

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÁ DI INGEGNERIA



CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA

DEI PROCESSI INDUSTRIALI E DEI MATERIALI

RICOPRIMENTI CONTENENTI NANOPARTICELLE DI ZnO e TiO₂

PER APPLICAZIONI FOTOVOLTAICHE

RELATORE: Prof. Alessandro Martucci

CORRELATORE: D.ssa Marta Dai Prè

LAUREANDA: VALENTINA MATTARELLO

ANNO ACCADEMICO 2010 - 2011

SOMMARIO

INTRODUZIONE	I
---------------------------	----------

CAPITOLO 1: Informazioni bibliografiche

§1. Introduzione.....	1
§2. Nanoparticelle di ZnO.....	4
§3. Nanoparticelle di TiO ₂	8

CAPITOLO 2: Materiali e Metodi

§1. Realizzazione di ricoprimenti contenenti nanoparticelle di ZnO e di TiO ₂	11
§1. 1 Materiali e metodi.....	11
§1. 2 Deposizione di film sottili via <i>spin coating</i>	12
§2. Caratterizzazione dei campioni.....	14
§2. 1 Misure UV-Vis e di fotoluminescenza.....	14
§2. 2 Misure di spettroscopia ellissometrica.....	15
§2. 3 Diffrazione a raggi X.....	16
§2. 4 FTIR.....	16

CAPITOLO 3: Ricoprimenti contenenti nanoparticelle di ZnO e TiO₂

§1. Ricoprimenti nanostrutturati contenenti ZnO di sintesi.....	17
§1. 1 Sintesi delle nano-particelle e deposizione dei films.....	17
§1. 2 Caratterizzazione dei films.....	18
§2. Ricoprimenti nanostrutturati contenenti TiO ₂ di sintesi.....	26
§2. 1 Sintesi delle nano-particelle e deposizione dei films.....	26
§2. 2 Caratterizzazione dei films.....	27
§3. Ricoprimenti nanostrutturati contenenti TiO ₂ commerciali.....	34
§3. 1 Preparazione delle sospensioni e deposizione dei films.....	34
§3. 2 Caratterizzazione dei films.....	35

CONCLUSIONI	III
--------------------------	------------

RINGRAZIAMENTI

INTRODUZIONE

Questo lavoro è relativo al progetto che ho svolto presso il Settore Materiali del Dipartimento di Ing. Meccanica dell'Università di Padova.

Si colloca all'interno del progetto europeo ORION: ottimizzazione di celle solari al silicio, di materiali plastici e di tecnologie per lo sviluppo di sistemi fotovoltaici più efficienti.

L'impiego di materiali di dimensioni nanometriche per dispositivi fotovoltaici a stato solido, è oggetto di investigazione quanto mai attuale [31]; gli obiettivi vanno dall'ottimizzazione dello strato assorbente semiconduttore (in termini di trasferimento di fotoni e minimizzazione delle perdite per ricombinazione delle cariche, delle perdite resistive ed ottiche), allo studio di nanostrutture per un efficiente 'intrappolamento' della radiazione incidente, senza dimenticare l'ottimizzazione dei processi produttivi e dei costi.

Al fine di aumentare l'efficienza delle celle al silicio - ma più in generale i risultati possono essere estesi alle celle di nuova generazione - un ruolo importante è da attribuirsi al *coating* di ricoprimento del materiale fotoattivo. Il rivestimento deve soddisfare molteplici requisiti: innanzitutto deve consentire il massimo trasferimento di radiazione presentando la massima trasparenza nel *range* di lunghezze d'onda di funzionamento della cella e minimizzando le perdite per riflessione all'interfaccia aria/materiale assorbente; può svolgere, inoltre, un ruolo di protezione nei confronti degli agenti ambientali durante l'esercizio.

L'inserimento di materiali nanostrutturati nel *coating*, è oggetto di un campo di investigazione tuttora aperto.

Oltre a consentire di soddisfare i requisiti sopra esposti, le nanostrutture possono infatti aggiungere nuove funzionalità ai materiali impiegati nei dispositivi fotovoltaici. Ad esempio al livello del *coating*, nanoparticelle di semiconduttore possono essere impegnate per ampliare il *range* di lunghezze d'onda assorbito dal materiale fotoattivo (meccanismo di *down conversion*). Possono inoltre svolgere un ruolo di *trapping* della radiazione, minimizzando le perdite per riflessione.

Il lavoro sperimentale presentato in queste pagine si inserisce nel più ampio lavoro di ricerca sulle nanostrutture di semiconduttori e *quantum dots*, volto

all'ottimizzazione dei *coating* di ricoprimento e dei materiali assorbenti per celle fotovoltaiche.

Più specificatamente mi sono occupata della sintesi via colloidale di nanoparticelle di ZnO e TiO₂ e della loro deposizione via *spin coating* al fine di ottenere *films* con spessori e caratteristiche ottiche diverse. E' da sottolineare che sono state impiegate sintesi già 'collaudate' nella realizzazione di materiali nanostrutturati per svariate applicazioni nel campo dell'ottica e della fotonica: il mio lavoro è stato, più in dettaglio, rivolto alla deposizione dei ricoprimenti e alla loro caratterizzazione.

Nel Capitolo 1 sono riportate alcune informazioni bibliografiche riguardati ZnO e TiO₂, in particolare in forma di nanostrutture e alcune informazioni riguardanti più in generale i materiali nanostrutturati per applicazioni fotovoltaiche.

Nel Capitolo 2 sono descritti i materiali e metodi impiegati per la sintesi delle nanoparticelle e per la deposizione dei ricoprimenti.

Nel Capitolo 3 sono infine riportati i *films* realizzati e le relative caratterizzazioni.

CAPITOLO 1

§1. Introduzione

Nel settore delle nanotecnologie, la capacità di modulare le proprietà dei materiali modificandone le dimensioni costituisce un importante strumento. Quando la dimensione di un sistema chimico-fisico è più piccola della lunghezza di scala che caratterizza la grandezza di interesse – ad esempio il cammino libero medio dell'elettrone, il raggio eccitonico, i domini magnetici, tanto per citarne alcuni – le proprietà del materiale deviano da quelle del corrispondente *bulk*.

In particolare, nel caso di materiali semiconduttori, un importante effetto dovuto alla diminuzione delle dimensioni del sistema è il confinamento quantico.

Quando le dimensioni del cristallo semiconduttore diventano confrontabili con la dimensione del raggio eccitonico di Bohr caratteristico di quel dato materiale, gli stati elettronici non possono più essere trattati come un continuo (struttura elettronica a bande tipica di un sistema fisico *bulk*) ma devono essere considerati come discreti (c'è una piccola e finita separazione tra i livelli energetici). I semiconduttori nanocristallini presentano proprietà tali da costituire un ponte tra le molecole singole ed il materiale in *bulk*, come rappresentato in Figura 1.

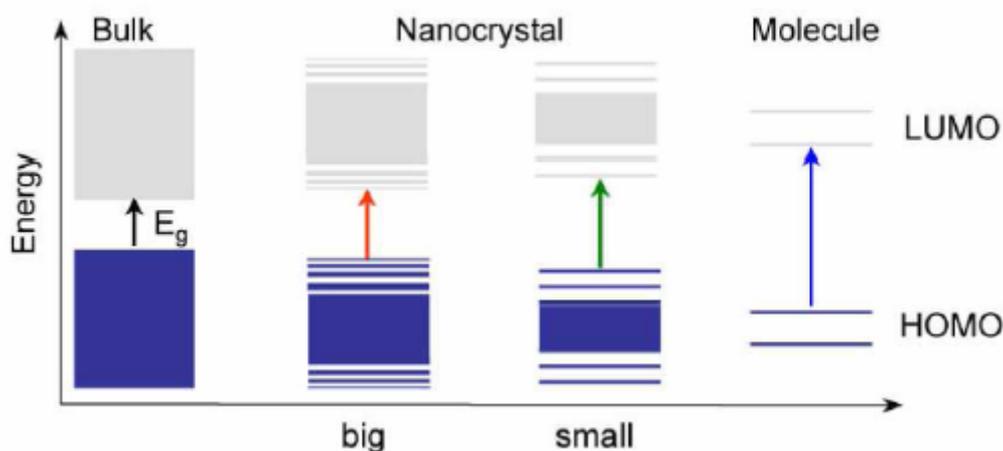


Figura 1 Rappresentazione del meccanismo di confinamento quantico.

Al diminuire delle dimensioni dei QDs, il *band gap*, E_g , cresce e le lunghezze d'onda di emissione si spostano dal rosso al blu.

Questo fenomeno è definito confinamento quantico ed influenza le proprietà di assorbimento ed emissione della radiazione elettromagnetica delle nanoparticelle di semiconduttore; in particolare, si manifesta come uno *shift* verso il blu nello spettro di assorbimento al diminuire delle dimensioni delle nanoparticelle. Inoltre, essendo alto il rapporto superficie/volume, la struttura elettronica dei semiconduttori in forma di nanoparticelle è fortemente influenzata dalla presenza di difetti o vacanze superficiali, così come da concentrazioni anche piccole di elementi droganti.

Proprio la possibilità di ‘ingegnerizzare’ il *band gap*, ne fanno dei promettenti candidati in molteplici applicazioni optoelettroniche.

Nel campo dei materiali per dispositivi fotovoltaici, una nuova frontiera di ricerca riguarda l’impiego di nanoparticelle fotoluminescenti per ottimizzare l’efficienza complessiva della cella. Semiconduttori nanostrutturati che assorbono fotoni ad ‘alte’ lunghezze d’onda e li riemettono a più ‘basse’ lunghezze d’onda (*down-conversion*) consentono di aumentare la quantità di radiazione utile che giunge al materiale fotoattivo [1].

In una tipica cella solare al silicio, parte dei fotoni viene ‘persa’ ad esempio attraverso processi di termalizzazione, quando la loro energia supera quella di *band gap*. La risposta spettrale di una cella, che fornisce indicazioni sull’efficienza in funzione della lunghezza d’onda della radiazione incidente, presenta valori non uniformi al variare della lunghezza d’onda stessa, con un massimo attorno ai 900-1000nm [2].

Si può quindi pensare di ovviare al problema della bassa risposta spettrale ad alte energie, utilizzando materiali luminescenti idonei alla *down-conversion*; a tale scopo, possono essere impiegati coloranti organici o nanoparticelle. Queste ultime hanno il vantaggio che, attraverso le condizioni di sintesi, o attraverso opportuni drogaggi è possibile modulare le caratteristiche di assorbimento ed emissione (si ricordi anche quanto visto sopra per ‘ingegnerizzazione’ del ‘*band gap*’); inoltre è possibile stabilizzare le nanostrutture attraverso, ad esempio, opportune modifiche superficiali [3].

La Figura 2 schematizza il meccanismo alla base della ‘*down conversion*’; per una resa ottimale, a partire da un fotone incidente di energia pari all’*energy gap* di assorbimento delle nanoparticelle, $E_{\text{gap Down Converter}}$, si dovrebbero ottenere due fotoni di energia pari al *band gap* del materiale costituente la cella, $E_{\text{gap solar cell}}$.

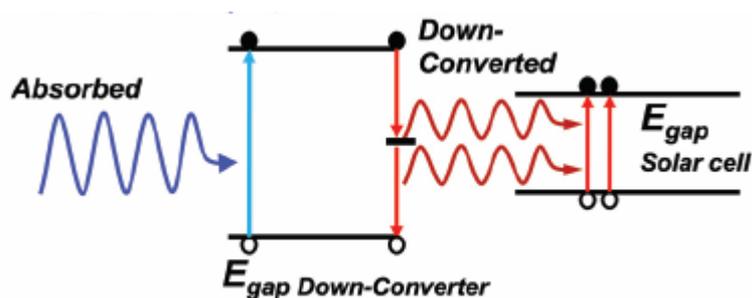


Figura 2 Meccanismo di funzionamento di un sistema per ‘down conversion’

A seconda della tipologia di dispositivo fotovoltaico (silicio, film sottile, DSSC etc.) il semiconduttore luminescente potrebbe essere posizionato sopra, all’interno o sotto il materiale fotoattivo. Abrams et al. [1] hanno effettuato uno studio teorico sull’efficienza massima ottenibile ponendo il materiale ‘down converter’ sopra una preesistente cella arrivando a stimare un aumento del 7%. In tale modellizzazione, il *layer* funzionale è compatto, non considerando effetti dovuti ad una morfologia nanostrutturata del rivestimento. Nel caso di nanoparticelle poste al di sopra di una preesistente cella, è importante considerare anche altri fattori, quali le eventuali perdite di radiazione per riflessione o per ‘*scattering*’.

La perdita per riflessione è una delle problematiche ampiamente trattate nel caso delle celle al silicio; qui infatti vi può essere fino ad un 30% di radiazione che viene riflessa all'interfaccia aria/silicio [4]. Di fondamentale importanza è la modulazione di indice di rifrazione; per questo storicamente sono stati impiegati molteplici *Anti Reflective Coating* (ARC), quali Si_3N_4 , Ta_2O_5 o ZnO , tanto per citarne alcuni [5].

Anche nel caso in cui si voglia ricoprire una cella con un rivestimento a base di nanoparticelle, ai fini di diminuire le eventuali perdite per riflessione, bisogna considerare l'effetto dell'indice di rifrazione; è necessario diminuire il contrasto ottico, ottimizzando il passaggio dall'indice di rifrazione dell'aria a quello del silicio. Inoltre, sono da considerarsi anche i fenomeni di rifrazione e interferenza alle interfacce tra aria, rivestimento e cella, e quindi anche lo spessore del coating è un parametro che va studiato e ottimizzato [6].

Un altro aspetto rilevante per aumentare l'efficienza globale di un dispositivo fotovoltaico, comunque legato al precedente, è la diminuzione di perdite di radiazione attraverso l'uso di strutture e morfologie [7] che favoriscono il *trapping*-'intrappolamento'- di fotoni. Per questo tradizionalmente la superficie della cella veniva trattata (*etching, lithography, ion beam, etc.*) in modo realizzare su di essa delle *texture* periodiche di passo inferiore alla lunghezza d'onda della radiazione incidente. -vd. Figura 3-. Diversi studi sono stati tuttora dedicati [8] all'ottimizzazione della morfologia superficiale delle celle al silicio.

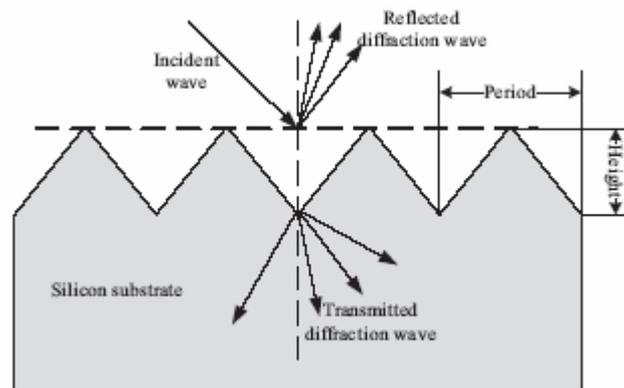


Figura 3 Esempio di 'texturing' superficiale di una cella al silicio [8]

Con l'avvento delle nuove tecnologie, in particolare in film sottile, o per materiali difficilmente processabili (as esempio GaAs), si è reso necessario lo studio di strutture di *trapping* poste al di sotto del materiale fotoattivo [9]. Studi recenti, propongono, inoltre, l'impiego di *cluster* metallici che impiegano la risonanza plasmonica caratteristica per aumentare la sezione d'urto di scattering della radiazione; in tal modo è possibile 'deviare', all'interno del dispositivo fotovoltaico, radiazione alla cui lunghezza d'onda i fenomeni di perdita per trasmissione diventano significativi [10].

Film nanostrutturati posti a ricoprimento di una cella e contenenti nanoparticelle -come schematizzato in Figura 4 - o nanofili, possono favorire il *trapping* di radiazione. Ad esempio è possibile intervenire su dimensione, disposizione e spaziatura delle nanoparticelle al fine di

ottimizzare la quantità di fotoni ‘intrappolati’ e, al contempo, diminuire i dannosi effetti di *scattering* [11].

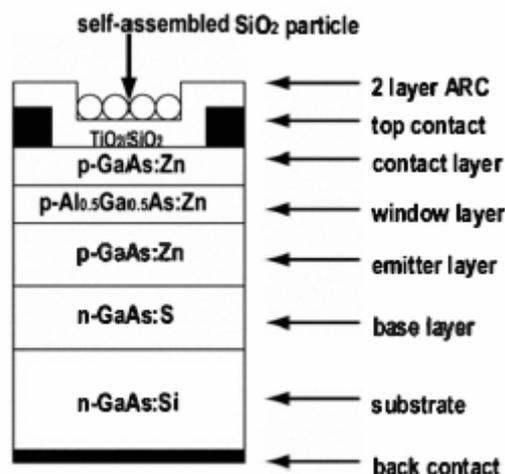


Figura 4 Monolayer di nanoparticelle di silice come parte di un Anti Reflective Layer in celle a base di GaAs

In generale per qualsiasi tipo di dispositivo fotovoltaico, e in particolare per celle al silicio, l'ingegnerizzazione del *coating* di ricoprimento può contribuire ad aumentarne l'efficienza globale. Da un lato, l'inserimento di nanoparticelle luminescenti, come visto precedentemente, consente di trasferire al materiale fotoattivo radiazione altrimenti inutilizzabile. D'altro lato, è possibile intensificare i fenomeni di ‘*trapping*’ della radiazione, sia diminuendo le perdite per riflessione attraverso l'ottimizzazione di spessore e indice di rifrazione, sia intervenendo sulla morfologia delle nanostrutture, sulla loro geometria e spaziature. Tuttavia non sono ancora stati investigati completamente tali effetti e soprattutto una loro possibile interazione.

Nei paragrafi seguenti, sono raccolte alcune informazioni sull'ossido di zinco e il biossido di titanio; semiconduttori che, in forma di nanoparticelle fotoluminescenti sono stati impiegati in questo lavoro.

§2. Nanoparticelle di ZnO

L'ossido di zinco – composto binario avente stechiometria di equilibrio ZnO- è uno dei più importanti composti dello zinco e trova numerose applicazioni che spaziano dall'industria farmaceutica, alla catalisi, alla sensoristica, alle nanotecnologie, con particolare riguardo ai settori dell'ottica e della fotonica.

Esistono tre forme allotropiche di ZnO denominate: wurtzite (avente struttura esagonale), sfalerite o zinco-blenda e “*rocksalt*” o salgemma (aventi struttura cubica). Tipicamente (a temperatura e pressione ambiente) la cristallizzazione di ZnO avviene nella forma di wurtzite [12] – vd Figura 5.- in cui ogni catione (Zn^{2+}) risulta circondato da quattro anioni (O^{2-}) e viceversa secondo una geometria tetraedrica.

