



Sviluppo di processi di testurizzazione di substrati di vetro mediante tecnica Aluminium Induced Texture

M.L. Addonizio, E. Gambale, L. Fusco, F. Cominale, A. Antonaia

SVILUPPO DI PROCESSI DI TESTURIZZAZIONE DI SUBSTRATI DI VETRO MEDIANTE TECNICA ALUMINIUM INDUCED TEXTURE

M.L. Addonizio, E. Gambale, L. Fusco, F. Cominale, A. Antonaia (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare - Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Materiali e architetture di dispositivo per celle a multigiunzione basate su film sottili di silicio

Sviluppo di substrati con elevate proprietà di scattering della radiazione solare

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 METODOLOGIA SPERIMENTALE	6
2.2 TECNICA AIT: UNIFORMITÀ DI TRATTAMENTO SU LARGA AREA	7
2.3 SVILUPPO DI TRATTAMENTI CHIMICO-FISICI POST-ANNEALING	17
2.4 RELAZIONE TRA DIFFERENTI GEOMETRIE DI TESTURIZZAZIONE E PROPRIETÀ DI SCATTERING	21
2.5 DEPOSIZIONE DI OSSIDI TRASPARENTI E CONDUTTIVI SU VETRI TESTURIZZATI	26
2.5.1 GZO DEPOSITATO PER SPUTTERING	26
2.5.2 BZO DEPOSITATO PER MOCVD	31
2.6 REALIZZAIZIONE DI CELLE A FILM SOTTILE DI SILICIO	34
3 CONCLUSIONI	37
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	39
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI	41

Sommario

Substrati di vetro (Corning del tipo Eagle XG e Boroflat 33) con superficie testurizzata sono stati sviluppati utilizzando il metodo Aluminium Induced Texture (AIT). Esso si basa su una reazione chimica attivata termicamente tra il vetro ed un sottile film di alluminio sacrificale depositato per sputtering. Il trattamento termico condotto successivamente ad alta temperatura induce una reazione redox tra l'Al ed i silicati del vetro. I prodotti di reazione sono, infine, rimossi mediante etching chimico.

L'ottimizzazione del metodo AIT di testurizzazione del vetro è stato ottimizzato attraverso uno studio sistematico dei parametri di processo: condizioni di deposizione dell'Al e composizione dell'etching chimico. Esiste una relazione diretta tra le condizioni di deposizione dell'Al e l'uniformità di testurizzazione. Soluzioni miranti a ridurre gli stress termomeccanici tra vetro ed Al sono state sviluppate: deposizione di film di Al con stress intrinseco compressivo e deposizione di film di nitrato di alluminio con basso coefficiente di dilatazione termica. In entrambi i casi le superfici sono risultate uniformemente testurizzate.

Il convenzionale etching AIT con acido fosforico è stato sostituito da soluzioni di NaOH ed HF in quanto consente un miglior controllo del processo ed una completa rimozione dei prodotti di reazione. La durata ed il tipo di attacco (uso di miscele di acidi e trattamenti RIE) sono stati variati e sulle superfici risultanti, costituite da cavità di dimensione, profondità e uniformità di distribuzione differenti, sono state condotte caratterizzazioni ottiche, morfologiche e delle proprietà superficiali. Partendo dalle immagini AFM è stata sviluppata una routine di calcolo in ambiente MATLAB per estrarre gli istogrammi della distribuzione degli angoli e delle altezze delle cavità. Campioni con più ampia distribuzione delle cavità producono un haze ottico ed uno scattering angolare più alto. L'analisi è stata estesa anche alle strutture TCO/vetro.

Sul lato testurizzato del vetro sono stati depositati film sottili di TCO, utilizzando sia la tecnica sputtering che la tecnica MOCVD per la deposizione di film di ZnO drogato. La rugosità e l'uniformità dei film di ossido di zinco sono risultate fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante.

Allo scopo di valutare l'efficacia dei trattamenti condotti sulla superficie del vetro tramite la tecnica AIT e l'applicabilità di questi substrati testurizzati in dispositivi a film sottile di silicio, celle solari a base di silicio amorfo sono state realizzate utilizzando vetri testurizzati ricoperti con elettrodo frontale di ZnO:Ga depositato mediante sputtering. Rispetto al dispositivo realizzato su vetro flat si ottiene un migliore intrappolamento della luce sia per effetto di un light-scattering più efficiente della radiazione incidente sia per un efficace effetto antiriflesso.

Questo risultato conferma che il tipo di testurizzazione ottenuta e la dimensione dei particolari superficiali (ampiezza e profondità delle cavità) sono idonei ad indurre fenomeni efficaci di scattering della luce e che substrati di vetro testurizzati possono essere utilmente impiegati in celle fotovoltaiche a film sottile. L'affinamento della tecnica AIT ed un suo consolidamento in termini di applicazione industriale, con caratteristiche di larga area e basso costo, consentirebbe una significativa innovazione nel campo della produzione e commercializzazione di elettrodi frontali ad alta efficacia di scattering ottico da utilizzare in qualità di substrati nell'industria del fotovoltaico a film sottile.

1 Introduzione

Le tecnologie fotovoltaiche basate su film sottili di materiale semiconduttore hanno grandi potenzialità di riduzione di costo della tecnologia associata al cui miglioramento insieme allo sviluppo di tecnologie FV innovative, nei maggiori paesi industrializzati sono state dedicate risorse ingenti con risultati molto incoraggianti.

Obiettivo cruciale nella riduzione dei costi nel fotovoltaico a film sottile di silicio è la riduzione dello spessore dello strato attivo con conseguente riduzione dei costi e dei tempi di deposizione e miglioramento della stabilità nel tempo. Elemento cruciale per ottenere alte efficienze di conversione, utilizzando strati sottili di materiale attivo, è un eccellente confinamento ottico della radiazione solare all'interno di un dispositivo a film sottile.

L'intrappolamento della luce all'interno di una cella solare è ottenuto mediante lo sviluppo di strategie di light-trapping, a cui negli ultimi anni è stato dato notevole impulso, che si basano sull'utilizzo di un ossido trasparente e conduttivo (TCO) con una superficie di adeguata rugosità. E' noto che superfici testurizzate scatterano la luce solare che passa attraverso la cella aumentandone la lunghezza di cammino ottico e quindi l'assorbimento di fotoni nel dispositivo. Strategie di confinamento ottico intese a migliorare l'elettrodo frontale di TCO consistono in un miglioramento della testurizzazione superficiale in grado di produrre scattering della luce sempre più efficace nell'intero spettro d'interesse con conseguente miglioramento del fenomeno di light-trapping [1].

Differenti metodi sono stati usati per produrre scattering della luce in celle solari a film sottile come l'uso di front electrode a base di TCO testurizzati naturalmente o attraverso processi di etching post-deposizione. Dispositivi micromorfi su TCO con elevata capacità di light-scattering hanno raggiunto efficienze superiori al 12%. Elettrodi frontali sia a base di SnO_2 che di ZnO ad alto haze costituiti da doppia tessitura (grani di piccole dimensioni sovrapposti a strati a più ampia rugosità) sono stati introdotti nella fabbricazione di celle solari a film sottile di silicio. E' anche riportato l'uso di substrati con morfologie superficiali periodiche modulate. Nessuno di questi approcci ha dato una svolta significativa anche se studi di modelling ottico avanzato riportano che queste geometrie spinte di light-trapping hanno grandi potenzialità di incrementare ulteriormente le foto-correnti in celle molto sottili.

Un metodo alternativo al consolidato utilizzo di TCO naturalmente testurizzati è l'utilizzo di un processo che opera direttamente sul substrato di vetro con la creazione di una superficie di adeguata rugosità. Il maggior vantaggio di questo approccio è poter utilizzare strati di TCO molto sottili fabbricati con tecniche per larga area e di basso costo quali lo sputtering. Infatti, tale tecnologia non offre la possibilità di realizzare direttamente uno strato di TCO testurizzato atto a realizzare dispositivi fotovoltaici a film sottili di silicio con elevate performance, da qui nasce la necessità di utilizzare un substrato di vetro con morfologia di adeguata rugosità su cui depositare il TCO mediante sputtering per ottenere un efficiente scattering della luce incidente.

L'approccio su descritto per la testurizzazione del substrato ha la caratteristica di poter essere scalabile a grandi dimensioni per impiego industriale. Substrati da utilizzare come elettrodi frontali in PV a film sottile sono allo stato attuale monopolio di una sola azienda (Asahi Glass Corporation), manca, quindi, un mercato competitivo che porti ad un abbassamento dei costi, quindi lo sviluppo di attività di ricerca miranti all'ottenimento di substrati testurizzati risulta strategico.

Diversi metodi di testurizzazione del vetro sono stati proposti e sviluppati in anni recenti per applicazioni nel fotovoltaico a film sottile, sia in un'ottica di ulteriore riduzione dei costi sia per la possibilità che il texturing del substrato di vetro aumenti la capacità di light-trapping e quindi l'efficienza della cella solare. In particolare: etching chimico con acido fluoridrico [2], deposizione di coating da soluzioni liquide (tramite tecniche sol-gel) contenenti sfere di SiO_2 [3], sabbiatura [4], hot-embossing [5], Aluminium Induced Texture (AIT) [6], etching da plasma o reattivo con o senza litografia [7, 8]. E' riportato che vetri con superficie testurizzata ricoperti con TCO sono stati utilizzati in qualità di elettrodi frontali in celle solari a film sottile di silicio [9-11] con l'obiettivo di migliorarne le prestazioni tramite effetto light-trapping.

