofotometro è una lampada alogena a deuterio-tungsteno, il monocromatore è costituito da un reticolo olografico da 1440 righe/mm per l'ultravioletto e il visibile e uno da 360 righe/mm per l'infrarosso. Per le alte energie il sistema di rivelazione è costituito da un fotomoltiplicatore R6872, nella regione spettrale dell'infrarosso viene invece utilizzato un detector a semiconduttore InGaAs. Data l'alta diffusività dei campioni tutte le misure sono state effettuate con una sfera integratrice, del diametro di 150 mm e con uno strato riflettente polimerico di Spectralon (riflettanza nominale  $>99\%$  nel range 400-1500 nm,  $>95\%$  nel range 250-2000 nm). Il ruolo della sfera integratrice è quello di raccogliere la radiazione trasmessa che ha subito processi di diffusione su tutto l'angolo solido, invece di selezionare solamente la componente che non ha subito deflessioni come avviene con i fotorivelatori privi di sfera integratrice. La sfera presenta due aperture diametralmente opposte: una è a contatto con la fenditura sulla quale è posto il campione, l'altra è otturata con un coperchio rimovibile, anch'esso di Spectralon. La rimozione di questo otturatore consente alla radiazione che non ha subito deflessioni di uscire dalla sfera senza incidere

sul fotorivelatore. Di conseguenza è possibile scorporare la frazione di luce che è stata trasmessa senza subire fenomeni di scattering da quella che invece è stata diffusa, attraverso una coppia di misure di trasmittanza complessiva e trasmittanza diffusa: il rapporto tra la frazione diffusa e la frazione trasmessa totale è noto come *haze factor* e, come accennato nella sezione 1.2, ha un ruolo critico nelle celle solari a film sottile. Uno schema delle misure di trasmittanza totale e trasmittanza diffusa è mostrato nella figura 2.9.

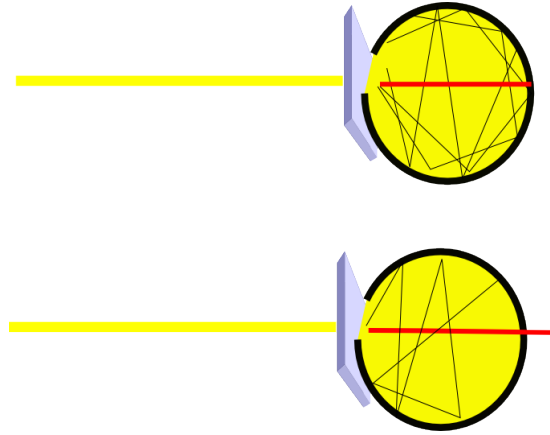


Fig. 2.9: Configurazione sperimentale della sfera integratrice per le misure di trasmittanza complessiva (sopra) e trasmittanza diffusa (sotto)

Alcune delle analisi effettuate sugli spettri di trasmittanza sono molto sensibili allo spessore del film [18]: per questo motivo la fenditura di ingresso della sfera integratrice (avente un'area di circa  $2 \text{ cm}^2$ ) è stata mascherata impiegando una lamina metallica con un foro circolare di 3 mm di diametro, entro la cui superficie lo spessore del film varia trascurabilmente. Gli spettri di riferimento in assenza dei campioni sono stati misurati con e senza la maschera per verificare che il suo contributo di attenuazione fosse omogeneo lungo il range spettrale di interesse (250-2500 nm). Tutti gli spettri di trasmittanza sono stati misurati incidendo con il fascio luminoso sul campione dal lato del substrato, in modo da poter correggere agevolmente gli effetti dell'interfaccia aria/vetro e del substrato stesso servendosi di uno spettro di riferimento del vetro nudo. Per le analisi dei profili di assorbimento nell'infrarosso sono state effettuate anche misure di riflettanza, per svolgere le quali i campioni sono stati posti dal lato opposto della sfera rispetto alla fenditura di ingresso. Il supporto per la riflettanza è inclinato di  $8^\circ$  rispetto alla direzione di incidenza normale,

---

per impedire alla componente riflessa specularmente di uscire dalla fenditura di ingresso. L'assorbimento percentuale viene poi ricavato, per conservazione dell'energia:

$$a = 1 - t - r \quad (2.10)$$

Le analisi dell'assorbimento nella regione spettrale comprendente il gap sono invece state condotte a partire dagli spettri di trasmittanza normalizzati per eliminare il contributo del vetro. I calcoli per la determinazione del gap attraverso i Tauc plot sono stati condotti in MATLAB secondo le modalità che saranno descritte nella sezione 4.1

### 3. RISULTATI SPERIMENTALI

In questo capitolo si presentano i risultati della caratterizzazione delle proprietà elettriche e ottiche dei film di Al:ZnO depositati tramite ablazione laser (PLD) a temperatura ambiente. Si è scelto di descrivere in primo luogo i dati relativi alle misure elettriche (sezioni 3.2 e 3.3) e successivamente quelli relativi alle misure ottiche (sezione 3.4), in quanto alcuni dei dati ottenuti nella caratterizzazione elettrica possono essere utili nella comprensione delle proprietà ottiche fin da un primo esame.

Le proprietà di trasporto elettrico vengono analizzate presentando i risultati delle misure di resistività e di effetto Hall, compiute secondo le modalità descritte nelle sezioni 2.2 e 2.3, considerando sia gli effetti dei parametri di deposizione che quelli dei trattamenti termici successivi alla deposizione.

A seguire vengono presentati i risultati delle misure ottiche, in termini di trasparenza e di *light-trapping*, sempre analizzando gli effetti delle condizioni di sintesi e post-trattamento dei film.

Allo scopo di associare ai parametri di deposizione le corrispondenti caratteristiche strutturali, e dunque interpretare i dati sperimentali in una maniera più critica, la sezione introduttiva (sez. 3.1) è dedicata al riassunto dei risultati principali di un lavoro di caratterizzazione morfologica e strutturale integrato nel progetto di ricerca che coinvolge un lavoro di tesi parallelo a questo.

### 3.1 Descrizione dei campioni e proprietà morfologico-strutturali

In questa sezione vengono riassunti i risultati fondamentali della caratterizzazione morfologica e strutturale dei campioni di Al:ZnO studiati nel presente lavoro, al fine di poter associare ai parametri di deposizione le proprietà principali presentate dai film risultanti.

La deposizione di tutti i campioni studiati è stata effettuata tramite PLD a temperatura ambiente, mantenendo sempre costanti la distanza tra il target e il substrato, la fluensa del laser sul target ( $1 \text{ Jcm}^{-2}$ ) e il tipo di gas ambiente nella camera ( $\text{O}_2$ ): il parametro fondamentale che è stato fatto variare da campione a campione è la pressione di ossigeno. Come è stato brevemente descritto nella sezione 2.1, la pressione di ossigeno nella camera di deposizione ha un ruolo critico nel determinare la struttura dei film risultanti: al variare della pressione di deposizione variano sia l'energia cinetica con la quale le specie ablate dal target giungono al substrato, sia la possibilità di costituire aggregati (*cluster*) nella fase di espansione della piuma di ablazione.

Sostanzialmente, una bassa pressione di deposizione fa sì che le specie ablate dal target subiscano un numero minore di collisioni durante l'avvicinamento al substrato, in modo che la crescita del film avvenga per deposizione di atomi. Inoltre la maggiore mobilità superficiale con cui le specie giungono al substrato può permettere la creazione di grani cristallini compatti a seguito del riarrangiamento degli atomi sulla superficie.

L'aumento della pressione del gas ambiente nella camera di deposizione si traduce invece in un aumento delle probabilità di collisioni tra le specie all'interno della piuma di ablazione. Di conseguenza, nel corso delle deposizioni effettuate a pressioni maggiori, si hanno fenomeni di nucleazione di aggregati all'interno della piuma: questi *cluster* giungono al substrato con un'energia cinetica inferiore e una mobilità superficiale inferiore. Si ha dunque un tipo di crescita che avviene sostanzialmente con l'assemblarsi di aggregati, invece che di singoli atomi, generando film più porosi e con un maggior grado di vuoto.

In generale si può dire che, a causa di un confinamento spaziale prodotto dalla presenza del gas, le dimensioni della piuma di ablazione diminuiscono all'aumentare della pressione: quando la lunghezza della piuma diventa comparabile con la distanza tra substrato e target, il rapporto tra queste due lunghezze diventa in un certo senso un parametro di controllo della morfologia del film: questo avviene indicativamente, nel caso qui studiato, a partire da pressioni dell'ordine dei 10 Pa.

Le pressioni di deposizione utilizzate nel corso di questo lavoro sono state variate tra 0.01 Pa e 200 Pa, inizialmente con un passo decadico e successivamente andando a indagare più finemente nell'intervallo tra 1 e 10 Pa e in quello tra 100 e 200 Pa, valori per i quali i film mostravano proprietà più interessanti.

È stato poi deciso di indagare l'effetto dello spessore sulle proprietà dei film: per questo motivo una serie di film è stata cresciuta mantenendo costante la pressione di ossigeno e tutti gli altri parametri controllabili, ma facendo variare il tempo di deposizione per ottenere spessori differenti.

Alcuni campioni sono stati sottoposti ad un trattamento termico di ricottura (*annealing*) in aria alla temperatura di 500°C per un tempo di un'ora, per studiarne gli effetti sulla struttura e sulle proprietà fisiche dovuti a un trattamento di questo tipo in ambiente ricco di ossigeno. Per indagare sull'influenza dei trattamenti termici in assenza di ossigeno sono stati anche effettuati processi di annealing in vuoto a temperature differenti.

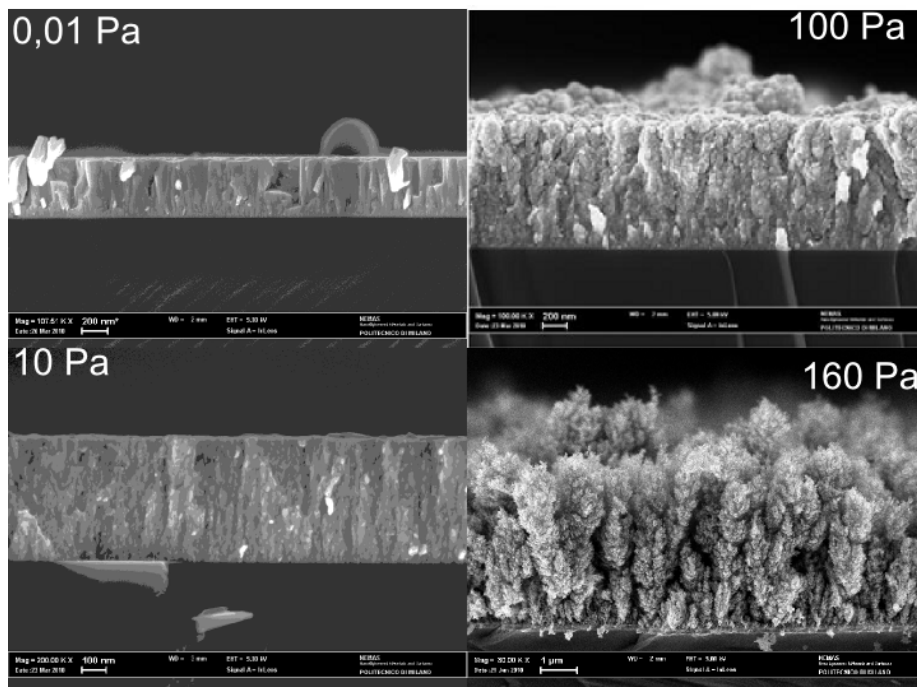


Fig. 3.1: Immagini SEM in cross-section di quattro film ottenuti a pressioni diverse

Un'immagine delle micrografie SEM di quattro film ottenuti a quattro valori di pressione di ossigeno esemplificativi (0.01 Pa, 10 Pa, 100 Pa, 160 Pa) è



mostrata in figura 3.1. Sebbene il tempo di deposizione sia stato mantenuto costante, si nota come lo spessore dei film ottenuti cresca al crescere della pressione: al netto di eventuali variazioni della velocità di crescita, l'aumento dello spessore è sicuramente indice di una diminuzione della densità del film. Mentre fino a 10 Pa la variazione di spessore si può considerare trascurabile (da 0.01 Pa a 10 Pa è inferiore al 4%, si noti che l'immagine in basso a sinistra ha una scala maggiormente ingrandita) e per questi film lo spessore si mantiene di circa 500 nm, i film depositati a partire dalla pressione di 100 Pa mostrano uno spessore sensibilmente crescente: da circa 2 $\mu$ m in corrispondenza dei 100 Pa a 6 $\mu$ m per la pressione di 200 Pa. Per le ragioni descritte in precedenza, la differenza sostanziale nella morfologia dei film ottenuti a pressioni diverse è però costituita dal grado di vuoto nella struttura. Da questo punto di vista risulta comodo suddividere i film in due famiglie: film *compatti* fino alla pressione di 10 Pa, film *porosi* a partire dalla pressione di 100 Pa. Si noti che d'ora in avanti in questo elaborato le parole *poroso* e *compatto* verranno utilizzate in questa accezione, per indicare una soglia di creazione di nanostrutture porose alla pressione di 100 Pa. Questa soglia, come si può notare dalla figura 3.1, non è particolarmente netta, ma analizzando l'andamento degli spessori si nota che l'incremento diventa sostanziale proprio in corrispondenza di questo valore di pressione: questo significa che la densità dei film (ricordando nuovamente che il tempo di deposizione è stato mantenuto costante) inizia a diminuire sensibilmente a partire dalla pressione di deposizione di 100 Pa, scelto per questo motivo come punto di demarcazione tra le due famiglie di campioni.

La variazione dell'estensione dei domini cristallini, giustificabile qualitativamente attraverso le considerazioni sui parametri di deposizione e intuibile dall'analisi SEM, è stata quantificata attraverso l'interpretazione degli spettri di diffrazione di raggi X (XRD).

L'analisi degli spettri di diffrazione di raggi X ha mostrato come i film compatti abbiano una direzione di crescita preferenziale e una struttura colonnare: gli spettri dei campioni depositati a pressioni di ossigeno fino a 10 Pa mostrano infatti un picco singolo (e il suo analogo al second'ordine) a partire dal quale, applicando la formula di Scherrer [73], si può ricostruire la dimensione media dei grani cristallini a partire dalla larghezza a metà altezza del picco di diffrazione. In figura 3.2 sono mostrati i risultati di questo tipo di analisi per i film compatti in termini di parametro reticolare lungo l'asse  $c$ <sup>1</sup> (curva in nero) e di dimensione

<sup>1</sup> In una struttura esagonale wurtzite come quella di ZnO, costituita dalla compenetrazione di due reticoli esagonali compatti, l'asse  $c$  rappresenta lo spigolo verticale del prisma che

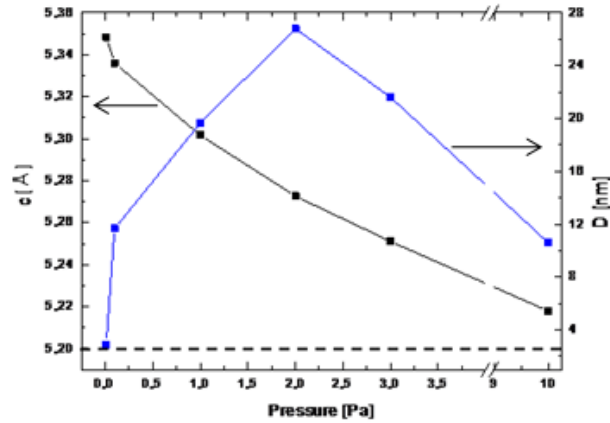


Fig. 3.2: Andamento del parametro reticolare  $c$  (in nero) e della dimensione media dei grani cristallini (in blu) in funzione della pressione di deposizione

media dei grani cristallini (curva in blu). La retta nera tratteggiata si riferisce al parametro reticolare di ZnO intrinseco: all'aumentare della pressione di deposizione il valore calcolato per i campioni tende ad avvicinarsi al valore di riferimento, indicando che localmente la struttura è più simile a quella di ZnO. Si può notare come la dimensione dei grani cristallini, invece, presenti un massimo alla pressione di 2 Pa, dove si ottiene un compromesso tra la diminuzione della concentrazione di difetti e l'aumento del grado di vuoto nella struttura, fenomeni concomitanti all'aumentare della pressione di deposizione. È stata effettuata anche un'analisi delle dimensioni dei grani cristallini al variare dello spessore, che suggerisce la presenza di grani di dimensioni maggiori nei film più spessi. Per quanto riguarda invece i campioni porosi, gli spettri di diffrazione di raggi X non presentano i picchi di cui sopra, ma mostrano una serie di bande e picchi caratteristici della diffrazione da polveri di ZnO, ad indicare un'orientazione completamente casuale dei domini e una concentrazione di difetti estremamente ridotta.

I campioni sono stati sottoposti a un'ulteriore fase di caratterizzazione strutturale tramite spettroscopia Raman che, com'è noto, è in grado di fornire informazioni a proposito dei modi vibrazionali che interessano il campione e conseguentemente sulla sua struttura locale. L'andamento degli spettri in funzione delle varie pressioni di deposizione è mostrato in figura 3.3. Senza

costituisce la cella elementare risultante. In un cristallo di ZnO rilassato la lunghezza dello spigolo verticale è maggiore di quello orizzontale di un fattore  $8/3$ .

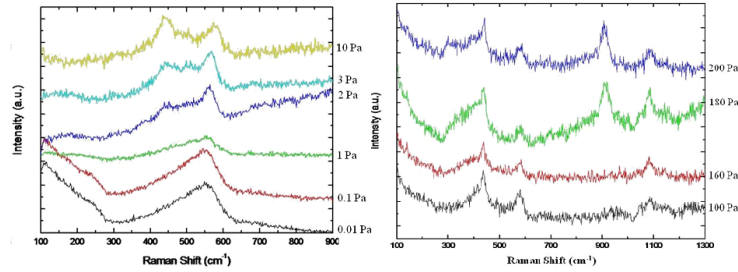


Fig. 3.3: Spettri vibrazionali di scattering Raman per campioni compatti (sinistra) e porosi (destra) depositati a varie pressioni

entrare con eccessivo dettaglio nel merito di questa tecnica sperimentale, si possono evidenziare i seguenti risultati derivanti dall'analisi degli spettri:

- Al crescere della pressione di deposizione, negli spettri dei film compatti scompare la banda ampia e al suo posto emergono due picchi distinti: sono riscontrate in letteratura [29] ipotesi, sinora empiriche, di una correlazione tra l'intensità relativa dei picchi associata a questi modi vibrazionali e il grado di occupazione dei siti reticolari degli ioni  $O^{2-}$ . Questo potrebbe indicare una diminuzione della concentrazione di vacanze anioniche al crescere della pressione di deposizione.
- I film porosi mostrano una serie di picchi più numerosi e più separati, riconducibili ai modi fononici propri di ZnO stechiometrico: l'osservazione negli spettri dei modi tipici di una struttura più ordinata, nonostante il disordine su scala micrometrica visibile dalle immagini SEM, può essere legata alla diminuzione delle vacanze di ossigeno e a un'eventuale ricostruzione della stechiometria del materiale.
- In seguito al trattamento di annealing in aria tutti gli spettri (non riportati) acquisiscono una forma simile che suggerisce una drastica riduzione dei difetti nei film dovuta agli effetti della ricottura.
- L'informazione più importante che si può trarre dagli spettri ai fini della caratterizzazione ottica ed elettrica è la seguente: all'aumentare della pressione di deposizione si verifica un aumento del grado di ordine strutturale e probabilmente una diminuzione delle vacanze di ossigeno in concomitanza con una riduzione dei difetti reticolari.

## 3.2 Proprietà elettriche

### 3.2.1 Misure di resistività

Le misure relative alle proprietà elettriche dei campioni sono state svolte con la strumentazione sviluppata secondo le modalità descritte nelle sezioni 2.2 e 2.3. Con lo scopo di verificare i risultati ottenuti con l'apparato appena sviluppato, si è scelto di validare i risultati di alcune misure ritenute significative presso i laboratori MDM-CNR di Agrate Brianza. La validità dei risultati è stata pienamente confermata per quanto riguarda i campioni con un basso valore di resistività; mentre i campioni meno conduttivi, per cause probabilmente attribuibili al valore elevato della corrente di sonda, hanno presentato una conducibilità leggermente inferiore a quanto misurato inizialmente. Infatti le misure di validazione sono state svolte con una corrente di sonda pari a  $10\mu\text{A}$ , ed è stato verificato che l'andamento tensione/corrente dei campioni meno conduttivi presentava un grado di linearità leggermente inferiore avvicinandosi al valore di 1 mA con cui erano state svolte le prime misure.

Un commento valido per tutti i grafici sperimentali di resistività che verranno mostrati in questa sezione riguarda l'incertezza attribuibile ai valori misurati: i dati raccolti ripetendo le misure sui vari campioni presentavano una variabilità sufficientemente scarsa ( $1\div 5\%$ ) da poter essere sovrastimata con l'errore teorico del metodo di Van der Pauw. Si ricorda che (cfr. sez. 2.2) la stima dell'errore relativo nella misura a 4 punti è pari al rapporto tra il diametro medio dei contatti e la distanza tra i contatti stessi. Nel caso delle misure svolte nel corso di questo lavoro il diametro dei contatti si attestava a 1 mm, contro una distanza di circa 1.1 cm, che corrisponde a un errore percentuale di circa il 9%. Le barre d'errore riportate nei grafici di figg. 3.4 ÷ 3.8 sono dunque state calcolate in questo modo e sono scarsamente visibili essendo l'asse delle ordinate nei grafici in scala logaritmica, ad eccezione delle figure 3.5 e 3.6.

L'andamento della resistività, calcolata risolvendo per via numerica<sup>2</sup> l'equazione di Van der Pauw (eq. 2.2), in funzione della pressione di deposizione per i campioni compatti è mostrato in figura 3.4. Sull'asse delle ordinate posto nella parte destra del grafico sono riportati i corrispondenti valori di *sheet resistance* misurati in  $\Omega/\square$ : dato che i film hanno tutti lo stesso spessore l'andamento è lo stesso ma il grafico corrispondente è riscalato dividendo per il valore dello

<sup>2</sup> La soluzione dell'equazione di Van der Pauw è stata effettuata in MATLAB attraverso l'algoritmo di Newton-Raphson [71]

spessore stesso.

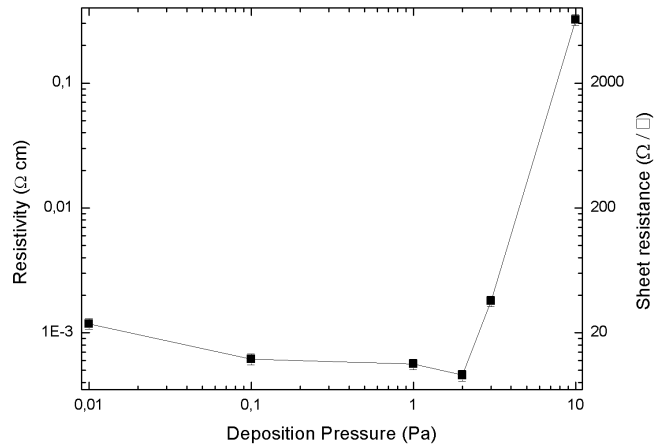


Fig. 3.4: Resistività (sinistra) e *sheet resistance* (destra) dei film compatti al variare della pressione di deposizione. Essendo tutti i film di uguale spessore, le due grandezze differiscono solo per un fattore di scala

Si può vedere come ci sia un valore minimo di resistività di  $4.57 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  in corrispondenza della pressione di deposizione di 2 Pa. Spostandosi verso pressioni minori la resistività cresce fino a superare 1 mΩ cm alla pressione di  $10^{-2}$  Pa, mentre alla pressione di 10 Pa si raggiunge il valore massimo misurato, superiore a 300 mΩ cm. Alla luce di questo comportamento si possono formulare le seguenti ipotesi:

- È probabile che i film depositati a pressioni inferiori presentino una concentrazione di vacanze di ossigeno maggiore di quelli depositati a pressioni superiori. Questo, come verrà mostrato in seguito, si traduce in un contributo inferiore alla densità di elettroni liberi, dato che ogni vacanza di ossigeno può essere visualizzata come un donatore di due elettroni.
- All'interno del range di pressioni tra 0.01 Pa e 2 Pa i valori di resistività sono entro lo stesso ordine di grandezza, mentre si assiste a un brusco abbattimento della conducibilità tra 3 e 10 Pa, probabilmente legato alla riduzione delle vacanze anioniche.