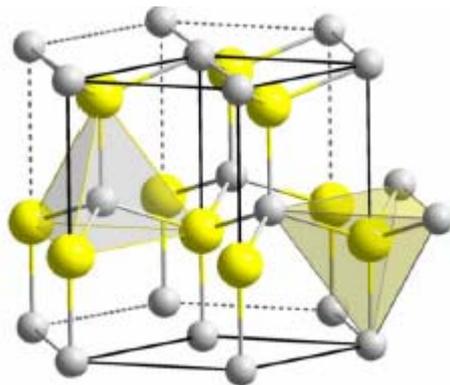


Figura 5 Struttura della wurtzite: in grigio cationi Zn^{2+} e in giallo gli anioni O^{2-}

L'ossido di zinco wurtzite –in forma di *bulk*- è un semiconduttore II-VI con bad gap diretto dell'ordine di 3.37 eV (a temperatura ambiente) ed energia di legame eccitonica intorno ai 60 meV [13]. Proprio per queste caratteristiche, oltre che per la resistenza al danno da radiazione e la processabilità, ha ricevuto via via un interesse crescente nel campo dei dispositivi fotonici a bassa lunghezza d'onda e dei dispositivi elettronici ad alta frequenza [14,15].

L'indice di rifrazione del ZnO *bulk* è dell'ordine di $2.22 \div 1.95$, nel range 400÷1000 nm [12].

L'ossido di zinco in forma di nanoparticelle, trova applicazione in molteplici nanodispositivi che vanno dall'optoelettronica – come fosfori emettitori nel blu [16,17] ed emettitori UV [18]- alla biologia e medicina come marcatori fosforescenti, all'impiego come *detector* UV e come sensori di gas, e alla cosmetica [14, 15, 12].

I metodi di sintesi di nanoparticelle di ZnO sono stati ampiamente studiati; sono principalmente basati sull'idrolisi alcolica di precursori di zinco [10, 20], su metodi idrotermali [21] o processi elettrochimici [22], tanto per citarne alcuni.

Il controllo dimensionale delle nanoparticelle avviene ad esempio ottimizzando la temperatura di reazione, la concentrazione delle specie reagenti, il controllo della quantità di acqua o il pH nell'ambiente di reazione; spesso si utilizzano leganti che modulano la reattività dei precursori e stabilizzano la particella di dimensioni nanometriche [23].

Certamente gli approcci '*soft chemistry*' basati su metodi colloidali, su reazioni sol-gel o su precipitazioni da soluzione in presenza di agenti stabilizzanti meritano attenzione in quanto da un lato consentono di ottenere nanostrutture di dimensioni e proprietà desiderate, dall'altro permettono di realizzare i processi su più ampia scala.

A temperatura ambiente, lo spettro di fotoluminescenza dell'ossido di zinco bulk mostra una banda poco strutturata di emissione allargata di circa 100 meV centrata intorno ai 3.37 eV, dovuta ad eventi quali ad esempio interazioni fra eccitoni e l'interazione fra eccitone e difetti presenti in superficie o droganti presenti intrinsecamente nel materiale [24, 12].

In forma di nanoparticelle l'ossido di zinco presenta una banda allargata di emissione nel visibile, ampiamente investigata ed attribuita a difetti di superficie, caratteristiche strutturali e droganti [25]. In Figura 6 è riportato un esempio di variazione delle caratteristiche di emissione in funzione delle vacanze di ossigeno.

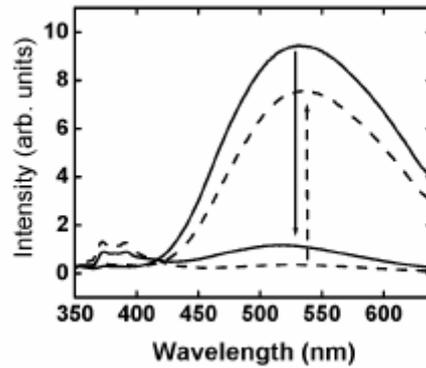


Figura 6 Spettro di fotoluminescenza – $\lambda_{\text{ex}}=345$ nm- di nanoparticelle di ZnO ottenute per via colloidale sotto diverse condizioni di ossigeno (disossidate: linea continua; esposizione all'ossigeno: linea tratteggiata [25])

Proprio la possibilità di modulare le caratteristiche di emissione attraverso il drogaggio con opportune specie (ad esempio, Mg, Mn, Cd, Fe) rende l'ossido di zinco nanostrutturato attraente per nuove applicazioni optoelettroniche. Da un lato è possibile stabilizzare i picchi di fotoemissione, variandone la lunghezza d'onda di picco in funzione della percentuale di drogante [26]; dall'altro la variazione della composizione dei nanocristalli costituisce una alternativa ai fini della modulazione del *band gap* (vd Figura 7) agendo sulla scala del sistema (ad esempio diminuendo la dimensione caratteristica delle particelle vi possono essere problematiche legate alla reattività cambiata, o dovute ad agglomerazioni etc.).

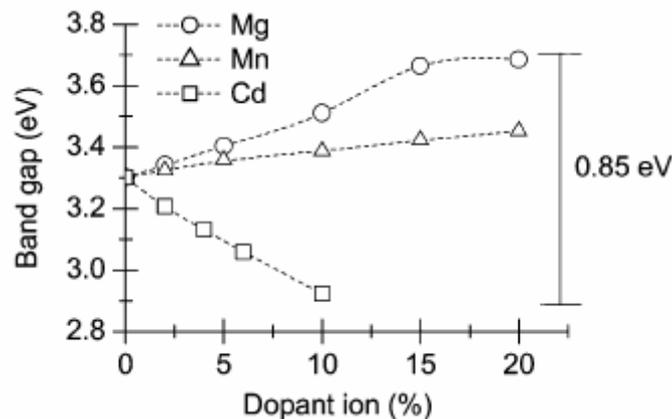


Figura 7 Variazione del *band gap* ottico in nanocristalli di ZnO per drogaggio con differenti ioni [26]

Anche le proprietà ferromagnetiche possono essere modificate ed ottimizzate attraverso lo studio dei difetti e vacanze presenti nelle nanostrutture, attraverso l'uso di opportuni leganti e capping e/o attraverso l'inserimento di droganti [27].

Ampio interesse è posto dalla comunità scientifica sullo studio e impiego di ZnO sotto forma di nanotubi, o genericamente su nanostruttura in cui una dimensione di scala prevale sulle altre. Infatti, l'ossido di zinco wurtzite presenta grandi variabilità e versatilità strutturali non riscontrabili per altri semiconduttori. Sfruttando diverse direzioni cristallografiche di crescita, è possibile ottenere strutture quali tubi, fili, anelli, spirali, eliche, *nanobelt*, derivanti dalla

crescita preferenziale dei piani cristallografici polari presenti nella wurtzite. Tali morfologie sono ottenibili attraverso numerose tecniche di sintesi: reazione in fase acquosa, elettrodeposizione, tecniche da fase vapore, per citarne alcune. Caratteristica comune a queste tecniche, è la fase di *preseed* [28, 29, 30] a cui segue lo sviluppo delle nanostrutture attraverso il controllo e la comprensione dei parametri di processo al fine di ottenere la morfologia con le caratteristiche desiderate (vd Figura 8).

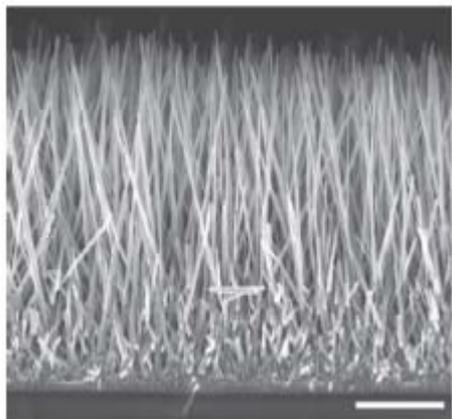


Figura 8 Immagine SEM di un film di *nanorods* di ZnO accresciuto da soluzione acquosa[29].

L'ossido di zinco in forma di *nanorods* è un promettente materiale per la realizzazione di dispositivi fotovoltaici di nuova generazione.

Nell'ambito dei DSSCs (Dye Sensitized Solar Cells) - il cui schema di funzionamento è riportato in Figura 9 -, tale morfologia può sostituire le più tradizionali nanoparticelle (tipicamente TiO₂), consentendo una riduzione della probabilità di fenomeni di ricombinazione elettronica durante il processo di trasporto di carica prodotta a seguito dell'eccitazione del dye. La struttura colonnare presenta inoltre un elevato grado di area superficiale, unita alla possibilità di favorire il *light trapping*, e contribuendo così ad aumentare la resa complessiva.

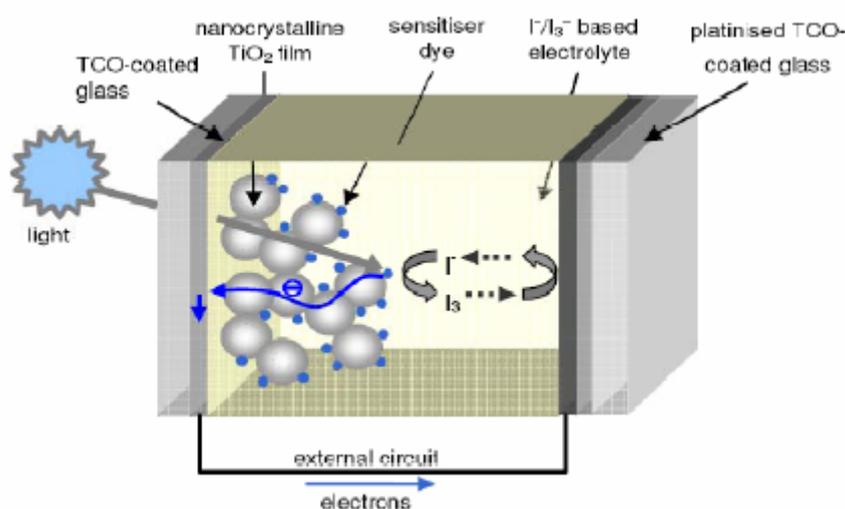


Figura 9 Schema di realizzazione di una *Dye Sensitized Solar Cells*

Nelle celle a film sottile, i *nanorods* di ZnO possono trovare impiego nella la realizzazione di elettrodi trasparenti, o come *'template'* su cui agganciare nanostrutture di materiali fotoattivi [31].

Film sottili nanostrutturati di ossido di zinco sono realizzati tipicamente con processi da fase vapore -quali PECVD, MOCVD, PLD- o da fase liquida -sol gel, sintesi colloidali seguite da *dip, spin o spay coating-* [32].

Un'ampia letteratura è inoltre dedicata alla realizzazione di nanocompositi contenenti nanoparticelle e *nanowires* di ZnO (vd Figura 10) in matrici polimeriche: in tal modo è possibile unire le proprietà ottiche e meccaniche richieste, per ottenere ad esempio ricoprimenti ad alto indice di rifrazione, guide d'onda, filtri UV trasparenti nel visibile, e, non ultimo, *Anti Reflective Coating* per dispositivi fotovoltaici. Le nanostrutture di semiconduttore, eventualmente funzionalizzate con opportuni cappanti, possono essere inserite in film di polimetilmetacrilato, polidimetilsilossano o polivinipirrolidone [33, 34], attraverso un processo sol-gel direttamente sul substrato, oppure incorporando le nanoparticelle sintetizzate a parte nella matrice disciolta in opportuno solvente.

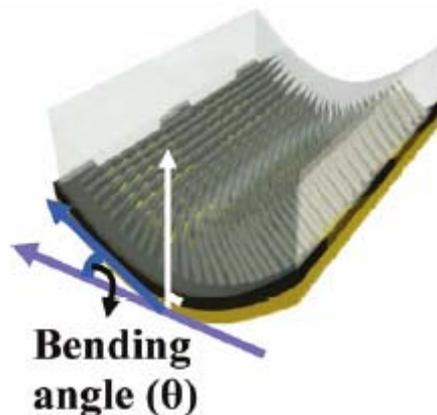


Figura 10 L'inserimento di nanostrutture di ZnO in matrici polimeriche consente di ottenere ricoprimenti flessibili con particolari proprietà ottiche [34]

§3. Nanoparticelle di TiO₂

In natura esistono tre strutture cristalline allotropiche principali di biossido di titanio: brookite, anatasio e rutilo. Il rutilo e l'anatasio sono le forme più diffuse, mentre la fase brookite risulta più rara.

La Figura 11 mostra le celle unitarie caratteristiche di ogni fase cristallina manifestata dal biossido di titanio. Le sfere rosse indicano la posizione occupata dagli ioni ossigeno mentre le sfere grigie più grandi denotano i siti reticolari degli ioni Ti⁴⁺. Queste strutture possono essere descritte in termini di catene di ottaedri di TiO₆ dove ogni ione Ti⁴⁺ è circondato da un ottaedro di sei ioni O²⁻. Gli ottaedri di TiO₆ rappresentano l'unità strutturale di base delle varie

strutture polimorfe. Le maggiori differenze strutturali tra le diverse forme sono nel numero di ottaedri condivisi, cioè due nel rutilo, tre nella brookite e quattro nell'anatasio.

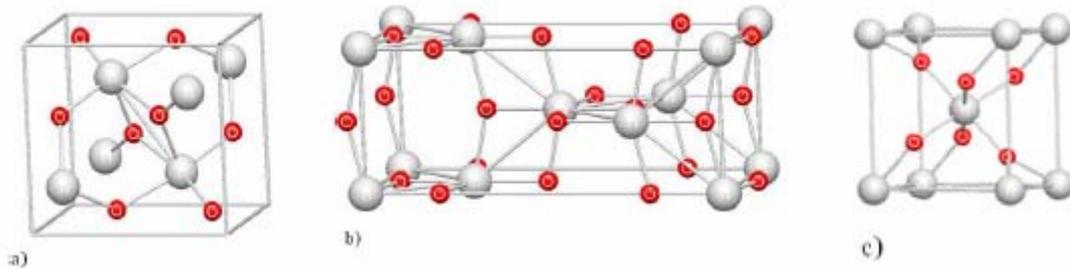


Figura 11 Strutture polimorfiche del biossido di titanio: a) Brookite; b) Anatasio; c) Rutilo.

La struttura più aperta è quella dell'anatasio, da cui risulta un densità – 3.84 Kg/m³ – inferiore rispetto a quella presentata dalle altre forme allotropiche –4.17÷4.26 Kg/m³-. Anche il *band gap* varia in funzione della struttura cristallina, passando da 3.03 eV per il rutilo a 3.18 eV per l'anatasio.

La stabilità termodinamica di ciascuna fase dipende dalle dimensioni dei cristallini, come conseguenza delle diverse entalpie di superficie. Il rutilo è la forma allotropica più stabile per particelle di dimensioni al di sopra dei 35 nm, l'anatasio è stabile nel caso di nanoparticelle al di sotto degli 11 nm, la brookite è la forma stabile per particelle di dimensioni intermedie [35].

Anche il metodo di sintesi influenza la formazione di una struttura piuttosto che un'altra: i parametri di processo influenzano la modalità di arrangiamento delle unità ottaedriche, che abbiamo visto essere alla base dei diversi polimorfismi.

Il biossido di titanio, per le sue proprietà chimico-fisiche, oltre che per l'economicità, è ampiamente utilizzato sia in ambito scientifico che industriale.

È un materiale importante in campo medico/biologico per la biocompatibilità che presenta.

È impiegato come materiale fotocatalitico, grazie alle proprietà di catalisi unite alla possibilità di eccitazione ottica con radiazione UV. L'attività fotocatalitica del TiO₂ dipende fortemente dalla superficie specifica delle nanoparticelle, dalle dimensioni, dalla quantità e distribuzione delle porosità, dalla forma, dall'eventuale aggregazione delle nanoparticelle, dalla natura e concentrazione dei difetti reticolari, ma soprattutto dalla struttura cristallina [36]. Le proprietà di fotocatalisi sono essenzialmente legate alla capacità di generare radicali ossidrilici, fortemente ossidanti; per questo può trovare applicazione, ad esempio, nel trattamento di acque per ossidazione di impurezze o nella realizzazione di *coating* per superfici autopulenti.

Un'altra proprietà molto interessante del TiO₂ è quella della super-idrofilicità manifestata da questo materiale quando è esposto a luce UV. In particolare, la super-idrofilicità si manifesta durante l'irradiazione, mentre la super-idrofobicità si manifesta quando si smette di irradiare la superficie. Queste caratteristiche sono utili per la realizzazione di superfici autopulenti.

Nanostrutture di biossido di titanio, grazie al comportamento da semiconduttore trovano impiego in svariate applicazioni optoelettroniche, nel *gas sensing*, come materiale elettrocromico e naturalmente in dispositivi fotovoltaici. Infatti le nanoparticelle di TiO₂ sono

state ‘storicamente’ impiegate come materiale semiconduttore poroso, sensibilizzato con un dye organico, nelle celle di Grätzel (ovvero DSSCs) [37]- vd Figura 9.

Nanostrutture basate su biossido di titanio costituiscono promettenti materiali per la realizzazione di celle di nuova generazione [31 e rif.]. Ad esempio nei dispositivi DSSCs, arrays di nanotubi di TiO₂, in cui la lunghezza di diffusione dell’elettrone arriva fino a valori dell’ordine di 100 μm [38], possono essere efficacemente impiegati per la realizzazione di supporti conduttori trasparenti. Processi di anodizzazione controllata consentono di ottenere facilmente tali strutture, anche in applicazioni su larga scala [39].

Processi sol-gel, in condizioni di umidità controllata, sono stati impiegati per la preparazione di TiO₂ poroso per la realizzazione di substrati per celle solari a film sottile [40].

Il biossido di titanio è un materiale interessante anche per le applicazioni ottiche. E’ infatti trasparente nel visibile, presenta una banda di assorbimento nell’UV e ha un alto indice di rifrazione $n = 2.488 \div 2.9$ nel visibile [41] -. Può, quindi, trovare impiego in nanostrutture per la realizzazione di guide d’onda o *Bragg reflectors*, anche in abbinamento a matrici polimeriche, analogamente ai casi esposti nel precedente paragrafo.

Nel caso del biossido di titanio, il raggio eccitonico è molto piccolo, nel *range* di 0.75-1.90 nm; inoltre il *band gap* è soggetto a *shifts* limitati, inferiori a 0.5 eV. Fenomeni di confinamento quantico hanno quindi un effetto molto ridotto sulle proprietà ottiche a meno che non si scenda con le dimensioni delle nanoparticelle al di sotto dei 2 nm [42].

Nanoparticelle di TiO₂ possono essere ottenute attraverso vari approcci di sintesi, tra cui pirolisi, ossidazione diretta, processi da fase vapore o da soluzione [43]. Come visto nel precedente paragrafo, la sintesi via colloidale ha il vantaggio di consentire l’ottimizzazione delle particelle, controllandone le dimensioni, oltre che essere un processo facilmente estendibile su larga scala.

Essenzialmente si basa su meccanismi di idrolisi del precursore –tipicamente alcossidi di titanio o cloruri di titanio-, seguiti dalla condensazione delle unità formatesi fino ad arrivare alle particelle finali.