Nella precedente annualità sono stati sviluppati substrati di vetro Corning del tipo Eagle XG con superficie testurizzata utilizzando il metodo Aluminium Induced Texture (AIT). Esso si basa su una reazione chimica attivata termicamente tra il vetro ed un sottile film di alluminio sacrificale depositato per sputtering. E' stato condotto uno studio sistematico sul ruolo dei vari parametri coinvolti nel metodo AIT. I differenti parametri sono stati variati e le analisi risultanti sono state utilizzate per avere una migliore comprensione della correlazione tra i parametri del processo AIT e la risultante tessitura superficiale. Dispositivi fotovoltaici a film sottile di silicio fabbricati su substrati di vetro testurizzato hanno mostrato, rispetto al dispositivo realizzato su vetro flat, un miglioramento della corrente foto-generata nella regione rossa dello spettro, indicando la presenza di fenomeni di scattering con conseguente confinamento della luce.

L'affinamento della tecnica AIT ed un suo consolidamento in termini di applicazione industriale, con caratteristiche di larga area e basso costo, consentirebbe una significativa innovazione nel campo della produzione e commercializzazione di elettrodi frontali ad alta efficacia di scattering ottico da utilizzare in qualità di substrati nell'industria del fotovoltaico a film sottile.

Seguendo le indicazioni derivanti dai risultati conseguiti nella precedente annualità [12, 13], ulteriori e differenti aspetti andavano ancora studiati e migliorati. L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di sviluppare substrati di vetro testurizzati con elevate proprietà di scattering in tutto l'intervallo spettrale di interesse, in grado di determinare un efficiente effetto di light-trapping nelle celle fotovoltaiche. In particolare si è lavorato sul perseguimento dei seguenti obiettivi: i) ridurre le disuniformità di testurizzazione riscontrate, ii) sviluppare nuovi e differenti trattamenti chimico-fisici post-annealing, utilizzando sia metodi chimici che chimico-fisici con tecniche quali il Reactive Ion Etching (RIE) in associazione o meno alla tecnica AIT; iii) Il metodo AIT, sperimentato su vetro Corning del tipo Eagle XG, è stato utilizzato anche su vetri commerciali, quali i borosilicati, comunemente impiegati nella produzione di moduli fotovoltaici iv) sono state studiate e ottimizzate le caratteristiche dei particolari superficiali (dimensioni, profondità, forma, angolo di scattering preferenziale delle cavità) studiando la relazione tra le geometrie di testurizzazione e le proprietà di scattering ottico; v) si è cercato di migliorare complessivamente le prestazioni degli ossidi trasparenti e conduttivi, la cui deposizione su vetri trattati con AIT è stata sperimentata sia mediante sputtering che mediante CVD. L'efficacia dei trattamenti di testurizzazione del substrato ai fini del miglioramento del confinamento ottico nel dispositivo è stata valutata su celle a film sottile di silicio amorfo.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologia sperimentale

Il metodo AIT si basa su una reazione chimica attivata termicamente tra il vetro ed un sottile film di alluminio sacrificale depositato per sputtering. Il trattamento termico condotto successivamente ad alta temperatura induce una reazione redox tra l'Al ed i silicati del vetro. I prodotti di reazione sono, infine, rimossi mediante etching chimico.

L'attività sperimentale per l'ottenimento di substrati di vetro Eagle XG testurizzati è stata sviluppata attraverso più obiettivi sequenziali:

1. Sviluppo di un vetro testurizzato ed ottimizzazione delle sue caratteristiche di rugosità superficiale con particolare riguardo ai seguenti aspetti:
 - Ottimizzazione delle condizioni di deposizione dell'Al su vetro flat
 - Sviluppo di nuovi trattamenti di Etching chimico post-annealing
 - Caratterizzazione della superficie risultante
2. Deposizione di film di TCO sul lato testurizzato del vetro utilizzando differenti tecniche di deposizione: sputtering ed MOCVD

3. Realizzazione di dispositivi fotovoltaici a film sottile su tale substrato (TCO/ textured glass).

Le proprietà di scattering sono state misurate mediante indagini spettrofotometriche nel range UV-VIS-NIR con l'ausilio di uno spettrofotometro a doppio raggio della Perkin Elmer modello *Lambda* 900 (L900) dotato di sfera integratrice operante nel range 200 – 2500 nm.

La morfologia e le proprietà di superficie sono state analizzate mediante microscopia ottica (Zeiss mod. Axiopot), microscopia elettronica a scansione (SEM) (Leo mod.S360) e microscopia a forza atomica (AFM) (Veeco mod.NSIV). La struttura e l'analisi delle fasi è stata effettuata mediante diffrazione a raggi-x (GIXRD) (PANalytical X'PERT PRO MRD) con radiazione Cu $K\alpha$ in configurazione ad angolo radente.

Le proprietà di scattering delle superfici sono state derivate sia dalle misure spettrofotometriche che dalle immagini AFM.

Dalle misure spettrofotometriche è stato derivato il fattore di Haze, definito dalla relazione:

$$H(\lambda) = T_d(\lambda) / T(\lambda) * 100$$

dove T_d e T sono rispettivamente la Trasmittanza diffusa e globale. Il fattore di Haze è un parametro mediato non solo sul range spettrale ma anche sull'area dello spot del fascio incidente.

Dalle immagini AFM sono stati derivati la rugosità quadratica media (RMS), la distribuzione delle altezze e la distribuzione dell'angolo di inclinazione delle cavità.

La rugosità RMS è la deviazione standard dei valori di Z in una data area ed è definita dalla relazione:

$$RMS = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2 / N \right)}$$

Dove Z_{ave} è il valore medio di Z in una data area, Z_i è il valore dell' i -esimo punto, N è il numero di punti in una data area. RMS è un valore medio e non discrimina il tipo di irregolarità.

Per meglio caratterizzare la quantità di luce scatterata dalle superfici sia di solo vetro testurizzato che di ZnO/vetro sono state effettuate misure di Angular Resolved Scattering (ARS). Le misure ARS danno informazioni sulla distribuzione angolare della luce scatterata, a differenza del parametro di haze che dà indicazioni sulla quantità globale di luce scatterata dal materiale. La misura ARS è effettuata utilizzando un laser a 630 nm con incidenza normale al campione. Considerando uno scattering isotropo rispetto all'asse del fascio laser, l'intensità per ogni angolo viene calcolata integrando sul corrispondente segmento angolare. L'integrazione dell'area sottesa dalle curve ARS consente di determinare l'angolo di scattering preferenziale delle superfici rugose.

Poiché l'obiettivo del lavoro è quello di ottimizzare la testurizzazione del substrato su cui andrà poi depositato il layer di TCO è stato ritenuto opportuno approfondire l'analisi investigando il profilo di scavo (profondità, larghezza e orientazione angolare dello scavo).

2.2 Tecnica AIT: uniformità di trattamento su larga area

La tecnica AIT di testurizzazione della superficie di un substrato di vetro è realizzata attraverso quattro step secondo lo schema riportato in Fig. 1:

- a) Pulizia del substrato di vetro
- b) Deposizione di un layer metallico
- c) Annealing in aria o in atmosfera controllata per indurre la reazione redox tra la silice del vetro ed il film sottile di metallo

d) Etching chimico di rimozione dei prodotti di reazione.

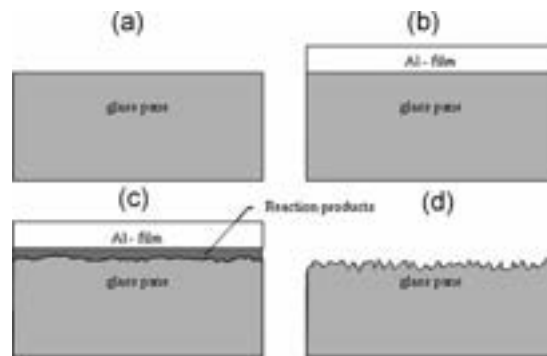


Figura 1. Sequenza del processo della tecnologia AIT.

Come substrato di vetro è stato utilizzato un vetro della Corning del tipo Eagle XG di dimensioni 100 mm x 50 mm. I trattamenti termici sono stati condotti in una fornace *Lenton* con una rampa di riscaldamento di 0.1 °C/sec, la temperatura del campione è stata misurata mediante una termocoppia *Watlow* posizionata sull'holder ceramico di supporto del campione.

Nella precedente annualità del progetto sono stati analizzati campioni realizzati con un layer sottile di Al depositato mediante magnetron sputtering planare operante "in scansione" in modalità MF ad una pressione di processo $p = 8 \text{ mtorr}$, $v_{\text{scansione}} = 2000 \text{ mm/min}$; in assenza di riscaldamento del substrato e ad una potenza $P = 3000 \text{ W}$. I film sottoposti ad annealing presentavano disuniformità di testurizzazione.

Alla base della procedura sperimentale della tecnica AIT c'è la reazione redox tra il metallo (M) ed il vetro (V): una reazione tra reagenti allo stato solido. La mobilità dei reagenti attraverso l'interfaccia $M - V$ è innescata da processi di migrazione che, durante l'annealing, danno luogo a processi diffusionali a cui contribuiscono due diverse concause: gli *stress tensili* che si registrano a causa dei diversi coefficienti di espansione tra l'alluminio ed il vetro ed i *difetti residuali* che, invece, si generano in corrispondenza dei punti di nucleazione.

In questa sede analizzeremo gli effetti macroscopici degli stress termici che nascono dai differenti coefficienti di espansione tra metallo ($23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e vetro ($3.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) (mismatching termico). Nel caso specifico, durante l'annealing si generano degli stress di tipo tensile perché il coefficiente di espansione del substrato è minore rispetto a quello del film sottile.

Gli stress termici hanno due effetti differenti sul vetro testurizzato: da un lato contribuiscono alla diffusione, dall'altro inducono una disuniformità macroscopica di testurizzazione (vedi fig.2). La disuniformità macroscopica ha delle implicazioni anche sul piano microscopico: le aree interessate dagli stress termici risultano meno attaccate, infatti in tali zone si misura una rugosità RMS di ~50 nm a differenza delle aree attaccate che hanno rugosità di ~90 nm.