- I film depositati a pressioni minori di 1 Pa sono ricchi di difetti reticolari a causa della pesante sottostechiometria in ossigeno: all'elevata concentrazione di portatori liberi che tenderebbe a diminuire la resistività del film si contrappone un incremento della probabilità di scattering tra i portatori di carica e i difetti del film. Il contributo separato della densità di portatori e della mobilità verrà comunque discusso nella sezione 3.2.2.
- Oltre alla presenza di difetti occorre ricordare (cfr. sez. 1.1.2) che un riempimento eccessivo della banda di conduzione e degli stati di difetto prossimi ad essa causa l'insorgere di fenomeni di scattering anche tra elettroni, riducendo la loro mobilità e quindi la conducibilità del film. Si può pensare che anche per questo motivo alle basse pressioni i valori di resistività siano superiori.

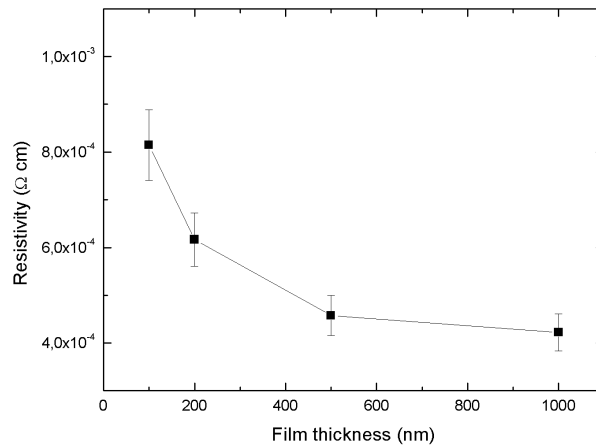


Fig. 3.5: Resistività dei film depositati alla pressione di 2 Pa al variare dello spessore

Per studiare le proprietà di conducibilità dei film depositati alla pressione di 2 Pa, che presentano il valore ottimale di resistività, sono stati analizzati campioni di spessori differenti depositati nelle stesse condizioni. Gli spessori ottenuti, calibrando opportunamente il tempo di deposizione e verificando lo spessore risultante attraverso immagini SEM come descritto nella sezione precedente, sono stati di 100 nm, 200 nm, 500 nm e 1 μm. Le misure di resistività sono state ripetute su questi campioni: l'andamento trovato è riportato in figura

3.5. Osservando il grafico si nota un andamento decrescente della resistività misurata all'aumentare dello spessore del film, che tende a saturare al di sopra dello spessore di 500 nm. È ragionevole supporre che in un tempo di deposizione superiore, a parità di pressione, possa esserci la possibilità di formazione di grani cristallini con dimensioni leggermente maggiori (possibilità suffragata dall'analisi degli spettri di diffrazione di raggi X). Questo può dare un'indicazione interpretativa per l'andamento riscontrato in figura 3.5; va comunque notato che la variazione di conducibilità tra il film da 500 nm e quello da 1  $\mu\text{m}$  è modesta (attorno all'8%). Peraltro è indicato in letteratura [1] che la resistività di film di AZO depositati a caldo in funzione dello spessore tende a diminuire solo fino a un certo spessore, raggiungendo una saturazione a 1  $\mu\text{m}$ . Si tratta di un andamento correlabile con la dimensione media dei grani cristallini, sempre in funzione dello spessore, che influenza direttamente la mobilità dei portatori di carica all'interno del film.

Viene anche riportato, in figura 3.6, l'andamento della *sheet resistance* al

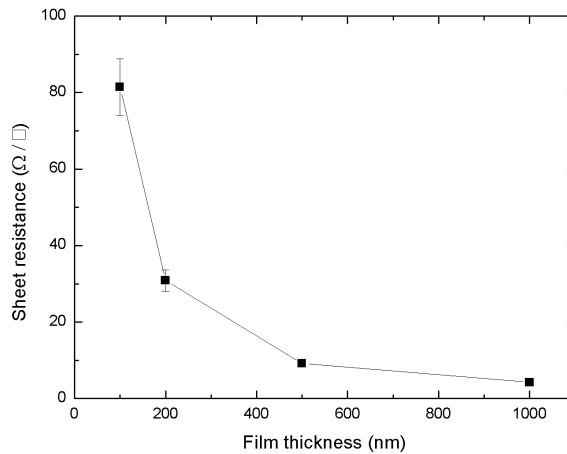


Fig. 3.6: *Sheet resistance* dei film depositati alla pressione di 2 Pa al variare dello spessore

variare dello spessore, sempre per i film depositati alla pressione di 2 Pa. In questo caso, non essendo lo spessore costante, la forma non è la stessa del grafico di figura 3.5: dato che la resistività è data dal prodotto tra  $R_S$  e  $d$ , la variazione contenuta di  $\rho$  tra 500 nm e 1000 nm corrisponde a un calo maggiore di  $R_S$ , e così via. Per indagare con maggiore profondità sul ruolo delle vacanze di ossigeno

nel determinare le proprietà di conducibilità, i campioni sono stati sottoposti a un trattamento di annealing in aria alla temperatura di  $500^{\circ}\text{C}$  per un tempo di un'ora. Si ipotizza che la permanenza a temperatura elevata in un ambiente ricco di ossigeno possa sortire un duplice effetto: da un lato si ha la possibilità di saturare le vacanze anioniche dovute al processo di deposizione, dall'altro ci si attende un incremento della cristallinità del film in seguito a una riduzione dei difetti reticolari. In figura 3.7 è mostrato il risultato delle misure di resistività

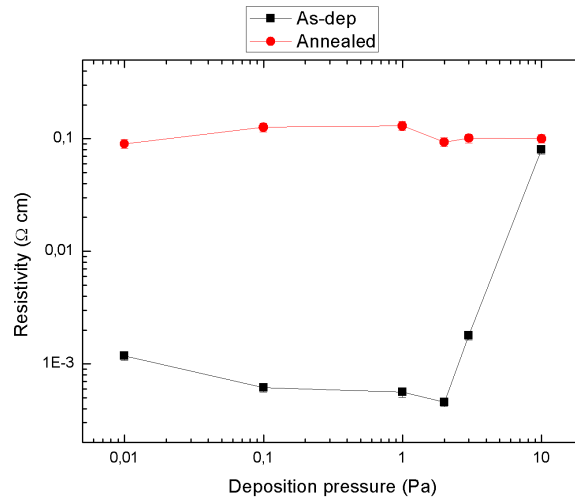


Fig. 3.7: Effetto del trattamento di annealing in aria ( $500^{\circ}\text{C}$ , 1h) sulla resistività dei film compatti

ripetute sui campioni dopo il trattamento di ricottura. Per una maggiore coerenza i dati riportati nel grafico sono tutti ottenuti da misure effettuate in laboratorio nelle stesse condizioni, anche se questo potrebbe comportare una sottostima uniforme dei valori di resistività per i campioni meno conduttivi come spiegato in precedenza. Appare evidente che l'effetto dell'annealing è proprio quello di eliminare la dipendenza dalle condizioni di deposizione per quanto riguarda la presenza di difetti e vacanze di ossigeno: la variazione di resistività diventa trascurabile da campione a campione. Rispetto ai campioni non trattati, la perdita di conducibilità è quantificabile in circa due ordini di grandezza per quanto riguarda i campioni altamente conduttivi. La discrepanza diventa meno significativa proprio laddove il campione di partenza mostrava una conducibilità inferiore: questo fatto si può spiegare con una minore concentrazione di difetti e di vacanze anioniche risalente già alla fase di deposizione. È anche interessante



un parallelismo tra questo andamento pressoché indipendente dalle condizioni di deposizione per i campioni ricotti e il comportamento analogo riscontrato nelle proprietà strutturali attraverso la spettroscopia Raman, cui si è fatto cenno nella sezione 3.1: il trattamento di annealing in aria sembra ridurre drasticamente le differenze tra i campioni sia dal punto di vista delle proprietà strutturali sia di quelle elettriche agendo sulla stechiometria e sui difetti del film.

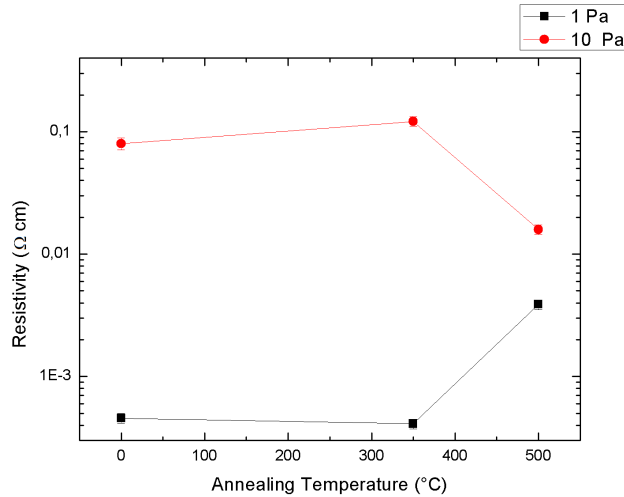


Fig. 3.8: Influenza della temperatura di annealing (in vuoto, per un tempo di un'ora) sulla resistività di alcuni campioni compatti. Lo zero dell'asse delle temperature si riferisce ai campioni che non hanno subito trattamenti termici

Per compiere un'ulteriore analisi sull'effetto dei trattamenti termici è stato deciso di sottoporre alcuni campioni depositati a 1 Pa e a 10 Pa a una ricottura in vuoto: una coppia di campioni è stata mantenuta alla temperatura di 350°C per un'ora, un'altra coppia a 500°C per lo stesso tempo. Il risultato delle misure di resistività compiute sui campioni è riportato in figura 3.8, dove lo zero dell'asse delle ascisse indica convenzionalmente i campioni che non hanno subito alcun trattamento termico. Si può notare come il trattamento a 350°C non causi una variazione sostanziale della conducibilità dei film, mentre il trattamento a 500°C sortisca un effetto qualitativamente opposto sui due campioni: la resistività del campione depositato a 1 Pa aumenta circa di un fattore 10, mentre quella del campione depositato a 10 Pa diminuisce altrettanto. Per poter interpretare correttamente questo dato occorre tenere conto che un annealing ad alta temperatura in vuoto può causare il desorbimento di atomi di ossigeno

dalla struttura: questo si traduce da un lato nella creazione di portatori di carica liberi come già discusso in precedenza, dall'altro nell'introduzione di difetti nella struttura del materiale, che possono costituire centri di scattering per gli elettroni, a discapito di un aumento della cristallinità del film che si può legittimamente attendere come effetto di un trattamento ad alta temperatura. Per quanto riguarda il confronto tra i due campioni, si può anche notare che dalle diverse morfologie deriva una diversa area di esposizione all'ambiente riducente, fatto che può essere preso in considerazione per spiegare gli effetti apparentemente contrastanti dello stesso trattamento. Si rimanda comunque alla sezione 3.2.2 per un'analisi separata dei contributi derivanti dalla variazione di densità di portatori di carica e da quella di mobilità.

Nel prendere in esame i risultati che sono stati presentati in questa sezione occorre ricordare che la tecnica di Van der Pauw, della quale ci si è serviti per il processo di misura, consente di misurare la conducibilità di un film nella direzione parallela alla sua superficie e non in quella perpendicolare. Per questo motivo i film porosi, che come si è detto nella sezione precedente sono stati depositati a pressioni di ossigeno superiori a 100 Pa e presentano strutture arborescenti che non permettono ai portatori di carica un trasporto *in-plane*, non sono stati caratterizzati dal punto di vista elettrico. A questo proposito va anche notato che, in virtù del valore piuttosto elevato della corrente di sonda erogata per le misure (1 mA), la strumentazione a disposizione non permette la misura di resistenze complessive superiori all'ordine dei M $\Omega$ . Una stima effettuata con un multimetro sui campioni che mostravano un comportamento da isolanti ha dato comunque valori superiori al fondoscala ( $10^7\Omega$ ) dello strumento.

### 3.2.2 Misure di densità dei portatori e mobilità

Verranno ora presentati i principali risultati delle misure di effetto Hall effettuate sui campioni ai fini di caratterizzarli dal punto di vista della densità di elettroni liberi e della loro mobilità all'interno dei film. È importante ricordare nuovamente la criticità di questi parametri nel determinare le proprietà di interesse per l'applicazione come TCO, in quanto da un lato è il prodotto  $n\mu$  a determinare la conducibilità dei film di cui si è discusso sinora, dall'altro il valore di  $n$  stabilisce anche le prestazioni ottiche del film delimitandone la regione di trasparenza come è stato spiegato nella sezione 1.1.1. I dati verranno presentati secondo lo stesso schema logico utilizzato nella sezione precedente a proposito

dei dati di resistività, ma occorre tenere presente che queste misure presentano ulteriori problematiche sperimentali legate alla sensibilità dei dati alla misura del campo magnetico utilizzato per indurre l'effetto Hall. Come è stato spiegato infatti nella sezione 2.3, la tensione  $V_H$  misurata in risposta al campo  $B$  perpendicolare al verso di scorrimento della corrente  $I$  varia linearmente con il campo secondo l'equazione:

$$V_H = \frac{IB}{qnd} \quad (3.1)$$

Utilizzando valori diversi del campo magnetico sono dunque stati acquisiti diversi valori di tensione, per verificare la linearità della risposta. Tuttavia una misura precisa dell'intensità del campo, tra l'altro corretta da un offset considerevole, è risultata difficoltosa: per questo motivo si è scelto di adottare come stima dell'incertezza di misura per i valori riportati di seguito la discrepanza tra i valori di  $n$  misurati in corrispondenza di intensità diverse del campo magnetico. Nei grafici delle figure a seguire, dunque, le barre d'errore rappresentano lo scostamento dal valore medio misurato su cui è centrato il punto sperimentale raffigurato. In ogni caso la significatività dei dati è stata validata attraverso le misure svolte presso i laboratori MDM-CNR di Agrate Brianza, che hanno confermato pienamente i valori misurati per i campioni più conduttivi e fornito una correzione per quelli più resistivi attraverso l'impiego di una corrente di sonda inferiore di un fattore 100. Inoltre la linearità della risposta di  $V_H$  a  $B$  è stata verificata utilizzando 10 valori di intensità differenti (da -0.7 T a 0.7 T con passo di 0.14 T), contro i 4 a disposizione nelle misure originali. Un'ulteriore considerazione da farsi riguarda il fatto che i valori di mobilità, come già spiegato nella sezione 2.3, sono calcolati a partire dalla coppia  $(n, \rho)$  e di conseguenza eventuali errori nella misurazione di  $n$  o di  $\rho$  si ripercuotono sul valore di  $\mu$ . Si ha infatti, come ricordato dall'equazione 2.9,

$$\mu = \frac{1}{qn\rho} \quad (3.2)$$

Con queste accortezze in mente si può andare ad analizzare l'andamento riscontrato per densità di elettroni liberi e mobilità nei campioni compatti depositati a pressioni sino a 10 Pa. I valori sono riportati nel grafico di figura 3.9, dove i valori di densità (quadrati neri) si leggono sull'asse sinistro e quelli di mobilità (triangoli rossi) sull'asse destro. Si osservi in primo luogo l'andamento di  $n$ : fino alla pressione di 2 Pa, i valori si mantengono molto elevati in seguito

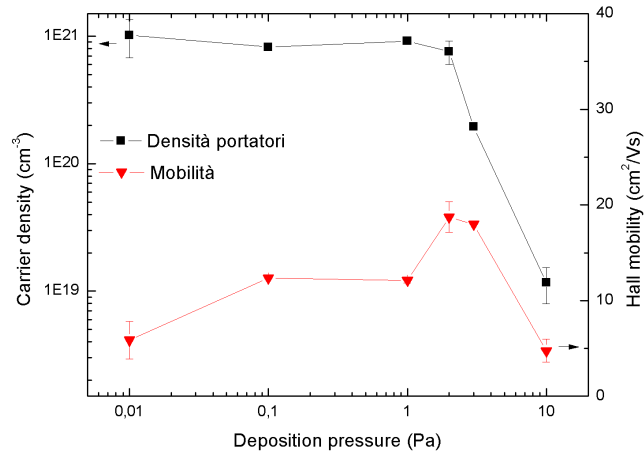


Fig. 3.9: Densità di portatori di carica (quadrati neri) e mobilità (triangoli rossi) in funzione della pressione di deposizione.

alla ricchezza di vacanze anioniche dovute alla sottostechiometria in ossigeno sviluppata durante il processo di deposizione. L'ordine di grandezza rimane costante da 0.01 Pa a 2 Pa ma si intuisce un profilo leggermente discendente dovuto a una concentrazione minore di vacanze di ossigeno. Tra 3 Pa e 10 Pa la curva presenta un vero e proprio crollo imputabile alla progressiva ricostruzione della stechiometria di ZnO. L'analisi della curva di  $\mu$  permette di spiegare più criticamente l'andamento della conducibilità dei film precedentemente descritto e riportato nella figura 3.4. Si può infatti notare che la mobilità assume valori bassi alle basse pressioni, mostra un aumento sino alla pressione di 2 Pa e in seguito torna a diminuire. L'abbondanza di difetti presenti nei film depositati alle basse pressioni incrementa notevolmente le probabilità di scattering per gli elettroni, anche in seguito a fenomeni di segregazione delle impurità ionizzate presso i bordi di grano, dove gli eventi di scattering sono più frequenti. Questi difetti, unitamente all'effetto significativo dello scattering tra elettroni, reso più influente anche dall'elevata densità di portatori, contrastano l'incremento di mobilità che un'estensione maggiore dei grani dovrebbe comportare. Il valore più elevato, di circa 18 cm<sup>2</sup>/Vs in corrispondenza della pressione di 2 Pa, è in qualche modo ascrivibile al compromesso tra il miglioramento della stechiometria e della regolarità (già ipotizzabile osservando gli spettri Raman e XRD) e la riduzione dei domini cristallini al diminuire del grado di

compattezza del film: gli effetti dello scattering con i bordi di grano diminuiscono prepotentemente la mobilità, specialmente nel film depositato a 10 Pa. Occorre tuttavia notare che il degrado delle proprietà elettriche è imputabile in grado maggiore al crollo della densità elettronica piuttosto che a quello della mobilità: la variazione di  $n$  è di due ordini di grandezza, a fronte di una riduzione di  $\mu$  solamente di un fattore 5. Si può dunque dire che l'andamento generale tende a confermare le ipotesi sorte dall'analisi dei valori di resistività in sezione 3.2.1.

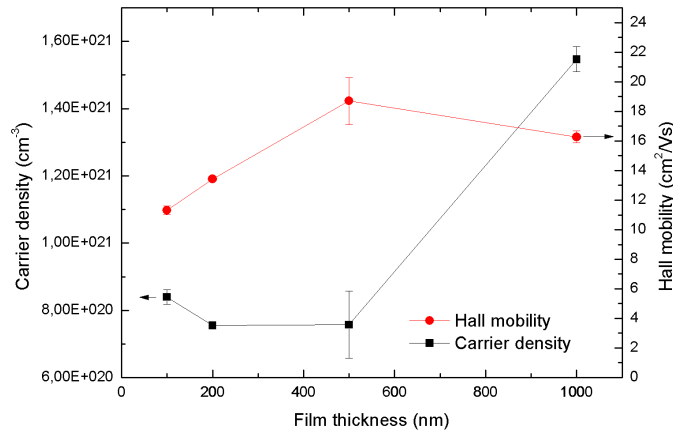


Fig. 3.10: Densità dei portatori (quadrati neri) e mobilità (cerchi rossi) in funzione dello spessore dei film depositati a 2 Pa

In figura 3.10 sono mostrati i risultati delle misure Hall effettuate sui campioni depositati alla pressione di 2 Pa e aventi spessori diversi. Come si è visto nella sezione 3.2.1 il valore di resistività di questi film decresce sensibilmente al crescere del loro spessore fino ai 500 nm e si mantiene simile con un modesto miglioramento tra 500 nm e 1  $\mu$ m. Fornire una distinzione tra il contributo dovuto alla variazione di densità dei portatori e quello dovuto alla mobilità richiede di comprendere il comportamento del film durante il processo di crescita. Da un lato ci si può attendere che un tempo di crescita più lungo consenta la formazione di grani cristallini più estesi dando un incremento alla mobilità: una tendenza crescente di  $\mu$  è visibile soprattutto sino allo spessore di 500 nm. Dall'altro è più difficile prevedere in che modo un tempo di crescita più lungo possa andare a influenzare la concentrazione di portatori di carica legata anche alle vacanze di ossigeno: sperimentalmente si osserva un andamento

circa costante fino ai 500 nm e un raddoppio di  $n$  tra 500 nm e 1  $\mu\text{m}$ . Si tratta comunque di variazioni di densità di portatori significativamente inferiori rispetto a quelle riportate in figura 3.9: si noti che entrambi gli assi della figura 3.10 sono in scala lineare.

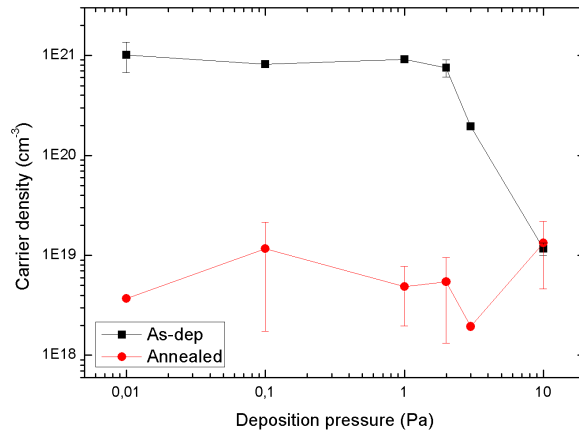


Fig. 3.11: Effetto del trattamento di annealing in aria (500°C, 1h) sulla densità di portatori di carica nei film compatti

L'analisi degli effetti dei trattamenti termici è stata compiuta anche con le misure di effetto Hall. Si è già visto nella sezione precedente come un annealing in aria causi un pesante decremento della conducibilità dei film, rendendo inoltre il valore sostanzialmente indipendente dalla pressione di deposizione. In figura 3.11 è mostrato l'effetto del trattamento di ricottura in aria, a una temperatura di 500°C per un tempo di un'ora sulla densità di portatori liberi. Si può notare un abbattimento del valore di  $n$  quantificabile in ben due ordini di grandezza per quanto riguarda i campioni più conduttivi, in contrapposizione a una variazione trascurabile per il campione depositato a 10 Pa. Questo risultato sperimentale fornisce una conferma all'ipotesi della saturazione delle vacanze anioniche in un ambiente ricco di ossigeno fatta in precedenza: sui campioni che il processo di deposizione aveva lasciato sottostechiometrici l'effetto dell'annealing è pesante, mentre su quelli il cui contenuto di ossigeno era già elevato in fase di deposizione questi effetti stentano a vedersi. Un fattore sul quale finora non si è insistito è il pesante grado di drogaggio con Al dell'ossido di zinco: si può pensare di imputare sostanzialmente agli elettroni messi a disposizione dai cationi  $\text{Al}^{3+}$

il contributo di  $n$  residuo dopo il trattamento di annealing, in quanto risulta sostanzialmente indipendente dal grado di stechiometria in ossigeno.