Diversi fattori –quali ad esempio la temperatura, il pH, la presenza di anioni- possono influenzare la dimensione, la stabilità e la fase cristallina delle nanoparticelle: tutti aspetti da considerare per le applicazioni ottiche.

In condizioni acide, i gruppi ossidrili legati al catione metallico, sono via via ridotti in numero; successivamente avviene la condensazione tra due gruppo OH vicini. Valori di pH più o meno bassi, uniti a considerazioni di tipo cinetico, possono favorire la formazione della fase cristallina anatasio –metastabile- piuttosto che rutilo.

Le condizioni acide favoriscono la stabilità della sospensione, prevenendo l’agglomerazione delle particelle attraverso meccanismi di repulsione elettrostatica.

CAPITOLO 2

§1. Realizzazione di ricoprimenti contenenti nanoparticelle di ZnO e di TiO₂

§1.1 Materiali e metodi

Per la sintesi di nanoparticelle di ZnO sono stati impiegati come reagenti Acetato di Zinco-Zn(Ac)₂ (Fluka) e Tetrametiammonio pentaidrato-TMHA (Sigma Aldrich) e come solventi Dimetisolfossido (DMSO) e Etanolo-EtOH (Fluka). Come agente cappante è stato impiegato dodecantiolo-Dod (Fluka). Le nanoparticelle ottenute sono state disperse in Toluene (Sigma Aldrich) secondo diverse concentrazioni come verrà esposto più in dettaglio nei paragrafi seguenti.

Per la sintesi di nanoparticelle di TiO₂ si sono utilizzati Metanolo (Carlo Erba), Acqua millipore®, Acido cloridrico al 37% (Sigma Aldrich) e Titanio isopropossido (Aldrich). Le nanoparticelle ottenute sono state disperse in Metanolo secondo diverse concentrazioni come verrà esposto più in dettaglio nei paragrafi seguenti.

Si sono inoltre utilizzate nanoparticelle di TiO₂ già sintetizzate (che chiameremo TiO₂ commerciale) di dimensione nominale di 15 nm. In particolare è stato impiegato MKN TiO₂ – DA2 (Mknano): una dispersione al 20% in peso di TiO₂ anastasio in 2-propanolo. Anche in questo caso è stato utilizzato Metanolo per ottenere sospensioni con diverse diluizioni.

Tutti i reagenti sono stati adoperati così come ricevuti.

Tipica vetreria da laboratorio e agitatori magnetici sono stati impiegati per le sintesi. Ricoprimenti contenenti nanoparticelle sono stati preparati su substrati di vetro soda-lime (ritagliati da vetrini per microscopio in dimensioni dell'ordine di 1.5 cm²), silicio (tipicamente ritagliato da wafer di spessore 0.5 mm ca., secondo dimensioni dell'ordine di 1 cm²), e, in alcuni casi, su quarzo (dimensioni tipicamente dell'ordine di 2 cm²). I substrati erano sottoposti ad una pulizia in acetone e ultrasuoni per un tempo di 15 min ca. a cui seguiva una procedura di ulteriore pulizia e 'funzionalizzazione' della superficie. In particolare i substrati erano immersi per mezz'ora in una soluzione calda di acqua ossigenata –34.5%-36.5%, stabilizzata - e acido solforico (al 97%) (entrambi Sigma Aldrich), in rapporto rispettivamente di circa 1:3, al fine di attaccare la superficie arricchendola con gruppi ossidrilici. Quindi i substrati venivano sciacquati con acqua distillata e asciugati prima della deposizione del film via *spin coating* (una breve descrizione di tale tecnica di deposizione è riportata nel paragrafo successivo).

Lo '*spin coater*' impiegato era del tipo SCS - G3P-8 Spin Coat (Cookson Electronic Equipment) accessorizzato con una pompa per il fissaggio del substrato al portacampioni tramite vuoto e un *controller* per impostare la velocità e il tempo di rotazione del portacampioni; l'apparato per la deposizione era inserito in una camera con flusso laminare.

§1. 2 Deposizione di film sottili via *spin coating*

Lo *Spin Coating* è una tecnica che consente di ottenere un film per azione della forza centrifuga e dell'evaporazione del solvente nel quale è sciolto il materiale nanostrutturato. Il solvente utilizzato consente una rapida evaporazione in fase di rotazione. Il substrato sul quale viene depositato il film è messo in rotazione attorno ad un asse perpendicolare alla superficie di deposizione. Il porta-campioni è costituito da un supporto collegato ad una pompa a vuoto la quale permette di mantenere fermo il substrato in rotazione senza l'utilizzo di colle o adesivi. Lo spessore finale del film può variare da poche decine di nanometri fino ad alcuni micrometri. In questa tecnica a maggiori velocità di rotazione corrispondono spessori più sottili poiché il bilancio delle forze è composto dalla forza centrifuga che tende a ridurre lo spessore del film e dalla viscosità della soluzione che si oppone (la viscosità in realtà varia nel tempo a causa dell'evaporazione del solvente durante la deposizione). La trattazione matematica del sistema impone il bilanciamento tra le forze viscosi e la forza centrifuga. In più è necessario tenere conto che, a causa dell'evaporazione del solvente, la viscosità varia nel tempo.

La qualità del film dipende dalle proprietà reologiche della soluzione ed è necessario operare nel regime Newtoniano per garantire un ricoprimento omogeneo ed evitare rotture del film durante la deposizione. Un altro parametro importante è il numero di Reynolds dell'atmosfera nella quale si sta depositando il film. Questo valore deve essere sufficientemente basso per evitare turbolenze durante la deposizione le quali potrebbero comportare dei disturbi alle proprietà ottiche dei film. Per questo motivo i dispositivi di deposizione sono introdotti in una "camera pulita" con la possibilità di utilizzare eventualmente un'atmosfera inerte per la deposizione.

Fisicamente, il metodo di deposizione *spin coating* può essere scomposto in quattro *steps*:

1. Deposizione sul substrato di un eccesso di soluzione;
2. Accensione dell'apparecchiatura ed aumento della velocità di rotazione del substrato da 0 giri/min fino al valore preimpostato. Distribuzione della soluzione sul substrato (*spin-up*);
3. Velocità di rotazione costante del substrato ed assottigliamento del film controllato dalla viscosità della soluzione (*spin-off*);
4. velocità di rotazione costante del substrato ed assottigliamento del film controllato dall'evaporazione del solvente.

Gli stadi 3 e 4 sono quelli che hanno il maggior impatto sullo spessore finale del ricoprimento.

1. Distribuzione della soluzione. Il primo *step* rappresenta la deposizione della soluzione sul substrato di quarzo o silicio (Figura 12). Con l'utilizzo di una pipetta graduata si deposita sulla superficie un volume di soluzione prestabilito (alternativamente si può spruzzare la soluzione sul substrato). Questa distribuzione garantisce un eccesso sostanziale di soluzione rispetto a quello richiesto alla fine per formare il film. Successivamente si imposta la velocità di rotazione (giri/minuto) ed il tempo di rotazione (secondi).



Figura 12 Step 1 Iniezione della soluzione sul substrato

2. *Spin-up*. Dopo l'accensione dello *spinner*, il substrato è posto in rotazione a velocità crescente da 0 giri/min fino alla velocità impostata. In questa fase iniziale la soluzione è soggetta ad un'accelerazione angolare che causa una rapida espulsione dell'eccesso di soluzione dalla superficie del substrato (Figura 13). A causa dello spessore iniziale del fluido sulla superficie del substrato, inizialmente possono crearsi dei vortici a spirale, formati dalla diversa velocità di rotazione degli strati di fluido in contatto con il substrato e quelli sul pelo libero. Infatti i *top layers* sono soggetti ad inerzia rispetto ai *bottom layer* che ruotano ad una velocità crescente. Alla fine di questo *step*, la velocità di rotazione raggiunge il valore prestabilito e rimane costante.

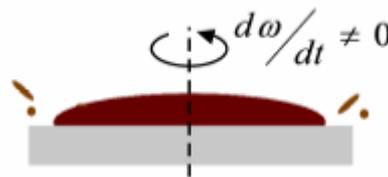


Figura 13 Spin-up

3. *Spin-off*. In questo *step* (Figura 14), la velocità di rotazione è costante e l'assottigliamento del film è controllato principalmente dalle forze viscose della soluzione che si oppongono alla forza centrifuga data dalla rotazione. Durante questa fase si assiste ad un assottigliamento graduale e generalmente uniforme del film. Se si utilizzano solventi volatili in soluzione, spesso è possibile vedere dei cambiamenti di colore dati dalla formazione di frange di interferenza che si formano a partire dal centro del substrato verso i bordi man mano che il film si assottiglia. All'inizio il cambiamento di colore è veloce, poi rallenta perché il film progressivamente si assottiglia. Molto spesso si notano anche degli effetti di bordo poiché il fluido scorre sul substrato fino ai bordi del campione, ma è necessario che si formi una goccia affinché venga espulso. Quindi, in base alla tensione superficiale del substrato, alla viscosità della soluzione ed alla velocità di rotazione, si possono avere delle disuniformità dello spessore del film tra i bordi ed il centro del film. Anche per questo motivo è necessario operare in regime Newtoniano.

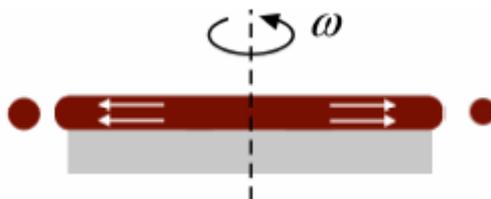


Figura 14 Spin-off

4. *Evaporazione*. In questo *step*, che si manifesta quasi in contemporanea a quello precedente, il substrato è posto in rotazione a velocità costante e l'assottigliamento del film è dominato dall'evaporazione del solvente. Nel momento in cui lo *step* precedente smette di prevalere, lo spessore del fluido raggiunge un valore tale che gli effetti della viscosità non sono più importanti. A questo punto, l'evaporazione dei solventi più volatili diventa predominante ed il film si assottiglia ulteriormente (Figura 15). Gli *steps* 3 e 4 descrivono degli eventi che si manifestano contemporaneamente, anche se da un punto di vista ingegneristico, si considera prima lo *step* 3 e poi il 4.

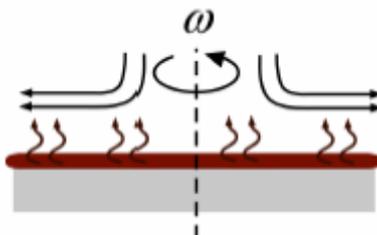


Figura 15 Evaporazione del solvente

§2 Caratterizzazione dei campioni

§2.1 Misure UV-Vis e di fotoluminescenza

Spettri di assorbimento UV-Vis-NIR sono stati raccolti con uno spettrometro JASCO V-570. Sono state analizzate le sospensioni, ottenute dopo la sintesi, al fine di verificarne le proprietà di assorbimento e fotoluminescenza.

Inoltre sono stati caratterizzati i ricoprimenti depositati su vetri. A tal proposito c'è da puntualizzare che l'utilizzo di substrati soda-lime è limitante per la banda di assorbimento presentata nell'UV. Tuttavia i campioni sono stati depositati su questa tipologia di substrati, di facile reperibilità e basso costo, per la necessità, trattandosi di uno studio preliminare, di realizzare numerosi ricoprimenti. D'altra parte era comunque possibile ottenere dalle misure una indicazione attendibile sulle proprietà di trasparenza del film nella regione di interesse. Per caratterizzazioni più approfondite alcuni ricoprimenti sono stati depositati anche su quarzo.

Tipicamente erano effettuate delle scansioni nel *range* di lunghezze d'onda da 200 a 900 nm, con una *scan rate* di 400 nm/s. All'inizio di ogni *run* di misura veniva acquisita la *baseline*, poi sottratta automaticamente alla misura del campione in corso.

Misure di trasmittanza e riflettanza di film sottili depositati su quarzo e su silicio, sono state acquisite con una sfera integratrice montata all'interno della camera dello spettrofotometro (Modello ISV 469, ricoperta internamente con solfato di bario).

§2. 2 Misure di spettroscopia ellissometrica

Al fine di determinare lo spessore e l'indice di rifrazione, i ricoprimenti depositati su silicio sono stati caratterizzati con ellissometria utilizzando un ellissometro V.A.S.E.32 J.A.Wollam Co. Measurements. Tipicamente la misura era effettuata nel *range* di lunghezze d'onda di 300-1000 nm, con uno *step* di 10 nm, e per due angoli di incidenza (65° e 75° dalla normale al campione) al fine di ottimizzare la procedura di fitting dei dati sperimentali.

In Figura 16 è riportato un tipico spettro. Per ogni combinazione di angoli e lunghezze d'onda vengono misurati i parametri Psi (Ψ) e Delta (Δ), che quantificano il rapporto tra i coefficienti di Fresnel relativi alle polarizzazioni p ed s del fascio riflesso dal campione.

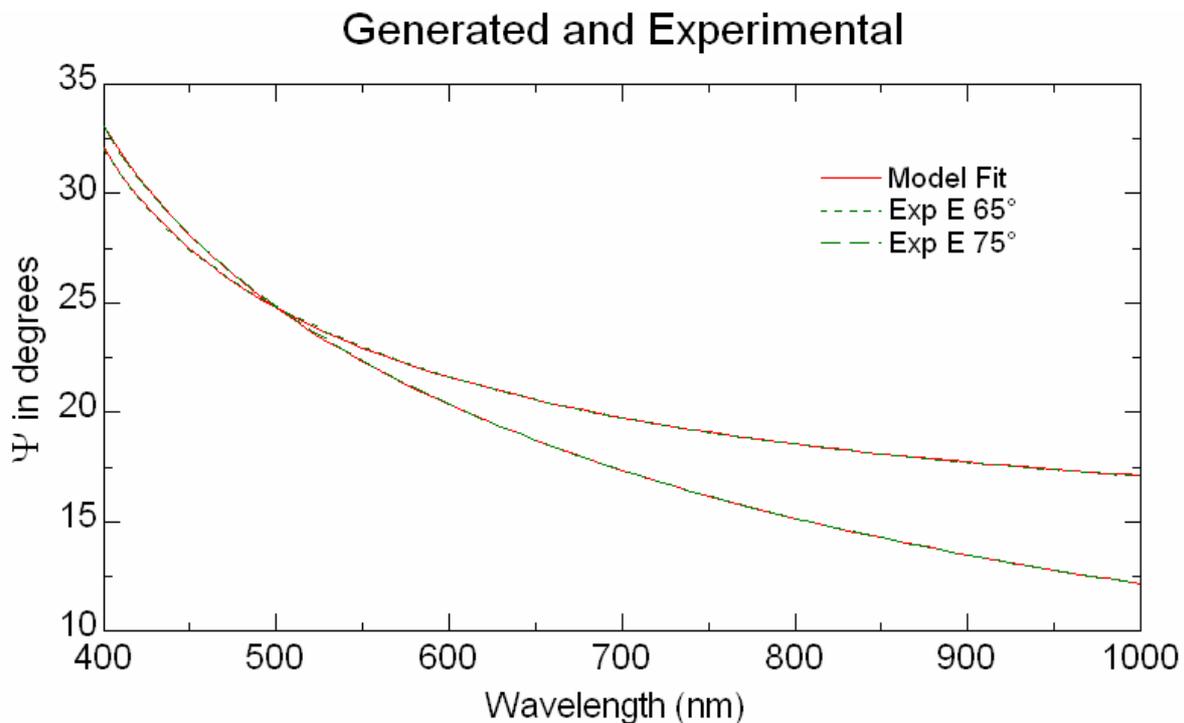


Figura 16 Tipica procedura di simulazione degli spettri di spettroscopia ellissometrica: in verde i dati sperimentali, in rosso i dati generati a partire dal modello del campione

In Figura 16 è anche riportato un esempio di *fitting* dei dati sperimentali per la stima dello spessore e delle costanti ottiche del film. La curva in rosso è relativa ai dati di Ψ generati a partire da un modello del campione, i cui parametri sono iterativamente variati al fine di ottimizzare (metodo dei minimi quadrati) il *best fit* con i corrispondenti valori sperimentali. Tipicamente, per la determinazione delle costanti ottiche si è utilizzato il modello di Cauchy per materiali trasparenti (nel *range* di analisi dei dati sperimentali).

§2. 3 Diffrazione a raggi X

Le polveri contenenti le nanoparticelle di sintesi sono state caratterizzate tramite XRD utilizzando un diffrattometro Philips PW1710 secondo una geometria ad angolo radente. Come radiazione incidente era impiegata la $K\alpha$ del rame ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), con filtro di Nichel, a 30kV e 40mA. I campioni venivano preparati distribuendo uniformemente la polvere essiccata su un pezzo di nastro biadesivo posizionato su vetrino soda-lime. Tipicamente la scansione di misura era condotta utilizzando i seguenti parametri: angolo di incidenza 3° , *range* di misura 20° - 60° ($2\theta^\circ$), *step* angolare 0.1° , tempo di conteggio per *step* pari a 10 secondi. La dimensione media dei cristalliti è stata dedotta dal fitting delle curve sperimentali attraverso la formula di Debye –Scherrer [44].

§2. 4 FTIR

Analisi di Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier sono state effettuate su alcuni dei ricoprimenti depositati su silicio, con uno spettrometro JASCO FT-IR 6300. Tipicamente le misure erano condotte su un *range* di 400-4500 cm^{-1} , con una risoluzione di 0,96 cm^{-1} .

CAPITOLO 3

§1. Ricoprimenti nanostrutturati contenenti ZnO di sintesi

Una serie di campioni è stata preparata a partire da una sospensione contenente nanoparticelle di ZnO, sintetizzate per via colloidale come descritto nel seguente paragrafo.

§1.1 Sintesi delle nano-particelle e deposizione dei films

Le nanoparticelle di ZnO sono state ottenute con una sintesi di tipo colloidale da soluzione. Due soluzioni venivano preparate disciogliendo rispettivamente 0.5000g di Zn(Ac)₂ in 22.5 mL di Dimetilsolfossido-DMSO- (soluzione1) e 0.7500g di Tetrametilammonio Idrossido-TMAH- in 7.5 mL di alcool Etilico –EtOH- (soluzione2) e lasciate in agitazione a temperatura ambiente per 10'. Quindi la soluzione 2 veniva iniettata con una pipetta goccia a goccia nella soluzione 1; la soluzione ottenuta (soluzione3) era lasciata in agitazione a temperatura ambiente per 5' e quindi posta in forno per un'ora ad una temperatura di 50°, al fine di stabilizzare elettrostaticamente le nanoparticelle formatesi.