L'attività sperimentale condotta in questa annualità del progetto ha avuto come obiettivo la ricerca di soluzioni miranti a ridurre le disuniformità macroscopiche di testurizzazione senza ledere la capacità di diffusione all'interfaccia.

A tale scopo sono state investigate due possibili soluzioni:

1. Depositare un layer di alluminio con stress intrinseco compressivo al fine di bilanciare gli stress tensili indotti durante l'annealing;
2. Diminuire il mismatching termico testando nuovi materiali.

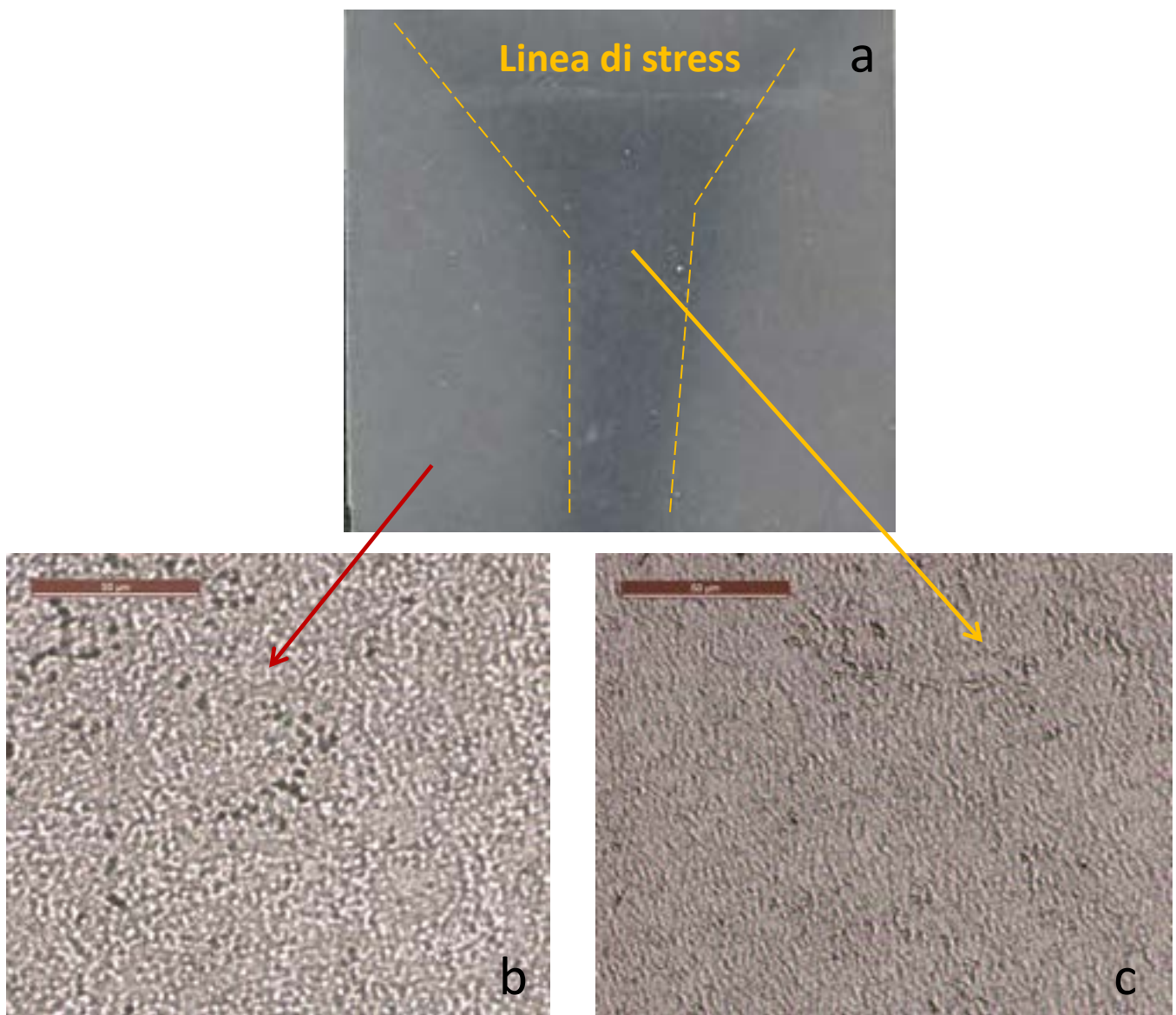


Figura 2. Immagini al microscopio ottico dell'uniformità di testurizzazione della superficie del vetro dopo annealing. a) Dettaglio delle linee di stress; b) testurizzazione del vetro non interessato dalle linee di stress; c) Testurizzazione del vetro nelle aree in cui si sono manifestate le linee di stress.

Soluzione 1 - Il modello SZM “Structural Zone Model” [14, 15] è utilizzato per lo studio della morfologia di film sottili ottenuti tramite tecnica di Sputtering, aventi spessore compreso tra $10 \div 250 \mu\text{m}$. Questo modello propone una rappresentazione grafica dei processi fisici che avvengono a livello atomico, al variare dei parametri di sputtering:

- ✓ Pressione del gas di processo;
- ✓ Rapporto T/T_m , indicando con T la temperatura del substrato e con T_m la corrispondente temperatura di fusione, caratteristica del materiale di supporto utilizzato;
- ✓ Polarizzazione del substrato mediante applicazione della tensione V_s ;

Il modello permette di prevedere gli effetti della variazione dei parametri di processo sulle proprietà strutturali del film. In particolare, per un film di Alluminio (Al), il modello consente di concludere che una riduzione della pressione del gas di processo (Ar) comporta: i) elevata energia delle specie atomiche

incidenti con un aumento del rate di Sputtering, ii) addensamento del film in fase di deposizione, iii) accrescimento del grado di cristallinità, iv) aumento della conducibilità elettrica del film sottile. Invece, un aumento della potenza di alimentazione ha come conseguenza un incremento della mobilità atomica, la quale determina: i) un aumento del rate di Sputtering con aumento dello spessore del film, a parità di tempo di deposizione, ii) elevato accrescimento micro strutturale ed incremento del grado di cristallinità ed aumento della rugosità superficiale del film sottile, iii) diminuzione della resistività, iv) aumento della temperatura del target e sovra-riscaldamento del substrato.

Inoltre, gli studi delle proprietà dei film sottili dimostrano che, in assenza di forze applicate dall'esterno, i film sottili sono comunque caratterizzati dalla presenza di stress interni (stress residuo), i quali possono dar luogo a deformazioni della struttura film-substrato. Il comportamento meccanico del film non può essere considerato separatamente da quello del substrato a cui è adeso, tanto che la formazione di stress interni è strettamente legata alla discordanza tra i parametri reticolari e tra i coefficienti lineari di espansione termica dei materiali costituenti la struttura film-substrato.

Pertanto, per ottenere indicazioni sulla configurazione di deposizione che consente di fabbricare film sottili di Al con stress intrinseco compressivo occorre combinare le conclusioni del modello SZM su elencate con gli studi effettuati sugli stress intrinseci di film sottili depositati per sputtering [16, 17], che possono essere sintetizzati come segue:

- ✓ Per temperature del substrato basse, il film sottile è tipicamente caratterizzato da stress residuo di tipo compressivo, che diminuisce al crescere della temperatura;
- ✓ Per tensioni di polarizzazione del substrato negative si sviluppano stress residui compressivi nel film sottile e viceversa per tensioni di polarizzazione positive si sviluppano stress di trazione;
- ✓ Potenze di Sputtering elevate portano alla formazione di stress residui compressivi e viceversa potenze di Sputtering ridotte portano alla formazione di stress di trazione
- ✓ Alle basse pressioni si avrà un basso numero di eventi di collisione, cosicché le molecole potranno penetrare la superficie del film, dando luogo ad uno stato di compressione. Per valori di pressione più elevati si avrà un maggior numero di eventi di collisione, cosicché il bombardamento atomico risulterà ostacolato ed il film sottile si verrà a trovare in uno stato di stress residuo di trazione.

La geometria della camera di processo ha permesso di variare la pressione di processo e la potenza di alimentazione del target. Tutti i processi sono stati condotti a temperatura ambiente senza riscaldamento intenzionale del substrato. Sperimentalmente, sono state investigate diverse condizioni di processo variando dapprima separatamente pressione e potenza, poi combinando i due parametri.

Sono stati depositati campioni con pressioni di processo nel range [4÷15] mtorr e potenze di alimentazione del plasma nel range [1500÷3250]W.

Nelle tabelle 1 e 2 sono riportate le misure di resistività e di rate di deposizione al variare della pressione e della potenza rispettivamente. I dati sperimentali dimostrano un perfetto accordo con le previsioni del modello SZM.

Tabella 1. Misura di resistività e di rate di sputtering al variare della pressione di processo. La potenza di alimentazione del target è fissata, P=1500W

p(mtorr)	resistivity (Ωcm)	rate (nm/scan)
4	8.5×10^{-6}	13.0
10	7.9×10^{-6}	12.3
15	5.2×10^{-6}	10.3

Tabella 2. Misura di resistività e di rate di sputtering al variare della potenza di alimentazione del target. La pressione di processo è fissata, p=4mtorr

P(W)	resistivity (Ωcm)	rate (nm/scan)
1500	8.5×10^{-6}	13.0
2500	7.6×10^{-6}	20.7
2540	6.65×10^{-6}	21.1
3000	6.64×10^{-6}	24.4
3250	6.22×10^{-6}	26.0

In fig. 3 sono riportati gli spettri di diffrazione a raggi-x di film di Al depositati in differenti condizioni di potenza di sputtering e di pressione di processo. Nella Figura è mostrato il riflesso (111) della struttura cubica dell'alluminio la cui posizione derivata dall' ICCD 004-0787 è riportata a 38.47°. E' noto che in uno spettro di diffrazione la posizione angolare 2θ dipende dalle distanze interatomiche, l'intensità dei picchi dagli atomi presenti nella cella elementare e dalle loro posizioni ed il broadening dalla microstruttura e dalle imperfezioni del materiale. E' osservabile uno shift dei picchi dalla posizione di riferimento dipendente sia dalla potenza che dalle pressioni.