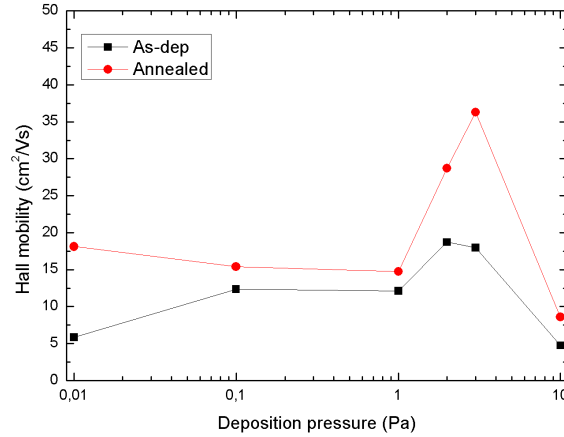


Fig. 3.12: Effetto del trattamento di annealing in aria (500°C, 1h) sulla mobilità nei film compatti

Il grafico di figura 3.12 mostra invece l'effetto dello stesso trattamento di annealing sulla mobilità misurata nei medesimi campioni. Una permanenza ad alta temperatura è in grado di neutralizzare parte dei difetti presenti nei film, aumentandone il grado di cristallinità; inoltre il significativo abbassamento del valore di  $n$  rende trascurabili le interazioni tra elettroni, eliminando il contributo dello scattering tra portatori alla riduzione della mobilità a basse pressioni. Il risultato è che si ha un innalzamento pressoché uniforme del valore di  $\mu$  per tutti i film depositati alle varie pressioni. È interessante notare anche come, a differenza delle altre proprietà sinora misurate, la mobilità elettronica mantiene una dipendenza dalla pressione di deposizione: questo fatto può essere interpretato considerando che la sua dipendenza dalla quantità di vacanze di ossigeno è sicuramente meno significativa rispetto a quella della densità di portatori, mentre più forte è la dipendenza dalla dimensione dei grani cristallini, che mostra un andamento analogo in seguito all'analisi degli spettri di diffrazione X.

Un'altra considerazione che può essere opportuno ripetere sta nella criticità di questo tipo di misura per i campioni poco conduttivi: in parte per problemi potenzialmente legati alla validità del modello, in parte per una questione

meramente strumentale dovuta all'elevato valore della corrente di sonda, il grado di precisione nelle misure di mobilità - che peraltro come si è detto risentono dei contributi di errore nelle misure di resistività e densità - è da considerarsi inferiore nei campioni che hanno subito il trattamento di annealing. Nel grafico non sono riportate le barre di errore per una questione di chiarezza grafica, ma soltanto l'andamento dei valori medi che mostra un profilo che ricalca plausibilmente quello dei campioni non trattati termicamente.

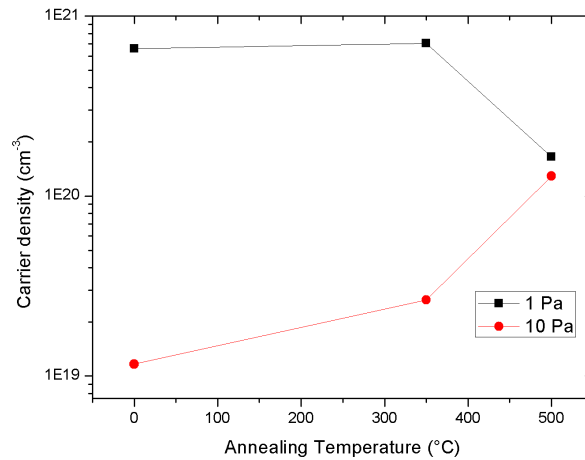


Fig. 3.13: Effetto della temperatura di annealing in vuoto (1 h) sui campioni depositati a 1 Pa (quadrati neri) e 10 Pa (cerchi rossi). Lo zero dell'asse delle temperature rappresenta i campioni as-dep.

L'influenza dei trattamenti di ricottura in vuoto cui sono stati sottoposti i campioni depositati a 1 Pa e 10 Pa sulla concentrazione di portatori liberi è mostrata nella figura 3.13 dove, analogamente alle figure precedenti, lo zero dell'asse delle temperature indica i campioni che non hanno subito alcun trattamento termico. Come è stato detto in precedenza, la permanenza ad alta temperatura in un ambiente privo di ossigeno può portare al desorbimento di atomi di O dalla struttura. La conseguente creazione di vacanze che rendono il composto sottostechiometrico fornisce elettroni agli stati resi disponibili in prossimità della banda di conduzione, come già ampiamente discusso. Questo andamento si riscontra effettivamente nel campione depositato a 10 Pa, che prima del trattamento termico si presentava sprovvisto di vacanze di ossigeno ed è in grado di aumentare notevolmente la quantità di portatori liberi attraverso



questo meccanismo. La tendenza che presenta il campione depositato a 1 Pa (in nero nella figura 3.13) è di natura opposta: si può forse imputare l'abbassamento di  $n$  a un eccessivo desorbimento di ossigeno, che può portare a fenomeni di segregazione dei portatori presso i bordi di grano. Peraltro il valore della concentrazione di partenza era già sufficientemente elevato da non aspettarsi un incremento ulteriore a seguito del desorbimento di ossigeno. Non va inoltre dimenticato che un trattamento ad alta temperatura può agire anche sugli ioni  $Al^{3+}$  che costituiscono il drogante estrinseco nei film in esame, andando a modificare ulteriormente il comportamento dal punto di vista delle proprietà elettriche.

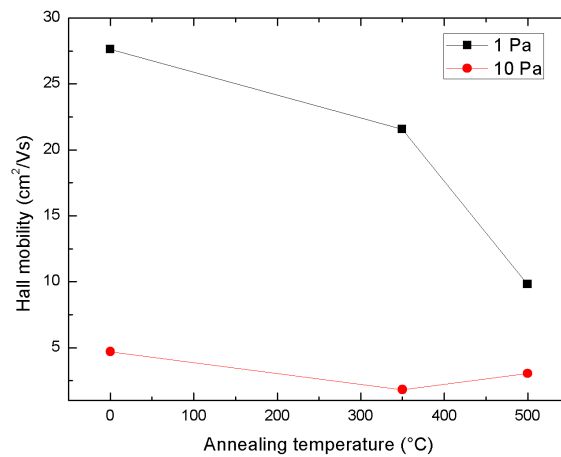


Fig. 3.14: Effetto della temperatura di annealing in vuoto (1 h) sulla mobilità elettronica nei campioni depositati a 1 Pa (quadrati neri) e 10 Pa (cerchi rossi). Lo zero dell'asse delle temperature rappresenta i campioni as-dep.

Considerazioni analoghe, in coerenza con queste ultime ipotesi, si possono fare a proposito dell'andamento della mobilità riportato in figura 3.14. Il desorbimento di ossigeno lascia sostanzialmente inalterato il valore di  $\mu$  nei campioni depositi a 10 Pa, sui quali l'unico effetto del trattamento sembra proprio la creazione di portatori messi a disposizione dalle nuove vacanze anioniche. Nei film depositi a 1 Pa, invece, la creazione di difetti nella struttura incrementa le probabilità degli eventi di scattering nei quali possono incorrere gli elettroni, causando un calo netto della mobilità.

---

È opportuno mettere in evidenza una considerazione che riguarda tutti risultati sperimentali presentati in questa sezione. Va ricordato che il modello utilizzato nel descrivere l'effetto Hall per ricavare i parametri d'interesse è sostanzialmente un modello a elettroni liberi: i meccanismi di scattering che vanno a determinare il tempo di rilassamento di Drude, e quindi la mobilità, sono tutti assimilati per semplicità a collisioni con gli ioni reticolari in una struttura ideale. In strutture più complicate come quelle in esame, specialmente per i campioni poco conduttivi (che come si è visto nella sezione precedente sono principalmente i campioni depositati a 10 Pa e quelli che hanno subito annealing in aria) la validità del modello di Drude tende a venir meno: questo si traduce in una risposta meno lineare al campo magnetico e dunque in una maggiore incertezza nei valori misurati. Anche la sessione supplementare di misure a scopo validativo ha dato evidenza di questo fatto: l'ottenimento di valori precisi da misure di effetto Hall in campioni con strutture disordinate e grani cristallini di scarse dimensioni risulta complesso anche con strumenti più sensibili, proprio per problemi legati all'indebolimento della validità del modello.

### 3.3 Misure di conducibilità cross-plane

Nell'ambito delle applicazioni dei TCO alle celle solari risulta di grande importanza anche l'ottimizzazione delle proprietà di trasporto elettrico nella direzione ortogonale alla superficie dei film: per questo motivo nel corso del presente lavoro si è cercato di effettuare delle misure con questo scopo. A tale proposito sono state effettuate delle deposizioni su dei substrati sui quali erano stati precedentemente evaporati dei contatti metallici (Au). Lo schema progettato prevedeva l'utilizzo di quattro contatti sulla superficie inferiore del campione per poter effettuare misure secondo lo schema di Van der Pauw. Inoltre, per effettuare delle misure di conducibilità sul piano ortogonale alla superficie, è stato anche progettato uno schema semplificato con un unico contatto sotto al film, al centro del film stesso.

Le misure non si sono rese possibili per via del fatto che, in fase di deposizione, i campioni accumulavano un elevato grado di stress residuo che causava il distacco degli strati d'oro precedentemente evaporati. Anche sostituendo il substrato di vetro con uno di mica, sulla quale l'oro mostra un miglior grado di adesione, si è verificato lo stesso fenomeno. Per cercare di ovviare a questo problema è stata fatta una serie di deposizioni ad alta pressione su substrati di ITO con resistività nota, lasciando scoperta una zona di ITO in modo da poter applicare dei contatti sopra e sotto il film e misurare le proprietà di trasporto dei film porosi in direzione ortogonale alla superficie. La difficoltà di applicare i contatti sopra le strutture arborescenti si è mostrata eccessiva: la pasta d'argento utilizzata per i campioni compatti andava a bagnare la superficie, penetrando attraverso le nanostrutture anche grazie al solvente organico e giungendo a cortocircuitare lo strato di ITO. Un tentativo ulteriore è stato effettuato facendo fondere un foglio di indio metallico (conduttore che fonde a circa 160°C) sopra le strutture, ma si ottenevano in questo caso problemi di adesione, oltre al rischio di snaturare i film con un trattamento termico seppure moderato.

### 3.4 Proprietà ottiche

Verranno ora presentati i risultati principali delle misure ottiche svolte per caratterizzare le proprietà di trasmittanza e di diffusione della luce da parte dei film. Al fine di una buona comprensione di queste proprietà, è importante mantenere presente il quadro complessivo delle proprietà strutturali e di quelle elettriche, i cui punti salienti ai fini dell'analisi delle proprietà ottiche possono essere così riassunti:

- I film depositati alle pressioni comprese tra  $10^{-2}$  Pa e 10 Pa hanno una struttura compatta (si veda la figura 3.1) e una concentrazione di difetti tendenzialmente decrescente al crescere della pressione di deposizione (come discusso nelle sezioni 3.2.1 e 3.2.2). La densità di portatori liberi risultante, anch'essa sostanzialmente decrescente con la pressione, li rende dei buoni conduttori di elettricità.
- I film depositati a partire dalla pressione di 100 Pa presentano una porosità e uno spessore via via crescenti (si veda sempre la figura 3.1), una struttura chimica più simile a quella di ZnO come indicato dalla spettroscopia Raman e, come spiegato nella sezione 3.2.1 risultano isolanti dal punto di vista elettrico. Le immagini SEM di questi campioni mostrano l'insorgere di strutture dendritiche per pressioni da 160 Pa a 200 Pa.
- Un trattamento di annealing in atmosfera ossidante tende a saturare eventuali vacanze di ossigeno riducendo drasticamente la concentrazione di elettroni liberi ad esse dovuta e conseguentemente la conducibilità (si veda ad esempio la figura 3.7). In seguito a un trattamento di questo tipo, la concentrazione di difetti diminuisce, così come diminuiscono le differenze tra campioni dovute a effetti del processo di deposizione.

Con queste considerazioni in mente è possibile cominciare ad affrontare l'analisi degli spettri di trasmittanza dei vari campioni. La figura 3.15 mostra quattro spettri esemplificativi: in alto a sinistra si può vedere il confronto tra lo spettro di trasmittanza del substrato di vetro (in rosso) e quello del complesso vetro+film per un campione compatto depositato alla pressione di 1 Pa, in alto a destra lo spettro normalizzato dello stesso campione. Si ricorda che per rimuovere correttamente il contributo del vetro il fascio luminoso è stato fatto incidere dalla parte del substrato, così da conoscere con precisione la frazione di radiazione incidente sul film. Nello spettro normalizzato, corrispondente ad

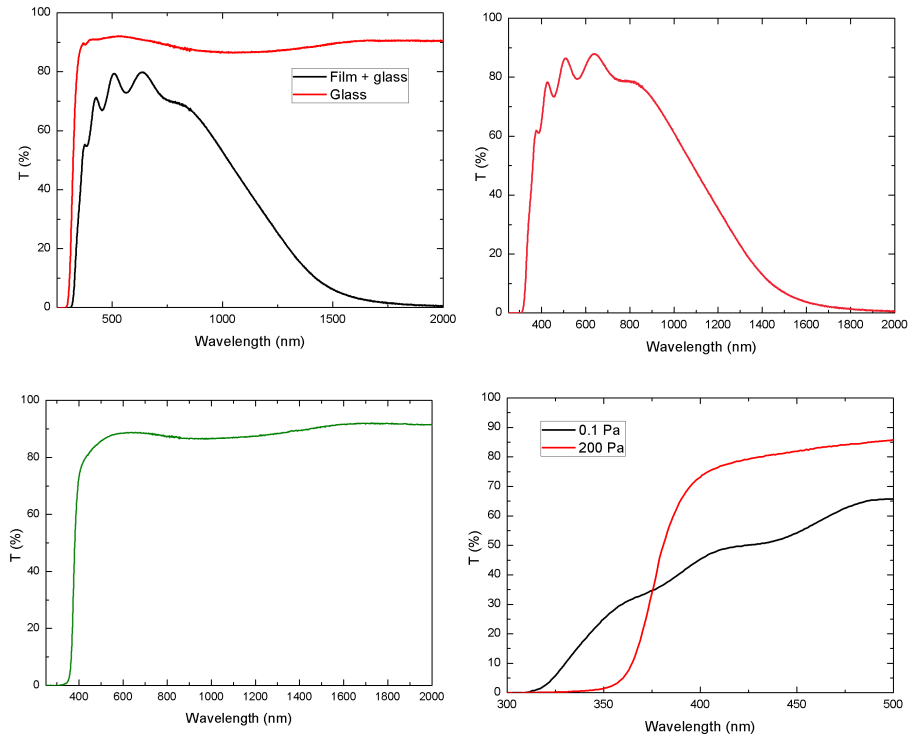


Fig. 3.15: Esempi di profili di trasmittanza: in alto a sinistra è riportato il confronto tra lo spettro del vetro nudo e del vetro su cui è stato depositato un film alla pressione di 1 Pa, in alto a destra lo spettro normalizzato dello stesso campione. In basso a sinistra lo spettro normalizzato di un campione depositato a 200 Pa, in basso a destra il confronto tra un film compatto (0.1 Pa) e uno poroso (200 Pa) nella regione del gap ottico

un campione depositato a 1 Pa che si ricorda essere compatto e conduttivo, si possono vedere le caratteristiche principali comunemente riscontrate nei TCO e anticipate nella sezione 1.1.1. Al di sotto della lunghezza d'onda associabile al gap ottico (dell'ordine dei 300 nm) tutta la radiazione viene assorbita in quanto ha energia sufficiente per far sostenere agli elettroni una transizione interbanda. Aumentando la lunghezza d'onda ed entrando nel range del visibile, il grado di trasparenza sale rapidamente presentando le caratteristiche frange d'interferenza che verranno studiate dettagliatamente più avanti (sez. 4.2), il cui profilo dipende essenzialmente dallo spessore del film e dal suo indice di rifrazione. Diminuendo ulteriormente l'energia dei fotoni incidenti ci si avvicina alla regione nella quale i portatori liberi assorbono la radiazione elettromagnetica per sostenere delle oscillazioni collettive di natura plasmonica: la trasmittanza crolla nuovamente al di sopra degli 800 nm confermando un'abbondante presenza di portatori di carica che mostrano un comportamento assimilabile a quello di un gas di elettroni liberi ben descritto dal modello di Drude.

Lo spettro in basso a sinistra di figura 3.15 mostra il profilo di trasmittanza di un campione poroso depositato alla pressione di 200 Pa. Questo spettro si differenzia in maniera sostanziale da quello dei campioni compatti in tutte le regioni spettrali. Infatti, il fronte di salita del profilo di trasmittanza in corrispondenza del gap è nettamente più ripido e si dispiega su un intervallo di lunghezze d'onda più stretto, indice di una minore concentrazione di stati di difetto interbanda: un confronto più accurato tra il comportamento di un campione compatto (0.1 Pa) e di uno poroso (200 Pa) nella regione del gap ottico è mostrato nel grafico in basso a destra. Tornando allo spettro completo in basso a sinistra, si nota che la regione del visibile non mostra alcun profilo di oscillazione, in quanto il film presenta un forte grado di disordine morfologico tale da non permettere fenomeni otticamente coerenti. Oltre a questo è fondamentale notare che la superficie del film, nel caso dei campioni porosi, è fortemente irregolare e conseguentemente in grado di sopprimere eventuali fenomeni coerenti all'interfaccia con l'aria. Spingendosi nell'infrarosso, si può ipotizzare che l'assenza di assorbimento alle basse energie sia dovuto all'assenza, o comunque alla scarsità, di elettroni liberi. Complessivamente la trasparenza dei film porosi si mantiene superiore a quella dei film compatti lungo tutto il range spettrale preso in esame: questo si riconduce nuovamente alla diminuzione di stati di difetto in grado di assorbire i fotoni incidenti.

Le caratteristiche appena evidenziate nei campioni sono esemplificative dell'andamento generale che separa la famiglia dei film compatti da quella dei film

porosi, le quali si differenziano quindi sia sul piano delle proprietà ottiche sia su quello del trasporto elettrico, piani che come si è detto sin dal principio di questo lavoro sono intimamente connessi. Questa distinzione permette di procedere a un'analisi delle proprietà ottiche al variare delle condizioni di deposizione, in maniera analoga a quanto è stato fatto nella sezione 3.2 a proposito delle proprietà elettriche. L'andamento della frazione di intensità luminosa trasmessa

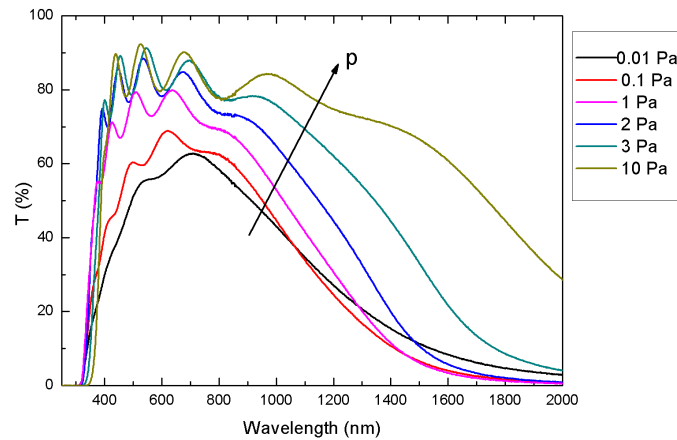


Fig. 3.16: Spettri di trasmittanza dei film compatti

al variare della pressione di deposizione per i film compatti è riportato in figura 3.16. Con questa misurazione si confermano gran parte delle ipotesi sorte dall'analisi delle proprietà elettriche, notando in particolare che:

- I film depositi a pressioni minori di 1 Pa hanno una concentrazione di stati di difetto molto significativa, che estende ad un intervallo più esteso di lunghezze d'onda il fronte di salita del profilo di trasmittanza in corrispondenza del gap ottico.
- Questi stati di difetto rendono meno regolare la struttura affievolendo il contributo delle frange di interferenza, che diventano più nette all'aumentare della pressione di deposizione grazie al maggior grado di ordine locale della struttura.
- Anche l'aumento del grado complessivo di trasparenza osservabile al crescere della pressione (denotato dalla freccia in figura 3.16) è imputabile

alla progressiva diminuzione dei difetti reticolari, che allontana i film da un comportamento di natura quasi metallica avvicinandolo al grado di trasparenza proprio di ZnO: nei campioni depositati alle pressioni più basse l'elevato numero di stati di difetto interni al gap permette sostanzialmente l'assorbimento di fotoni a energie minori, mantenendo più basso il profilo della trasmittanza anche nel visibile.

- L'assorbimento nell'infrarosso, che porta le curve di figura 3.16 ad abbassarsi al di sopra degli 800 nm, è legato alla presenza di portatori di carica liberi: è evidente come al diminuire della pressione il grado di assorbimento diventi più intenso, tendendo la frazione di luce trasmessa a zero per  $\lambda > 1600$  nm. Un confronto con il grafico di figura 3.9 conferma la correlazione tra la concentrazione di elettroni liberi e l'assorbimento plasmonico nel vicino infrarosso.

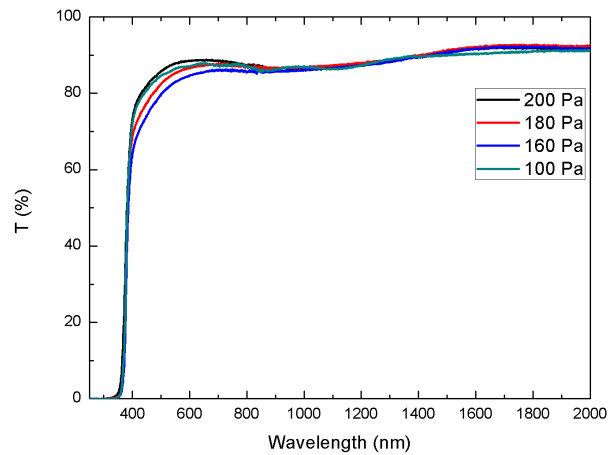


Fig. 3.17: Spettri di trasmittanza dei film porosi

L'andamento della trasmittanza ottica per i film porosi, depositati a pressioni comprese tra 100 e 200 Pa, è riportato in figura 3.17. Appare chiaro che la dipendenza del grado di trasparenza dei film dalla pressione di deposizione è trascurabile, a differenza di quanto avviene per i film compatti. La spiegazione di questo fenomeno si può ricercare ancora una volta nella saturazione delle vacanze di ossigeno e dei difetti reticolari, che porta le proprietà più strettamente



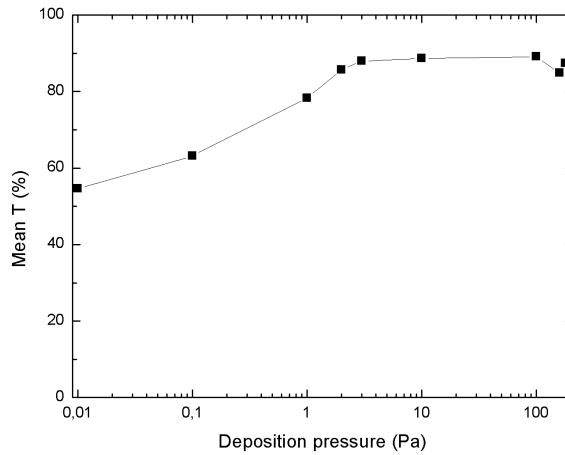


Fig. 3.18: Valor medio della trasmittanza nel visibile al variare della pressione di deposizione

connesse con la struttura locale ad essere quasi indipendente dalle condizioni di deposizione. È assolutamente fondamentale ricordare che si tratta di misure di trasmittanza totale, all'interno di una sfera integratrice che media su tutte le possibili direzioni di scattering dei fotoni: quando si andrà più avanti ad affrontare il problema della trasmittanza diffusa diverranno fondamentali le proprietà su scala micrometrica, nelle quali i film porosi differiscono l'uno dall'altro in base alla pressione di deposizione. In valore assoluto, la frazione di luce trasmessa dai campioni porosi si mantiene sensibilmente maggiore di quella per i film compatti depositati a pressioni indicativamente sino a 1 Pa, mentre diventa comparabile per pressioni non eccessivamente basse, dove il grado di difettosità inizia ad essere minore. Nella regione dell'infrarosso si nota la scomparsa dei fenomeni di assorbimento, che può essere imputata alla scarsità di elettroni liberi: si ricordi che non è stato possibile effettuare le misure di resistività sui campioni porosi per ragioni strumentali che sembrano indicare un comportamento isolante. L'assenza di oscillazioni dovute a fenomeni di interferenza notata analizzando la figura 3.15 a proposito del campione depositato a 200 Pa si ripresenta anche per gli altri campioni porosi, confermando il fatto che il disordine strutturale, all'interno del film come sulla sua superficie, impedisca il verificarsi di fenomeni di interferenza coerente.