La soluzione 3, dopo breve raffreddamento a temperatura ambiente, veniva divisa in 3 provette in parti uguali e ad ognuna di esse venivano aggiunti, in agitazione continua con il *tamper*, 0.15 mL di Dodecantiolo-Dod- come legante stabilizzante. Una sospensione di nanoparticelle era quindi ottenuta aggiungendo 10mL di Toluene in ogni provetta. Le sospensioni venivano poi centrifugate a 4000rpm per 5' al fine di separare le particelle. Queste erano quindi soggette a due cicli di lavaggio e centrifugazione in acetone. Una provetta contenente le nanoparticelle di ZnO era posta sotto vuoto al fine di eliminare completamente il surnatante e rendere le polveri idonee a successive caratterizzazioni con raggi X. Nelle rimanenti provette, le particelle venivano ridisperse aggiungendo 3 mL di Toluene e poste in ultrasuoni per qualche minuto al fine di rompere gli eventuali aggregati formatesi.

A partire dalla sospensione così ottenuta (che chiameremo Sz3), sono stati preparati campioni, del volume di 500 µL ciascuno, diluendo aliquote della sospensione con quantità via via crescenti di Toluene in provette *ependorf*. Ogni campione è stato impiegato per la deposizione di ricoprimenti su vetrini e su silicio. 100 µL di sospensione venivano prelevati dalla provetta, sottoposta ad un ciclo di centrifugazione a 10000 giri per un minuto al fine di depositare sul fondo le eventuali particelle aggregatesi, e iniettati sulla superficie del substrato per la preparazione del film via *spin coating*. Per ogni tipologia di diluizione, è stata variata la velocità di rotazione del portacampioni e il tempo di deposizione al fine di ottenere ricoprimenti di diverso spessore.

Le Tabella 1 sintetizza i campioni preparati; è riportata la denominazione del campione in funzione della concentrazione in volume della sospensione Sz3 e dei parametri impostati nello *spin coater*.

Tabella 1 Nomenclatura dei campioni contenenti ZnO, in funzione della diluizione della sospensione di sintesi e dei parametri di deposizione del film

			Concentrazione Sz3 (%)						
			100%	80%	60%	40%	20%	50%	10%
Param. coater (rpm x sec)	Spin	3000 x 10	Z1a	Z2a	Z3a	Z4a	Z5a	Z6a	Z7a
		1500 x 10	Z1b	Z2b	Z3b	Z4b	Z5b	Z6b	Z7b

Si è cercato di preparare campioni a partire da una sospensione più concentrata (Sz1), ovvero disperdendo in 1 mL di Toluene le nanoparticelle ottenute in ciascuna delle tre provette, analogamente alla procedura sopra descritta. Nella maggior parte dei casi il ricoprimento dei substrati risultava difficoltoso, anche variando di molto i parametri dello *spin coater*. Campioni sono stati ottenuti nelle condizioni sperimentali riportate in Tabella 2

Tabella 2 Nomenclatura dei campioni contenenti ZnO, in funzione della diluizione della sospensione di sintesi e dei parametri di deposizione del film

			Concentrazione Sz1 (%)
			50%
Param. coater (rpm x sec)	Spin	3000 x 10	Z6c
		1500 x 10	Z6d

Dopo la deposizione dei ricoprimenti, i campioni venivano posti in forno a 80° per 30', al fine di completare l'evaporazione del solvente con conseguente densificazione del film.

Inoltre i parametri utilizzati per il coating Z6d (vd. Tabella 2) sono stati impiegati per la deposizione di un ricoprimento a tre strati (i.e Trilayer Z = 3x Z6d); l'essiccazione in forno era effettuata dopo la formazione via spin coating di ogni singolo *layer*.

Il processo seguito per la deposizione dei campioni Z1b, Z6b, e Z7b è stato impiegato anche per ottenere dei ricoprimenti su quarzo, oltre che su silicio, al fine di ottimizzare alcune caratterizzazioni ottiche.

§1. 2 Caratterizzazione dei films

Innanzitutto sono state caratterizzate e polveri essiccate contenenti nanoparticelle di ZnO di sintesi; lo spettro XRD è riportato in Figura 17, con l'indicizzazione dei picchi secondo [12].

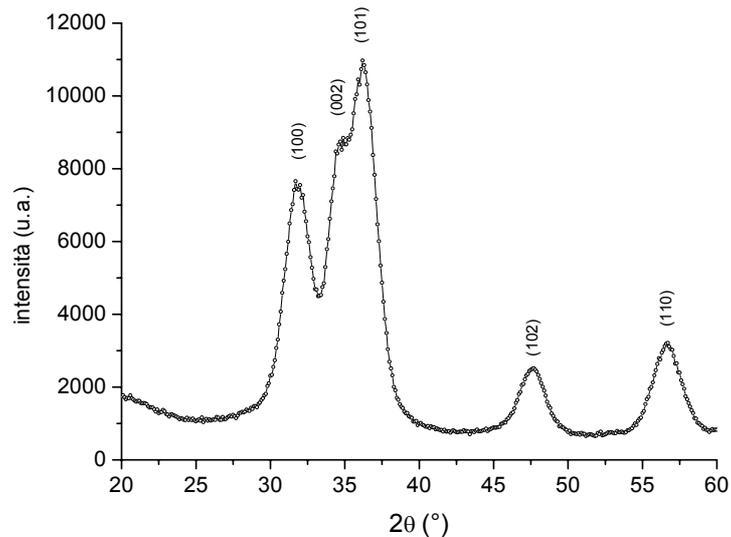


Figura 17 Spettro XRD delle polveri contenenti nanoparticelle di ZnO di sintesi.

I picchi di diffrazione dimostrano che le nanoparticelle sintetizzate cristallizzano secondo la struttura della wurtzite. Tale forma allotropica dell'ossido di zinco, che appartiene al gruppo spaziale P63mc, è quella più stabile in condizioni standard di temperatura e pressione.

L'allargamento dei picchi è tipico di una fase contenente particelle di dimensioni nanometriche. Dal *fitting* dei picchi più intensi, si è ricavata la FWHM, il cui valore è stato inserito nella formula di Scherrer per la stima della dimensione delle particelle: risulta un valore dell'ordine di $4,86 \pm 0,07$ nm.

In Figura 18 è riportato lo spettro di fotoluminescenza delle nanoparticelle di ZnO in sospensione, per un lunghezza d'onda di eccitazione pari a 370nm.

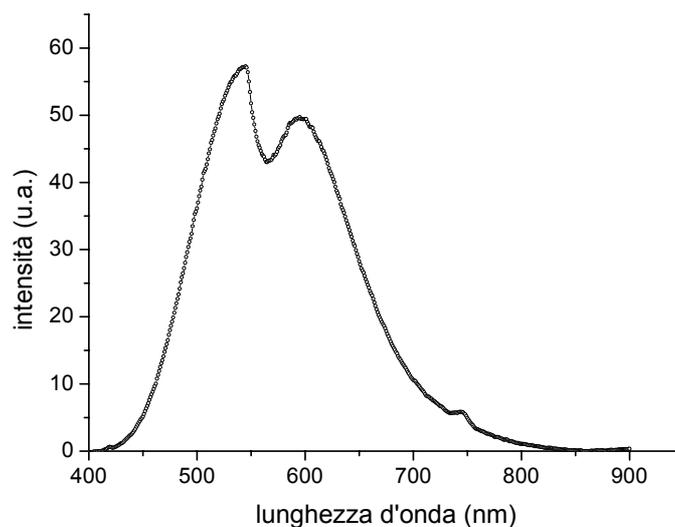


Figura 18 Emissione di fotoluminescenza delle nanoparticelle di ZnO sintetizzate per via colloidale; λ di eccitazione = 370 nm

I film depositati su silicio sono stati caratterizzati con spettroscopia ellissometrica, come descritto nel paragrafo 2.2 del CAPITOLO 2. Il grafico di Figura 19 riassume i valori di spessore ricavati dall'analisi dei dati sperimentali. I valori sono riportati in funzione della concentrazione della sospensione di sintesi in Toluene, in accordo alle Tabelle 1 e 2.

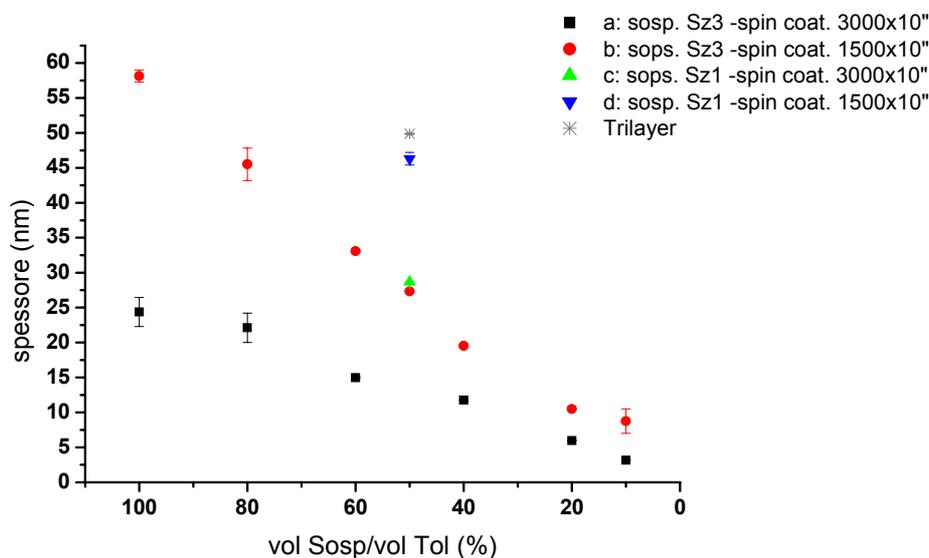


Figura 19 Spessori dei ricoprimenti con nanoparticelle di ZnO, come da spettroscopia ellissometrica

Si nota che agendo opportunamente sulla diluizione della sospensione di sintesi e sui parametri di deposizione è possibile ottenere ricoprimenti con spessori che vanno da qualche nanometro a 60 nm. Come descritto nel paragrafo precedente, i tentativi di ottenere film più stessi non hanno portato a risultati soddisfacenti, in quanto si ottenevano *coatings* con difetti, in particolare striature 'a raggiera'. Inoltre dalla deposizione del trilayer a partire da un singolo layer di spessore nominale dell'ordine di 25 nm, si è ottenuto un film di spessore di 50nm; questo è probabilmente dovuto ad effetti di diluizione dello strato sovrastante, che si va via via a depositare, nei riguardi dello strato sottostante già sottoposto ad essiccazione.

Si nota che è, inoltre, possibile realizzare una variazione fine degli spessori in funzione dei parametri di deposizione.

Nel grafico di Figura 20 sono riportati i valori di indice di rifrazione @600 nm ricavati dall'analisi dei dati di ellissometria. I valori sono riportati in funzione della concentrazione della sospensione di sintesi in Toluene, in accordo alle Tabelle 1 e 2.

In Figura 21 è invece riportata la curva di dispersione dell'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda per due campioni di diverso spessore.

Complessivamente si ottengono valori di indice di rifrazione di 1.75 ± 0.15 –per una lunghezza d'onda di 600nm; rispetto al valore di *bulk* (2,00 @600nm [12]), vi è una diminuzione dell'ordine del 13%, che può essere attribuita certamente ad una porosità presente nel ricoprimento e ad una eventuale presenza di fase amorfa.

I valori dimostrano, comunque, che è possibile impiegare questo tipo di nanoparticelle per la realizzazione di ricoprimenti ad alto indice di rifrazione.

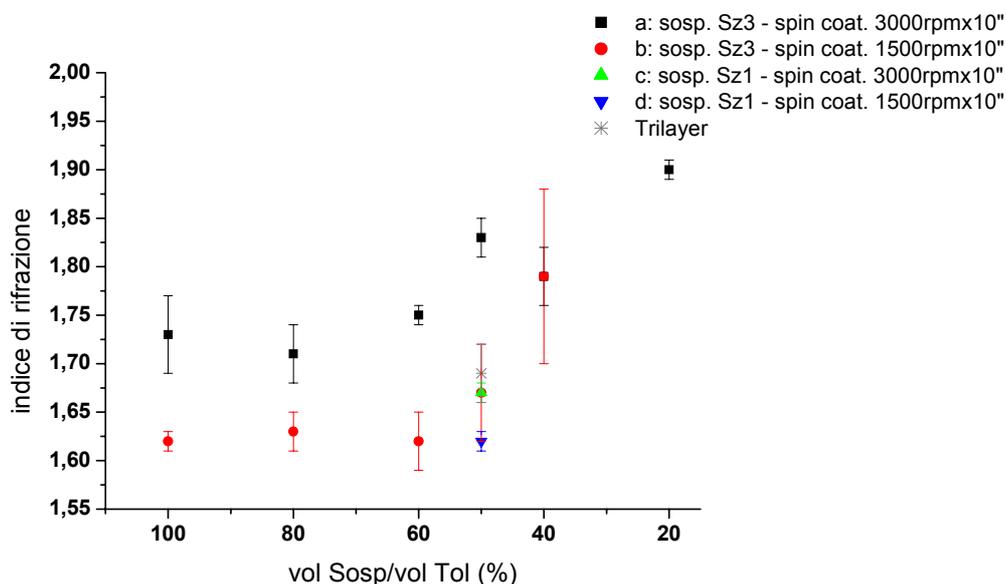


Figura 20 Valori dell'indice di rifrazione dei ricoprimenti con nanoparticelle di ZnO, ricavati da spettroscopia ellissometrica @600 nm.

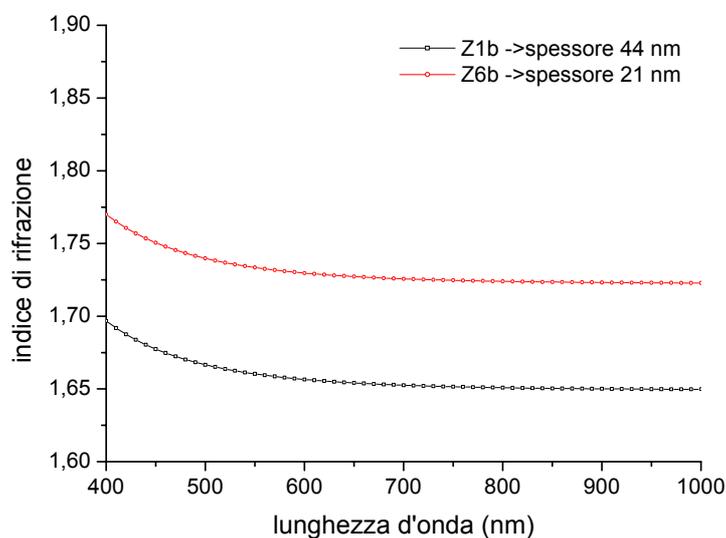


Figura 21 Indice di rifrazione vs. lunghezza d'onda per campioni di diverso spessore (Sosp. di nanoparticelle di ZnO -Sz3 Spin coat 1500rpmx10", vd §1.1)

Nelle Figure 22-23 sono riportati gli spettri di assorbimento dei ricoprimenti depositati su vetri a partire dalla sospensione diluita in 3 cc di toluene (per i dettagli si veda il paragrafo precedente), utilizzando come parametri di *spin coater* rispettivamente 3000 rpm x 10" e 1500

rpm x 10³. In Figura 21 sono riportati anche i dati di assorbimento relativi al film ottenuto depositando tre strati in successione (i.e *Trilayer*, vd. Paragrafo precedente).

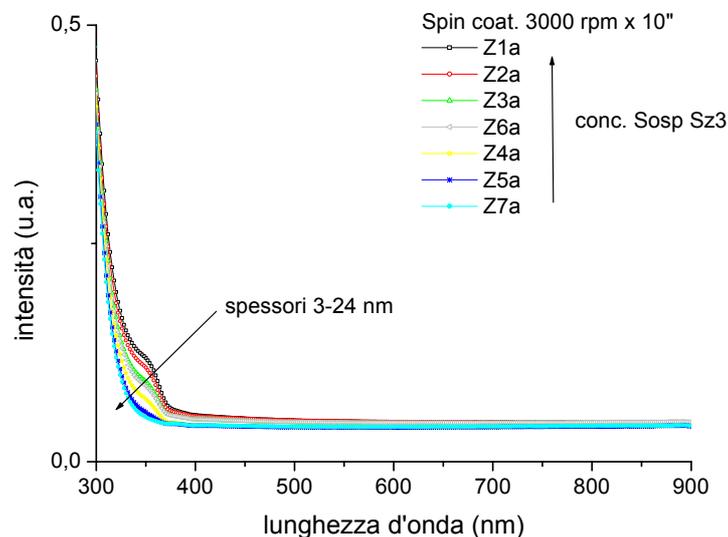


Figura 22 Spettri di assorbimento di ricoprimenti di diverso spessore depositati su vetri, contenenti nanoparticelle di ZnO

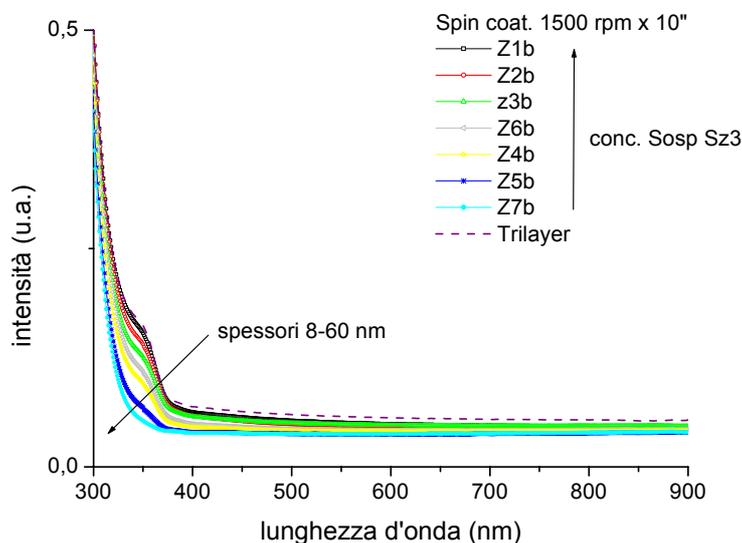


Figura 23 Spettri di assorbimento di ricoprimenti di diverso spessore depositati su vetri, contenenti nanoparticelle di ZnO

Le misure consentono di avere un'indicazione sulla buona trasparenza dei film nel *range* del visibile; si nota una debole dipendenza con lo spessore, attribuibile anche a fenomeni di 'scattering' specialmente a più basse lunghezze d'onda. E' visibile la soglia di assorbimento

dovuta alla presenza di particelle di ZnO, che appare per lunghezze d'onda nell'intervallo 380-350 nm.

Le caratteristiche di trasparenza e assorbimento sono confermate dalle misure di assorbimento dei campioni depositati su quarzo, riportati in Figura 24, per campioni caratterizzati da diversi spessori.