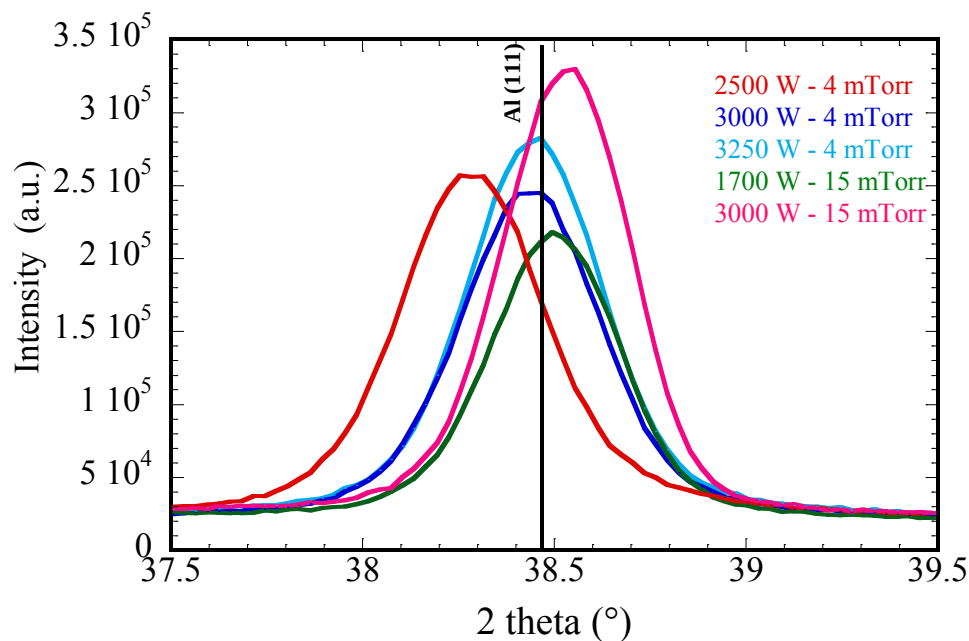


Figura 3. Spettri di diffrazione a raggi-x di film di Al depositati a differenti condizioni di potenza e pressione di processo.

Dal calcolo dei parametri reticolari della cella elementare, nota la costante reticolare della cella di riferimento, utilizzando la relazione $(a_0 - a/a_0)$ è stata derivata la deformazione reticolare che moltiplicata per una costante è equivalente allo stress intrinseco dei differenti film come riportato in Tab.3. Poichè per convenzione agli stress compressivi è associato un valore negativo, i film depositati a 4 mTorr presentano stress compressivo il cui valore si riduce all'aumentare della potenza mentre a 15 mtorr hanno stress tensile. Tutti i film di Al con stress tensile dopo annealing mostravano elevata disuniformità di testurizzazione (vedi Fig. 4a) mentre le disuniformità si riducevano per film con stress compressivo, il film depositato a 2500 W (vedi fig. 4b) non presentava linee di stress e mostrava una lattescenza uniforme indicando che lo stato di stress compressivo del film di partenza bilancia lo stress tensile che si sviluppa durante il trattamento termico.

Tabella 3. Valore dello stress intrinseco di film di Al determinato come mismatching reticolare $(a_0 - a/a_0)$ a differenti potenze e pressioni di processo.

	$(a_0 - a/a_0)$			
	Potenza (Watt)			
Pressione (mTorr)	1700	2500	3000	3250
P=4		-5.68 E-3	-1.95 E-3	-4.0 E-4
P=15	1.48 E-4		6.18 E-4	

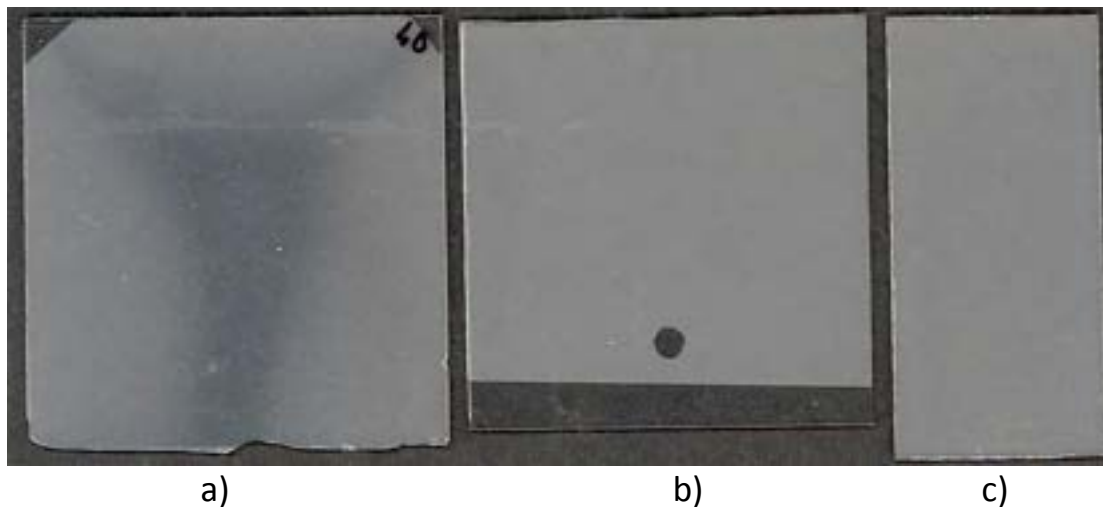


Figura 4. Immagine dell'aspetto dei substrati dopo processo AIT. Le superfici sono ottenute da: a) film di Al a 3000 W e 15 mTorr, b) film di Al a 2500 W e 4 mTorr, c) film di AlN

Soluzione 2 - La reazione redox tra metallo (M) e vetro (V) è una reazione tra reagenti allo stato solido, i quali non hanno gradi di libertà traslazionale per cui l'incontro tra i reagenti può avvenire solo in corrispondenza di un numero limitato di punti. Ne consegue che un ruolo determinante è giocato dalla struttura e dai difetti all'interfaccia e, pertanto, soddisfatto il prerequisito del bilancio energetico, il fattore limitante alla reazione è il percorso microscopico che i reagenti devono seguire lungo l'interfaccia.

Nei film sottili, la diffusione è un fenomeno che avviene secondo percorsi preferenziali quali le dislocazioni, i bordi di grano e le superfici esterne (regioni in cui il reticolo perde periodicità): pertanto gli atomi della specie diffondente (gli atomi di metallo) devono avere raggio atomico confrontabile con le dimensioni dei percorsi preferenziali (Teoria Chapman-Enskog) [18].

Il materiale del film sottile metallico deve avere caratteristiche che soddisfano i requisiti termodinamici e cinetici della reazione chimica. Nella ref. [12] è riportata la scelta dell'alluminio come materiale che meglio le approssima. Pertanto è sembrato ragionevole indirizzare la ricerca di un nuovo materiale tra quelli che hanno mobilità ionica ed energia libera più vicini a quelli dell'Al con un coefficiente di dilatazione termica inferiore ($5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

E' ben noto che riducendo l'impacchettamento in un metallo, diminuisce il coefficiente di espansione termica dato che le vibrazioni reticolari stimulate da un aumento di temperatura possono più facilmente essere assorbite dai cambiamenti degli angoli di legame. Sulla base di ciò si è deciso di investigare come nuovo materiale il nitrato di alluminio (AlN) fortemente sub-stechiometrico [19, 20]. Il film sottile depositato risulterà essere composto da due fasi: delle grosse regioni di Al interrotte da isole di AlN che di fatto generano larghi grain boundary e difetti reticolari. Ne consegue che la specie diffondente resta sempre l'alluminio: ciò garantisce che i vincoli cinetici e termodinamici siano sicuramente soddisfatti.

L'impianto di sputtering utilizzato per realizzare i film di AlN è uno sputtering magnetron planare usato nella modalità di sputtering reattivo in ambiente di azoto.

Lo sputtering reattivo è una tecnica usata per fabbricare film sottili di materiali isolanti con alta velocità di deposizione e consiste nell'utilizzare target metallici (o semiconduttivi) e gas reattivi (N_2 e O_2) miscelati con il gas di sputtering (Ar): il gas reattivo reagisce col target formando un composto che si deposita sul

substrato. Il processo è molto complesso, non lineare e coinvolge molti parametri interdipendenti, l'aspetto più sensibile risulta essere la concomitanza tra la fase di deposizione e la reazione di sintesi del composto tra il gas ed il target in quanto sia le proprietà chimico-fisiche che il rate di deposizione del film dipendono strettamente dalla quantità di composto che si forma: al crescere della quantità del prodotto di reazione i film realizzati passano da un comportamento *metallico* (film di alluminio) ad un comportamento *isolante* (film ceramici di nitrato di alluminio) mentre il rate decresce significativamente fino ad essere confrontabile

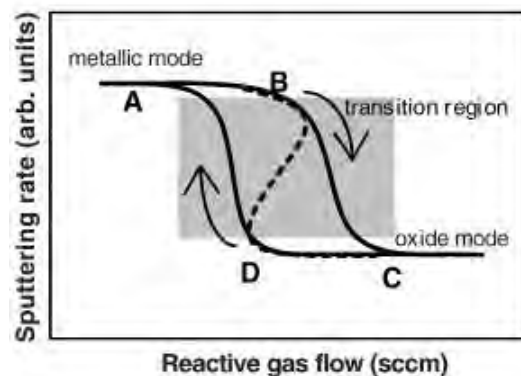


Figura 5. Curva d'isteresi tipica dei processi di sputtering reattivo.

con i rate ottenuti per processi di sputtering in radio frequenza. Lo sputtering reattivo è un processo instabile e piccole variazioni di flusso comportano grosse variazioni delle proprietà chimico-fisiche e del rate di crescita del film: variando la percentuale di gas reattivo rispetto all'inerte si variano le proprietà del film depositato da film metallico a film isolante. In fig. 5 è illustrato l'andamento tipico della velocità di crescita variando il flusso del gas reattivo. I film depositati con un punto di lavoro nella regione "metallic mode" hanno le stesse proprietà di film depositati per sputtering DC.