Un primo parametro di confronto interessante in termini di prestazioni che possono influenzare l'applicazione come TCO è il valor medio della trasmittanza nel range spettrale della luce visibile. A partire dagli spettri mostrati nelle figure 3.16 e 3.17, calcolando la media della percentuale di luce trasmessa tra le lunghezze d'onda di 400 nm e 700 nm, si è ottenuto il grafico di figura 3.18. Eliminando gli effetti delle frange di interferenza risulta ancora più chiaro l'andamento intuito nella discussione precedente: ad un aumento della pressione di deposizione corrisponde un aumento della trasparenza media nel visibile. Come si è detto in precedenza, la minore concentrazione di stati di difetto in grado di assorbire fotoni a energie minori del gap ottico si traduce in un aumento della trasparenza nel visibile. Al di sopra della pressione di 100 Pa, come si è visto nella figura 3.17, la dipendenza dalla pressione è meno significativa. Tuttavia, con l'insorgere delle strutture arborescenti (ovvero nei tre campioni depositati a pressioni più elevate, si veda la figura 3.1 per un confronto tra il campione da 100 Pa e quello da 160 Pa, con un grado di nanostrutturazione differente) si ha un leggero cambio nell'andamento della trasparenza media. I campioni che presentano vere e proprie strutture dendritiche mostrano una risalita di questo valore al crescere del grado di apertura del film. Non si dimentichi che nei film depositati a pressioni maggiori o uguali a 100 Pa iniziano a insorgere variazioni di spessore significative, di cui la trasmittanza risente inevitabilmente.

Per un'analisi dei profili di trasmittanza relativi ai campioni depositati alla pressione di 2 Pa e aventi spessore diverso, si osservino gli andamenti riportati nella figura 3.19. Prima di applicare a questi spettri le considerazioni che sono state formulate finora a proposito della correlazione tra proprietà ottiche e difetti strutturali, occorre avere la cautela di ricordare che i fenomeni di assorbimento dipendono sensibilmente dallo spessore del film. È stato possibile sottintendere questa dipendenza nel resto di questa sezione per via del fatto che lo spessore dei film analizzati fin qui (perlomeno all'interno della famiglia dei campioni compatti) non mostra variazioni sostanziali da un campione all'altro. Dunque le proprietà riferite all'intero volume del film, come la densità di portatori liberi e la concentrazione di difetti strutturali, vanno contestualizzate nell'ambito di volumi diversi. Si ricorda a questo proposito la legge di Lambert-Beer che mette in evidenza la dipendenza dallo spessore del film della frazione di luce trasmessa:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d} \quad (3.3)$$

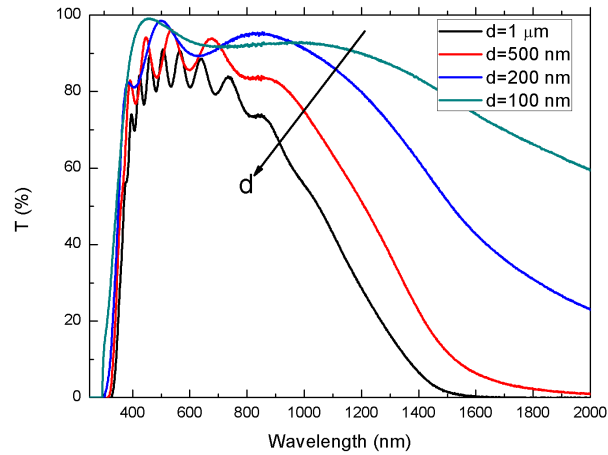


Fig. 3.19: Profili di trasmittanza per i film depositati a 2 Pa, al variare dello spessore

dove  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento e  $d$ , appunto, lo spessore del film. Tenendo presente questo fatto si può procedere all'analisi degli spettri di figura 3.19. Nella regione del gap, l'estensione spettrale dei fronti di salita è simile: la coda anomala che si vede nello spettro corrispondente al film da 100 nm dipende esclusivamente dalla sovrapposizione con lo spettro del substrato di vetro, che in tutti gli altri grafici non risulta visibile dato che l'assorbimento UV del vetro subentra a energie maggiori del gap ottico dei film in esame e risulta quindi invisibile per i film in grado di assorbire tutta la radiazione a quelle lunghezze d'onda. Nel caso del film più sottile, che non può assorbirla tutta, risulta invece visibile questo contributo. Le frange che caratterizzano la regione spettrale del visibile, come verrà discusso in maniera approfondita più avanti (sez.4.2), hanno un periodo inversamente proporzionale allo spessore del film: per questo motivo appaiono più fitte nello spettro del film più spesso e si diradano in quelli più sottili. Infine si può ipotizzare che l'andamento nell'infrarosso risenta di due fattori: da un lato l'equazione 3.3 giustifica il fatto che le curve di trasmittanza scendano in maniera tanto più rapida quanto più spesso è il film, dall'altro si può ricordare come la concentrazione di portatori liberi nel film da 1 μm sia risultata maggiore di quella degli altri film (si veda la figura 3.10) in seguito alle misure di effetto Hall, fatto che si traduce in un abbassamento ancora più marcato della trasmittanza nell'infrarosso. A titolo di verifica della correttezza della misura

degli spessori è stato effettuato un fitting esponenziale tra i valori medi della trasmittanza e quelli di  $d$ , secondo l'equazione 3.3: il valore medio di  $\alpha$  nel visibile, calcolato dai parametri del fitting, è risultato dell'ordine dei  $10^4 \text{cm}^{-1}$ . Si noti che la scelta di effettuare il fitting con i valori medi di trasmittanza nel visibile è stata compiuta scegliendo la regione spettrale in cui il contributo degli elettroni liberi all'assorbimento è minore, in modo da ridurre la dipendenza da  $n$  a favore di quella da  $d$ . Il valore di  $\alpha$  misurato è coerente con quanto reperibile in letteratura [74, 75].

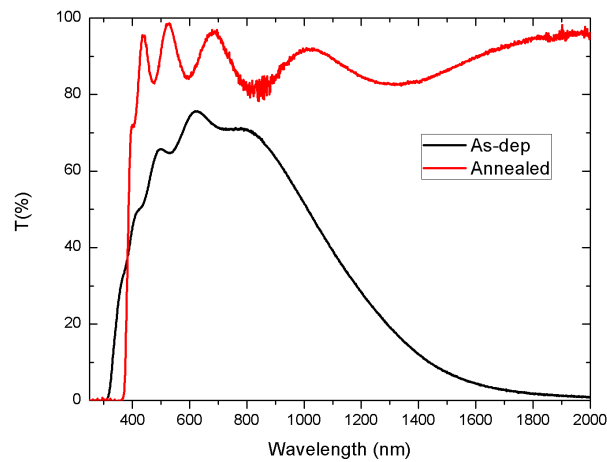


Fig. 3.20: Effetto dell'annealing in aria ( $500^\circ\text{C}$ , 1h) su un campione depositato a 0.1 Pa

Verranno ora discussi gli effetti del trattamento di annealing in aria, alla temperatura di  $500^\circ\text{C}$  per un tempo di un'ora, al quale sono stati sottoposti i campioni compatti. L'analisi delle proprietà elettriche ha già dato delle indicazioni interpretative descritte nella sezione 3.2 e richiamate all'inizio di questa sezione. Osservando la figura 3.20, nella quale sono riportati gli spettri di trasmittanza di un campione depositato alla pressione di 0.1 Pa prima e dopo il trattamento di annealing, si può trovare un riscontro alle ipotesi già formulate. Infatti, analizzando le varie regioni spettrali, si ritrova ancora una volta la fenomenologia tipica della riduzione dei difetti e della concentrazione di portatori di carica. Cominciando dalle energie più elevate, il fronte di salita dello spettro di trasmittanza nella regione del gap si mostra sensibilmente

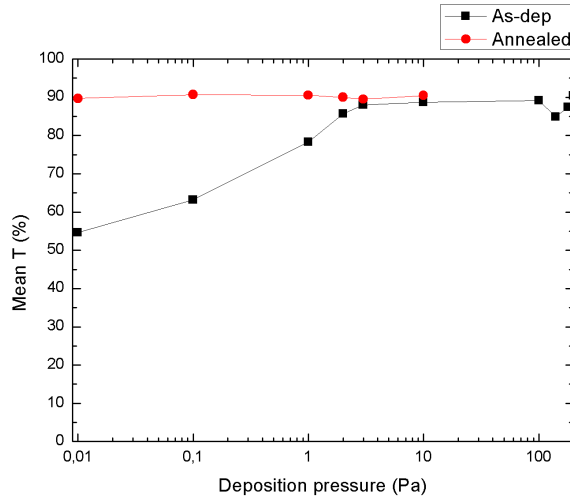


Fig. 3.21: Effetto del trattamento di annealing in aria (500°C, 1 h) sul valor medio della trasmittanza nel visibile al variare della pressione di deposizione

più netto per il campione ricotto, ad indicare la scomparsa degli stati di difetto interbanda che causano l'assorbimento ad energie minori. Nella regione del visibile l'incremento della trasparenza è considerevole, in corrispondenza dei massimi di interferenza l'assorbimento è pressoché nullo (si ricordi che il contributo del vetro è stato rimosso), a ulteriore conferma del miglioramento dell'ordine strutturale. Infine, l'aumento di trasparenza alla luce infrarossa è estremamente significativo e può dar conferma di quanto ottenuto dalle misure di risposta all'effetto Hall riscontrabile esaminando la figura 3.13: il trattamento di ricottura innalza il valore percentuale di trasmittanza da 10% a 85% per lunghezze d'onda al di sopra di  $1.5\mu\text{m}$ , a testimonianza della scomparsa del picco di assorbimento plasmonico corrispondente alle oscillazioni collettive del gas di elettroni liberi.

Anche per gli effetti sulla trasmittanza del trattamento di annealing in aria è stato studiato il comportamento in funzione della pressione di deposizione: il cambiamento del valor medio di trasmittanza, calcolato tra 400 nm e 700 nm, è mostrato nel grafico di figura 3.21. Così come era emerso studiando le proprietà elettriche, si osserva un sostanziale abbattimento della dipendenza dalle condizioni di deposizione anche per il grado di trasparenza. Tutti i campioni ricotti in aria raggiungono un valor medio della percentuale di luce trasmessa nel visibile che si attesta attorno al 90%, tanto più elevata rispetto

ai valori riportati per gli stessi campioni prima del trattamento termico quanto maggiore è la quantità di difetti che il film ha potuto perdere. Dunque nei campioni che presentavano già prima uno scarso grado di difettosità (si vedano ad esempio i campioni depositati a 3 Pa e 10 Pa, che già dalle analisi strutturali ed elettriche mostravano indicazioni di questo tipo) il miglioramento della trasparenza è trascurabile (circa dell'1.5% per entrambi i campioni citati, contro il 35% del campione depositato a  $10^{-2}$  Pa più ricco di difetti in partenza).

Come accennato in precedenza, oltre alle misure di trasmittanza integrale è stata compiuta un'indagine sulle proprietà di diffusione della luce da parte dei film, con un occhio di riguardo per i film nanostrutturati depositati a pressioni superiori ai 100 Pa. La grandezza fisica rilevante ai fini della descrizione di questa proprietà è nota come fattore di haze, o *haze factor*<sup>3</sup>. La sua definizione, già introdotta nella sezione 2.4, è data dal rapporto tra la frazione di radiazione diffusa  $S$  e la frazione di luce trasmessa integrata su tutto l'angolo solido  $T$ , ovvero

$$H = \frac{S}{T} \quad (3.4)$$

Il fattore di haze viene misurato a partire da due spettri di trasmittanza, acquisiti secondo gli schemi di figura 3.22: la trasmittanza integrata su tutto l'angolo solido, rilevata con la sfera integratrice chiusa in modo da riflettere internamente indipendentemente dalla direzione di propagazione (schema in alto a destra) dà luogo allo spettro indicato in rosso nel grafico, ottenuto secondo le modalità di acquisizione utilizzate nel resto di questa sezione. La trasmittanza diffusa viene misurata rimuovendo il materiale riflettente dalla superficie interna della sfera integratrice nella direzione di propagazione della componente di luce che non ha subito deflessioni (schema in basso a destra). In questo modo restano all'interno della sfera e vengono rilevati solamente quei fotoni che hanno subito eventi di scattering nell'attraversare il film: si tratta, come è facile intuire, di una frazione della trasmittanza totale, riportata in nero nel grafico in figura. Detta quindi  $T$  la trasmittanza totale e  $S$  la componente diffusa, il fattore di haze  $H$  viene misurato applicando direttamente l'equazione 3.4 L'andamento spettrale del fattore di haze per un campione compatto depositato a 10 Pa è mostrato nella curva blu del grafico in figura. Si può notare come, essendo un campione compatto, il valore di  $H$  si mantenga piuttosto basso (circa il 10%) su quasi tutto lo spettro, anche nella regione in cui l'assorbimento dei portatori

<sup>3</sup> La parola inglese *haze* significa letteralmente "foschia"

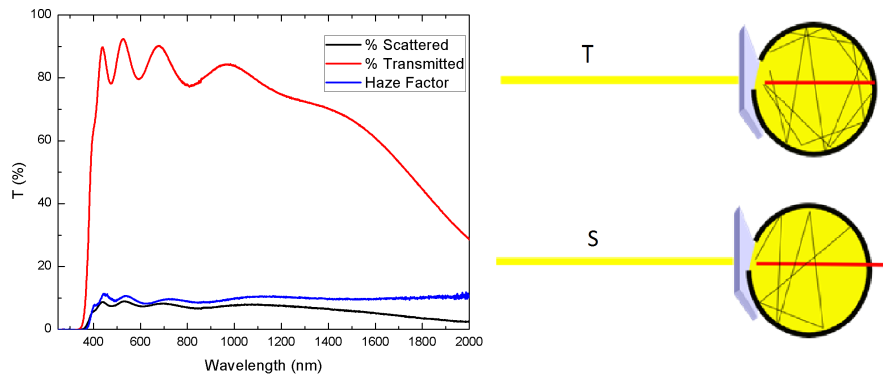


Fig. 3.22: Misura del fattore di haze per un campione depositato alla pressione di 10 Pa: il grafico in blu è ottenuto dal rapporto tra la trasmittanza diffusa ( $S$ , curva nera) ottenuta senza la componente non deflessa (schema in basso a destra) e la trasmittanza totale ( $T$ , curva rossa) integrata su tutte le direzioni secondo lo schema in alto a destra.

di carica fa abbassare il valore di  $T$ . Va tuttavia notato che il valore del fattore di haze diventa di maggiore interesse nelle regioni spettrali in cui  $T$  assume valori elevati, in quanto una buona capacità di scattering dei fotoni diventa utile quando questi fotoni sono poi in grado di raggiungere gli strati successivi di un ipotetico dispositivo.

La dipendenza generale del fattore di haze dalle proprietà morfologiche dei film è intuibile già dalle immagini SEM mostrate nella figura 3.1, qui riprese anche nella colonna centrale di figura 3.23. La figura riporta sulla sinistra gli spettri di trasmittanza di un campione compatto (depositato a 0.1 Pa) prima e dopo l'annealing (rispettivamente le curve rossa e nera) e quello di un campione poroso depositato a 200 Pa (curva blu). Le proprietà di questi spettri sono già state ampiamente discusse in questa sezione e sono riportate qui come riferimento per interpretare l'andamento dei corrispondenti fattori di haze, riportati nel grafico di destra. Appare evidente come il film poroso sia in grado di diffondere in tutte le direzioni la luce trasmessa, specialmente nella zona del vicino UV e del blu, dove il valore di  $H$  sfiora il 100%, come a dire che tutti i fotoni che attraversano il film subiscono fenomeni di scattering da parte delle strutture arborescenti visibili nell'immagine SEM superiore della colonna centrale. Il film compatto, invece, ha un fattore di haze che nel visibile si mantiene significativamente inferiore: la regione del vicino IR, dove  $H$  sale, è caratterizzata da un abbassamento

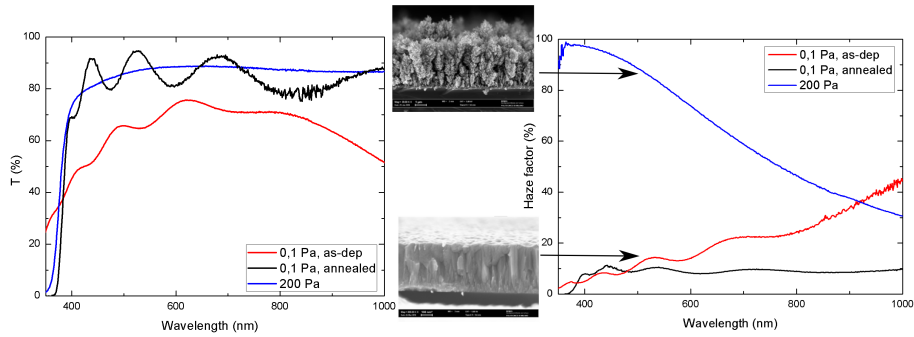


Fig. 3.23: Andamento del fattore di haze (grafico a destra) per due campioni esemplificativi, rispettivamente depositati a 0.1 Pa (as-dep e ricotto) e 200 Pa. Le immagini SEM di riferimento sono mostrate al centro, mentre a sinistra sono riportati gli spettri di trasmittanza totale degli stessi campioni, a titolo di raffronto

della trasmittanza più che da un incremento dei fenomeni di scattering, come si può vedere dal grafico di sinistra per quanto riguarda il campione che non ha subito trattamenti termici (curva rossa). Più indicativo è il comportamento del campione che è stato ricotto in aria e ha quindi incrementato il proprio grado di trasparenza: la curva nera si mantiene circa costante e dell'ordine del 10%, il che significa che il 90% della luce trasmessa non modifica la propria direzione di propagazione nell'attraversare il film. Da un punto di vista estremamente qualitativo, la discrepanza tra i fattori di haze delle due famiglie di campioni è significativamente visibile a occhio nudo: mentre i film compatti appaiono trasparenti, quelli porosi risultano biancastri alla vista, a indicare il maggior grado di diffusività che presentano.

I risultati di un confronto più completo al variare della pressione di deposizione sono mostrati nei grafici di figura 3.24: a sinistra sono riportati gli andamenti di  $H$  sul range spettrale da 350 nm a 1000 nm per tutti i campioni che non hanno subito trattamenti termici. Si può vedere come tutti i campioni compatti si comportino sostanzialmente allo stesso modo per quanto riguarda il fattore di haze: nel visibile  $H$  si mantiene attorno al 10%, e la salita che si osserva al di sopra dei 700 nm è, come si è detto sopra, ascrivibile principalmente al calo della trasmittanza totale. I campioni depositati alle alte pressioni mostrano un andamento del tutto opposto: lo scattering dei fotoni più energetici avviene in più dell'80% dei casi, mentre al crescere della lunghezza d'onda rispetto alle dimensioni caratteristiche delle nanostrutture presenti sul film si ha un'evidente



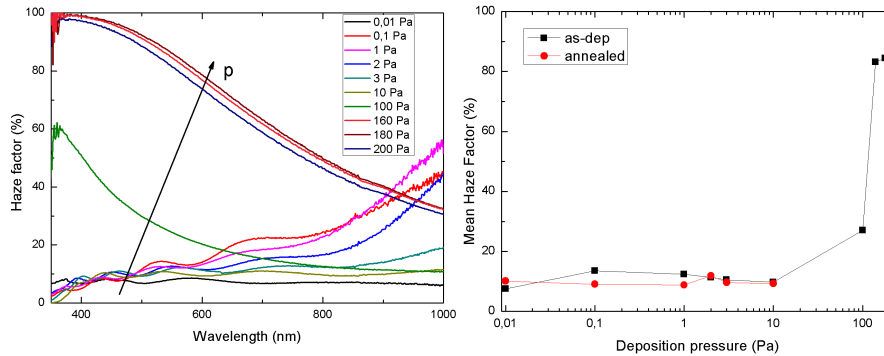


Fig. 3.24: Andamento del fattore di haze per i campioni depositati alle varie pressioni (sinistra) e valori medi nel visibile in funzione della pressione (destra)

diminuzione della probabilità di diffusione della luce incidente (negli spettri di questi campioni la trasmittanza totale si mantiene costante diversamente dai compatti, quindi non si pensi che le proprietà di diffusione della luce siano peggiori). Il campione depositato a 100 Pa, poroso ma privo di vere e proprie strutture dendritiche, mostra un andamento simile ma con una traslazione quasi uniforme verso il basso: si può interpretare questo dato come un comportamento fenomenologicamente analogo ma con una minore efficienza dei meccanismi di scattering dei fotoni.

Al fine di applicazioni ai processi fotovoltaici, è di sostanziale importanza la massimizzazione del fattore di haze nella regione del visibile dove si concentra la maggiore intensità della radiazione solare: nella figura di destra si può vedere l'andamento del valor medio di  $H$  calcolato tra 400 nm e 700 nm al variare della pressione di deposizione. Come si poteva già intuire dagli spettri completi, il comportamento dei campioni compatti è sostanzialmente lo stesso per tutte le pressioni, si noti inoltre che un trattamento di annealing in aria, che modifica sostanzialmente lo spettro di trasmittanza, non cambia in maniera significativa il fattore di haze. I campioni porosi, come si è detto, sono in grado di agire da trappola per i fotoni incidenti in modo molto più efficiente: la media del loro fattore di haze nel visibile si attesta attorno all'80% per i film nanostrutturati. Il comportamento intermedio mostrato dal film a 100 Pa si traduce invece in un  $H$  medio di circa il 30%.

### 3.5 Conclusioni

In questo capitolo si sono mostrati i principali risultati delle misure di resistività, densità di portatori, mobilità, trasparenza e fattore di haze, relative ai campioni di Al:ZnO depositati per PLD a temperatura ambiente in diverse condizioni. Appoggiandosi anche ai risultati dell'analisi delle proprietà strutturali, sono emersi i seguenti punti fondamentali:

- I campioni compatti depositati a pressioni di ossigeno tra 0.01 Pa e 10 Pa risultano conduttivi, mentre non è stato possibile caratterizzare elettricamente i campioni porosi depositati a partire dalla pressione di 100 Pa e fino a 200 Pa per ragioni strumentali connesse ad un valore di resistività probabilmente troppo elevato dei film.
- All'interno della famiglia dei campioni compatti, si ottiene che alla pressione di 2 Pa un buon compromesso tra regolarità strutturale e sottostechiometria in ossigeno garantisce il miglior valore di resistività, pari a circa  $4.5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ : il dato indica che la presenza di difetti nei film e le vacanze di ossigeno derivanti dal processo di deposizione dettano sostanzialmente l'andamento delle proprietà elettriche. Il raffronto con i risultati delle misure XRD e Raman mostra che anche sul piano delle proprietà strutturali la qualità dei campioni deposti a 2 Pa è superiore, fornendo una giustificazione al valore massimo della mobilità elettronica che emerge dalle analisi dei risultati delle misure di effetto Hall.
- La densità di elettroni liberi, parametro chiave per il funzionamento di un TCO, diminuisce all'aumentare della pressione di deposizione, ad indicare il contributo significativo delle vacanze di ossigeno alle proprietà di conducibilità dei film compatti.
- Nell'ambito delle proprietà ottiche, l'analisi degli spettri di trasmittanza permette di confermare la diminuzione dei difetti all'aumentare della pressione di deposizione, esaminando i fenomeni fisici coinvolti nelle varie regioni spettrali, come la salita brusca della finestra di trasparenza dopo il gap ottico e l'incremento della trasparenza media nel visibile.
- L'andamento degli spettri di trasmittanza nel vicino infrarosso è indicativo della concentrazione di elettroni liberi: in presenza di portatori in grado di assorbire i fotoni per sostenere oscillazioni collettive delle cariche la trasmittanza alle basse energie crolla. Coerentemente con quanto emerge

---

dalle misure elettriche sono solo i film compatti a mostrare questo tipo di assorbimento.