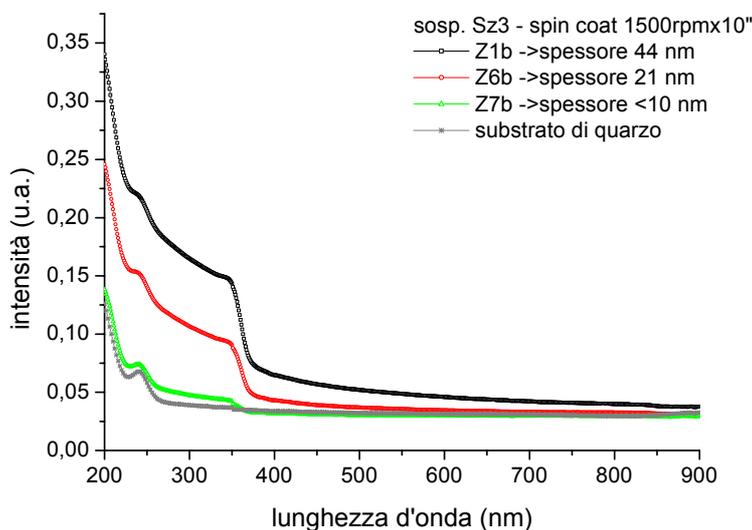


Figura 24 Assorbimento Uv-Vis per ricoprimenti con nanoparticelle di ZnO; films di diverso spessore depositati su quarzo

I campioni depositati su quarzo sono poi stati analizzati con lo spettrofotometro accessorizzato con sfera integratrice, per le caratterizzazioni di trasmittanza (T) e riflettanza (R), riportate rispettivamente nelle Figure 25 e 26.

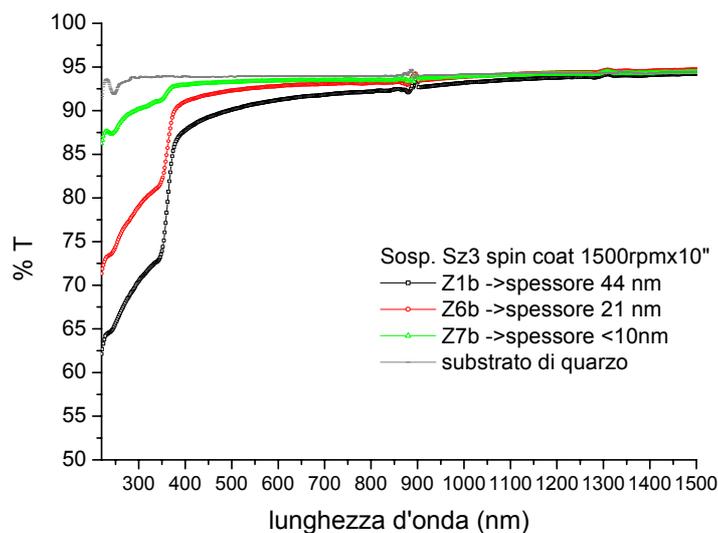
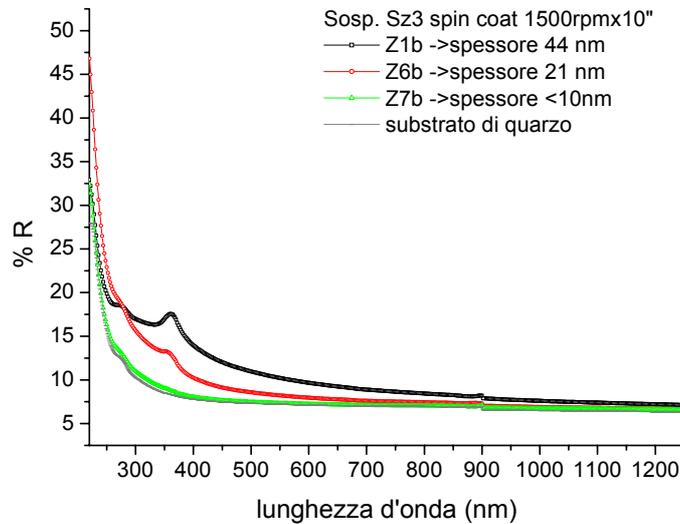
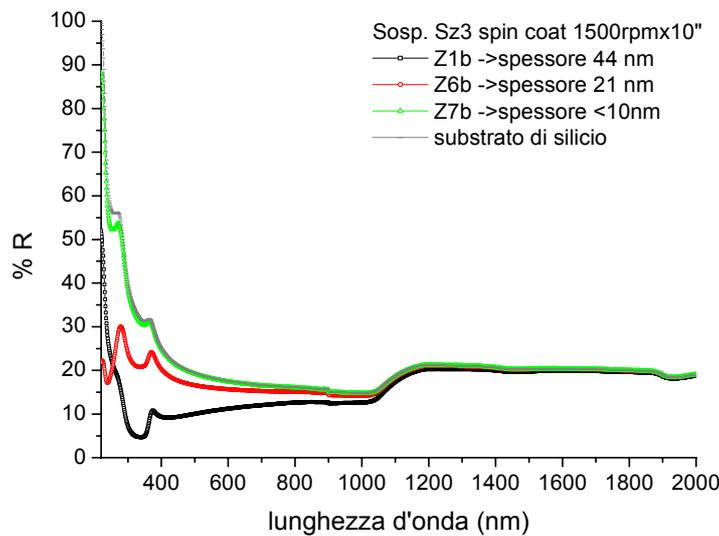


Figura 25 Trasmittanza (%) per ricoprimenti con nanoparticelle di ZnO; films di diverso spessore depositati su quarzo



**Figura 26 Riflettanza (%) per ricoprimenti con nanoparticelle di ZnO;
 films di diverso spessore depositati su quarzo**



**Figura 27 Riflettanza per ricoprimenti con nanoparticelle di ZnO;
 films di diverso spessore depositati su silicio**

Una buona trasparenza nel visibile, specialmente nel range di massimo rendimento di una cella al silicio -900÷1000, caratterizza i rivestimenti di diverso spessore, rendendoli idonei come *coating* di ricoprimento. La trasmittanza presenta una debole variazione in funzione dello spessore, passando da un valore pari al 93% per il campione più sottile (5 nm) ad un 91% del campione di spessore 44 nm, per una radiazione di lunghezza d'onda di 600nm.

La misure di riflettanza dei campioni depositati su silicio – riportati in Figura 27-, dimostrano che è necessario applicare un ricoprimento di almeno 20 nm per ottenere una apprezzabile diminuzione di radiazione riflessa.

Inoltre, ricordando la Figura 21, si nota che l'abbassamento di riflettività, passando dal campione Z6b al campione Z1b è da attribuirsi all'aumento di spessore (da 21 a 44 nm), più che ad un effetto di indice di rifrazione (che diminuisce passando da Z6b a Z1b).

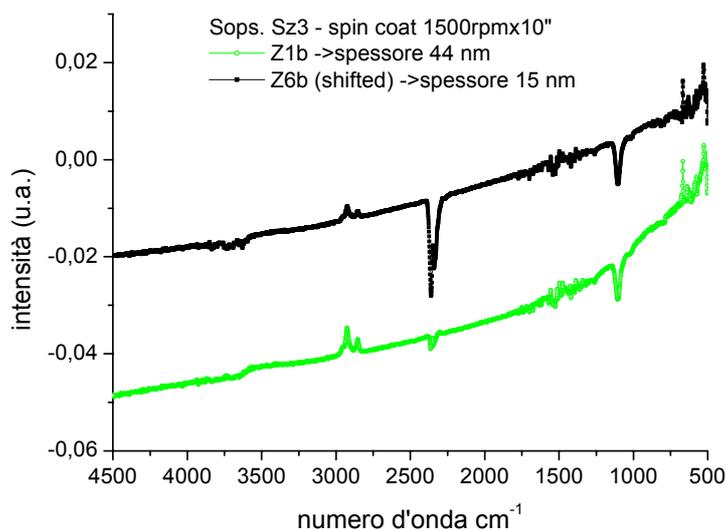


Figura 28 Analisi FTIR di due campioni con nanoparticelle di ZnO, caratterizzati da diverso spessore

In Figura 28, sono riportati gli spettri FTIR relativi a due campioni di diverso spessore. A parte i picchi dovuti a idrocarburi di contaminazione (attorno ai 2300 e 1000 cm⁻¹), è presente un doppio picco a 2922 e 2852 cm⁻¹ attribuibile allo *stretching* del legame C-H, presente nei gruppi metilici [45]. Questi sono certamente presenti nella catena del dodecantiolo usato come capping; potrebbero tuttavia essere dovuti al residuo di toluene all'interno del *film*.

§2. Ricoprimenti nanostrutturati contenenti TiO₂ di sintesi

Una serie di ricoprimenti con nanoparticelle di titania, è stata realizzata a partire da una sospensione di particelle TiO₂ di sintesi; nel paragrafo 3 verranno, invece, descritti i *films* contenenti nanoparticelle di TiO₂ reperibili in commercio.

§2.1 Sintesi delle nano-particelle e deposizione dei films

Una tipica sintesi di nanoparticelle di TiO₂ per via colloidale, prevedeva i seguenti passi . 2.56 mL di acqua millipore® venivano aggiunti a 18.7 mL di Metanolo; alla soluzione, mantenuta in agitazione a temperatura ambiente, venivano aggiunti 2.94 mL di HCl (al 37%) e quindi 6 mL di Ti-isopropossido, avendo l'accortezza di iniettare tale reagente goccia goccia molto lentamente. La soluzione era lasciata a temperatura ambiente per un'ora, e quindi scaldata a 70°, in un bagno silconico, per 4 ore e mantenuta in agitazione con lo *stirrer* magnetico. Il tutto era fissato ad una colonna di riflusso, al fine di mantenere costante il volume della soluzione durante la reazione in temperatura.

La sospensione, dopo raffreddamento a temperatura ambiente, veniva divisa in tre provette in cui era aggiunto acetone (in rapporto di circa 1:3) per la precipitazione delle particelle.

Le provette erano quindi poste in centrifuga, a 4000rpm per 5'; dopo l'eliminazione del surnatante le nanoparticelle ottenute venivano disperse in metanolo secondo diverse concentrazioni.

Il contenuto delle provette è stato ridisperso in 3 mL , in 2 mL e nell'ultimo caso in 1 mL di Metanolo. A partire da tali sospensioni (che chiameremo rispettivamente St3, St2 e St1) sono stati preparati campioni di diversa diluizione utilizzati per ricoprire i substrati secondo diversi parametri di deposizione.

La Tabella 3 riassume le diverse condizioni di preparazione dei ricoprimenti e la rispettiva denominazione.

Tabella 3 Nomenclatura dei campioni contenenti TiO₂ di sintesi, in funzione della diluizione della sospensione di sintesi e dei parametri di deposizione del film

		Concentrazione St3 (%)			Concentrazione St2 (%)			Conc. St1 (%)
		100%	80%	50%	80%	50%	20%	50%
Param. Spin coater (rpm x sec)	2000 x 30	T1a_3	T2a_3	T4a_3	T2a_2	T4a_2	T6a_2	T4a_1
	1500 x 30	T1b_3			T2b_2			
	2000 x 15				T2c_2			

Dopo la deposizione dei ricoprimenti, i campioni venivano posti in forno a 80° per 30', al fine di completare l'evaporazione del solvente con conseguente densificazione del film.

Inoltre, anche il prodotto di questa sintesi è stato sottoposto a caratterizzazione con raggi X.

Campioni analoghi a T1b_3, T2a_2, T6a_2, sono stati depositati anche su quarzo per una caratterizzazione ottica più approfondita.

§2. 2 Caratterizzazione dei films

Lo spettro XRD delle polveri essiccate contenenti nanoparticelle di TiO₂ di sintesi, è riportato in Figura 29; l'indicizzazione dei picchi dimostra che la fase cristallina è in forma di anatasio [42].

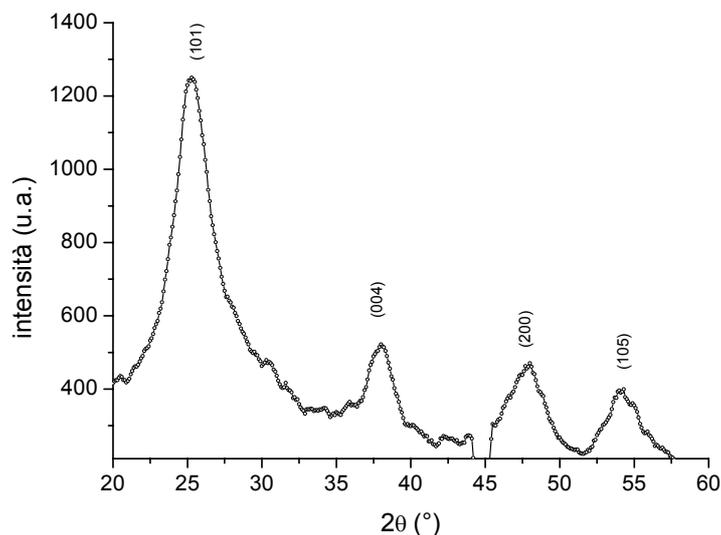


Figura 29 Analisi XRD delle polveri contenenti nanoparticelle di TiO₂ di sintesi

Dalla stima della dimensione delle particelle con la formula di Scherrer, risulta un valore dell'ordine di $5,55 \pm 1,39$ nm.

La Figura 30 mostra le proprietà di fotoluminescenza delle nanoparticelle di TiO₂ sintetizzate: è riportato lo spettro ottenuto per una lunghezza d'onda di eccitazione pari a 385 nm.

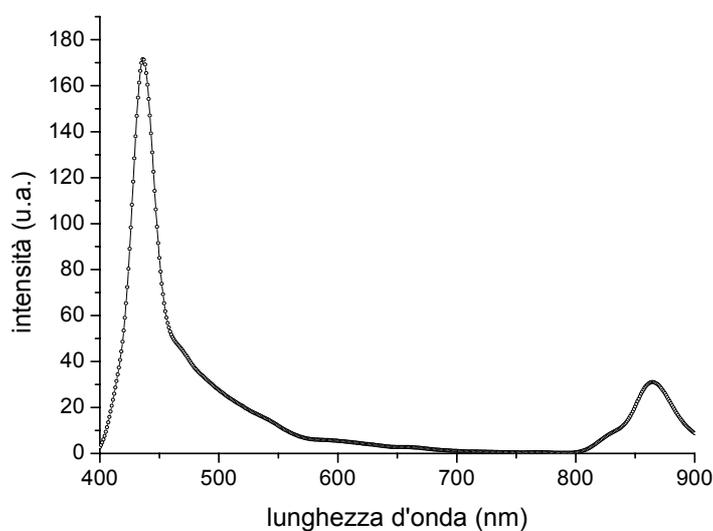


Figura 30 Emissione di fotoluminescenza delle nanoparticelle di TiO₂ sintetizzate per via colloidale; λ di eccitazione = 385 nm

I film depositati su silicio sono stati caratterizzati con spettroscopia ellissometrica, come descritto nel paragrafo 2.2 del CAPITOLO 2. Il grafico di Figura 31 riassume i valori di spessore ricavati dall'analisi dei dati sperimentali. I dati sono riportati in funzione della concentrazione della sospensione in Metanolo, secondo la Tabella 3.

Si nota che agendo sulle condizioni di diluizione, è possibile realizzare dei *films* in un ampio *range* di spessori che vanno da 150 nm ad una decina di nm.

Nel grafico di Figura 32 sono riportati i valori di indice di rifrazione @600 nm ricavati dall'analisi dei dati di ellissometria. I valori sono riportati in funzione della concentrazione della sospensione di sintesi in Metanolo, in accordo alla Tabella 3.

In Figura 33 sono poi riportate le curve di dispersione dell'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda per campioni di diverso spessore.

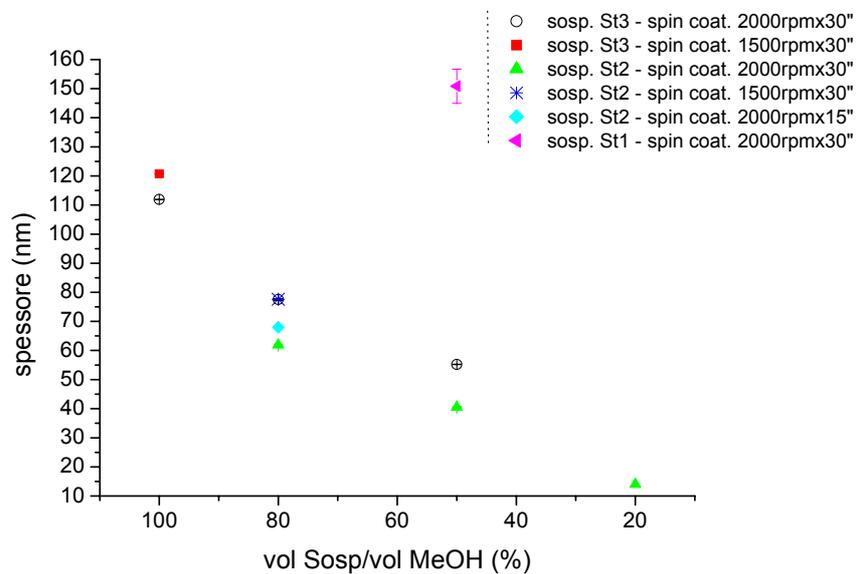


Figura 31 Spessori dei ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ di sintesi, come da spettroscopia ellissometrica

Si ottengono complessivamente valori dell'indice di rifrazione @600nm nell'intervallo $1,93 \pm 0,05$; si nota una diminuzione rispetto al valore di *bulk* (vd §3, CAPITOLO 1) dell'ordine di un 23%, che può essere attribuibile alla presenza di porosità nel film, ad una non completa densificazione o cristallizzazione delle particelle.

I valori dimostrano comunque che è possibile impiegare questo tipo di nanoparticelle per la realizzazione di ricoprimenti ad alto indice di rifrazione.

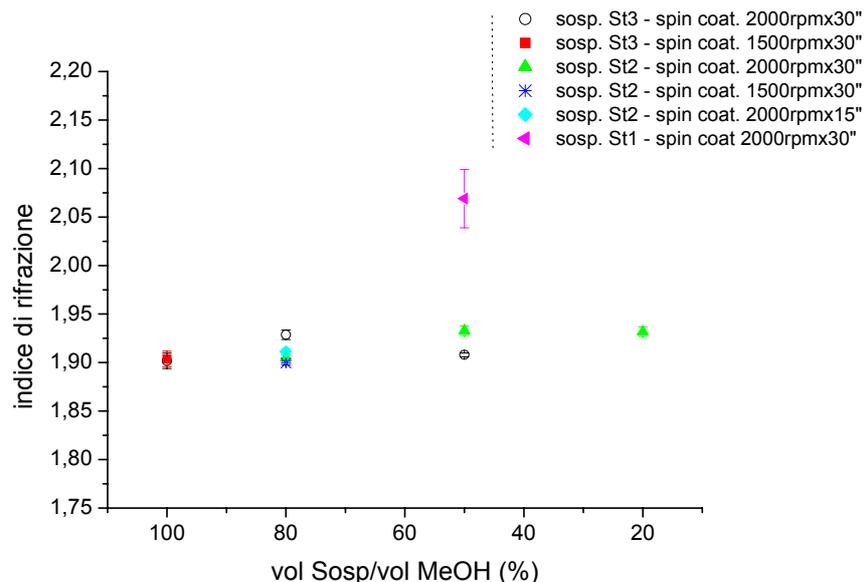


Figura 32 Valori dell'indice di rifrazione dei ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ di sintesi , ricavati da spettroscopia ellissometrica @600 nm.