Analogamente, quelli depositati in "oxide mode" hanno le medesime proprietà di quelli depositati per sputtering RF. L'area di lavoro di maggior interesse è la regione di transizione: i punti di lavoro in questa regione sono molto instabili ma consentono di ottenere film sottili di stechiometria variabile. Al fine di ottenere film con le proprietà richieste e riproducibili è necessario introdurre un sistema di controllo che vincoli il sistema a lavorare in un prefissato punto di lavoro.

Il nostro sistema di deposizione consente due diverse procedure di controllo del gas reattivo introdotto in camera mediante il monitoraggio di due parametri: i) la tensione di catodo e ii) la luce emessa dal plasma. La prima opzione è particolarmente efficace quando il punto di lavoro è più spostato verso la regione a comportamento metallico mentre il controllo effettuato monitorando la luce di plasma è molto efficace nella regione di transizione più vicina alla saturazione.

Mediante il controllo della tensione di catodo sono stati depositati due set di campioni in corrispondenza di gradi diversi di avvelenamento del target. La serie 1 è stata depositata in un'atmosfera composta da 200sccm di Ar e 7sccm di N₂ (pari al 7.5%). La serie 2 (AlN graded) sono campioni di AlN con un grado di nitrurazione crescente nel verso di crescita del film. Il campione è depositato variando nel tempo il grado di avvelenamento del target partendo da un target completamente metallico (0 sccm di N₂) fino ad un avvelenamento di 13sccm di N₂. In questo caso, il controllo è stato effettuato monitorando alcune linee di

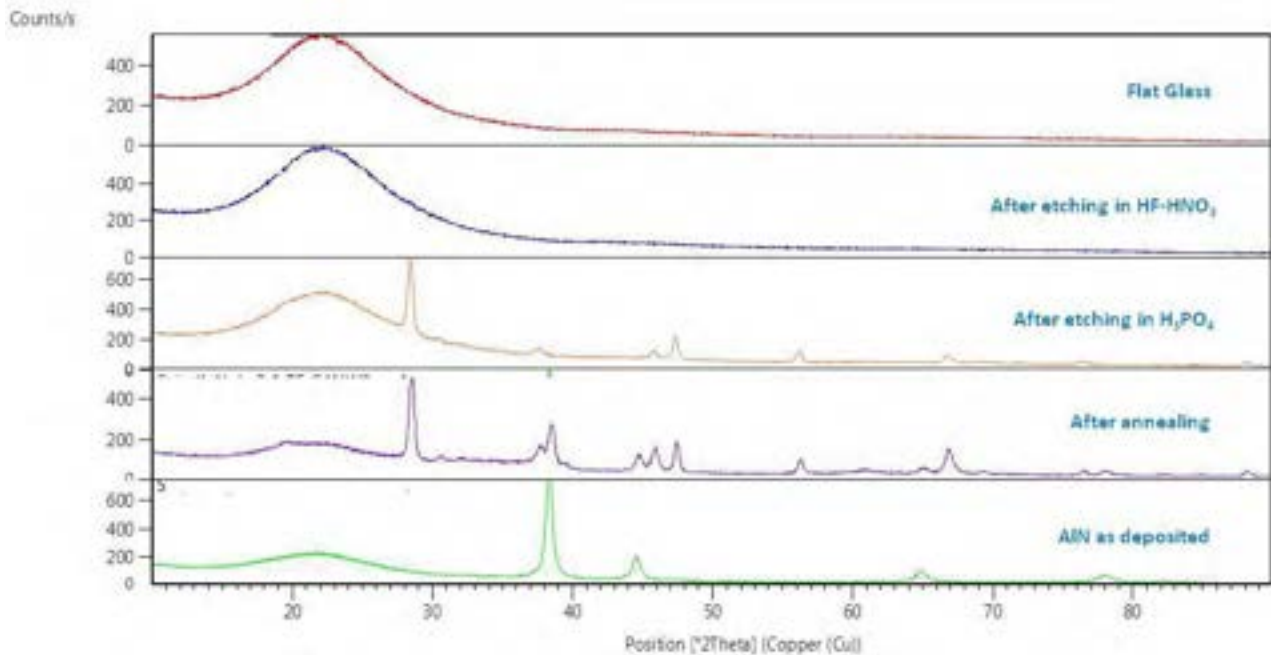
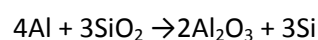


Figura 6. Spettri di diffrazione a raggi-x di un substrato di vetro Corning con film di AlN, prima e dopo annealing in forno e dopo attacco chimico.

emissione del plasma (è stato scelto l'Al che, nella regione di lavoro, ha il segnale più intenso). Le condizioni di deposito potenza ($P=2000W$), pressione (6 mtorr), velocità di scansione (1000cm/min) e rotazione (60giri/min) sono le stesse utilizzate per depositare le due serie di AlN a differenti gradi di nitrurazione.

L'annealing, per entrambe le serie, è stato realizzato in atmosfera di N_2 ad una pressione di 1.5 bar ed una velocità di flusso di 5 l/min ad una temperatura $T=610^\circ C$ per 40 min. I prodotti di reazione sono stati rimossi mediante wet-etching con soluzione acida di H_3PO_4 e successivamente di $HF-HNO_3$.

Le variazioni strutturali verificatesi durante il trattamento AIT sono state analizzate mediante diffrazione ai raggi-x. In Fig. 6 sono riportati a confronto gli spettri raccolti dopo ogni step del processo AIT. Il primo si riferisce ad un film di AlN depositato su vetro. Sono visibili le riflessioni della struttura cubica dell'alluminio relative ai piani (111), (200) e (220) a $2\theta = 38.3, 44.8$ e 65.2 rispettivamente. La deconvoluzione del picco a 38.2° mostra la presenza anche del riflesso (101) della struttura esagonale dell'AlN a 38.1° (vedi Fig. 7). Lo spettro successivo mostra i riflessi presenti dopo trattamento di annealing a $610^\circ C/40$ min dovuti all'interazione dell'Al con i silicati presenti nel vetro. Si nota la presenza di piccole quantità di Al non reagito, la formazione di silicio cristallino e di piccole quantità di Al_2O_3 . Il silicio presenta i riflessi (111), (220), (311) e (400) a valori di $2\theta = 28.5, 47.4, 56.2$ e 69.2 rispettivamente, mentre gli altri picchi sono relativi all' Al_2O_3 e ad Al residuo. Questo conferma l'avvenuta reazione redox tra Al e superficie del vetro secondo la seguente reazione:



Infine, i rimanenti spettri si riferiscono al substrato dopo rimozione dei prodotti di reazione mediante etching chimico prima con acido fosforico e poi con miscela diluita di $HF-HNO_3$. Dopo il trattamento con H_3PO_4 viene rimosso l'Al residuo mentre il Si e l' Al_2O_3 sono rimosso con $HF-HNO_3$. Lo spettro risultante

indica che si è avuta completa rimozione dei prodotti di reazione ed è simile a quello di un substrato di vetro non sottoposto ad alcun trattamento. Questo indica che il processo AIT non induce danni nel substrato di vetro.

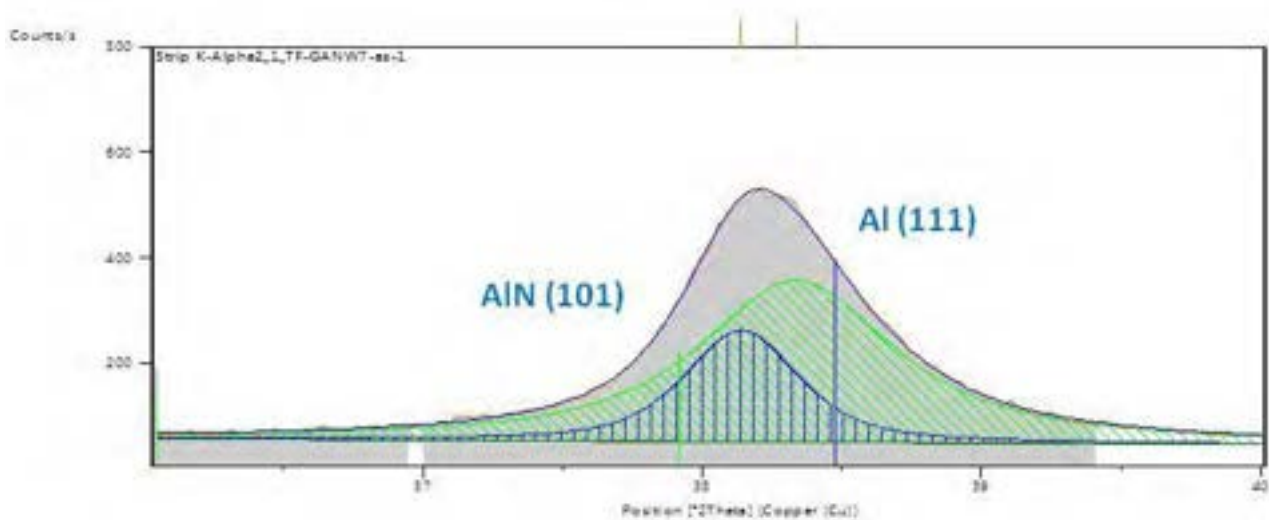


Figura 7. Deconvoluzione del picco a $2\theta=38.2^\circ$ relativo allo spettro di Fig.6 dell'AlN as deposited.