- I film porosi presentano una trasmittanza in generale maggiore di quelli compatti, risultano trasparenti nell'infrarosso essendo privi dell'assorbimento caratteristico degli elettroni liberi alla frequenza di plasma e non presentano le frange di interferenza coerente che caratterizzano invece la regione visibile degli spettri ottenuti dai campioni compatti.
- Le proprietà di *light-trapping* dei film, caratterizzate attraverso il fattore di haze ovvero la frazione di trasmittanza diffusa, si dimostrano particolarmente efficienti ( $H \approx 85\%$ ) nei film porosi, che presentano nanostrutture dendritiche visibili anche dalle immagini SEM. I film compatti, invece, non risultano costituire un mezzo otticamente diffondente e mostrano un fattore di haze dell'ordine del 10%.
- Gli effetti di un trattamento di annealing in aria, con la conseguente saturazione delle vacanze di ossigeno, tendono ad eliminare la dipendenza delle proprietà ottiche ed elettriche dalle condizioni di deposizione. I campioni ricotti mostrano un incremento della resistività a fronte del calo della concentrazione di portatori liberi dovuto alle vacanze anioniche, quantificabile in circa due ordini di grandezza. Il grado di trasparenza tende invece a salire per l'eliminazione dei difetti strutturali.

## 4. DISCUSSIONE

In questo capitolo viene affrontata la discussione dei dati sperimentali attraverso analisi di natura più indiretta, che non discendono da un semplice esame dei risultati delle misure ma che richiedono un tipo di analisi più elaborata, spesso anche attraverso la combinazione dei risultati delle misure elettriche e di quelle ottiche. Queste analisi non possono prescindere dalla presentazione dei risultati sperimentali riportata nel capitolo 3, che verranno brevemente richiamati dove necessario ma i cui andamenti generali si danno per noti.

Nel corso del capitolo si tenderà dunque a enfatizzare il più possibile i risultati che correlano le proprietà ottiche con quelle di trasporto elettrico, cercando anche di formulare considerazioni relative alle proprietà fondamentali del materiale, appoggiandosi, dove possibile, a quanto disponibile in letteratura. In particolare, nelle sezioni 4.1 e 4.3 viene discussa la correlazione tra le proprietà elettriche e quelle ottiche nelle regioni spettrali rispettivamente delle alte e delle basse energie. Nella sezione intermedia (sez. 4.2) viene sviluppato un metodo per determinare le componenti dell'indice di rifrazione, i cui risultati vengono poi direttamente utilizzati nella sez. 4.3.

La sezione 4.4 è invece dedicata a un'analisi delle proprietà di trasporto elettrico in termini di meccanismi di scattering, mentre la sezione 4.5 ad un confronto conclusivo dei film caratterizzati in termini di prestazioni come TCO.

### 4.1 *Proprietà del gap ottico*

Come già ricordato nella sezione 1.3, il gap ottico di ZnO non drogato è diretto, con un'ampiezza in energia di circa 3.3 eV [22]. Nel caso dei campioni di cui ci si è occupati in questo elaborato, è opportuno notare che il processo di drogaggio con Al e le condizioni di deposizione dei film vanno a modificarne le proprietà in maniera sostanziale. Un'analisi approfondita del comportamento sperimentale dei campioni caratterizzati nel corso di questo lavoro di tesi si è dunque resa necessaria, per le ragioni che si possono così riassumere:

- Ci si trova in presenza di un drogaggio estremamente pesante, in seguito al quale il fondo della banda di conduzione è occupato da un gas di elettroni liberi: le misure di effetto Hall e di trasmittanza ottica hanno dato evidenza sperimentale di questo fatto in buona parte dei campioni caratterizzati. L'occupazione degli stati meno energetici della banda di conduzione si traduce nell'impossibilità per gli elettroni in banda di valenza di assorbire fotoni aventi energia pari a quella del gap ottico, rendendosi necessaria un'energia superiore per effettuare la transizione in banda di conduzione. Avendo riscontrato un andamento piuttosto chiaro per la densità di portatori liberi in funzione delle condizioni di deposizione, risulta interessante confrontarlo con la tendenza di ampliamento o riduzione del gap ottico.
- Il metodo comunemente usato per il calcolo del gap ottico di un semiconduttore è quello del Tauc plot, per realizzare il quale si rende necessario conoscere il tipo di dipendenza funzionale del coefficiente di assorbimento dall'energia della transizione: essendo i campioni policristallini o amorfi come indicato dalle analisi strutturali (Raman e XRD) questo problema è tutt'altro che banale. Infatti è noto che alcuni materiali, che in fase cristallina sono a gap indiretto, mostrano un comportamento proprio dei materiali a gap diretto quando sono in fase amorfa (l'esempio più noto è il silicio). Non essendo ben definito il concetto di banda in seguito alla rottura dell'ordine cristallino e quindi delle funzioni di Bloch, la dipendenza funzionale del coefficiente di assorbimento richiede un'indagine approfondita.
- Tra gli effetti del drogaggio pesante e della concentrazione di stati di difetto si annovera anche la distorsione delle bande che perdono di parabolicità, oltre a un profilo di assorbimento meno netto come già suggerito

dagli spettri di trasmittanza dei campioni conduttivi. Nell'analisi delle proprietà del gap ottico occorre tenere presente anche questo fattore.

- La correlazione tra la densità di portatori liberi e il gap ottico è, come si è detto nella sezione 1.1.1, quantificabile con l'espressione dell'effetto Moss-Burstein (eq. 1.7), nella quale la risposta del gap al drogaggio è pesata dalla massa ridotta dell'elettrone nella transizione interbanda: gli effetti appena citati di distorsione e avvicinamento delle bande spingono a una discussione più delicata nel calcolo dei parametri fondamentali per le proprietà di trasporto.

La realizzazione dei Tauc plot è stata effettuata servendosi di un codice MATLAB appositamente scritto, utilizzando come dato sperimentale di partenza gli spettri di trasmittanza opportunamente depurati del contributo del substrato di vetro. Il principio alla base di questo tipo di analisi è il seguente: il punto di partenza è l'espressione del coefficiente di assorbimento in funzione dell'energia dei fotoni incidenti, in un intorno spettrale del gap ottico [20]:

$$\alpha = C(h\nu - E_g)^{\frac{1}{r}} \quad (4.1)$$

dove la costante di proporzionalità  $C$  dipende dall'elemento di matrice dell'operatore momento tra gli stati interessati dalla transizione,  $h\nu$  è l'energia dei fotoni incidenti,  $E_g$  il gap ottico, e  $r$  un esponente caratteristico del tipo di transizione.

Osservando l'equazione 4.1 si nota che un grafico di  $\alpha^r$  in funzione di  $h\nu$  deve mostrare una regione lineare, la cui intercetta con l'asse delle energie è proprio il gap ottico  $E_g$ . Questo ragionamento è valido sotto l'ipotesi che la forza dell'oscillatore  $f_{ij}$  che caratterizza la transizione in esame si possa ritenere pressoché indipendente dall'energia della transizione<sup>1</sup>. Si tratta di un'assunzione lecita nella misura in cui il grado di riempimento della banda di conduzione non è particolarmente elevato o la massa efficace che caratterizza la banda è sufficientemente grande: infatti, essendo

$$f_{ij} = \frac{2|p_{ij}|^2}{m_r h\nu} \quad (4.2)$$

---

<sup>1</sup> Si ricorda che la forza dell'oscillatore di una transizione è una quantità adimensionale, definita a partire dal coefficiente di Einstein, che confronta il rate di emissione o assorbimento di una data transizione con quello di un oscillatore classico, a singolo elettrone, con la stessa frequenza [76].

dove  $m_r$  indica la massa ridotta della transizione, una banda vuota o con una dispersione scarsa comporta una variazione più significativa di  $p^2 = (\hbar k)^2$  con l'energia, e quindi una più contenuta del rapporto  $p^2/h\nu$ , ovvero di  $f_{ij}$ . Qualora invece ci si trovi nelle condizioni opposte (massa efficace minore e grado di riempimento della banda maggiore), la dipendenza di  $p$  da  $E$  è più contenuta, e dunque  $f$  non si può più ritenere indipendente da  $h\nu$ : in questo caso è opportuno realizzare il Tauc plot graficando  $(\alpha h\nu)^r$  in funzione di  $h\nu$ . Va in ogni caso notato che tutte queste considerazioni [21], che si basano su ipotesi piuttosto delicate non essendo ben noto l'andamento delle bande, si traducono in variazioni poco significative ai fini del calcolo di  $E_g$ . Si osservi infatti il confronto tra gli andamenti di  $(\alpha h\nu)^2$  e di  $\alpha^2$  in funzione di  $h\nu$ , calcolati per un campione depositato a  $10^{-2}$  Pa e ricotto in aria, riportato in figura 4.1. Si

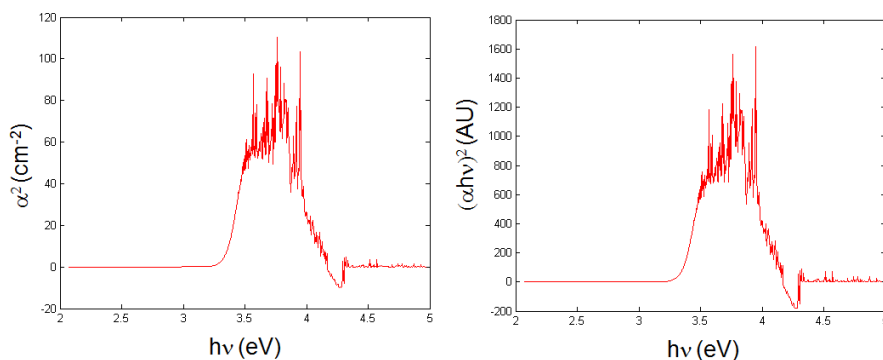


Fig. 4.1: Confronto tra gli andamenti di  $\alpha^2$  (sinistra) e  $(\alpha h\nu)^2$  (destra) per un campione compatto ricotto in aria

nota che i grafici ottenuti sono sostanzialmente il riscalamento l'uno dell'altro. Avendo compiuto questa verifica, si è scelto di utilizzare sempre il profilo di  $(\alpha h\nu)^r$  in virtù del grado di drogaggio pesante e del fatto che per ZnO la massa efficace nota da letteratura è di  $0.35 m_0$  [29], che fanno supporre un maggior grado di accuratezza nell'ipotesi di  $p$  poco variabile al variare di  $E$ .

Di natura ben più critica è invece la scelta dell'esponente  $r$ : è noto che il suo valore è indice della natura della transizione, in particolare si accetta comunemente un valore di  $r$  pari a 2 in caso di transizioni dirette permesse per dipolo elettrico, 1/2 per transizioni indirette permesse per dipolo elettrico, 2/3 per transizioni dirette proibite per dipolo elettrico, 1/3 per transizioni indirette proibite [20]. Il rilassamento delle regole di selezione dovuto alla rottura della

simmetria cristallina potrebbe mettere in evidenza una transizione indiretta che non è visibile in ZnO cristallino, o in generale la descrizione della struttura a bande potrebbe essere poco attendibile visto il grado di disordine dei campioni caratterizzati in questo lavoro: per questo motivo si è tentato di realizzare i Tauc plot per entrambi i tipi di transizioni permesse. Il risultato visibile in figura 4.2 per lo stesso campione da 0.01 Pa ricotto mostra come l'andamento

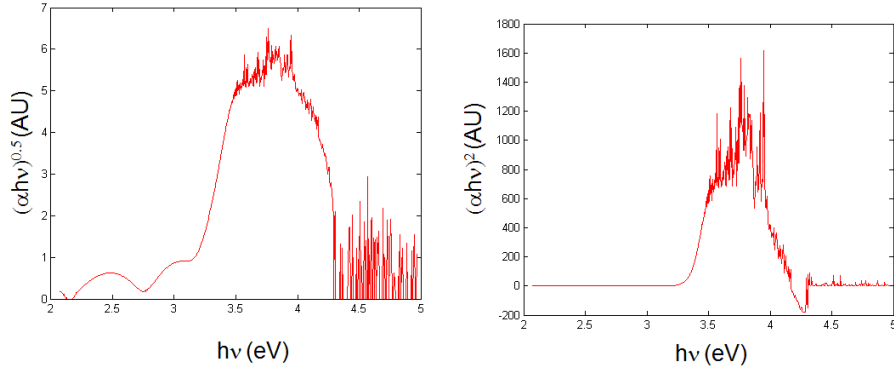


Fig. 4.2: Tauc plot per una transizione indiretta (sinistra) e diretta (destra) per un campione compatto ricotto in aria

calcolato per la transizione indiretta, visibile sulla sinistra, non mostra lo spigolo di assorbimento (*absorption edge*) caratteristico dell'energy gap come invece accade per quella diretta: questo è indice del fatto che, nonostante la struttura del film non sia affatto monocristallina, il comportamento mostrato è quello di un materiale a gap diretto. L'ipotesi presente in letteratura [21] secondo cui le transizioni dirette nei materiali amorfi richiedano un'interazione elettrone-fonone e mostrino una conseguente natura simile a quelle indirette, è comunque da tenere in considerazione, soprattutto per i campioni con un minor grado di cristallinità: il tentativo di effettuare le analisi Tauc su di essi ha mostrato delle regioni pseudo-lineari a tratti, ma ha fornito valori poco plausibili per l'intercetta  $E_g$ .

I Tauc plot dei campioni di AZO sono stati dunque realizzati a partire da un grafico  $(\alpha h\nu)^2$  in funzione di  $h\nu$ : la regione lineare, ben visibile già nei grafici di destra delle figure precedenti, è stata selezionata e ingrandita per eseguire un fitting in MATLAB. Si è scelto di considerare accettabili i fitting che mostravano un  $R^2 > 0.99$  su un campione sperimentale di almeno 25 punti; il valore *rms* dei residui del fitting è stato utilizzato come stima dell'incertezza di misura del



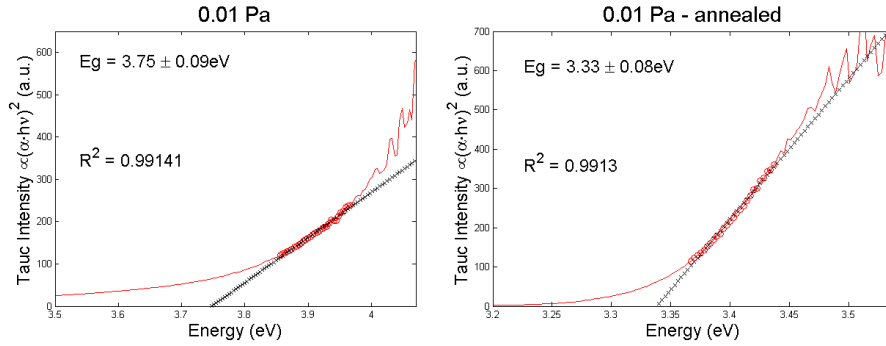


Fig. 4.3: Tauc plot di un campione depositato a 0.01 Pa prima e dopo l'annealing in aria

gap. Per far sì che il numero di punti sperimentali fosse sufficientemente alto da ottenere un fitting accettabile, i dati sono stati presi da spettri acquisiti con una risoluzione inferiore al nanometro, a differenza degli spettri di trasmittanza studiati nelle sezioni precedenti.

In figura 4.3 sono mostrati i Tauc plot di un campione depositato alla pressione di 0.01 Pa, prima del trattamento di annealing in aria (a sinistra) e dopo il trattamento (a destra). Si evidenziano alcune differenze piuttosto significative nei due grafici: si noti in primo luogo che è stato necessario adottare due scale diverse negli assi di riferimento, in quanto la salita del coefficiente di assorbimento nel campione ricotto è molto più brusca, dispiegandosi la regione di linearità su un range energetico più stretto. Questo fatto è del tutto analogo a quanto già notato nella sezione 3.4 a proposito del fronte di salita degli spettri di trasmittanza: tutta la serie dei campioni ricotti in vuoto mostravano una transizione dalla zona di assorbimento alla finestra di trasparenza significativamente più ripida. La presenza di un *absorption edge* ben definito è indice della scarsità di stati di difetto interni al gap che caratterizza i campioni che hanno subito il trattamento di annealing in aria: il maggior grado di ordine a scapito di un degrado delle proprietà elettriche viene nuovamente confermato da questo tipo di analisi. Infatti, come risulta evidente dalla figura, il campione ricotto mostra un valore sensibilmente inferiore (circa del 12%) del gap ottico calcolato come intercetta della retta tangente al Tauc plot. Coerentemente con quanto predetto dall'effetto Moss-Burstein, la diminuzione della densità di portatori liberi (si riveda il grafico di figura 3.11) corrisponde a una diminuzione dell'ampiezza del gap ottico. Un'ultima differenza significativa che si può evidenziare tra i grafici di figura 4.3 e giustificabile con lo stesso

tipo di ragionamento fisico riguarda la coda di assorbimento alle basse energie: non solo il fronte di salita dello spigolo di assorbimento risulta meno netto nel campione non trattato termicamente, ma in tutta la regione energetica visibile nel grafico si può dire che  $\alpha$  non appare trascurabile, perfino a energie piuttosto basse. Ricordando l'andamento degli spettri di trasmittanza nel visibile, questa considerazione equivale a notare che il grado di trasparenza dei campioni a lunghezze d'onda di poco maggiori di quelle del gap (si ricorda che i 3.5 eV che delimitano l'asse in figura corrispondono a poco più di 350 nm) risulta inferiore per i campioni *as-dep* rispetto a quelli ricotti in aria. Questo fatto è ragionevolmente imputabile, come già detto in precedenza, proprio a quegli stati di difetto vicini al gap che permettono agli elettroni di assorbire fotoni anche con energia leggermente minore.

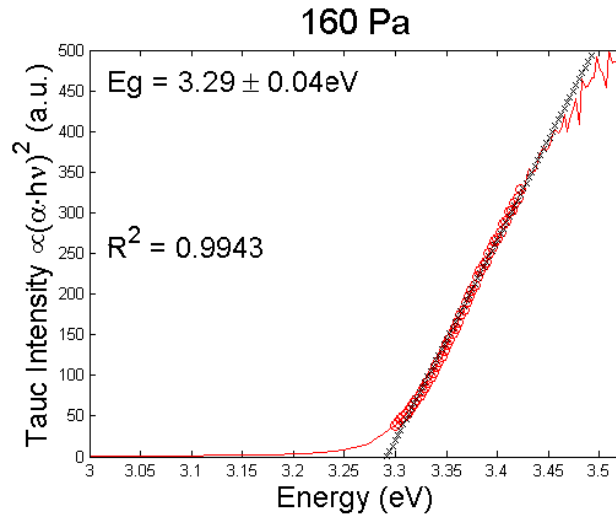


Fig. 4.4: Tauc plot per un campione poroso depositato a 160 Pa

In figura 4.4 è invece riportato il Tauc plot di un campione poroso, depositato alla pressione di 160 Pa. Dall'analisi di questo grafico e dal confronto con quelli relativi ai campioni compatti possono emergere le seguenti considerazioni, anche alla luce delle proprietà di trasmittanza discusse precedentemente:

- Il fronte di salita del coefficiente di assorbimento si estende su un range di energie simile a quello del campione compatto ricotto: questo fatto si era già notato dalla semplice analisi degli spettri di trasmittanza, e può interpretarsi ipotizzando che l'effetto dell'annealing in aria nel saturare i

difetti sia in qualche modo paragonabile a quello dell'elevata pressione di deposizione per i campioni porosi.

- Il valore dell'intercetta che individua il gap ottico è ancora minore: nonostante non sia stato possibile misurare la densità di portatori liberi elettricamente in questo tipo di campione, è lecito supporre che la grande scarsità di vacanze di ossigeno si traduca in un valore ancora minore della densità di portatori.

Avendo individuato le caratteristiche principali che determinano l'andamento del gap ottico nelle varie famiglie di campioni, si può passare ad esaminare la figura 4.5, nella quale sono riportati i valori estrapolati dai Tauc plot per tutti i film al variare della pressione di deposizione.

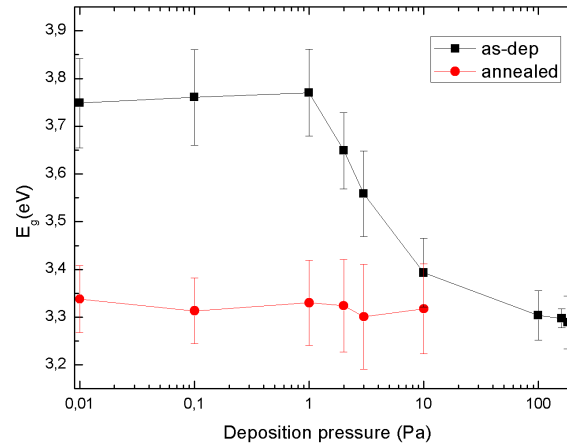


Fig. 4.5: Andamento del gap ottico in funzione della pressione di deposizione. I cerchi rossi rappresentano campioni ricotti in aria a 500°C per un'ora

Il grafico mostra un andamento coerente con le caratteristiche mostrate dai campioni in merito a gran parte delle proprietà fin qui discusse: i campioni che non hanno subito trattamenti termici mostrano un andamento tendenzialmente decrescente del gap ottico, con un abbassamento rapido nella decade tra 1 e 10 Pa, ovvero dove la densità di elettroni liberi diminuisce e i difetti compaiono in concentrazione minore. Prima e dopo questo range "critico", l'andamento del gap mostra una sorta di saturazione, a indicare un maggior grado di somiglianza, di natura elettrica e strutturale, dei film gli uni con gli altri. I campioni che

hanno subito un trattamento di annealing in aria (500°C, 1 h), ancora una volta, mostrano di aver sostanzialmente perso la dipendenza dalla pressione di deposizione, esibendo un comportamento - così com'era per le proprietà elettriche e per i profili di trasmittanza - che indica una minore concentrazione di vacanze di ossigeno e di difetti strutturali. Su un piano quantitativo, si può vedere come i campioni con un buon grado di conducibilità, ovvero i film depositati a pressioni sino a 2 Pa e non ricotti, abbiano un gap ottico sensibilmente più ampio di quello di ZnO intrinseco, mentre per i film depositati a pressioni maggiori o per i film ricotti in aria i valori non si discostano molto dai 3.3 eV. Le barre d'errore mostrate nel grafico sono legate al grado di non-linearità del Tauc plot: la selezione della regione in cui calcolare il fitting, essendo effettuata manualmente, conserva un certo grado di arbitrarietà nonostante i vincoli posti su  $R^2$  e sul numero di punti sperimentali, quindi all'interno dei range nei quali il gap non varia significativamente (0.01-1 per i campioni as-dep, 0.01-10 per i campioni ricotti) non si è in grado di dedurre una dipendenza particolare dalla pressione.