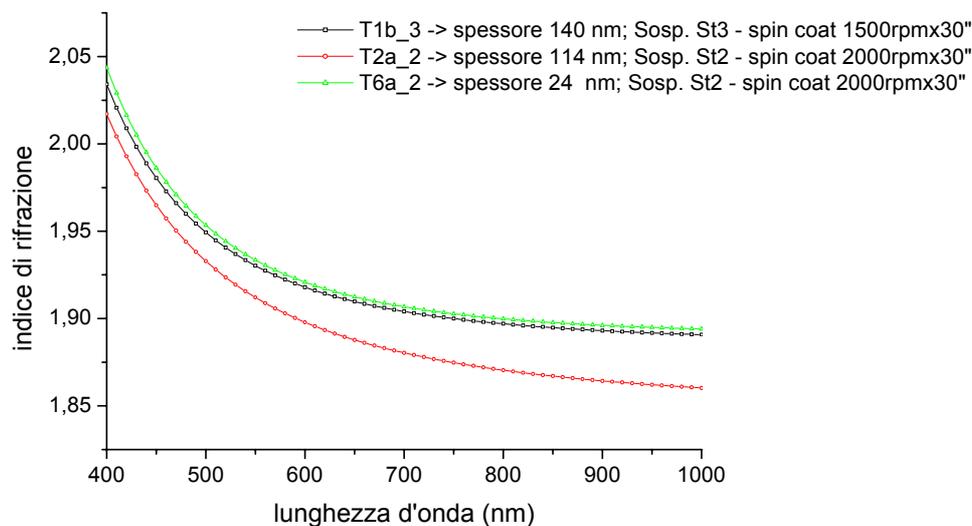


Figura 33 Indice di rifrazione vs. lunghezza d'onda per due campioni di diverso spessore, contenenti nanoparticelle di TiO di sintesi

Nelle Figure 34-35, sono riportati gli spettri di assorbimento dei ricoprimenti contenenti nanoparticelle di TiO₂ di sintesi e depositati su vetri. Tali misure danno una prima indicazione della trasparenza dei film nel *range* del visibile.

A seconda dello spessore del campione, si ha la modulazione della curva di assorbimento dovuta all'interferenza della radiazione che attraversa il film.

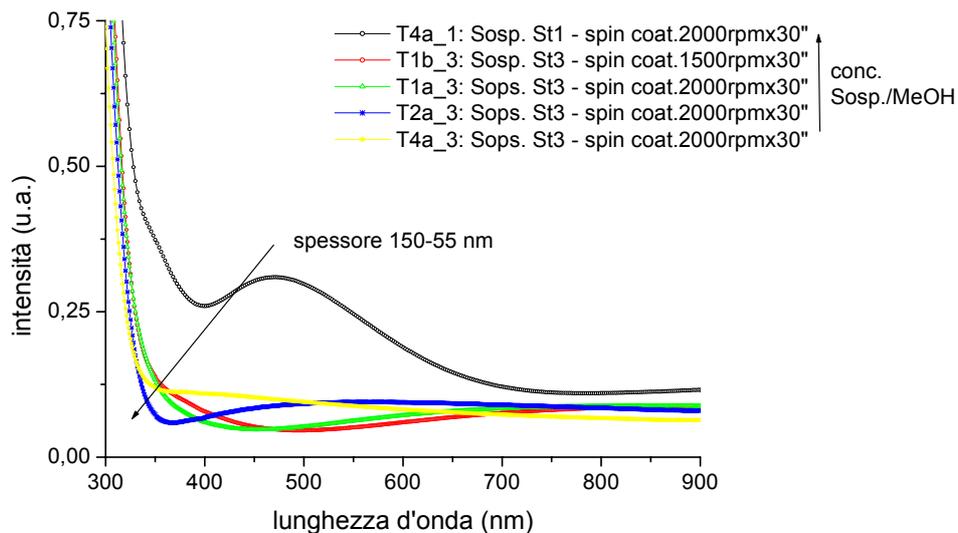


Figura 34 Spettri di assorbimento di ricoprimenti di diverso spessore depositati su vetri, contenenti nanoparticelle di TiO₂ di sintesi

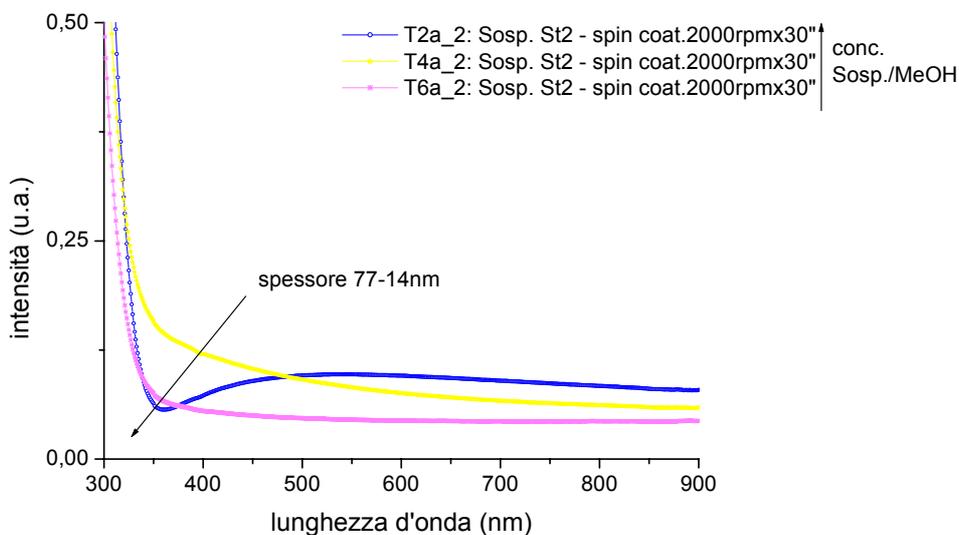
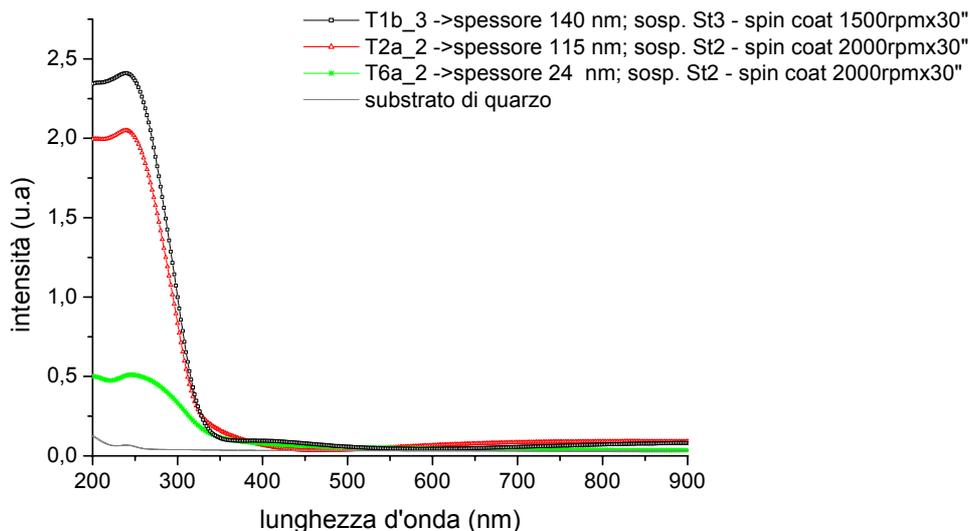


Figura 35 Spettri di assorbimento di ricoprimenti di diverso spessore depositati su vetri, contenenti nanoparticelle di TiO₂ di sintesi

La banda di assorbimento dovuta alle nanoparticelle di TiO₂, è visibile dettagliatamente solo nei campioni depositati su quarzo e riportati in Figura 36.

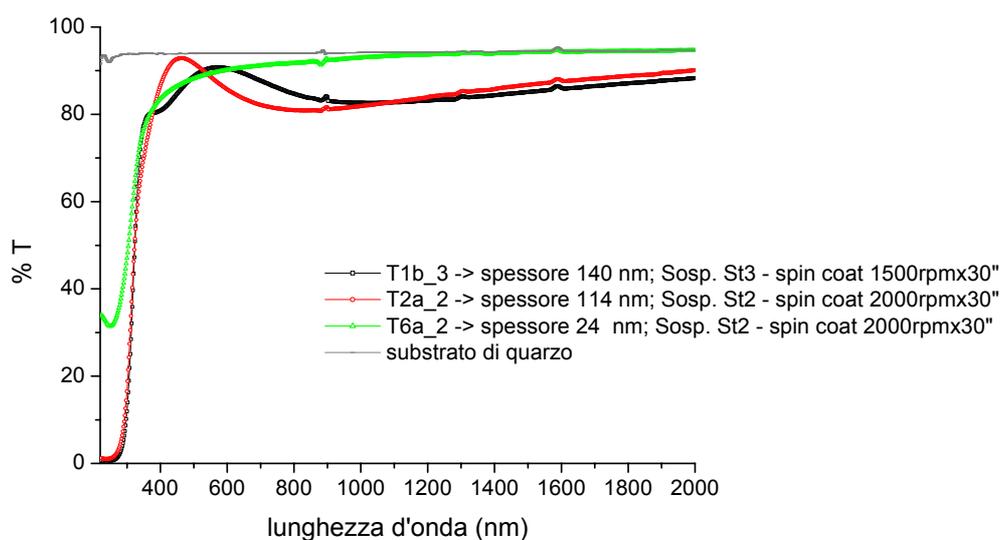
La soglia cade nel range UV, nell'intervallo di lunghezze d'onda 340-245 nm.



**Figura 36 Assorbimento Uv-Vis per ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ di sintesi ;
films di diverso spessore depositati su quarzo**

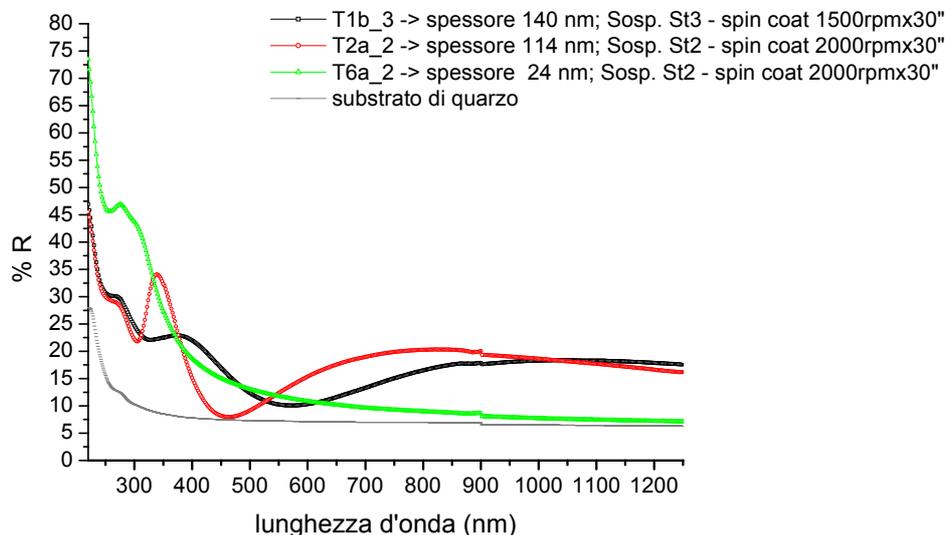
Si nota la buona trasparenza del film nel *range* del visibile, anche per spessori dell'ordine di centinaia di nm.

Questo è confermato anche dalle misure di trasmittanza effettuate su campioni di diverso spessore depositati su quarzo e riportati in Figura 37. Si nota tuttavia una debole dipendenza dallo spessore; ad esempio, considerando una lunghezza d'onda di 600 nm, si passa da una trasmittanza del 90% per il campione di spessore di 24 nm ad una trasmittanza dell'86% per spessori pari a 114 nm.



**Figura 37 Trasmittanza (%) per ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ di sintesi;
films di diverso spessore depositati su quarzo**

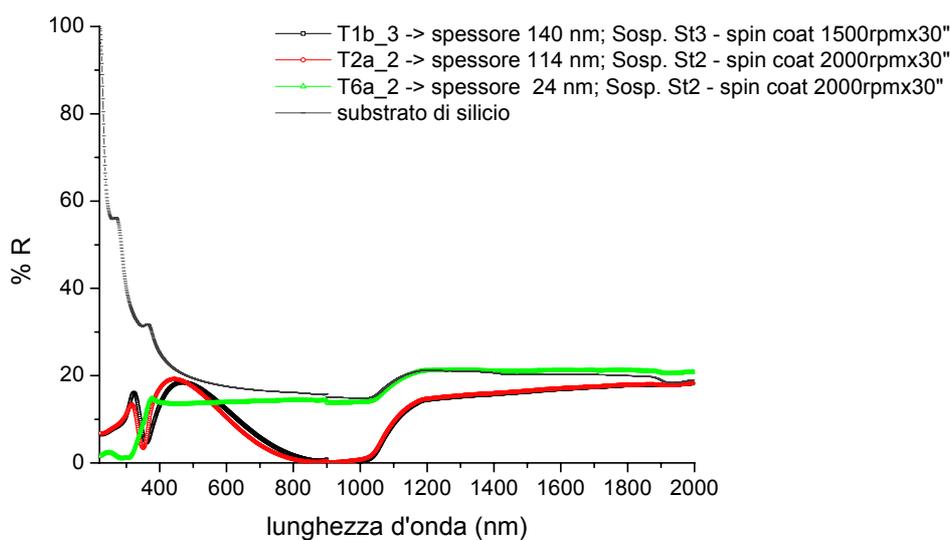
Le misure di riflettanza, riportate in Figura 38, dimostrano che c'è una dipendenza tra la radiazione riflessa e lo spessore del film. Riflettanza minore si ha per campioni con spessore dell'ordine dei 24 nm rispetto a ricoprimenti dell'ordine dei 100 nm.



**Figura 38 Riflettanza (%) per ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ di sintesi ;
films di diverso spessore depositati su quarzo**

I risultati precedenti sono validi per ricoprimenti depositati su quarzo che, di fatto, ha un indice di rifrazione intermedio tra 'l'aria' e il *coating* di nanoparticelle.

Per una più specifica analisi delle proprietà di riflettanza dei rivestimenti, sono state effettuate le misure dei corrispondenti campioni depositati su silicio, riportati in Figura 39.



**Figura 39 Riflettanza per ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ di sintesi ;
films di diverso spessore depositati su silicio**

Si nota che *films* con spessori di centinaia di nanometri, riescono ad ‘abbattere’ la riflettività, specialmente nel range che va dai 600 ai 1200 nm.

Ricordando il grafico di Figura 33, si può dedurre che questo è un effetto dovuto alla combinazione di indice di rifrazione e spessore. Ad esempio, il campione T2a_2, che ha un indice di rifrazione più basso degli altri (come già anticipato, probabilmente dovuto alle condizioni di deposizione), presenta comunque una riduzione della riflettanza analogamente al campione T1b_3, che è più spesso ed ha un indice di rifrazione più alto.

L’analisi FTIR, di cui sono riportati gli spettri in Figura 40, rivela la presenza di gruppi ossidrilici. E’ presente una banda allargata a 3366cm^{-1} , dovuta allo *stretching* del legame O-H, con intensità crescente con lo spessore. Gruppi ossidrilici sono presenti nel liquido disperdente impiegato –ovvero metanolo-, ma possono anche essere presenti alla superficie delle nanoparticelle.

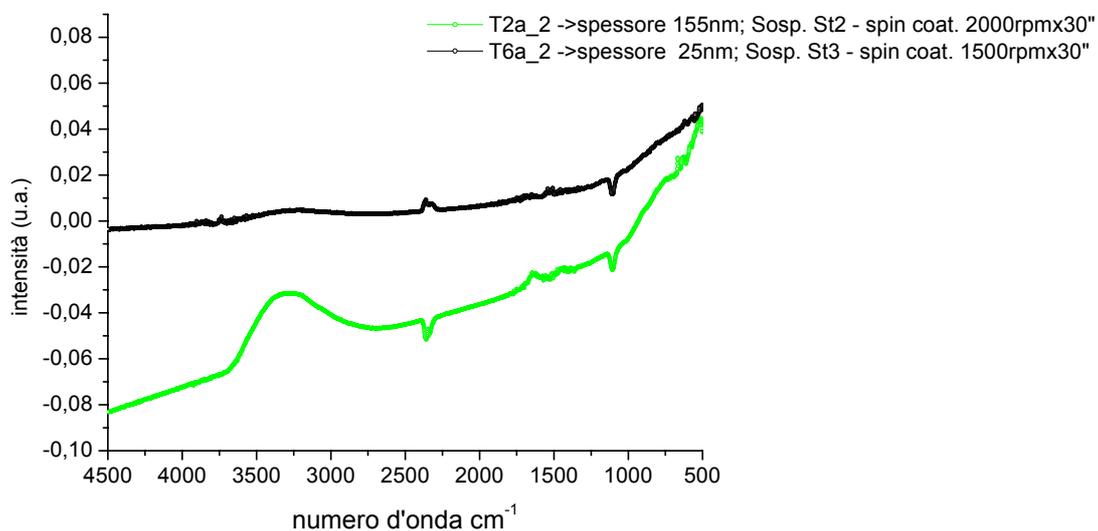


Figura 40 Analisi FTIR di due campioni con nanoparticelle di TiO₂ di sintesi, caratterizzati da diverso spessore

§3. Ricoprimenti nanostrutturati contenenti TiO₂ commerciali

In questo paragrafo è riportata la realizzazione e caratterizzazione dei ricoprimenti contenenti nanoparticelle di TiO₂ reperibili in commercio.

§3.1 Preparazione delle sospensioni e deposizione dei films

Una serie di ricoprimenti è stata preparata utilizzando nanoparticelle di TiO₂ già sintetizzate. Si tratta di nanoparticelle di dimensione nominale di 15 nm disperse in isopropanolo secondo una percentuale del 20% in peso.

Si è cercato di ottenere dei ricoprimenti a partire da tale sospensione commerciale. Tuttavia anche variando ampiamente la velocità di rotazione e il tempo di deposizione, si ottenevano campioni contenenti difetti, probabilmente per l'alta viscosità del liquido di partenza.

Quindi, per una prima serie di campioni, si sono diluiti 0.5 mL di sospensione commerciale in 5 mL di Metanolo, ottenendo una sospensione che chiameremo St5c. Aliquote di tale sospensione sono state via via diluite in quantità crescenti di metanolo ed utilizzate per la successiva deposizione dei *films*, secondo i parametri riassunti in Tabella 4.

Analogamente sono stati preparati dei ricoprimenti a partire da una sospensione (che chiameremo St3c) ottenuta aggiungendo a 0.5 mL di sospensione commerciale 3 mL di metanolo. La Tabella 4 riassume le diverse condizioni di successiva diluizione e deposizione.