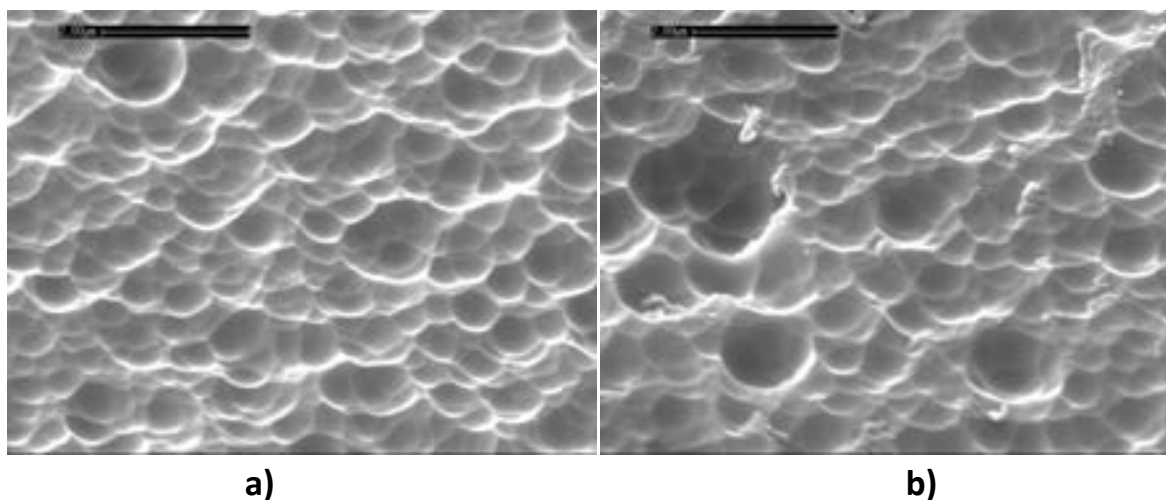


Figura 8. Immagini SEM della morfologia superficiale di vetri trattati con tecnica AIT utilizzando un film di AlN: a) 7 sccm di N₂, b) graded.

La morfologia delle superfici relative a processi effettuati con AlN (7 sccm) ed AlN graded sono mostrate in Fig.8a e b rispettivamente. La morfologia da AlN graded è molto irregolare e presenta profonde cavità (vedi Fig. 9) a differenza dell'AlN da 7 sccm che presenta cavità abbastanza uniformi e più regolarmente distribuite (vedi Fig. 10). La superficie come si può vedere nella Fig. 4c appare uniformemente attaccata senza la presenza di alcuna linea di stress. E' stata misurata una rugosità RMS media di 92 nm con un fattore di haze del 33%.

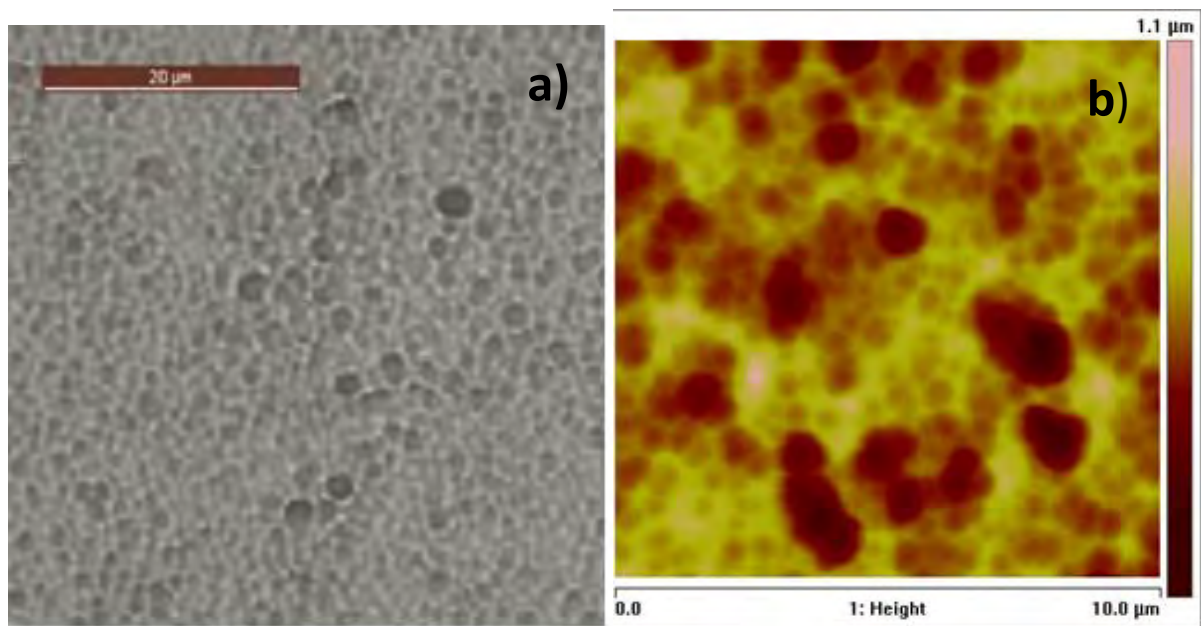


Figura 9. (a) Immagine al microscopio ottico; (b) immagine AFM che mostrano l'uniformità di testurizzazione su diverse scale di ingrandimento di vetri rugosi ottenuti da AlN (graded).

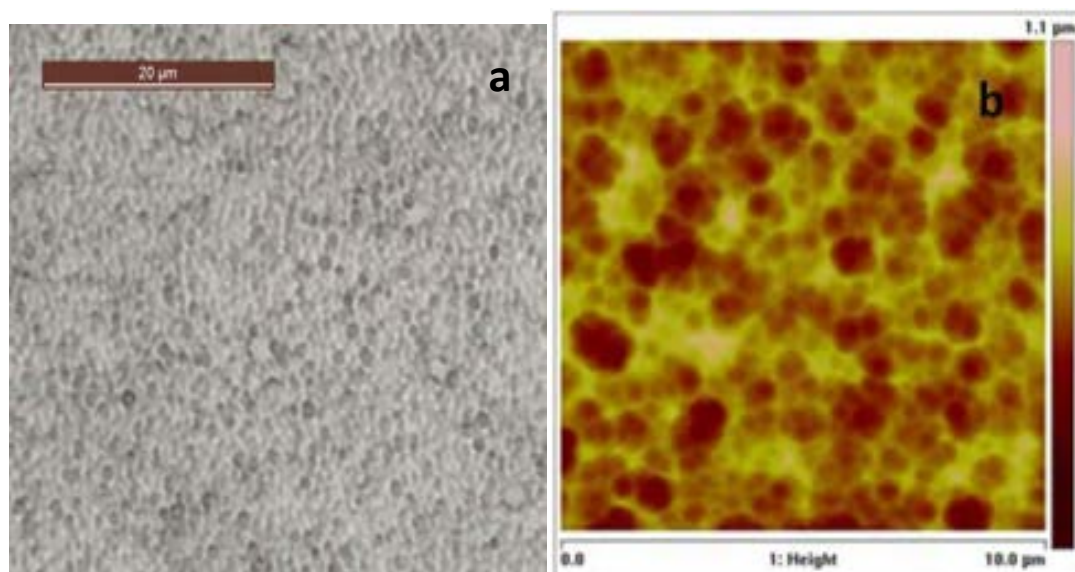


Figura 10. Immagini della morfologia superficiale a) ottica, b) AFM che mostrano l'uniformità di testurizzazione su diverse scale di ingrandimento di vetri rugosi ottenuti da AlN (7sccm).

Su scala sia macroscopica che microscopica, la testurizzazione indotta dai film graded di AlN è meno uniforme (appaiono singoli scavi larghi e profondi) rispetto a quella indotta dai film di AlN (7sccm). Queste differenze sono evidenti anche nelle misure di rugosità e di haze riportate in tabella 4.

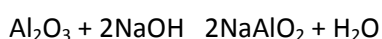
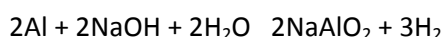
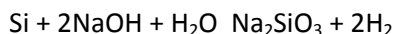
Tabella 4. Confronto tra i valori di Haze e di rugosità di vetri testurizzati ottenuti da AlN-7sccm, AlN-graded e Al.

sample	Haze(%)	RMS(nm)
AlN(7sccm)	32.8	92
AlN-Graded	41.5	117
Al	33	93

2.3 Sviluppo di trattamenti chimico-fisici post-annealing

Nella precedente annualità del progetto la rimozione dei prodotti di reazione post-annealing durante il processo AIT veniva effettuata utilizzando trattamenti in H_3PO_4 e successivamente con una miscela HF- HNO_3 della durata di circa 25 sec. Questo processo richiede notevole esperienza per controllare la velocità di etching e anche la struttura AIT finale, rendendo difficile lo scale-up industriale del processo. Infatti, per applicazioni su larga scala, l'etching aumenta la complessità del processo in quanto la miscela attacca entrambi sia i prodotti di reazione che il vetro a velocità molto alte. La finestra dei tempi di reazione è molto stretta, dell'ordine di 20-30 sec. A 20 s l'etching può risultare incompleto con residui dei prodotti di reazione, mentre a 30 s può già smussare particolari della superficie adatti a produrre light-trapping.

Nuovi trattamenti di etching chimico sono stati sviluppati per la rimozione dei prodotti di reazione. E' stato utilizzato idrossido di sodio (NaOH) e soluzioni al 5% di HF. L'NaOH è usato per rimuovere Si, Al e Al_2O_3 , l'HF diluito è usato per rimuovere composti formati sull'interfaccia di reazione. Avvengono le seguenti reazioni:



Il composto che si forma all'interfaccia è non noto e può essere rimosso da HF diluito ma non dall' NaOH.