Come si è ricordato in precedenza, è possibile correlare direttamente l'ampliamento del gap ottico e la densità di elettroni attraverso l'espressione dell'effetto Moss-Burstein, che quantifica questa relazione con l'equazione:

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (4.3)$$

Analizzando il grafico di figura 4.5 alla luce dei risultati sperimentali della sezione 3.2.2 è possibile implementare un fitting lineare tra il gap ottico calcolato attraverso i Tauc plot e  $n^{\frac{2}{3}}$ . In questo modo l'intercetta  $E_{g,0}$  dovrebbe fornire il valore del gap ottico di ZnO, con una pendenza della retta dipendente esclusivamente dalla massa ridotta  $m^*$ . I risultati del fitting effettuato con il software OriginPro sono riportati nella figura 4.6: occorre notare prima di tutto che i punti sperimentali corrispondono solamente ai campioni compatti, as-dep e ricotti in aria, in quanto la densità dei portatori non è nota per quelli porosi. I risultati del fitting, che ha presentato un  $R^2$  di 0.95 tra 12 punti sperimentali e può quindi essere ritenuto significativo, danno un'intercetta pari a  $E_{g,0} = 3.32 \pm 0.03$  eV, in ottimo accordo con il valore riportato ZnO. La pendenza della retta corrisponde a un valore di massa ridotta  $m^*/m_0 = 0.81 \pm 0.06$ . La discussione di questo dato richiede particolare cautela per alcuni motivi:

- In primo luogo, sebbene il valore estrapolato per  $E_{g,0}$  sia un buon indice

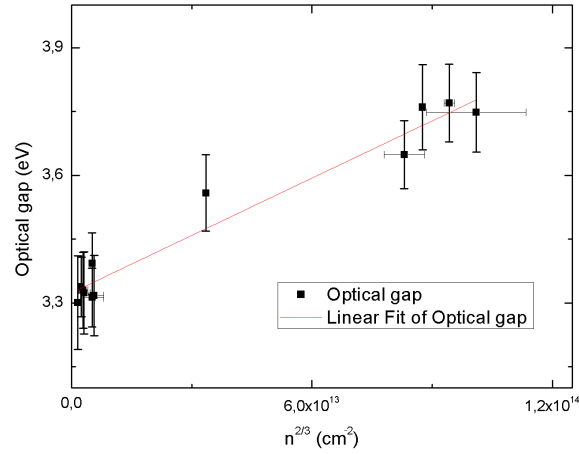


Fig. 4.6: Andamento del gap ottico in funzione della densità di portatori per i campioni compatti. I valori sperimentali, riportati in nero, sono fittati con una retta (in rosso) secondo l'equazione di Moss-Burstein

della validità del modello e del fitting, i dati sono affetti da un doppio contributo di incertezza dovuto alla nonlinearità dei Tauc plot (barre d'errore verticali) e alle problematiche sperimentali connesse alla misura di  $n$  descritte nella sezione 3.2.2 (barre orizzontali).

- In secondo luogo, il pesante grado di drogaggio a cui sono stati sottoposti i campioni ha un effetto di distorsione sulle bande energetiche [24], che rendono più delicato l'utilizzo del concetto di massa efficace quando l'approssimazione parabolica tende a venir meno.
- Il riempimento della banda di conduzione tende ad allontanare gli elettroni dal centro della zona di Brillouin, dove l'approssimazione parabolica è ulteriormente indebolita [77], allontanandosi dal punto di minimo della banda. Con il venir meno di questa approssimazione la massa efficace, che si ricorda essere definita a partire dalla concavità della banda, non si può ritenere una quantità costante.
- Esiste una serie di effetti di struttura fine che tendono a restringere il gap opponendosi all'effetto Moss-Burstein [22]: si tratta di interazioni di tipo *many-body*, come effetti di scambio e correlazione e interazione coulombiana residua con le impurità ionizzate, in seguito ai quali - come

confermato da calcoli DFT - si ha un avvicinamento tra la banda di valenza e la banda di conduzione. Dato che l'avvicinamento delle bande tende a ridurre il valore misurato di  $E_g$ , e l'incremento di  $E_g$  è dall'equazione 1.7 inversamente proporzionale a  $m^*$ , è lecito aspettarsi una sovrastima di  $m^*$  se si considera il solo effetto Moss-Burstein.

- L'equazione di Moss-Burstein si riferisce alla risposta del gap ottico ad una variazione della concentrazione di elettroni liberi, quindi una sua applicazione ideale dovrebbe riferirsi a una serie di campioni che differiscano tra loro solamente per questo parametro. Si è visto nei capitoli precedenti come le proprietà fisiche del materiale varino in maniera significativa sotto vari aspetti al variare delle condizioni di deposizione e di eventuali annealing: non è irragionevole aspettarsi che queste differenze vadano a influenzare anche il grado di correlazione tra proprietà ottiche ed elettriche.
- Sulla massa efficace degli elettroni in ZnO, in presenza o in assenza di drogaggio, non c'è accordo in letteratura: sono riportati valori di  $0.24m_0$  ([78]),  $0.3m_0$  ([29]),  $0.5m_0$  ([79]),  $0.6m_0$  ([80]),  $0.988m_0$  ([77]), a seconda del grado di drogaggio, del metodo utilizzato per ricavare il valore e delle approssimazioni fatte.

In conclusione, il buon grado di linearità del fit e l'attendibilità del valore dell'intercetta  $E_{g,0}$  permettono di considerare significative le misure nonostante l'incertezza sul valore di  $n$  misurato: si può assumere che il valore della massa efficace ricavato, per via dell'avvicinamento delle bande e dell'indebolimento dell'approssimazione parabolica, tenda a sovrastimare leggermente quello corretto.

## 4.2 *Indice di rifrazione dei film compatti*

In questa sezione viene discusso il metodo utilizzato per stimare l'indice di rifrazione dei film compatti a partire dalle frange d'interferenza presenti nello spettro di trasmittanza, e in particolare dagli involuppi che contengono i loro massimi e minimi. Il metodo di analisi dell'involuppo [16] parte da un'espressione analitica del valore di trasmittanza per un film sottile, depositato su un substrato trasparente, nella regione in cui il coefficiente di assorbimento è basso (tipicamente nel visibile).

$$\frac{16n_s^2 n^2 x}{(1+n)^2(n+n_s)^2 - 2x \cos(\gamma) [(n^2-1)(n^2-n_s^2)] + x^2(n-1)^2(n-n_s)^2 x^2} \quad (4.4)$$

dove  $n_s$  e  $n$  sono gli indici di rifrazione del substrato e del film,  $x$  è il fattore di assorbimento così definito:

$$x = e^{-\frac{4\pi k}{\lambda} d} \quad (4.5)$$

e il termine oscillatorio dipende dallo spessore e dall'indice di rifrazione essendo

$$\gamma = \frac{4\pi n d}{\lambda} \quad (4.6)$$

Le ipotesi di validità di questa espressione sono le seguenti:

- Il film deve essere sufficientemente trasparente nella regione spettrale considerata. Per questo motivo, le analisi condotte sui film compatti sono state ristrette alla zona in cui sia l'assorbimento del gap, sia quello dei portatori liberi possono considerarsi trascurabili.
- Lo spessore del film deve essere costante: per questo motivo gli spettri sono stati acquisiti utilizzando una maschera metallica munita di un foro circolare di diametro 3 mm, entro la cui area le variazioni di spessore risalenti al processo di deposizione non risultano significative.
- Gli spettri di trasmittanza devono tenere conto dell'assorbimento del substrato: a differenza delle analisi discusse in precedenza, per questo tipo di studio non è stata effettuata la normalizzazione.

Tenendo presenti queste considerazioni, si possono ottenere delle espressioni per i punti di massimo e minimo degli spettri di trasmittanza, ponendo  $\cos(\gamma) = \pm 1$

rispettivamente:

$$\begin{aligned} T_{max} &= \frac{16n_s n^2 x}{[(1+n)(n+n_s) - (n-1)(n-n_s)x]^2} \\ T_{min} &= \frac{16n_s n^2 x}{[(1+n)(n+n_s) + (n-1)(n-n_s)x]^2} \end{aligned} \quad (4.7)$$

Questa coppia di equazioni può essere risolta per ottenere, ad una data lunghezza d'onda, i valori di  $x$  (quindi di  $k$ ) e  $n$ , a patto di calcolare i valori  $T'_{max}$  e  $T'_{min}$  che corrispondono rispettivamente al valore dell'involuppo dei massimi in corrispondenza di un minimo e viceversa: si consideri ad esempio un minimo di interferenza, in cui il valore di trasmittanza vale  $T_{min}$  e l'involuppo dei massimi in quel punto ha una quota  $T'_{max}$ . Allora, introducendo per comodità la quantità adimensionale  $N'$  così definita,

$$N' = \frac{1}{2}(1 + n_s^2) + 2n_s \frac{T'_{max} - T_{min}}{T'_{max} T_{min}} \quad (4.8)$$

si ha, dalle equazioni 4.7,

$$n = \sqrt{\left(N' + \sqrt{N'^2 - n_s^2}\right)} \quad (4.9)$$

e

$$x = \frac{(n+1)(n+n_s)}{(n-1)(n-n_s)} \frac{\sqrt{\frac{T'_{max}}{T_{min}} - 1}}{\sqrt{\frac{T'_{max}}{T_{min}} + 1}} \quad (4.10)$$

si noti che un calcolo identico si può effettuare in corrispondenza dei massimi d'interferenza, sostituendo nelle equazioni precedenti alla coppia  $(T'_{max}, T_{min})$  la coppia  $(T'_{min}, T_{max})$ . Ora, detti  $n_1$  e  $n_2$  gli indici di rifrazione così calcolati alle lunghezze d'onda  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  corrispondenti a due massimi (o minimi) adiacenti, si ha che

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(n_1 \lambda_2 - n_2 \lambda_1)} \quad (4.11)$$

È importante notare che l'applicazione di questa formula richiede la presenza di due massimi (o minimi) consecutivi visibili negli spettri di trasmittanza: questo ha costituito il principale limite all'utilizzo del metodo numerico che verrà ora descritto per ricavare i valori di  $n$  e  $k$  a partire dall'andamento sperimentale delle frange d'interferenza presenti negli spettri. Infatti, ricordando che l'analisi dell'involuppo richiede di esaminare le frange nelle regioni spettrali a basso



assorbimento, selezionare i punti stazionari dello spettro prima dell'intervento del taglio infrarosso dovuto ai portatori liberi permette di svolgere i calcoli solamente su due o tre coppie di punti.

Le equazioni appena enunciate sono state impiegate per la costruzione di un algoritmo autoconsistente in MATLAB così strutturato:

- Dagli spettri di trasmittanza sono stati individuati manualmente i punti di massimo e minimo di interferenza interni alla regione di basso assorbimento
- I valori di  $T'_{max}$  e  $T'_{min}$  sono stati calcolati con un'interpolazione *pchip*, ovvero un algoritmo di MATLAB basato su polinomi di Hermite cubici a tratti, in grado di preservare la forma funzionale della curva interpolante.
- Con questi valori, applicando le equazioni 4.8-4.10, sono stati calcolati  $n$  e  $x$  per ogni punto di massimo e minimo. I valori di  $n$ ,  $x$  e  $T'$  appena calcolati costituiscono i dati iniziali del processo autoconsistente vero e proprio.
- Ad ogni passo del processo viene applicata l'equazione 4.11 utilizzando  $d$  come parametro costante, per ricalcolare  $n'_1$  e  $n'_2$  nel seguente modo<sup>2</sup>:

$$n'_1 = n_1 - a \left( -n_1 + n_2 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} + \frac{\lambda_1}{2d} \right) \quad (4.12)$$

e analogamente per  $n'_2$ . Analizzando l'equazione 4.11 si nota che il termine in parentesi nell'equazione 4.12 deve tendere a zero in caso di convergenza dell'algoritmo. Il parametro  $a$ , compreso tra 0 e 1, è stato introdotto per evitare che in caso di scostamenti iniziali troppo elevati il codice divergesse.

- Con i nuovi valori di  $n'_1$  e  $n'_2$  così calcolati, si procede al ricalcolo di  $T'$  ottenendo un nuovo valore di  $x$  e di  $n$  per entrambe le lunghezze d'onda, con i quali ripetere l'iterazione.
- Dopo 1000 cicli di iterazione si controlla che  $n$  e  $n'$  differiscano di un fattore inferiore a  $10^{-4}$ , e che i valori di  $T'$  ricalcolati non si siano discostati dallo spettro di partenza. Se queste condizioni sono verificate, i valori di  $n$  e  $k$  per ciascuna lunghezza d'onda vengono ritenuti accettabili.

<sup>2</sup> In questo caso l'apice si riferisce al passo di iterazione successivo

In questo modo si ottiene una buona stima dell'andamento di  $n$  e  $k$  al variare della lunghezza d'onda, con un numero di valori calcolati che è pari al numero di punti stazionari delle frange d'interferenza visibili nello spettro di trasmittanza. La figura 4.7 mostra, a titolo di esempio, l'andamento calcolato per  $n$  e  $k$  in

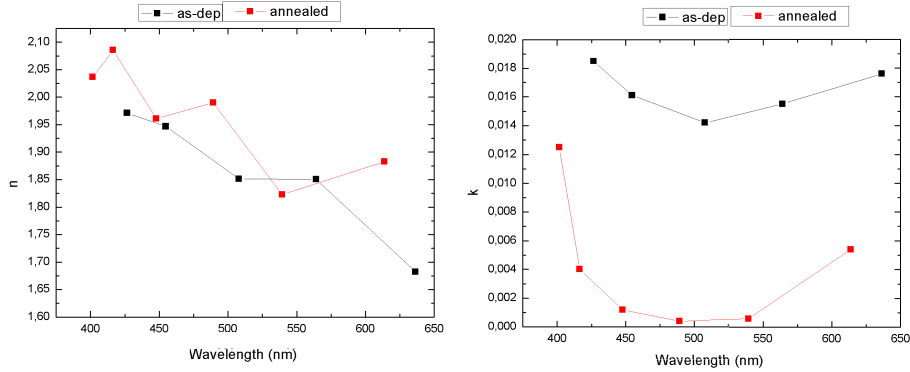


Fig. 4.7: Andamento dell'indice di rifrazione (sinistra) e del coefficiente di assorbimento (destra) calcolati in funzione della lunghezza d'onda per un campione depositato a 1 Pa, evidenziando con le curve rosse gli effetti del trattamento di annealing in aria (500°C, 1h)

funzione della lunghezza d'onda per un campione depositato a 1 Pa: le curve in rosso si riferiscono allo stesso campione dopo un trattamento di ricottura in aria alla temperatura di 500°C per un tempo di un'ora. L'andamento di  $n$  mostra una tendenza decrescente con  $\lambda$ , come avviene nei materiali a dispersione normale. Il valore di poco inferiore a 2 è coerente con quanto presente in letteratura [29] per ZnO, così come il tipo di dispersione. Un esame del grafico di destra che mostra l'andamento del coefficiente  $k$  risulta particolarmente interessante per una serie di motivi:

- La curva di  $k$  in funzione di  $\lambda$  mostra un andamento decrescente nel blu, un minimo nel verde e una risalita nel rosso: si tratta di un comportamento perfettamente coerente con il profilo complessivo di trasmittanza del materiale, che mostra una coda di assorbimento alle alte energie ancora dovuta al gap, un elevato grado di trasparenza al centro della regione del visibile e un nuovo calo ad energie minori dove ci si avvicina all'assorbimento plasmonico.
- Il coefficiente di assorbimento del campione ricotto in aria è significativamente inferiore (di circa un ordine di grandezza lungo tutta la curva):

anche questo fatto trova un analogo nelle analisi delle proprietà ottiche di cui alla sezione 3.4, una cui possibile spiegazione risale a una differente concentrazione di difetti nel film in grado di assorbire fotoni lontano dal gap ottico.

- L'ordine di grandezza di  $k$  per i campioni as-dep è dei  $10^{-2}$ : ricordando la stima del coefficiente di assorbimento fatta secondo la legge di Lambert-Beer nel visibile per i campioni depositati a 2 Pa ( $\alpha \approx 10^4 \text{cm}^{-1}$ ), e la relazione tra  $\alpha$  e  $k$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (4.13)$$

si ottiene una conferma, in termini di ordini di grandezza, delle analisi precedenti.

Questo tipo di analisi è stato effettuato per tutti i campioni per i quali è stato possibile identificare almeno una coppia di massimi e di minimi, ovvero per tutti i campioni compatti ad eccezione del campione depositato a 0.01 Pa e non trattato termicamente. Gli andamenti di  $n$  e  $k$  in funzione della lunghezza d'onda si sono mostrati coerenti per tutti i film: per analizzare il comportamento generale in funzione della pressione di deposizione, sono stati calcolati i valori medi di  $n$  e  $k$  su tutto il range all'interno del quale sono risultati visibili i massimi e i minimi d'interferenza.

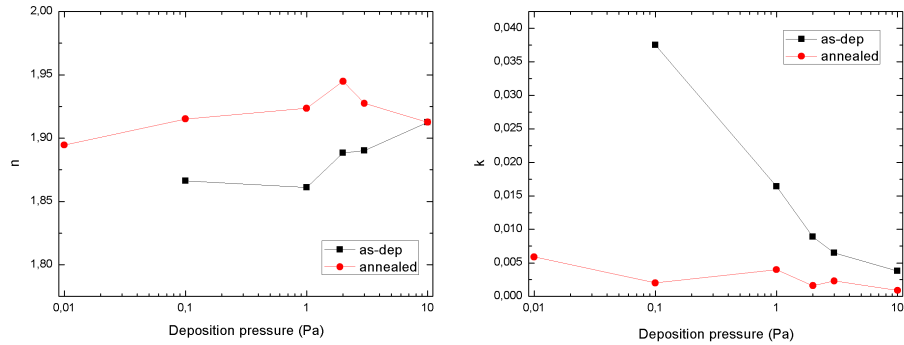


Fig. 4.8: Andamento dei valori medi dell'indice di rifrazione (sinistra) e del coefficiente di assorbimento (destra) in funzione della pressione di deposizione. Le curve in rosso si riferiscono ai campioni ricotti. Tutti i valori sono mediati sulla regione spettrale in cui sono state analizzate le frange di interferenza.

I due grafici della figura 4.8 mostrano appunto l'andamento dei valori medi di

$n$  e  $k$  al variare della pressione di deposizione per i campioni compatti, prima e dopo il trattamento di annealing in aria. Si può notare come il valore medio di  $n$  tenda ad aumentare all'aumentare della pressione di deposizione senza mostrare però variazioni quantitativamente elevate (circa del 2%). In generale  $n$  risulta maggiore nei campioni ricotti, sebbene anche in questo caso l'entità relativa della variazione sia modesta. Volendo dare una connotazione in termini di prestazioni per l'applicazione a un dispositivo sembra ragionevole preferire valori di  $n$  inferiori per minimizzare i fenomeni di riflessione all'interfaccia aria-film.

L'andamento del valor medio di  $k$  presenta invece variazioni più significative: tra il campione che presenta un assorbimento più forte (depositato alla pressione di 0.1 Pa) e quello più trasparente (10 Pa) si ha una riduzione di un fattore 10, ed è lecito aspettarsi che il campione depositato a 0.01 Pa, per il quale l'analisi non si è resa possibile, abbia un coefficiente di assorbimento ancora maggiore. All'interno del gruppo di campioni che hanno subito il trattamento di annealing in aria, invece, il valor medio di  $k$  mostra variazioni più contenute, mostrando ancora una volta come le dipendenze dalla pressione di deposizione vengano abbattute dal processo di ricottura. In questo caso, ragionando in termini di prestazioni, sono da preferirsi nettamente i film ricotti in aria il cui coefficiente di assorbimento risulta inferiore.

I dati ottenuti in seguito a queste analisi sono stati validati da misure di ellissometria effettuate presso il centro POLICOM. Dalle analisi svolte dal personale del centro emergono spunti interessanti riguardo alla possibilità che  $n$  e  $k$  varino gradualmente lungo lo spessore dei film, presentando un certo grado di anisotropia lungo la direzione di crescita. Un valore efficace di  $n$  e  $k$  in corrispondenza delle lunghezze d'onda studiate in questa sezione combacia in maniera soddisfacente con i valori trovati.

### 4.3 *Assorbimento nell'infrarosso*

In questa sezione si presenta un'analisi effettuata sui profili di assorbimento nell'infrarosso mostrati da alcuni campioni. Le motivazioni che hanno spinto l'avvio di questa analisi sono sostanzialmente due: da un lato, l'esame degli spettri di trasmittanza discusso nella sezione 3.4 ha mostrato che tutti i campioni che presentano una concentrazione elevata di elettroni liberi cessano di essere trasparenti nel vicino infrarosso, mostrando una connessione fondamentale tra le proprietà elettriche e quelle ottiche imputabile a fenomeni di assorbimento per alimentare delle oscillazioni collettive del gas di elettroni liberi che occupano la banda di conduzione. La possibilità di correlare in maniera più approfondita le caratteristiche ottenute da misure elettriche e quelle ottenute da misure ottiche è quindi ritenuta particolarmente interessante ai fini di questo lavoro.

Il secondo motivo riguarda la dipendenza della posizione spettrale del picco di assorbimento plasmonico dalle proprietà del materiale: ricordando infatti l'equazione 1.5,

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m_c^* \varepsilon_0 \varepsilon_\infty}} \quad (4.14)$$

si nota che la frequenza alla quale si trova il massimo di assorbimento dipende sia dalla densità di elettroni liberi  $n$ , sia dalla massa efficace degli elettroni in banda di conduzione  $m_c^*$ , sia dalla costante dielettrica ad alta frequenza  $\varepsilon_\infty$ . Risulta quindi evidente come un'analisi dei profili di assorbimento, ove possibile, possa andare a interfacciarsi con buona parte dei risultati sperimentali discussi fino a questo punto.

Gli spettri di assorbimento sono stati ricavati per sottrazione da una doppia misura, per ogni campione, di trasmittanza e riflettanza. Avendo l'accortezza di acquisire gli spettri nelle stesse condizioni, deve quindi essere, per la conservazione dell'energia,

$$a = 1 - t - r \quad (4.15)$$

dove  $a$ ,  $t$ ,  $r$  sono le frazioni di intensità luminosa assorbita, trasmessa e riflessa rispettivamente.

I campioni per i quali la curva di assorbimento ottenuta in questo modo ha presentato un massimo sono quelli in cui si può ipotizzare la presenza di un fenomeno di oscillazione collettiva degli elettroni liberi: su di essi è stato possibile analizzare la posizione del picco per stimare le grandezze fisiche di interesse. Si osservi ad esempio la figura 4.9: nel grafico sono mostrati gli

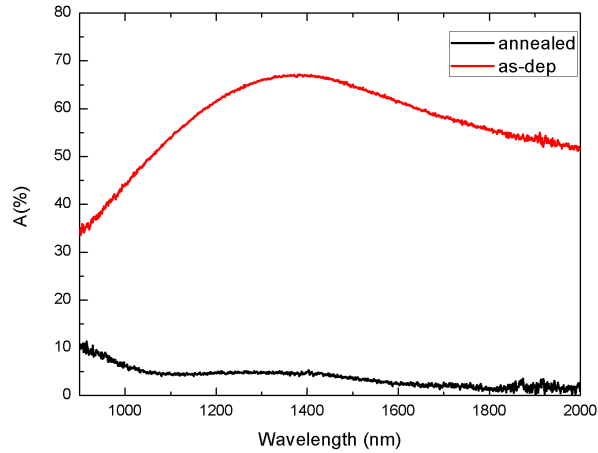


Fig. 4.9: Percentuale di luce assorbita da un campione depositato a 0.1 Pa prima (rosso) e dopo (nero) il trattamento di annealing in aria (500°C, 1 h)

andamenti della percentuale di luce assorbita al variare della lunghezza d'onda per un campione compatto depositato alla pressione di 0.1 Pa, evidenziando con la curva in nero l'effetto del trattamento di ricottura in aria. Mentre per il campione non trattato termicamente il profilo di assorbimento (curva rossa) è ben visibile, l'andamento della curva corrispondente al campione ricotto si mantiene sostanzialmente piatto nella regione spettrale dell'infrarosso. Per questo motivo, avendo riscontrato un andamento analogo in tutti i campioni ricotti e in quelli porosi, l'analisi di questa sezione si è resa possibile solamente per i campioni compatti non trattati. È importante, a questo proposito, notare che l'equazione 4.14 prevede un red-shift della frequenza di plasma alla diminuzione della densità di elettroni liberi  $n$ : se nessuno degli altri parametri presenti nell'equazione variasse, un calo di  $n$  di un fattore 100 come quello misurato sperimentalmente nei campioni in esame si tradurrebbe in una lunghezza d'onda di plasma 10 volte maggiore. Naturalmente è lecito, anche alla luce di quanto discusso nella sezione 4.1, aspettarsi una variazione delle altre grandezze che compaiono nell'equazione, specialmente della massa efficace, a mitigare questo spostamento: in ogni caso la scomparsa del picco di assorbimento dal range spettrale alla portata della strumentazione utilizzata in questo lavoro è ben giustificabile da questo tipo di considerazione.