Nell'ultimo caso, si è preparato un campione diluendo 400µL di sospensione St1c –ottenuta aggiungendo a 0.5 mL di sospensione commerciale, 1 mL di metanolo- con 100µL di metanolo (vd. Tabella 4).

Le varie tipologie di sospensione sono state impiegate per il ricoprimento di substrati (vetrini e pezzi di silicio), variando i parametri di *spin coating*.

Tabella 4 Nomenclatura dei campioni contenenti TiO₂ commerciali, in funzione della diluizione della sospensione di sintesi e dei parametri di deposizione del film

		Concentrazione St5c (%)					Concentrazione St3c (%)			Conc. St1c (%)
		100%	80%	60%	50%	20%	100%	80%	50%	80%
Param. Spin coater (rpm x sec)	2000 x 30	T1a_5c	T2a_5c	T3a_5c	T4a_5c	T6a_5c	T1a_3c	T2a_3c	T4a_3c	T2a_1c
	1500 x 30	T1b_5c					T1b_3c	T2b_3c	T4b_3c	

Dopo la deposizione dei ricoprimenti, i campioni venivano posti in forno a 80° per 30', al fine di completare l'evaporazione del solvente con conseguente densificazione del film.

Il processo seguito per la deposizione dei campioni T4a_5c, T1b_3c, è stato impiegato anche per ottenere dei ricoprimenti su quarzo, oltre che su silicio, al fine di ottimizzare alcune caratterizzazioni ottiche.

§3.2 Caratterizzazione dei films

In Figura 41 è riportato lo spettro di fotoluminescenza delle nanoparticelle di TiO₂ sintetizzate, per una lunghezza d'onda di eccitazione pari a 250 nm (si ricorda che in questo caso la dimensione nominale delle particelle è di 15 nm)

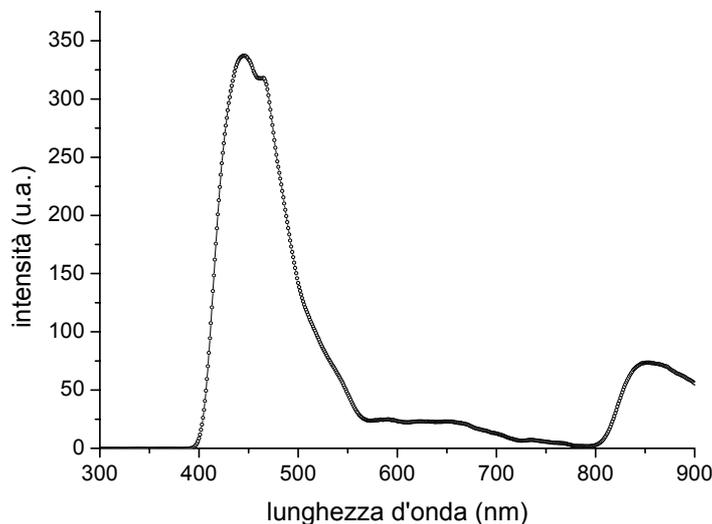


Figura 41 Emissione di fotoluminescenza delle nanoparticelle di TiO₂ sintetizzate per via colloidale; λ di eccitazione = 250 nm

I film depositati su silicio sono stati caratterizzati con spettroscopia ellissometrica, come descritto nel paragrafo 2.2 del CAITOLO 2. Il grafico di Figura 42 riassume i valori di spessore ricavati dall'analisi dei dati sperimentali. I dati sono riportati in funzione della concentrazione della sospensione in Metanolo, secondo la Tabella 4.

Si nota che agendo sulle condizioni di preparazione del film (diluizione, parametri di *spin coating*), è possibile realizzare ricoprimenti in un ampio *range* di spessori, che vanno dai 175 nm a qualche nanometro.

Nel grafico di Figura 43 sono riportati i valori di indice di rifrazione @600 nm ricavati dall'analisi dei dati di ellissometria. I valori sono riportati in funzione della concentrazione della sospensione di sintesi in Metanolo, in accordo alla Tabella 4.

Complessivamente si ottengono valori dell'ordine di 1.82 ± 0.06 -@600nm-, con una diminuzione del 27% rispetto al valore di TiO₂ *bulk* (vd §3, CAPITOLO 1), e di un 6% rispetto ai valori di indice di rifrazione dei *films* contenenti TiO₂ di sintesi (vd. §2.2, CAPITOLO 2). Questo potrebbe essere attribuito ad una più alta porosità del film, dovuto alla maggiore dimensione delle particelle (15 nm vs 5 nm), che ostacolerebbe il processo di 'densificazione' del ricoprimento.

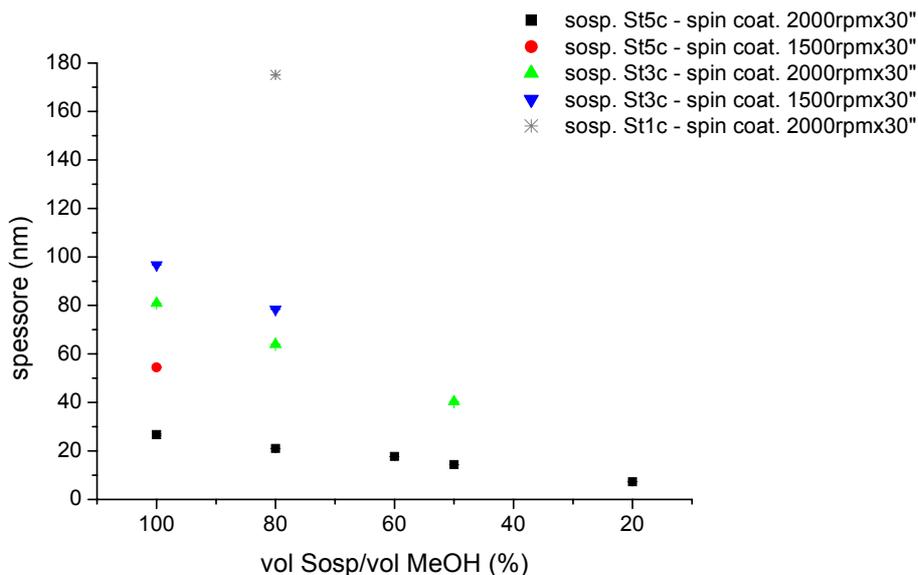


Figura 42 Spessori dei ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ commerciale ,
come da spettroscopia ellissometrica

I valori dimostrano comunque che è possibile impiegare questo tipo di nanoparticelle per la realizzazione di ricoprimenti ad alto indice di rifrazione.

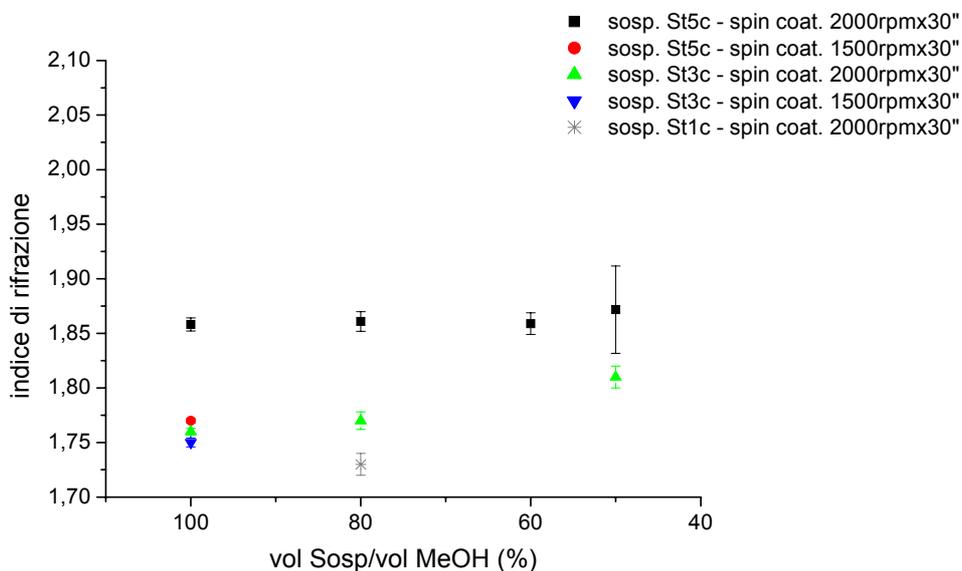


Figura 43 Valori dell'indice di rifrazione dei ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ commerciale,
ricavati da spettroscopia ellissometrica @600 nm.

In Figura 44 è invece riportata la curva di dispersione dell'indice di rifrazione in funzione della lunghezza d'onda per due campioni di diverso spessore.

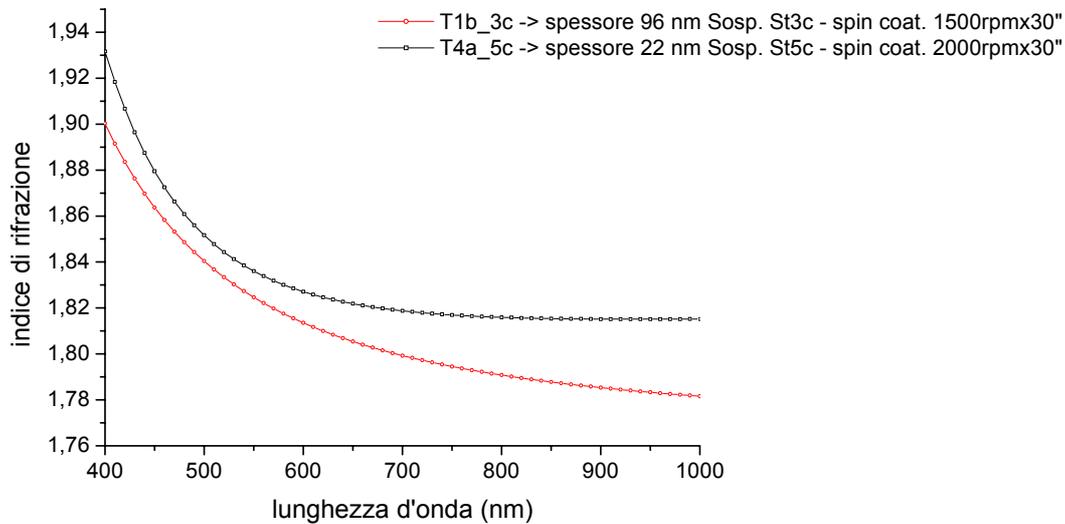


Figura 44 Indice di rifrazione vs. lunghezza d'onda per due campioni di diverso spessore, contenenti nanoparticelle di TiO commerciale

Nelle Figure 45-46, sono riportati gli spettri di assorbimento dei ricoprimenti contenenti nanoparticelle di TiO₂ di sintesi e depositati su vetrini. Tali misure consentono di avere una prima indicazione della trasparenza dei *films* nel *range* del visibile.

A seconda dello spessore del campione, si ha la modulazione della curva di assorbimento dovuta all'interferenza della radiazione che attraversa il film.

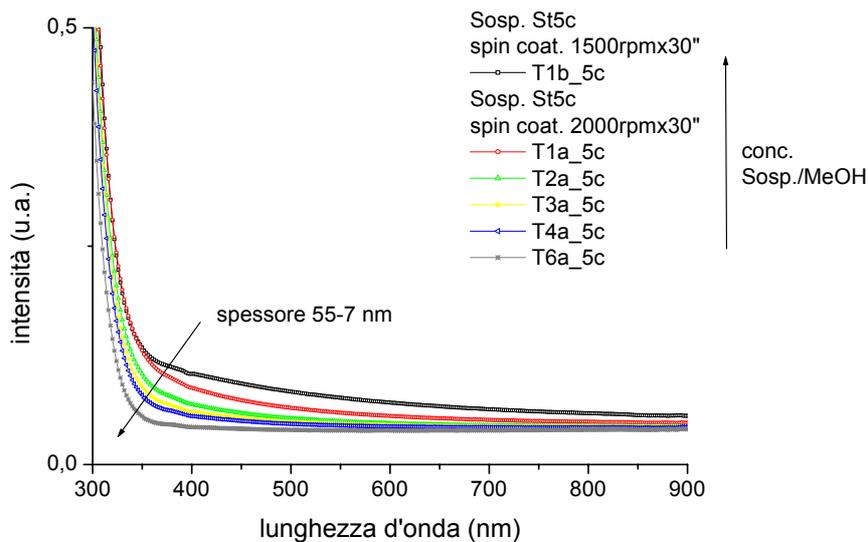


Figura 45 Spettri di assorbimento di ricoprimenti di diverso spessore depositati su vetrini, contenenti nanoparticelle di TiO₂ di sintesi

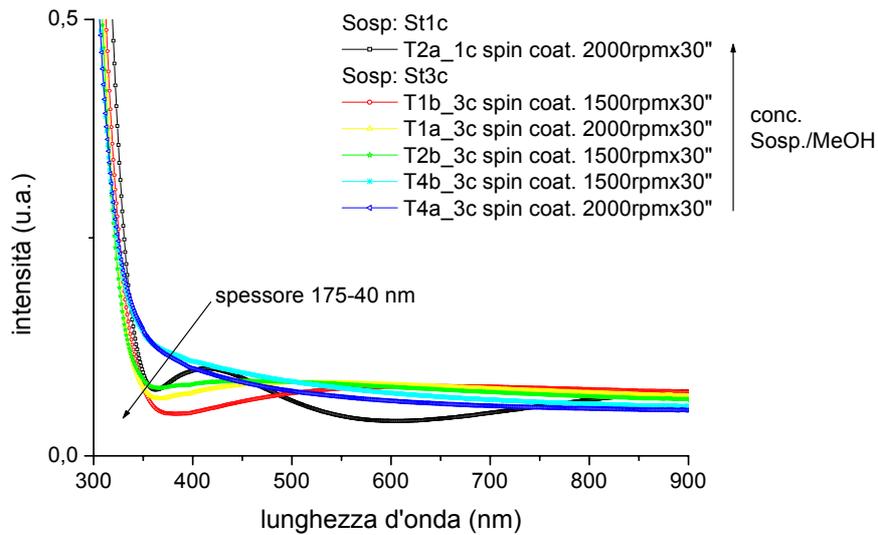


Figura 46 Spettri di assorbimento di ricoprimenti di diverso spessore depositati su vetri, contenenti nanoparticelle di TiO₂ di sintesi

La banda di assorbimento dovuta alle nanoparticelle di TiO₂, è visibile dettagliatamente solo nei campioni depositati su quarzo e riportati in Figura 47.

La soglia cade nel range UV, nell'intervallo di lunghezze d'onda 360-240 nm.

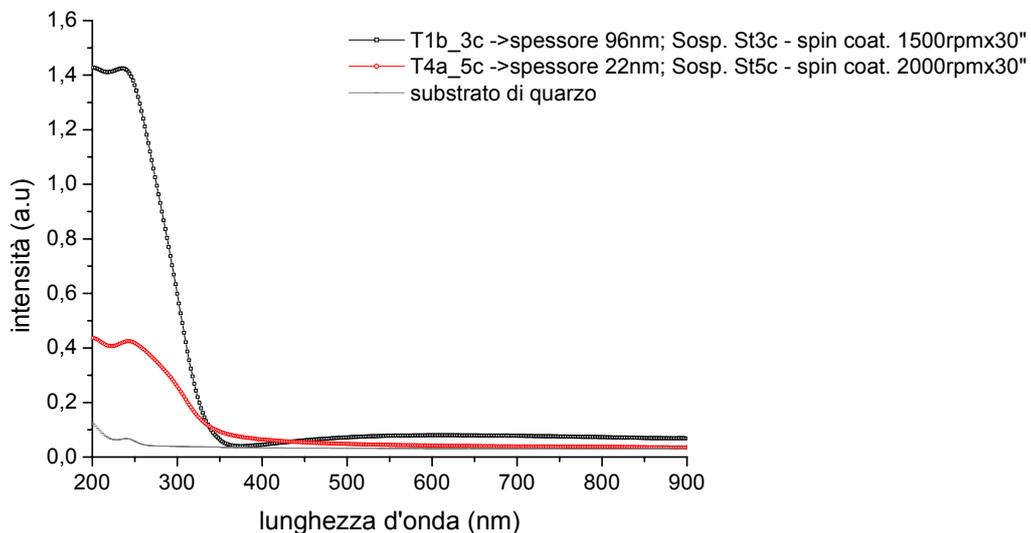


Figura 47 Assorbimento Uv-Vis per ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ commerciali; films di diverso spessore depositati su quarzo

Si nota la buona trasparenza del film nel *range* del visibile, anche per spessori dell'ordine di centinaia di nm; con una debole modulazione nel caso di spessore maggiore, probabilmente dovuta anche ad effetti di 'scattering'.

Questo è confermato anche dalle misure di trasmittanza effettuate su campioni di diverso spessore depositati su quarzo e riportati in Figura 48.

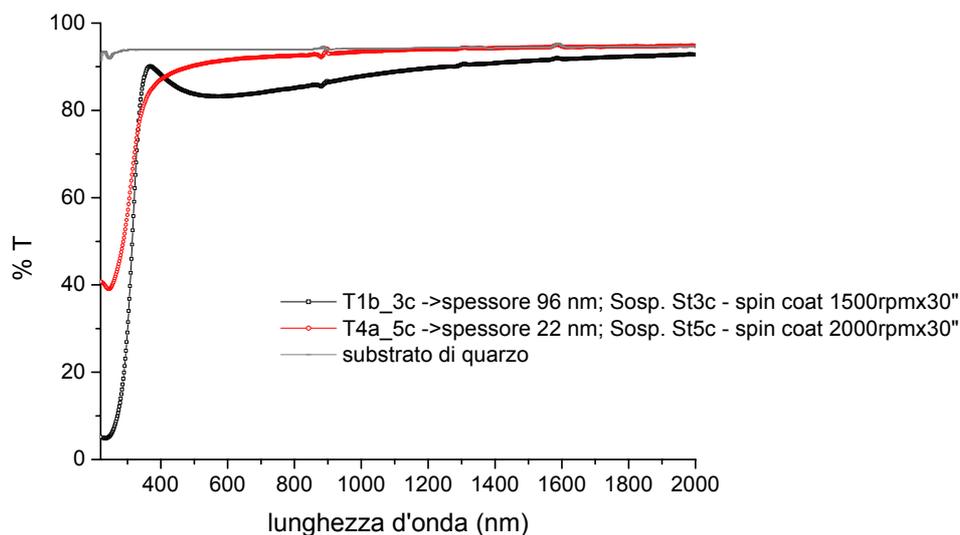


Figura 48 Trasmittanza (%) per ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ commerciali; films di diverso spessore depositati su quarzo

Si nota una diminuzione di trasmittanza dal 92% all' 83%, passando dal campione di spessore 22 nm, al campione di spessore 96 nm.