La procedura usata per l'attacco basico consiste nella preparazione di una soluzione di idrossido di sodio e riscaldamento a 70 °C, mettendo il vetro trattato termicamente in questa soluzione per 5-10 min fino a che non termina il gorgogliamento del processo di reazione, quindi il vetro viene trasferito nella soluzione di HF (5%) per tempi tra 3 e 5 min ed infine lavato con acqua deionizzata in ultrasuoni per consentire una totale rimozione dei residui di reazione ed asciugato. L'NaOH non attacca il vetro a 70 °C e la soluzione di HF attacca il vetro a velocità molto basse, da uno a due ordini di grandezza più bassa rispetto all'HF concentrato.

I substrati utilizzati sono stati sottoposti a differenti trattamenti per la rimozione dei prodotti di reazione. Sono state sperimentate soluzioni di NaOH di differente concentrazione e per differenti tempi di trattamento. In particolare , sono state utilizzate soluzioni diluite al 5%, 10% e 15% in peso con tempi di immersione dei campioni di 5, 7 , 10 e 15 minuti. La morfologia ottenuta è stata confrontata con quella ottenuta con la stessa tipologia di substrati trattati con una soluzione concentrata di H_3PO_4 . Attenzione è stata rivolta anche ad individuare il più efficiente trattamento di lavaggio intermedio, ossia prima del trattamento in acido, confrontando un lavaggio normale in acqua demineralizzata e agitatore magnetico e un lavaggio mediante ultrasuoni. E' stato verificato che il lavaggio intermedio più efficace è quello con agitatore magnetico per 2 minuti alla massima velocità della piastra (~ 200 giri/min).

Dalla sperimentazione effettuata con i trattamenti in NaOH per la rimozione dei prodotti di reazione sono emersi i seguenti risultati:

- 1) Il trattamento in NaOH ha effetti fino a che non si esaurisce la fase di gorgogliamento della soluzione, tempi più lunghi sono ininfluenti.
- 2) La concentrazione della soluzione di NaOH influenza sia l'entità della rimozione sia la rugosità, con concentrazioni del 5% si ha una rimozione incompleta, concentrazioni del 15% producono un appiattimento delle asperità.
- 3) La rimozione dei prodotti di reazione con NaOH è migliore rispetto al H_3PO_4 : il processo è abbastanza veloce e di durata controllabile in quanto si manifesta con una "effervescenza" già dai primi secondi di trattamento, inoltre la rimozione è completa rispetto al trattamento in H_3PO_4 che lascia dei residui.

Il trattamento finale condotto in ambiente acido con solo HF al 5% in peso è efficace solo dopo 3 minuti, e consente di modulare la superficie mediante il cambiamento della dimensione delle cavità ed un appiattimento delle asperità.

Campioni trattati per tempi superiori (4 e 5 min) presentano cavità più grandi (vedi Fig. 11) e nello stesso tempo meno profonde, indicando che per tempi più alti l'HF rimuove particolari superficiali del vetro, come conseguenza di ciò si ha una riduzione della rugosità e dell'Haze (vedi Fig. 12).

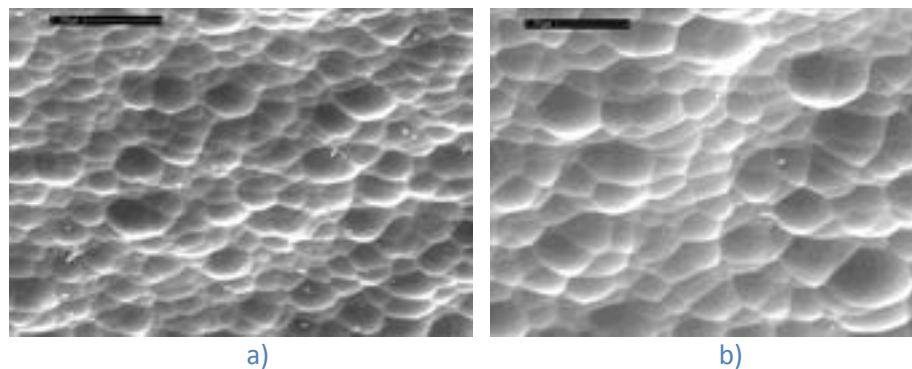


Figura 11. Immagini SEM della morfologia di vetri testurizzati. Effetto della durata dell'etching in HF: a) 3 min e b) 4 min.

Individuato e fissato il trattamento con soluzione di NaOH al 10% per ~10min a 70°C e di HF con durata di 4 min, sono stati effettuati ulteriori trattamenti in plasma di CF_4 mediante tecnica Reactive Ion Etching (RIE), allo scopo di modificare in modo opportuno la topografia, la dimensione delle cavità e la riduzione delle asperità delle superfici. I trattamenti in RIE sono stati effettuati per tempi tra 8 e 20 min. In Fig. 12 è riportata la morfologia della superficie ottenuta dopo 12 min di attacco. E' evidente un allargamento delle cavità (diametro medio di circa 2.7 micron), uno smussamento degli spigoli e la comparsa di una seconda tessitura fatta di piccole cavità all'interno delle cavità grandi.

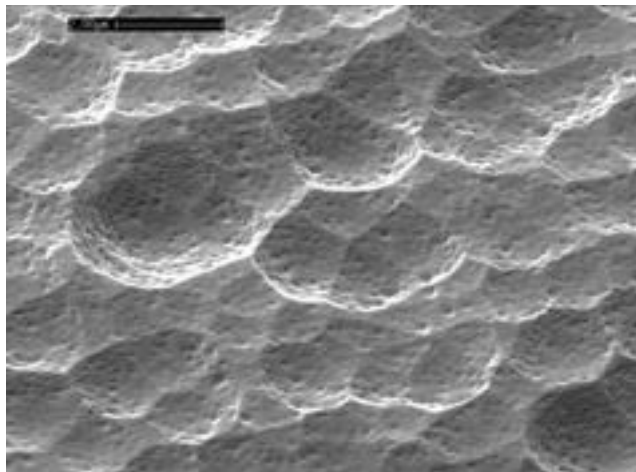


Figura 12. Particolari della morfologia superficiale di un substrato attaccato con RIE per 12 min.

Le proprietà ottiche sono state determinate mediante spettrofotometria UV-VIS attraverso misure di trasmittanza totale, diffusa e di riflettanza da cui è stato ricavato il fattore di Haze.

Gli andamenti del fattore di Haze riportati in Fig. 13 indicano che all'aumentare della durata dell'attacco sia in sola soluzione di HF che mediante RIE si ha una riduzione delle proprietà di scattering delle superfici, confermando che trattamenti più lunghi appiattiscono la superficie del vetro e ne riducono la rugosità.

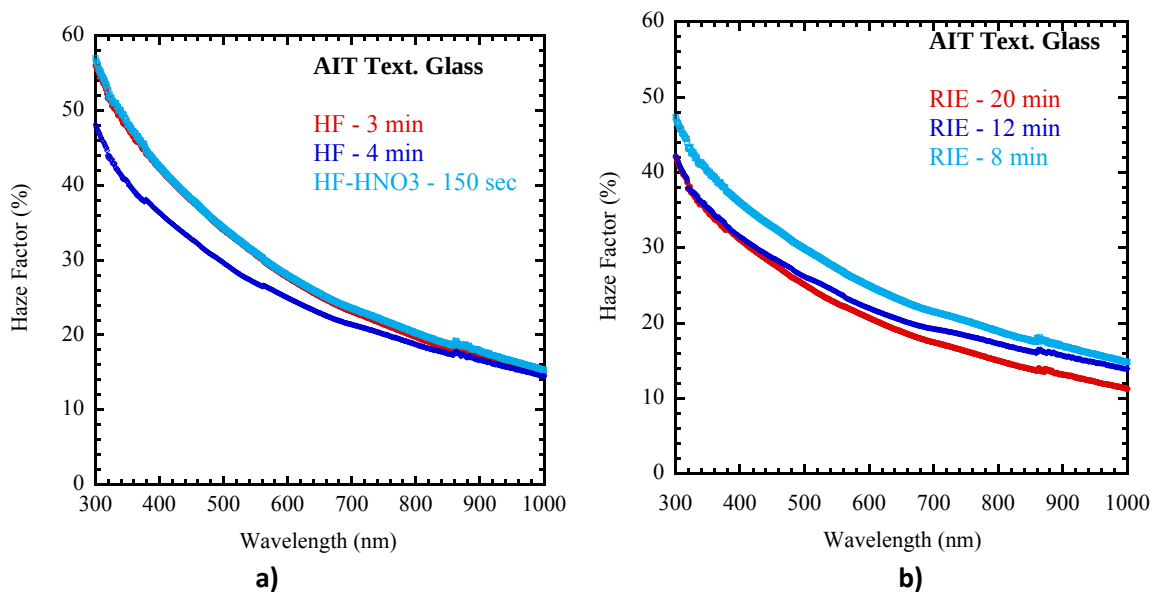


Figura 13. Andamento dell'Haze factor di superfici di vetro ottenute da: a) etching chimico e b) trattamento RIE dopo etching chimico.

Il metodo AIT, sperimentato su vetro Corning del tipo Eagle XG, è stato utilizzato anche su vetri commerciali impiegati nella produzione di moduli fotovoltaici, quali i borosilicati, ed in particolare è stato usato il Boroflat 33 della Schott di 3.3 mm di spessore. I Boroflat sono una miscela di ossidi di silicio (81%), boro (13%), alluminio (2%) e sodio-potassio (4%). Per compensare la più alta massa termica, dovuta allo spessore più alto, sono stati necessari annealing di durata maggiore. In Fig. 14 è mostrata la morfologia della

superficie risultante che mostra una forte disuniformità nelle dimensioni e nella profondità degli scavi. Il processo AIT è dipendente non solo dalla struttura dell'Al e dai trattamenti termici ma anche dalla composizione e dalla struttura del vetro. Dalla sperimentazione fatta segue che il metodo AIT è applicabile anche su vetri di borosilicato, ma è necessario ulteriore lavoro di ottimizzazione dei parametri del processo.