L'analisi della posizione del picco è dunque stata effettuata sui campioni

depositati sino alla pressione di 10 Pa, i cui profili di assorbimento sono riportati in figura 4.10. Si può notare dal grafico in figura come i picchi dei campioni

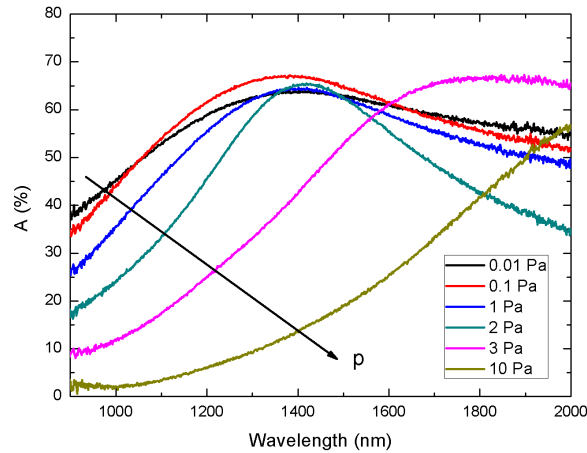


Fig. 4.10: Percentuali di luce assorbita dai campioni compatti depositati a varie pressioni

depositati tra le pressioni di 0.01 Pa e 2 Pa si trovano in posizioni piuttosto ravvicinate tra loro, tra i 1300 e i 1400 nm. Anche l'intensità dei picchi non mostra variazioni particolarmente consistenti, attestandosi attorno al 65-70% per tutti e quattro i campioni. Al crescere della pressione di deposizione, i campioni da 3 Pa e 10 Pa mostrano uno spostamento del picco verso energie minori: per il campione depositato a 3 Pa il massimo si attesta intorno ai 1800 nm, per quello depositato a 10 Pa si trova già al di fuori del range di misura, quindi superiore ai  $2\mu\text{m}$ . Un confronto con l'andamento della densità dei portatori misurata elettricamente, riportato per comodità di confronto in figura 4.11, è in grado di spiegare piuttosto bene questo comportamento: lo spostamento della frequenza di plasma in accordo con l'equazione 4.14 avviene di pari passo con la variazione di  $n$ . Infatti la concentrazione di elettroni liberi mostra una diminuzione molto contenuta sino alla pressione di 2 Pa, per poi esibire un calo più brusco tra 3 e 10 Pa.

La differenza più sostanziale tra i picchi di figura 4.10 riguarda invece la larghezza: si può vedere come il picco più stretto corrisponda al campione depositato a 2 Pa, mentre la larghezza vada aumentando sia a pressioni minori sia maggiori. In letteratura [11] è stata proposta una correlazione tra la

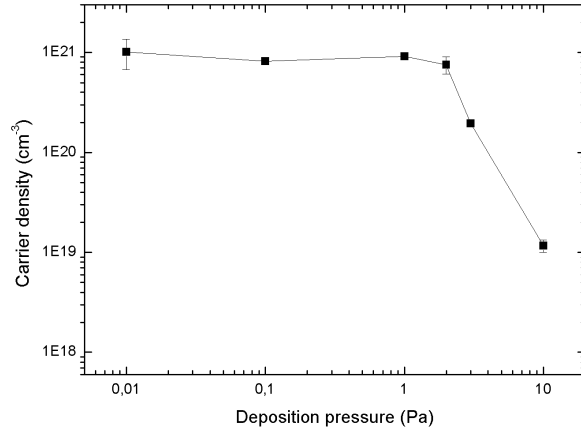


Fig. 4.11: Densità di elettroni liberi per i campioni di figura 4.10

larghezza del picco di assorbimento plasmonico e la conducibilità del film, paragonando il valore di conducibilità al grado di selettività di un filtro ottico: al diminuire della mobilità elettronica le oscillazioni sono maggiormente smorzate e aumentano i contributi di assorbimento ad energie minori. Si noti infatti come nei film che presentano un grado di mobilità inferiore la metà destra del picco sia sensibilmente più elevata della metà simmetrica.

Dall'identificazione della pulsazione di plasma è stato possibile fornire una stima della massa efficace degli elettroni in banda di conduzione. Per quanto riguarda il valore di  $\varepsilon_\infty$ , si è scelto di compiere una doppia analisi utilizzando prima una stima presente in letteratura [75], che attesta  $\varepsilon_\infty \approx 3.85$  indipendentemente dal valore di  $n$ , e in seguito una stima fatta considerando il quadrato dell'indice di rifrazione ad alta frequenza calcolato secondo le modalità descritte nella sezione 4.2. La discrepanza tra i valori calcolati nei due modi si è mostrata trascurabile (inferiore al 3%): si ricordi l'andamento calcolato per l'indice di rifrazione riportato in figura 4.7, che alle alte frequenze si trova proprio in corrispondenza di  $\sqrt{\varepsilon_\infty}$ .

Con questo metodo si sono ottenute le stime della massa efficace riportate in Tabella 4.1 La discussione di questi dati richiede un certo grado di cautela, derivante soprattutto dalla difficoltà di identificare con precisione la posizione della lunghezza d'onda di plasma: si osservi nuovamente la figura 4.10. Non avendo a disposizione un'espressione analitica per eseguire un fitting del picco,



P [Pa]	$m_c^*$
0.1	0.38 $m_0$
1	0.48 $m_0$
2	0.46 $m_0$
3	0.17 $m_0$

Tab. 4.1: Stime della massa efficace in banda di conduzione per i campioni compatti

l'identificazione si è resa difficile soprattutto per i picchi più asimmetrici: in particolare, il profilo di assorbimento del campione depositato a 3 Pa non mostra un massimo sufficientemente definito da poter considerare attendibile quantitativamente il dato di Tabella 4.1. Tuttavia, le indicazioni fornite dall'entità dei valori calcolati forniscono alcuni spunti interessanti:

- Tutti i valori sono inferiori alla stima della massa ridotta calcolata a partire dall'effetto Moss-Burstein nella sezione 4.1. Questo dato può fornire una conferma del fatto che l'avvicinamento delle bande causa una sovrastima di  $m^*$  (che, si ricorda, deve essere per definizione minore di  $m_c^*$ ), come ipotizzato in precedenza.
- L'oscillazione del gas di elettroni liberi è un fenomeno che interessa il fondo della banda di conduzione, ovvero il centro della zona di Brillouin. Come accennato nella sezione 4.1, i valori di  $m_c^*$  si possono ipotizzare inferiori in un intorno del minimo della banda [77].
- Una diminuzione del valore di  $m_c^*$  in corrispondenza di una diminuzione della densità di portatori può rendere conto degli effetti di distorsione che interessano il fondo della banda di conduzione, dei quali si hanno evidenze riportate in letteratura [24].
- I valori sono stati ottenuti utilizzando l'equazione 4.14, la quale non tiene conto in modo quantitativo del termine di smorzamento che può discostare il picco di assorbimento dalla frequenza naturale di plasma: non è stato possibile effettuare questo tipo di analisi che potrebbero rendere più precise le stime riportate in Tabella.

Le misure di assorbimento sono state effettuate anche sui campioni depositati alla pressione di 2 Pa al variare dello spessore. I risultati sono mostrati nel grafico di figura 4.12. In primo luogo si può notare che la frazione di luce assorbita cresce con lo spessore, coerentemente con quanto ci si può aspettare dalla legge di Lambert-Beer. Inoltre, al crescere dello spessore, si assiste a

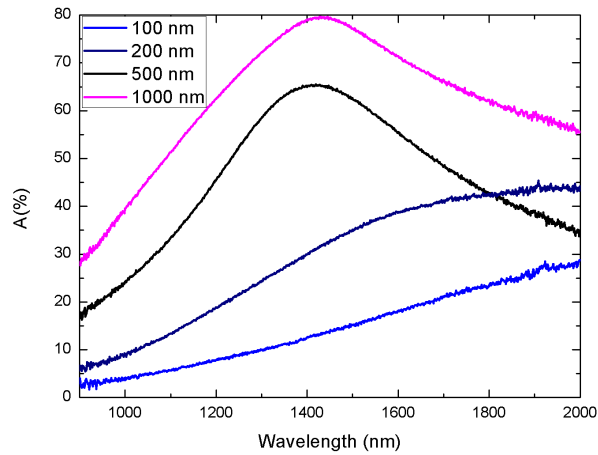


Fig. 4.12: Profili di assorbimento per i campioni depositati a 2 Pa aventi spessori diversi

un fenomeno contemporaneo di blue-shift e di diminuzione della larghezza dei picchi. Anche se è difficile effettuare analisi quantitative sui film più sottili risultando il picco poco definito, è possibile discutere il risultato alla luce delle misure elettriche di cui al capitolo 3. Infatti, come si può notare riesaminando la figura 3.10, si ha una tendenza di aumento della densità di elettroni liberi, oltre che di mobilità, all'aumentare dello spessore del film. L'effetto di questo aumento dovrebbe tradursi in uno spostamento del picco verso le energie maggiori, per via di un aumento della frequenza di plasma e di una diminuzione dello smorzamento. Tuttavia, lo spostamento del picco corrispondente al film di massimo spessore si discosta leggermente da questa tendenza. Si può ipotizzare che un'analisi più raffinata, che tenga conto anche dei fenomeni di smorzamento delle oscillazioni e delle interazioni tra elettroni, possa dare qualche informazione ulteriore in proposito. In ogni caso, considerando che lo spostamento del picco è modesto, come modeste sono le variazioni di densità misurate, si può ritenere soddisfacente il riscontro ottenuto dall'analisi dei profili di assorbimento.

#### 4.4 Analisi dei meccanismi di scattering

Questa sezione è dedicata all'analisi di quanto è stato possibile dedurre dalle misure elettriche in termini di processi fisici che avvengono durante il trasporto degli elettroni, in particolare in termini di meccanismi di scattering che riducono la mobilità al variare della concentrazione di elettroni liberi.

Come è stato notato nella sezione 1.1.2, un esame dell'andamento della mobilità degli elettroni in funzione della loro densità è in grado di fornire indicazioni circa i meccanismi di scattering nei quali gli elettroni stessi possono incorrere. Si è poi visto nella sezione 3.2.2 che i campioni nei quali è stato possibile determinare con precisione la mobilità elettronica con misure di effetto Hall sono sostanzialmente quelli con un maggior grado di conducibilità, ovvero i campioni compatti che non hanno subito trattamenti termici.

Un grafico dell'andamento sperimentale della mobilità in funzione della densità

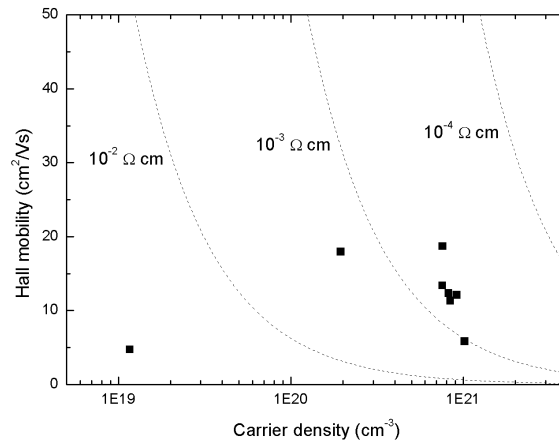


Fig. 4.13: Andamento della mobilità elettronica al variare della concentrazione di portatori liberi per i campioni compatti. Nel grafico sono evidenziate le curve a resistività costante

di portatori liberi viene mostrato in figura 4.13, dove le linee tratteggiate individuano il luogo dei punti  $(n, \mu)$  a resistività costante. La diversità dei film in termini di proprietà di trasporto elettrico si evidenzia subito notando le posizioni dei dati sperimentali rispetto alle curve: al di là del diverso valore di resistività, già commentato nella sezione 3.2.1, è proprio la tendenza di variazione di  $\mu$  al variare di  $n$  a fornire evidenza della diversa natura dei fenomeni di scattering

presenti nei film. Si può distinguere una regione, indicativamente fino al valore di  $n \approx 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , nella quale la mobilità cresce con la densità di portatori. Sebbene si tratti di tre soli punti sperimentali, la significatività dell'andamento può trovare conferma nelle seguenti considerazioni:

- Nel grafico di figura 4.13 ci si è limitati a includere i dati sperimentali affetti da minore incertezza, servendosi anche delle misure di validazione svolte presso i laboratori MDM-CNR di Agrate Brianza
- I punti che individuano la regione di salita si riferiscono a tre pressioni di deposizione (nell'ordine 10 Pa, 3 Pa, 2 Pa) in corrispondenza delle quali si ha una riduzione delle dimensioni dei grani cristallini in concomitanza con un aumento della densità dei portatori. È comunemente accettato in letteratura [77, 81] che quando il meccanismo di scattering dominante è costituito dalle interazioni con i bordi di grano, si ha una crescita di  $\mu$  al crescere di  $n$ . Che lo scattering presso i bordi di grano possa essere il meccanismo dominante quando la concentrazione di portatori non è eccessivamente alta, è un altro fatto ampiamente discusso in letteratura [30, 1]: per concentrazioni fino all'ordine dei  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , la segregazione delle impurità presso i bordi di grano agisce da trappola per gli elettroni liberi, ma quando la densità elettronica si avvicina o supera i  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  si ipotizza un effetto di screening dovuto alla carica elettronica che può agevolare il trasporto per effetto tunnel riducendo sostanzialmente le conseguenze dello scattering presso i bordi di grano.

Proprio questa ipotesi può essere utilizzata per spiegare parzialmente l'andamento di  $\mu$  in corrispondenza delle densità di portatori più elevate: ricordando come i campioni depositati a pressioni minori di 1 Pa mostrino una dimensione dei grani cristallini piuttosto ridotta e una densità di portatori piuttosto elevata, la rapida discesa riscontrabile in figura 4.13 può indicare proprio che i bordi di grano non costituiscono più il centro di scattering predominante. Entrano allora in gioco altri fenomeni di scattering, prevalentemente quello con le impurità ionizzate e i difetti reticolari, e diventa influente anche l'interazione tra elettroni dovuta al riempimento della banda di conduzione. (Si ricordi che il riempimento della banda di conduzione è testimoniato anche dalle analisi compiute sul gap ottico e riportate nella sezione 4.1).

Si può in conclusione ipotizzare che le condizioni di deposizione dei film hanno un effetto sulle proprietà di trasporto elettrico risultanti, non solo in termini

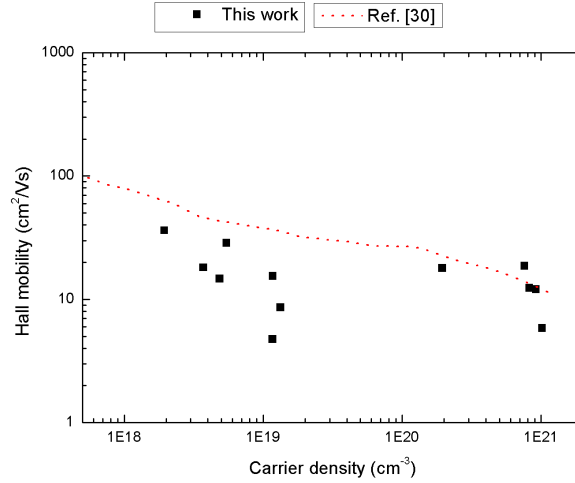


Fig. 4.14: Confronto tra l'andamento di mobilità riscontrato sperimentalmente (quadrati neri) e un fitting empirico ricavato dalla combinazione di dati sperimentalmente e forme analitiche [30] (linea rossa)

di valori di densità, resistività e mobilità, ma anche proprio nel determinare la diversa natura dei processi fisici che dettano queste proprietà: i film depositati a pressioni basse mostrano un comportamento che indica un predominio dei fenomeni di scattering con le impurità ionizzate, i difetti reticolari e gli altri portatori; d'altro canto, alle alte pressioni l'analisi sembra indicare lo scattering con i bordi di grano come meccanismo predominante. Il valore ottimale di resistività in corrispondenza della pressione di 2 Pa risulta dalla minimizzazione della somma di questi contributi.

In figura 4.14 è infine mostrato un raffronto tra i dati sperimentali ottenuti in questo lavoro e l'andamento teorico-empirico ripreso dalla figura 1.6. La curva tratteggiata in rosso, proposta da Ellmer [30] e ripresa da Exarhos [35], deriva da un fitting di dati sperimentali tale da preservare la forma funzionale dettata dalla somma dei contributi associati ai vari meccanismi di scattering. I punti sperimentali di questo grafico comprendono anche i valori ottenuti per i campioni ricotti in aria: benché, come spiegato nei capitoli precedenti, questi dati siano affetti da un maggior contributo di errore sperimentale, si riscontra un accordo soddisfacente tra la curva teorica e i valori trovati in questo lavoro, confermando la validità delle ipotesi appena effettuate basandosi sui dati affetti da minore incertezza.

### 4.5 Figura di merito

Per concludere la caratterizzazione con un'indicazione in merito alle prestazioni come TCO, che tenga conto della combinazione tra proprietà elettriche e ottiche richieste dalle applicazioni, si introduce ora un parametro [37] in grado di quantificare il compromesso tra l'esigenza di avere un film trasparente e quella di minimizzare la resistività. Questa figura di merito, misurata in  $\Omega^{-1}$ , è così definita:

$$F = \frac{\sigma}{\alpha} = -\frac{1}{R_S \ln(T + R)} \quad (4.16)$$

dove  $R_S$  indica la *sheet resistance*,  $T$  e  $R$  sono la trasmittanza e la riflettanza nel range di interesse. Nel calcolo di  $F$  per i campioni studiati si è scelto di utilizzare come  $T$  e  $R$  i rispettivi valori medi nel visibile, ottenuti dagli spettri depurati del contributo del vetro.

Le figure di merito calcolate per i campioni compatti al variare della pressione,

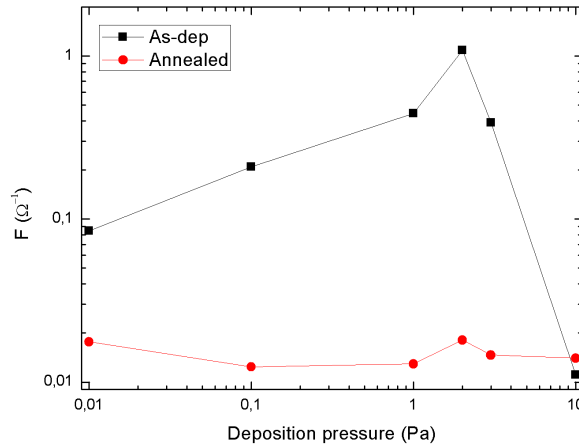


Fig. 4.15: Figura di merito (eq.4.16) per i campioni compatti depositati a pressioni diverse. Gli effetti della ricottura in aria sono indicati nella curva rossa.

prima e dopo il trattamento di annealing in aria (500°C, 1 h), sono riportate nel grafico di figura 4.15. Si può notare immediatamente che i campioni non trattati termicamente mostrano una figura di merito più elevata, ad indicare che l'aumento di trasparenza ottenuto in seguito all'annealing non è sufficiente a compensare l'aumento di resistività corrispondente. In più, come si è già

notato a proposito di buona parte delle proprietà esaminate in questo lavoro, la dipendenza dalla pressione di deposizione viene abbattuta con la ricottura in aria, che ha l'effetto di saturare difetti e vacanze di ossigeno risalenti alla fase di deposizione dei film. All'interno del gruppo di campioni che non hanno subito trattamenti termici, si riscontra un ottimo dell'indice di prestazione in corrispondenza della pressione di deposizione di 2 Pa: non solo si tratta del campione con la minore resistività, ma il suo grado di trasparenza è nettamente superiore ai campioni depositi a pressioni inferiori che mostravano resistività comparabili. A pressioni maggiori si nota una nuova diminuzione della figura di merito, imputabile alla diminuzione della conducibilità che si oppone al miglioramento della trasparenza.

Per avere un paragone quantitativo con le figure di merito calcolate in letteratura, si riporta un valore di  $F = 5\Omega^{-1}$  come valore indice di un film di AZO allo stato dell'arte, contro ad esempio  $F = 7\Omega^{-1}$  per FTO e  $F = 4\Omega^{-1}$  per ITO [37]. Il valore di picco riscontrato nel film depositato a 2 Pa è di poco superiore a  $1\Omega^{-1}$ .

Un fatto che è importante notare ai fini di confermare la validità delle analisi presentate in questo capitolo è il raffronto tra il valore di  $F$  appena calcolato servendosi solo delle misure dirette di  $R_S$ ,  $T$  e  $R$  e una sua sovrastima teorica che dipende dai valori dell'indice di rifrazione, della mobilità e della massa efficace: si ha infatti

$$F_{lim} = \frac{4\pi^2\varepsilon_0c^3n(m_c^*\mu)^2}{\lambda^2q^2} \quad (4.17)$$

sostituendo nell'equazione 4.17 i valori calcolati per il film depositato a 2 Pa ( $n = 1.87$ ,  $\mu = 18\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $m_c^* = 0.46m_0$ ) si ottiene  $F_{lim} = 1.8\Omega^{-1}$ . È da notare che questo valore costituisce la stima del valore massimo di  $F$  ottenibile con i valori sperimentali di  $n, \mu, m_c^*$  al variare della densità di elettroni liberi, da cui questo valore limite risulta indipendente.

In conclusione, è possibile dire che il film depositato a 2 Pa presenta le caratteristiche ottimali ai fini delle applicazioni come TCO, confermando la validità delle ipotesi sorte spontaneamente durante la progressiva analisi dei dati sperimentali.

## 5. CONCLUSIONI, PROSPETTIVE E SVILUPPI FUTURI

In questo lavoro sono state caratterizzate alcune proprietà fisiche fondamentali di film di ZnO drogato Al, nell'ottica di un'applicazione a dispositivi fotovoltaici di nuova generazione e di una comprensione approfondita dei fenomeni fisici che dettano l'andamento delle proprietà in esame.

Le analisi svolte sono state mirate in primo luogo allo studio delle proprietà elettriche (resistività, densità di elettroni liberi, mobilità) e di quelle ottiche (trasparenza, *light-trapping*) critiche per l'applicazione come TCO alle nuove celle fotovoltaiche e, successivamente, a un'indagine approfondita sui fenomeni fisici riscontrabili nei film (riempimento della banda di conduzione, assorbimento di radiazione da parte delle oscillazioni plasmoniche, indice di rifrazione e coefficiente di assorbimento nel visibile, meccanismi di scattering che limitano la mobilità degli elettroni).