Analogamente al caso dei ricoprimenti con particelle contenenti TiO₂ di sintesi, le misure di riflettanza, riportate in Figura 45, dimostrano che c'è una dipendenza tra la radiazione riflessa e lo spessore del film. Riflettanza minore si ha per campioni con spessore dell'ordine dei 22 nm rispetto a ricoprimenti dell'ordine dei 100 nm. Questo nel caso di ricoprimenti depositati su quarzo, che come detto ha un indice di rifrazione intermedio tra l'aria e il *coating*.

Le caratterizzazioni di riflettanza su silicio, confermano che è il campione più spesso –96 nm- a presentare le migliori *performances* in termini di abbattimento della riflettività. Questo può essere dovuto sia allo spessore che al valore di indice di rifrazione, che è maggiore rispetto al campione più sottile (si ricordi il grafico di Figura 44).

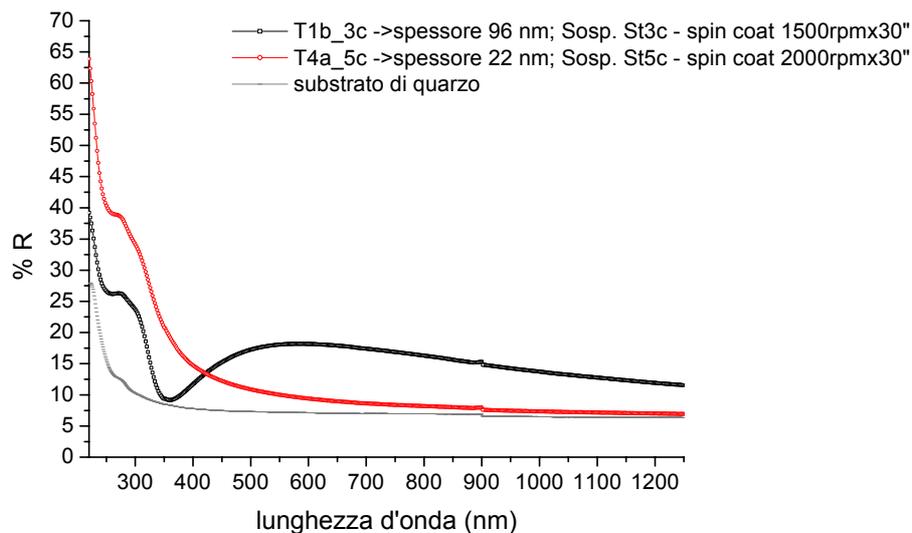


Figura 49 Riflettanza (%) per ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ commerciali; films di diverso spessore depositati su quarzo

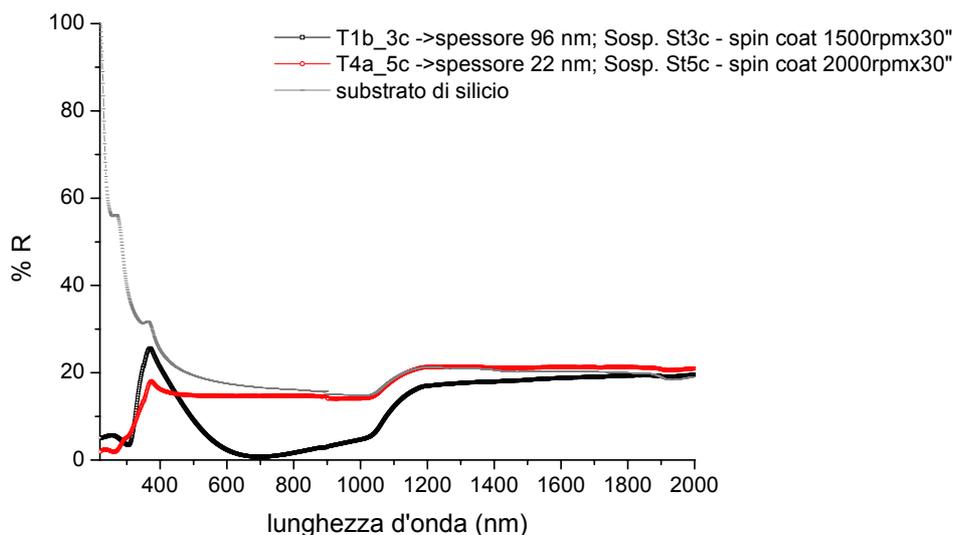


Figura 50 Riflettanza per ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ commerciali; films di diverso spessore depositati su silicio

L'analisi FTIR, di cui sono riportati gli spettri in Figura 51, rivela la presenza di gruppi ossidrilici: è visibile la banda allargata a 3366cm^{-1} , dovuta allo *stretching* del legame O-H, con intensità crescente con lo spessore. Gruppi ossidrilici sono presenti nel liquido disperdente impiegato –in questo caso sia isopropanolo che metanolo–, ma possono anche essere presenti alla superficie delle nanoparticelle.

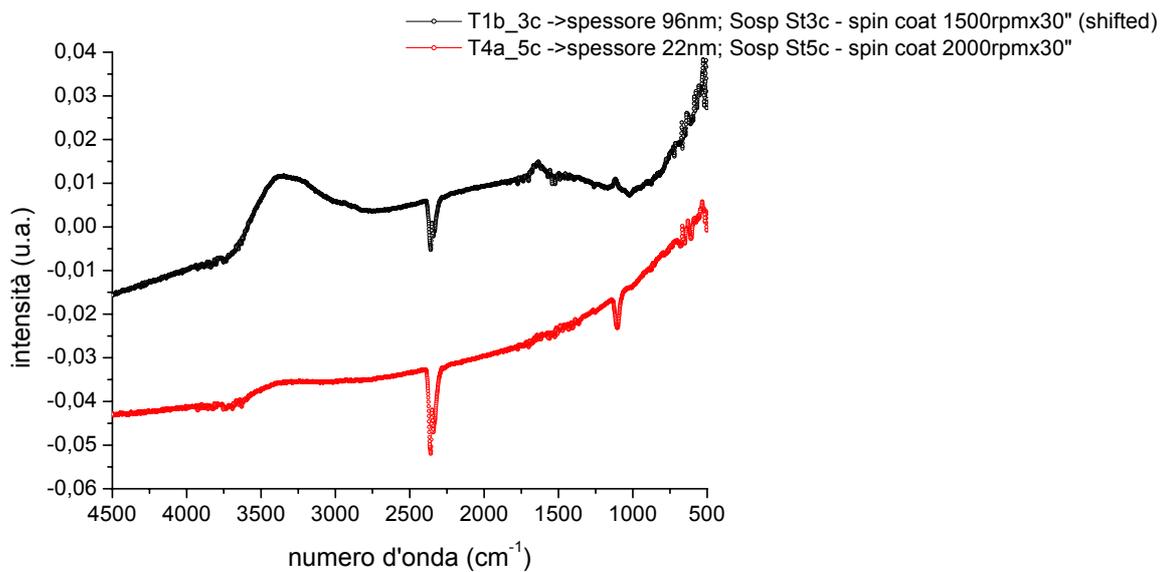


Figura 51 Analisi FTIR di due campioni con nanoparticelle di TiO₂ commerciali, caratterizzati da diverso spessore

§4. Ricoprimenti nanostrutturati composti da due strati

Al fine di combinare le proprietà delle due tipologie di ricoprimenti, ho realizzato dei *coatings* composti da due strati: uno contenente nanoparticelle di ZnO e l'altro contenente nanoparticelle di TiO₂, in entrambi i casi, di sintesi.

In particolare i films avevano questa struttura nominale:

- B1: strato sottostante contenente TiO₂ di spessore nominale 24 nm (analogo al campione T2a_2, vd §2.1); strato sovrastante con particelle di ZnO, di spessore nominale 21 nm (analogo al campione Z6b, vd. §1.1)
- B2: strato sottostante contenente nanoparticelle di ZnO, di spessore nominale 21 nm (analogo al campione Z6b, vd. §1.1); strato sovrastante contenente TiO₂ di spessore nominale 24 nm (analogo al campione T2a_2, vd §2.1)
- B3: strato sottostante contenente TiO₂ di spessore nominale 114 nm (analogo al campione T6a_2, vd §2.1); strato sovrastante con particelle di ZnO, di spessore nominale 21 nm (analogo al campione Z6b, vd. §1.1)

Tutti i campioni sono stati depositati su quarzo e silicio.

Le caratteristiche di assorbimento, trasmittanza e riflettanza sono in accordo con quanto visto precedentemente. I relativi spettri sono riportati rispettivamente nelle Figure 52-55.

Si notano la soglia di assorbimento nell'UV dovute sia alle particelle di ZnO che di TiO₂.

La trasparenza nel range del visibile è buona per tutte e tre le tipologie di campioni, in particolare per quelli più sottili (con valori del 89% @600 nm). E' da notare la più alta trasparenza del campione B2 rispetto a B1, che sono composti dalla stessa tipologia di strati, ma invertiti in disposizione.

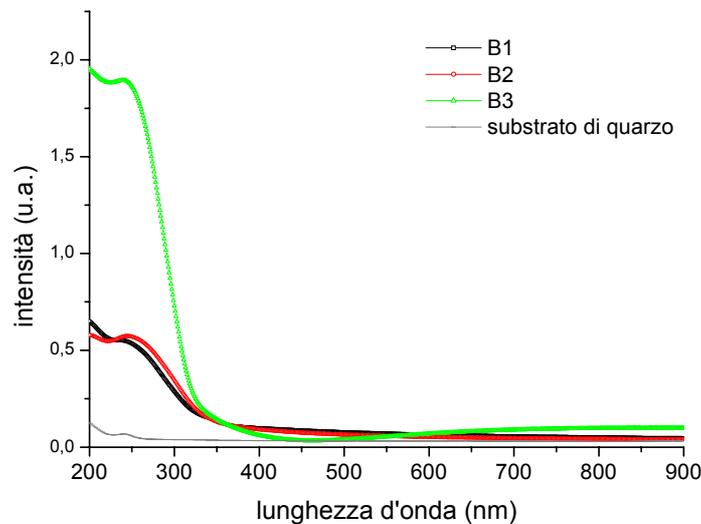


Figura 51 Assorbimento UV-Vis per *coatings* costituiti dalla sovrapposizione di due tipologie di ricoprimenti; *films* depositati su quarzo

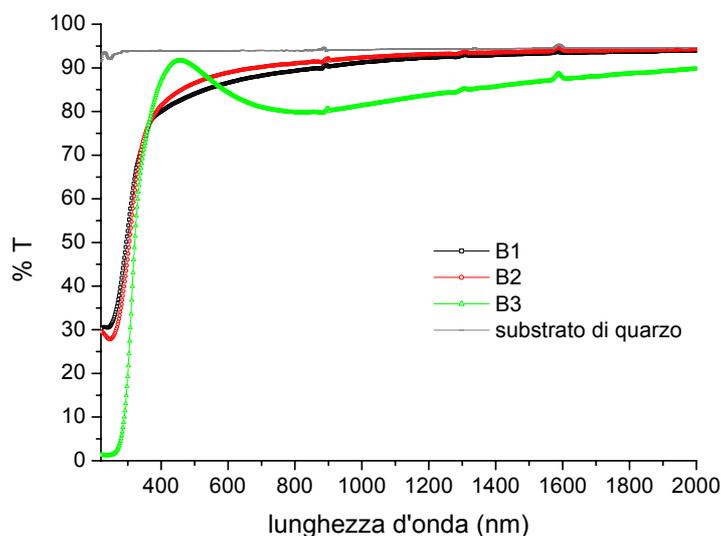


Figura 52 Trasmittanza (%) per *coatings* costituiti dalla sovrapposizione di due tipologie di ricoprimenti; *films* depositati su quarzo

Le misure di riflettanza dimostrano che c'è una dipendenza dallo spessore e dalla disposizione degli strati. Un ruolo importante è svolto dallo strato spesso di nanoparticelle di TiO₂, in accordo con quanto visto sopra; inoltre la disposizione del coating B1, ha un migliore effetto di 'abbattimento' della riflettività rispetto all'analogo –ma invertito- campione B2. Ulteriori indagini sono necessarie per meglio caratterizzare le diverse strutture e determinare le proprietà di questi bi-strati come ricoprimenti per ottimizzare l'efficienza di celle al silicio.

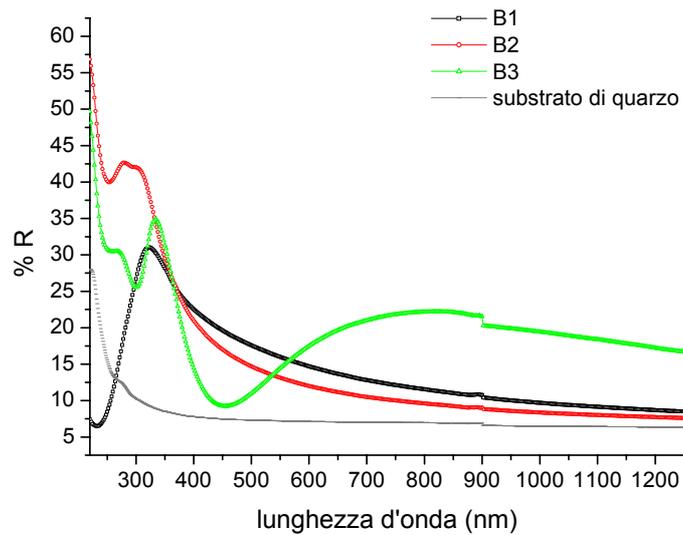


Figura 53 Riflettanza (%) per *coatings* costituiti dalla sovrapposizione di due tipologie di ricoprimenti; *films* depositati su quarzo

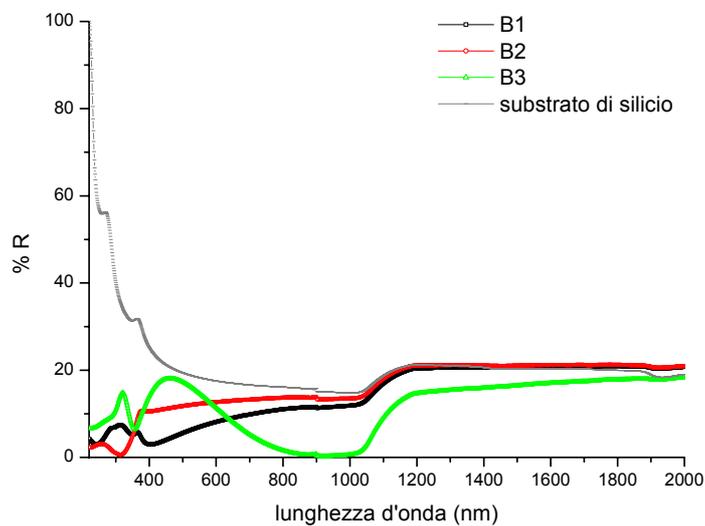


Figura 54 Riflettanza per *coatings* costituiti dalla sovrapposizione di due tipologie di ricoprimenti; *films* depositati su silicio

CONCLUSIONI

Nell'ambito di questo progetto, ho realizzato una serie di ricoprimenti contenenti nanoparticelle di ZnO e TiO₂.

Innanzitutto sono state portate a termine le sintesi delle particelle di questi semiconduttori, che presentano proprietà di luminescenza nel visibile a seguito di eccitazione con radiazione UV. In particolare le nanoparticelle di ZnO presentano una banda di luminescenza tra 500 e 650 nm, a seguito di eccitazione con radiazione di lunghezza d'onda pari a 370 nm. Le particelle ottenute hanno inoltre dimensioni di $4,86 \pm 0,07$ nm. Nel caso della sintesi di TiO₂, le particelle hanno dimensioni di $5,55 \pm 1,39$ nm e presentano due picchi di luminescenza a 436 nm e 865 nm, per una lunghezza d'onda di eccitazione di 385 nm.

Anche la sospensione contenente nanoparticelle reperibili in commercio, e di dimensione nominale di 15 nm, presenta proprietà di fotoluminescenza analoghe; due bande sono presenti a 445 e 852 nm per una eccitazione con lunghezza d'onda di 250 nm.

Agendo sulle condizioni di diluizione delle tre tipologie di sospensione ottenute, e sui parametri di *spin coating*, è possibile variare in maniera fine gli spessori dei ricoprimenti in un ampio range. In particolare, gli spessori dei films contenenti nanoparticelle di ZnO sono compresi tra 60 nm e 3 nm. Gli spessori dei coatings contenenti nanoparticelle di TiO₂ di sintesi sono compresi tra 150 nm e 14 nm, mentre quelli contenenti TiO₂ commerciali variano da 175 a 7 nm.

Le misure di spettroscopia ellissometrica, dimostrano che le varie tipologie di sospensioni sono idonee alla realizzazione di ricoprimenti ad alto indice di rifrazione. In particolare per quanto riguarda le nanoparticelle di ZnO si ottengono valori di indice di rifrazione di 1.75 ± 0.15 (@600nm); gli indici di rifrazione per ricoprimenti con nanoparticelle di TiO₂ di sintesi, sono dell'ordine di 1.93 ± 0.05 (@600nm), mentre quelli con particelle commerciali sono nel range 1.82 ± 0.06 .

I films ottenuti presentano *l'onset* di assorbimento nell'UV e buone proprietà di trasparenza nel visibile. Inoltre è possibile ottenere una modifica delle proprietà di riflessione del silicio, agendo sullo spessore, oltre che sull'indice di rifrazione del coating. Ad esempio, nel caso di nanoparticelle di ZnO si ottiene un abbattimento della riflettanza del substrato, già a partire da spessori di 20 nm.

Per le caratteristiche viste sopra, questi ricoprimenti potrebbero migliorare l'efficienza di celle al silicio. Ulteriori caratterizzazioni sono necessarie per chiarire questo aspetto.

Ad esempio, caratterizzazioni microscopiche quali AFM e SEM, consentirebbero di correlare la morfologia del ricoprimento con le caratteristiche di riflettività viste.

Inoltre ulteriori investigazioni sono necessarie per studiare sistemi contenenti entrambe le tipologie di semiconduttori viste.

Ulteriori indagini sono infine necessarie per meglio discriminare il contributo dei diversi meccanismi sul miglioramento delle *performances* delle celle.

RINGRAZIAMENTI

Vorrei innanzitutto ringraziare la mia famiglia.

Grazie a mio marito Riccardo, per avermi sostenuta in ‘questa pazza idea’ di concludere anche questo corso di studi, condividendone le fatiche e le soddisfazioni.

Grazie a Samuele, che diventa ogni giorno più bravo (anche nel dormire).

Grazie a mia mamma e a mio papà, che si sono sempre resi disponibili per aiutami a conciliare i vari impegni.

Grazie a tutti i ‘nonni’ e ‘zii’, che giocando con il piccolo Samuele, mi hanno permesso di poter dedicare qualche ora allo studio.

Vorrei ringraziare il prof. Martucci per l’accoglienza all’interno del suo gruppo di ricerca.

Grazie alla d.ssa Marta Dai Prè, per le numerose spiegazioni.

Un grazie a Michela, Laura e a tutte ‘le ragazze e ragazzi’ del Dipartimento di Ing. Meccanica-Settore Materiali, per la disponibilità e la condivisione dei momenti di lavoro.