I campioni studiati sono stati depositati per ablazione laser pulsata (PLD) a temperatura ambiente in atmosfera di O<sub>2</sub>; facendo variare la pressione di ossigeno nella camera di deposizione si sono ottenuti film molto diversi dal punto di vista delle proprietà morfologiche e strutturali. In particolare, al crescere della pressione di deposizione, i film hanno assunto un carattere via via meno compatto sino a presentare strutture arborescenti alle pressioni più alte.

Per quanto riguarda le caratteristiche elettriche, i film compatti sono risultati buoni conduttori presentando un valore di resistività minimo di  $4.5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ . La presenza di un valore ottimale è stata imputata al compromesso tra l'aumento della regolarità strutturale del film e la presenza di vacanze di ossigeno risalenti alla fase di deposizione.

Dal punto di vista delle proprietà ottiche, si è riscontrato un aumento della trasparenza dei film all'aumentare della pressione di deposizione, con valori medi nel visibile superiori all'85%. Inoltre, i film più porosi depositati ad alta pressione hanno mostrato eccellenti proprietà di *light-trapping*, grazie alla presenza di strutture arborescenti in grado di massimizzare i fenomeni di scattering dei fotoni incidenti fino a raggiungere una frazione di luce diffusa



superiore all'80% sul range spettrale del visibile, dove la trasmittanza si mantiene oltre l'85%.

Lo studio della correlazione tra proprietà ottiche ed elettriche ha permesso di fornire una descrizione del riempimento della banda di conduzione e dell'assorbimento plasmonico da parte dei campioni compatti: da queste analisi è stato possibile stimare la massa efficace degli elettroni. È stato inoltre sviluppato un metodo numerico per stimare l'indice di rifrazione e il coefficiente di assorbimento nel visibile a partire dall'analisi delle frange d'interferenza presenti negli spettri di trasmittanza: l'applicazione di questo metodo ha fornito risultati coerenti con le altre analisi svolte nel corso del lavoro.

A partire dai dati relativi alle misure elettriche si è indagato inoltre sui meccanismi di scattering che dettano i valori di mobilità elettronica nei film con proprietà diverse, trovando una spiegazione qualitativamente soddisfacente dell'influenza della densità di portatori, dei difetti nel film e delle proprietà strutturali sulla mobilità risultante.

Sono stati inoltre indagati gli effetti di un trattamento di annealing in aria sulle proprietà elettriche e ottiche del materiale, notando sostanzialmente un aumento della trasparenza a discapito del grado di conducibilità.

Attraverso l'introduzione di una figura di merito che quantifica la combinazione delle proprietà ottiche ed elettriche in termini di prestazioni, si è identificata una tendenza in grado di individuare un compromesso ottimale tra regolarità strutturale dei film e conducibilità risultante da difetti.

Tra le prospettive di ricerca perseguibili in futuro in questo ambito si possono citare: un'analisi delle proprietà di trasporto elettrico nella direzione di crescita del film, specialmente per i campioni con un maggior grado di porosità; un'analisi mirata a raffinare la stima della massa efficace studiando altri fenomeni di trasporto anche di natura termica; un'analisi della struttura a bande sui campioni dei quali è nota la concentrazione di elettroni liberi, ad esempio tramite spettroscopia elettronica, per quantificare la distorsione e l'avvicinamento delle bande che si sono notati analizzando l'assorbimento dei film in un intorno spettrale del gap ottico.

Nell'ambito delle applicazioni interessate da questo lavoro di ricerca, risulta del tutto naturale la prospettiva di poter sfruttare direttamente su un dispositivo fotovoltaico le proprietà analizzate: aver dimostrato prestazioni competitive in film depositati a temperatura ambiente fa pensare alla possibilità di realizzare dispositivi su substrati flessibili. A seguito dell'indagine sulle proprietà elettriche *cross-plane*, infine, potrebbe aprirsi la strada all'impiego delle nanostrutture

arborescenti nel mondo delle celle di nuova generazione.

## RINGRAZIAMENTI

Nel momento in cui inizio a scrivere queste ultime pagine vengo colto da un pensiero - anzi, da due: il primo è il sollievo immenso di poter scrivere in prima persona dopo cento pagine di impersonalità forzata - ossia: devo intendere i ringraziamenti come riconoscimenti alle persone senza le quali questo lavoro non sarebbe stato possibile, o piuttosto come un'elegia celebrativa di quelli che sono i cinque anni migliori della vita di una persona? Scegliere in una direzione piuttosto che in un'altra mi sembra piuttosto limitante, anche perché - non me ne vogliano relatore, correlatore e controrelatore - ma immagino che queste pagine saranno lette da ben più persone rispetto, ad esempio, alla descrizione dell'apparato sperimentale (che pure è indubbiamente spumeggiante).

Detto questo, ci tengo seriamente a precisare che non è umanamente possibile adottare un ordine logico, di merito, di affetto o di gratitudine, per ringraziare. Né lo è citare tutte le persone che se lo meritano senza dimenticanze, dunque l'unica cosa che posso fare è mettere le mani avanti per non offendere nessuno. Ma dato che bisogna scegliere per forza per iniziare l'elenco dei ringraziamenti - e che esiste un limite massimo di 200 pagine al superamento del quale mi verrebbe rifiutata la tesi, dunque non posso temporeggiare troppo - non posso che iniziare ringraziando i miei genitori. Nulla di tutto quello che ho fatto in vita mia, dentro e fuori dall'università, sarebbe mai stato possibile senza di loro e di quello che mi hanno insegnato, trasmesso e dato.

Ringrazio tutta la famiglia: Erica, nonna Gianna, Giovanni, tutti gli zii e i cugini che non posso citare tutti per il famoso vincolo delle 200 pagine (ma riservo una menzione d'onore a Stefano senza il quale forse non mi sarei avvicinato alla fisica, e a Franci perché all'inizio della mia felice permanenza a Milano mi ha dato un *imprinting* fondamentale) e in generale tutta la Famiglia, una di quelle che meritano la F maiuscola per numero e profondità dei componenti. Tutti, senza eccezioni.

Poter tornare a casa dal laboratorio tutti i giorni senza mai sentirsi stressato, sotto pressione o in difficoltà è un privilegio che non ha prezzo. L'accoglienza,

l'appoggio sempre presente ma mai invadente, la libertà di esprimersi, di discutere e costruire un progetto insieme: tutti questi fattori mi hanno fatto vivere estremamente bene gli ultimi otto mesi. Di questo ringrazio tutto il laboratorio, specialmente Carlo e Fabio che mi hanno seguito direttamente. All'interno del laboratorio un grazie particolare ad Antonio per la pazienza con cui mi ha assistito all'inizio delle mie sessioni di misura. E naturalmente alla fauna dell'acquario, Wuzza *lo scemo* che mi ha accompagnato in peregrinazioni emotivamente terminali con una dedizione ammirevole, il Merlo e Lauragemini (tutto attaccato) sempre pazienti nei confronti di un povero vecchio acciaccato. Un grazie anche a Flavio per la sua permanenza breve ma molto piacevole, nel corso della quale mi ha dato un aiuto molto concreto.

Un ringraziamento speciale va a Matteo, la persona al cui lavoro ho più attinto nel corso della tesi senza poter citare esplicitamente un articolo o altro: grazie per la pazienza nei confronti del mio scarso senso pratico, per l'instancabilità e per aver condiviso il progetto dall'inizio alla fine.

Una fetta enorme di questa tesi non sarebbe stata possibile senza la gentilezza, la disponibilità e l'esperienza di Simone ai laboratori ARCO del dipartimento di Fisica. Grazie infinite.

Un ringraziamento anche al dott. Molle con Roberto Fallica ai laboratori MDM-CNR di Agrate e alla dott.ssa Pietralunga al POLICOM per le consulenze e il supporto prezioso in fase sperimentale.

Per chiudere questa parte "accademica", ringrazio la signora Tornari in Segreteria Studenti per la sua rara combinazione di cortesia ed efficienza.

Ora le cose si complicano, e temo proprio che aver messo le mani avanti non mi salverà dalla colpa di non rendere giustizia al prossimo elenco di persone. Cominciare dagli amici "universitari" sarebbe scorretto nei confronti dei verbanesi in termini di *anzianità di servizio*, cominciare dagli amici di vecchia data non renderebbe giustizia al supporto ricevuto dai (più o meno) milanesi durante la tesi. Quindi comincerò dai coinquilini presenti e passati (parenti esclusi), ben collocati a metà strada tra le due "famiglie". Cici e Gala, gli sto(r)ici inquilini di Via Vallazze. Tommi, un *ometto* che più che un coinquilino è stato un fratello. E le persone con cui ho l'onore di abitare ora, che sarebbe ridicolo chiamare "coinquilini". Uno che non crea mai problemi ma li risolve e basta, appoggio costante e immancabile; l'altro che affronta a testa alta con la dignità di un vero eroe situazioni in cui non potrei nemmeno immaginarmi, e lo fa sorridendo. Vi voglio semplicemente bene.

Non so se esista un modo specifico per ringraziare le quattro persone che mi

hanno salvato la vita nel vero senso della parola, circa tre anni fa. Quel trio una volta noto come *jack-in-the-box* che per quanto mi riguarda non ha mai smesso di esistere nonostante i vari allontanamenti forzati, e *Lucayapp*. Non sto a cercare parole per farlo, perché non ne troverei. Spero basti il fatto di essere qui, oggi, a laurearmi.

Anche a chi mi fa da fornitore di energie quando ne ho bisogno, e mi ricorda esattamente perché stare a questo mondo è così bello, ho già detto quello che dovevo dire. *Bell'Amikerna* Giacomino e Lorenzino, grazie perché sapete farvi volere bene e sapete ricordarmi quotidianamente quanto è bello il mondo.

Grazie a Terry sempre in giro per il mondo ma sempre vicina, al Moli semplicemente insostituibile, alla Marti *donna della mia vita*, alle amiche ancora di più vecchia data Marta e Manna, a Nathy e Franci, molto più che semplici cantanti. Siete le ragazze migliori del VCO.

Grazie a Mauro e Giobi, che anche se li vedo ogni morte di papa è come se ci vedessimo tutti i giorni. Grazie a CiscoLesà, che mi capisce in modo sorprendente. Ad Arbé, con cui guardando il lungolago fantasticavo sul futuro nelle estati di fine liceo, a Dukabé “sembra proprio di essere su quel dirigibile”, a Tommi da cui non finisco mai di imparare, a Panino e Filo con la loro positività incrollabile.

A Pemx, nato e cresciuto a me insieme istante per istante, posso solo dire *ti voglio bene*, che per iscritto è anche più facile. Una vita insieme è una vita insieme, e basta. E grazie a Corinna che riesce a sopportarlo da anni.

A Gianni maestro di vita, a Sadi spalla amica, a Milly *anima copia*, a Francesca preziosa consulente, a Gigi sempre fonte di ammirazione, a Q punto di riferimento *al negativo*, grazie di cuore per tutto quanto.

Grazie a quelli che ora sono all'estero, Flavia la *moglie*, Michele il *giullare*, Stefano il *papa* e Annalaura il *fasiello*. Tornate presto.

A proposito di estero, sarebbe revisionismo della peggior specie negare l'importanza che hanno avuto i miei sette mesi in Danimarca, se non altro per avere acquisito uno dei punti di riferimento più importanti: Fil, non ce l'avrei mai fatta senza di te. Sai quanto ti ammiro e quanto ti sono grato per tutto quanto.

E ancora, grazie a Regghiu e Giulia, Fra e Claudia, a Loch, ai ragazzi di AAD e a tutti i verbanesi di un certo livello, a Veronica e Géraldine, milanesi più o meno adottive di un certo livello.

A tutti i matematici (e le matematiche, scusate se non elenco i nomi ma sto per sfiorare davvero le 200 pagine). Grazie anche a Stefano del DEI per l'affetto.

Tutti quanti, anche chi non riesco a citare esplicitamente, responsabili del bel clima in cui ho vissuto gli ultimi anni.

Ringrazio anche i ragazzi dell'associazione Famiglia Malaussène, con cui ho condiviso le gioie e i dolori dei Balcani; ringrazio la splendida classe del liceo che è riuscita a rimanere unita nonostante gli anni: Ago (anche se mi evita) Pippo, Anto, e tutta la classe, nessuno escluso. Grazie ai professori del liceo, figure di riferimento impossibili da dimenticare. Ringrazio di cuore anche Umberto e tutti i ragazzi del Gruppo Scuola del CIG, persone ammirevoli per l'impegno e la dedizione alle cose in cui credono.

Ora che sono arrivato alla quarta pagina di ringraziamenti - e la soglia delle 200 non è mai stata così vicina - inizio a sentirmi soddisfatto: sembra che l'elegia abbia avuto il sopravvento sui ringraziamenti tecnici, ma visto il soggetto in questione la cosa era abbastanza prevedibile.

Se qualcuno ha avuto la pazienza di leggere fino a questo punto e non è - direttamente o indirettamente - citato, è assolutamente autorizzato a insultarmi. Ma del resto chi avrebbe il coraggio di insultare chicchessia, nel giorno del matrimonio, del funerale o della laurea?

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Minami, T. *Semicond. Sci. Tech.* **20**, 35–44 (2005).
- [2] Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., and Paine, D. C. *MRS Bulletin* **32**, 242–247 (2007).
- [3] Ginley, D. S. and Bright, C. *MRS Bulletin* **25**, 15–18 (2000).
- [4] Granqvist, C. G. *Solar Energy Materials* **91**, 1529–1598 (2007).
- [5] Banerjee, A. and Chattopadhyay, K. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* (2005).
- [6] Logothetidis, S., Laskarakis, A., and Kassavetis, S. *Thin Solid Films* , 1345 – 1349.
- [7] Hamberg, I. and Granqvist, C. *Journal of Applied Physics* **60**(11), 123–159.
- [8] Edwards, P., Porch, A., Jones, M., Morgan, D., and Perks, R. *Dalton Transactions* , 2995–3002 (2004).
- [9] Thomas, G. *Nature* **389**, 907–98 (1997).
- [10] Ashcroft, N. W. and Mermin, D. N. *Solid State Physics*. Thomson Learning, Toronto, January (1976).
- [11] Coutts, T. J. and Young, D. L. *MRS Bulletin* **25**, 58–65 (2000).
- [12] Lee, S. H. and Yu, Y. M. *Journal of the Korean Physical Society* **51**, 79–83 (2007).
- [13] Kim, H., Horwitz, J. S., Qadri, S. B., and Chrisey, D. B. *Thin Solid Films* **421**, 107–111 (2002).
- [14] Dakhel, A. A. *Solar Energy* **82**, 513–519 (2008).

- 
- [15] Narasimhan, K., Pai, S., Palkar, V., and Pinto, R. *Thin Solid Films* **295**, 104–106 (1997).
- [16] Manificier, J. C., Gasiot, J., and Fillard, J. P. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **9**, 1002–1004 (1976).
- [17] Seong, J. and Kim, D. Y. *Journal of the Korean Physical Society* **54**(6), 2396–2399 (2009).
- [18] Swanepoel, R. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **17**, 896–903 (1984).
- [19] Tauc, J. *Materials Research Bulletin* **3**, 37–46 (1968).
- [20] Wooten, F. *Optical properties in solids*. Academic Press, (1972).
- [21] Buchholz, D. B., Liu, J., Marks, T. J., Zhang, M., and Chang, R. P. H. *Materials Research* **1**(10), 2147–2153 (2009).
- [22] Jain, A., Sagar, P., and Mehra, R. M. *Solid-State Electronics* **50**, 1420–1424 (2006).
- [23] Burstein, L. *Physical Review* **93**, 632–633 (1954).
- [24] Sernelius, B. E., Berggren, K.-F., Jin, Z.-C., Hamberg, I., and Granqvist, C. G. *Phys. Rev. B* **37**(17), 10244–10248 (1988).
- [25] Fan, J. and Goodenough, J. *Journal of Applied Physics* **48**(8), 3524–3531 (1977).
- [26] Kılıç, i. m. c. and Zunger, A. *Phys. Rev. Lett.* **88**(9), 095501 Feb (2002).
- [27] Klein, A., Piper, L. F. J., Demasi, A., Smith, K. E., Walsh, A., Silva, J. L. F. D., Wei, S.-h., Ko, C., Panaccione, G., Torelli, P., Payne, D. J., Bourlange, A., and Egdell, R. G. **167402**(April), 2–5 (2008).
- [28] Mott, N. *Journal of Solid State Chemistry* **88**(1), 5 – 7 (1990).
- [29] Özgür, U., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., and Avrutin, V. *Journal of Applied Physics* **98**, 1–103 (2005).
- [30] Ellmer, K. *Journal of Physics D: Applied Physics* **34**, 3097–3108 (2001).
- [31] Miyamoto, K., Sano, M., Kato, H., and Yao, T. *Japanese Journal of Applied Physics* **41**, L1203–L1205 (2002).



- 
- [32] Minami, T. *MRS Bulletin* **25**, 38–44 (2000).
- [33] Masetti, G., Severi, M., and Solmi, S. *Electron Devices, IEEE Transactions on* **30**(7), 764 – 769 jul. (1983).
- [34] Bellingham, J., Phillips, W., and Adkins, C. *Journal of Materials Sciences Letters* **11**, 263–265 (1992).
- [35] Exarhos, G. J. and Zhou, X.-D. *Thin Solid Films* **515**(18), 7025 – 7052 (2007).
- [36] Lewis, B. G. and Paine, D. C. *MRS Bulletin* **25**, 22–27 (2000).
- [37] Gordon, R. G. *MRS Bulletin* **25**, 52–57 (2000).
- [38] Sheppard, L. R., Bak, T., and Nowotny, J. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**(45), 22447–22454 (2006). PMID: 17091986.
- [39] Kawazoe, H. and Yanagi, H. *MRS Bulletin* **25**, 28–36 (2000).
- [40] Ellmer, K. *Thin Solid Films* **496**, 104 – 111 (2006).
- [41] Chang, S.-Y., H. Y.-C. H. Y.-C. *Surface and Coatings Technology* **202**(22-23), 5416–5420 (2008). cited By (since 1996) 10.
- [42] Li, X., Li, H., Wang, Z., Xia, H., Xiong, Z., Wang, J., and Yang, B. *Optics Communications* **282**(2), 247–252 January (2009).
- [43] Minami, T. *Thin Solid Films* **516**, 1314 – 1321 (2008).
- [44] Minami, T., Okada, K., Miyata, T., chi Nomoto, J., Hara, Y., and Abe, H.
- [45] Park, J. Y., Yun, Y. S., and Hong, Y. S. *Journal of Japanese Applied Physics* , 12–14 (2005).
- [46] Patil, P. S. *Materials Chemistry and Physics* **59**(3), 185 – 198 (1999).
- [47] Fragalà, M. E. and Malandrino, G. *Microelectronics Journal* **40**, 381–384 (2009).
- [48] Sbrockey, N. M. and Ganesan, S. *III-Vs Review* **17**(7), 23 – 25 (2004).
- [49] Romero, R., López-Ibáñez, R., Dalchiale, E. a., Ramos-Barrado, J. R., Martín, F., and Leinen, D. *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**(9), 095303 March (2010).

- 
- [50] Benouis, C., Sanchez-Juarez, A., and Aida, M. *J. Applied Sci.* **7**, 220–225 (2007).
- [51] Luque, A. and Hegedus, S. *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. Wiley and sons, (2003).
- [52] Minami, T. *Thin Solid Films* **517**, 1474 – 1477 (2008).
- [53] Nomoto, J.-i., Konagai, M., Okada, K., Ito, T., Miyata, T., and Minami, T. *Thin Solid Films* **518**(11), 2937–2940 (2010).
- [54] Krc, J., Lipovsek, B., Bokalic, M., Campa, A., Oyama, T., Kambe, M., Matsui, T., Sai, H., Kondo, M., and Topic, M. *Thin Solid Films* **518**(11), 3054–3058 (2010).
- [55] Martinson, A.B.F., E. J. L.-J. P. M.-M. T. H. J. *Nano Letters* **8**(9), 2862–2866 (2008). cited By (since 1996) 18.
- [56] Martinson, A.B.F., G. M. F.-S. F. B.-J. P. M. H. J. *Journal of Physical Chemistry A* **113**(16), 4015–4021 (2009). cited By (since 1996) 21.
- [57] Ameri, T., Dennler, G., Waldauf, C., Azimi, H., Seemann, A., Forberich, K., Hauch, J., Scharber, M., Hingerl, K., and Brabec, C. J. *Advanced Functional Materials* **01852**, NA–NA April (2010).
- [58] Park, H.-K., Kang, J.-W., Na, S.-I., Kim, D.-Y., and Kim, H.-K. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**(11), 1994 – 2002 (2009).
- [59] Park, S., Tark, S. J., Lee, J. S., Lim, H., and Kim, D. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**(6-7), 1020 – 1023 (2009). 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference.
- [60] Baek, W.-H., Seo, I., Yoon, T.-S., Lee, H. H., Yun, C. M., and Kim, Y.-S. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**(9), 1587–1591 September (2009).
- [61] Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. Wiley, New York :, 5th ed. edition, (1976).
- [62] Venkatachalam, S., Iida, Y., and Kanno, Y. *Superlattices and Microstructures* **44**, 127–135 (2008).

- 
- [63] Agashe, C., Kluth, O., Hüpkes, J., Zastrow, U., Rech, B., and Wuttig, M. *Journal of Applied Physics* **95**(4), 1911–1917 (2004).
- [64] Agura, H., Suzuki, A., Matsushita, T., Aoki, T., and Okuda, M. *Thin Solid Films* **445**, 263–267 (2003).
- [65] Herrero, J. and Guillén, C. *Vacuum* **84**(7), 924–929 (2010).
- [66] Saarenpää, H., Niemi, T., Tukiainen, A., Lemmetyinen, H., and Tkachenko, N. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **94**, 1379–1383 April (2010).
- [67] Chrisey, D. and Hubler, G. *Pulsed laser deposition of thin films*. Wiley-interscience publication. J. Wiley, (1994).
- [68] DiFonzo, F., Casari, C. S., Russo, V., Brunella, M. F., LiBassi, A., and Bottani, C. E. *Nanotechnology* **20**, 015604 (2009).
- [69] Van der Pauw, L. J. *Philips Research Reports* **13**(1), 1–9 (1958).
- [70] Sze, S. *Semiconductor Devices: Physics and Technology*. Wiley and sons, (2000).
- [71] Kelley, C. *Solving Nonlinear Equations with Newton's Method*. Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, (2003).
- [72] Thurber, W. R. <http://www.nist.gov/pml/semiconductor/hall.cfm>, (National Institute of Standards and Technology).
- [73] Cullity, B. *Elements of X-Ray Diffraction*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, (2001).
- [74] Ruth, M., Tuttle, J., Goral, J., and Noufi, R. *Journal of Crystal Growth* **96**(2), 363 – 368 (1989).
- [75] Jin, Z.-C., H. I.-G. C. *Journal of Applied Physics* **64**(10), 5117–5131 (1988). cited By (since 1996) 174.
- [76] Hilborn, R. C. *Am. J. Phys.* **50**(11), 982–986 (1982).
- [77] Dong, B.-Z., Hu, H., Fang, G.-J., Zhao, X.-Z., Zheng, D.-Y., and Sun, Y.-P. *Journal of Applied Physics* **103**(7), 073711 (2008).
- [78] Oshikiri, M. *Physica B: Condensed Matter* **298**(1-4), 472–476 April (2001).

- 
- [79] Brehme, S., Fenske, F., Fuhs, W., Nebauer, E., Poschenrieder, M., Selle, B., and Sieber, I. *Thin Solid Films* **342**, 167–173 (1999).
- [80] Qiao, Z., Agashe, C., and Mergel, D. *Thin Solid Films* **496**(2), 520–525 February (2006).
- [81] Seto, J. *Journal of Applied Physics* **46**(12), 5247–5254 (1975).