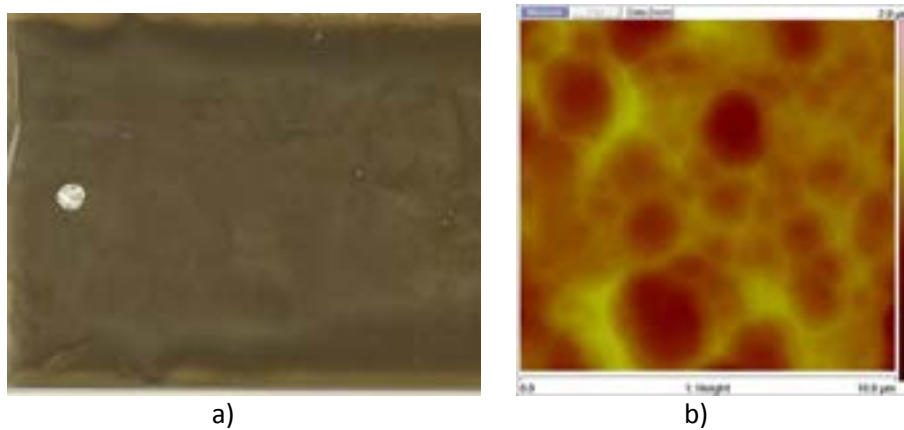


Figura 14. Substrato di vetro Boroflat: a) aspetto della superficie dopo annealing, b) immagine AFM della superficie dopo wet-etching.

2.4 Relazione tra differenti geometrie di testurizzazione e proprietà di scattering

Per l'analisi statistica della rugosità delle superfici dei vetri e dei layer sottili di TCO utilizzati nella presente sperimentazione, è stata implementata una procedura di discretizzazione delle immagini ottenute mediante AFM, ricavate su campioni opportunamente predisposti. La procedura è propedeutica all'elaborazione numerica, mediante MATLAB, dei parametri statistici che caratterizzano la morfologia, come ad esempio l'angolo di inclinazione medio delle cavità costituenti le superfici. Infatti, per questo motivo è stata implementata una procedura automatizzata che consente la determinazione degli angoli di tutte le micro superfici costituenti l'intera superficie dell'immagine AFM.

Il tool sviluppato consente di determinare quelle informazioni utili nelle fasi di sviluppo dei suddetti materiali in maniera da ottenere la migliore "ricetta" relativa ai processi chimici e fisici da applicare.

Le immagini tridimensionali che si ottengono con la tecnica AFM sono molto complesse da trattare numericamente. Per questo motivo si è ritenuto di implementare procedure automatizzate che consentissero di trattarle in ambiente MATLAB [21-23].

Il punto di partenza per l'utilizzo di tale simulatore è la definizione delle geometrie della struttura da analizzare; considerando che le immagini AFM ottenute dalle misure sperimentali condotte sulle superfici trattate sono tipicamente composte da 256x256 punti, si comprende come il disegno della struttura debba essere trattato numericamente al fine di ottenere tutte le informazioni statistiche necessarie alla comprensione dei miglioramenti da apportare alle varie fasi di attacco o di deposizione rispettivamente dei vetri o dei TCO. Per questo motivo è stata implementata una procedura che, a partire dai dati *raw* dell'immagine AFM, permette di ottenerne la sua discretizzazione come coordinate x , y , z , consente la misurazione degli angoli di inclinazione di ogni pixel costituente la superficie ed esegue l'analisi statistica dell'angolo di inclinazione medio, delle altezze delle cavità e della dimensione media delle cavità.

L'intera procedura è stata realizzata in ambiente MATLAB; per rendere l'applicazione facilmente fruibile è stata anche sviluppata un'interfaccia grafica che consente di assegnare in maniera intuitiva i valori delle grandezze che caratterizzano l'immagine. A titolo di esempio in Fig. 15 viene mostrata la GUI (Graphic User Interface) sviluppata.

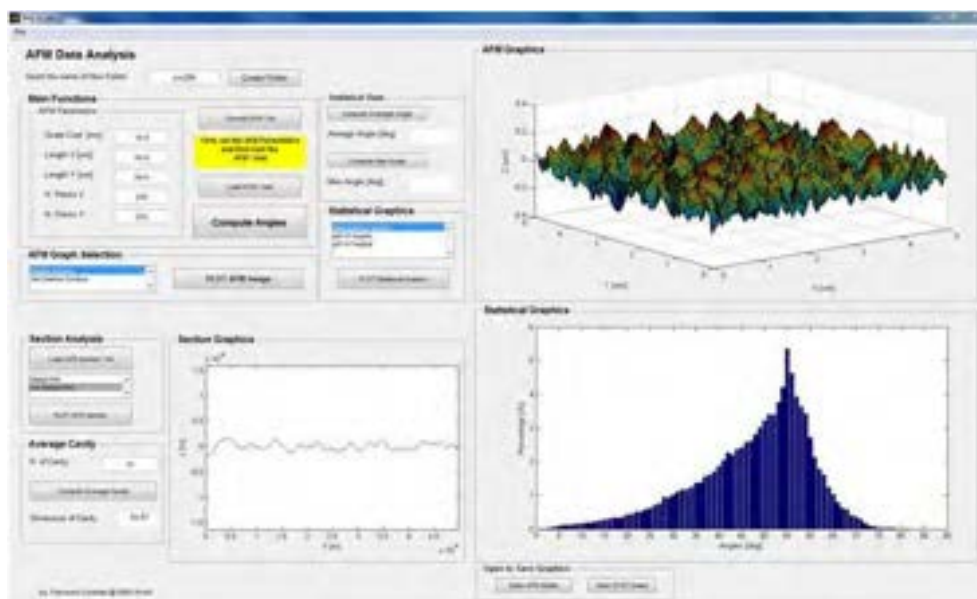


Figura 15. Interfaccia grafica (GUI) del tool sviluppato.

Per poter eseguire le analisi delle immagini AFM, è innanzitutto necessario settare le proprietà geometriche delle superfici AFM impostando i parametri delle immagini AFM, come il fattore di scala utilizzato dallo strumento, le lunghezze dei lati dell'immagine AFM catturata dal microscopio ed il numero di punti con la quale l'immagine è stata discretizzata; solo dopo aver impostato questi parametri è possibile convertire il file *.txt fornito dall'AFM, che permette di salvare i dati *raw* delle superfici, da un file di testo in un file *.mat (che risulta più facilmente trattabile da MATLAB) ed eseguire il calcolo degli angoli di

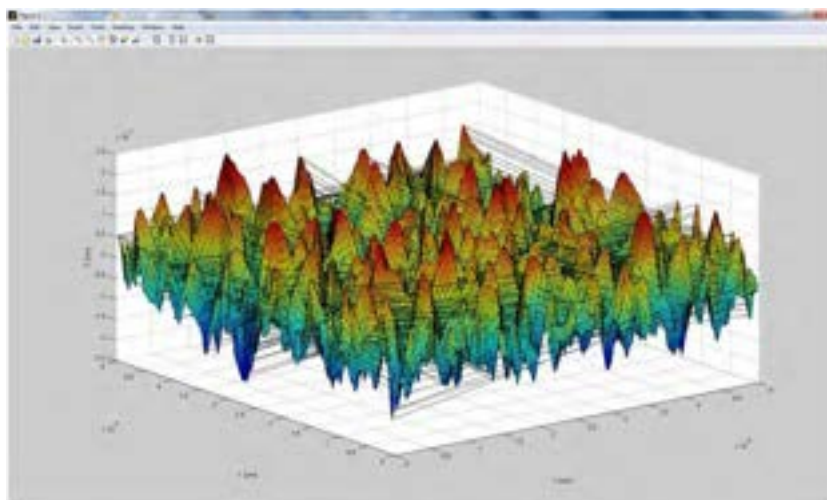


Figura 16. Immagine AFM rielaborata in MATLAB (scala dell'asse delle z dilatata).

inclinazione di tutti i pixel dell'immagine e la visualizzazione della morfologia delle superfici (sia in scala reale che in scala dilatata). La Fig. 16 mostra un'immagine AFM discretizzata dopo aver caricato il file *.mat contenente le coordinate spaziali dei punti delle superfici analizzabili; in special modo questa immagine mostra la morfologia superficiale nella quale l'asse delle z è dilatato per enfatizzare meglio le inclinazioni delle cavità.

Per eseguire la misura degli angoli di inclinazione di tutte le micro superfici costituenti l'immagine AFM è stata implementata una procedura di calcolo automatizzata [21, 24], la quale rappresenta il cuore

dell'intero tool di analisi sviluppato; di seguito viene riportata una spiegazione dell'algoritmo utile al calcolo degli angoli di inclinazione ed il codice MATLAB sviluppato.

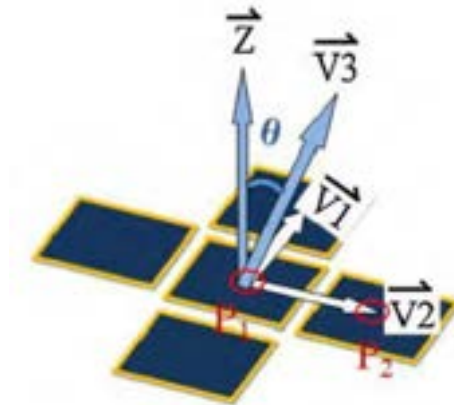


Figura 17. Schema di principio per la misura dell'angolo di inclinazione dei pixel costituenti le immagini AFM.

Nella fase di caricamento dell'immagine AFM in formato *.mat, vengono definite le coordinate x , y , z dei punti costituenti l'intera morfologia delle superfici da analizzare; la Fig. 17 mostra lo schema di principio per il calcolo degli angoli a partire dalle coordinate suddette. Infatti, grazie alla conoscenza delle coordinate spaziali di ogni singolo punto, è possibile determinare i vettori V_1 e V_2 , i quali individuano il piano contenente il pixel considerato nell'immagine; ottenuti tali vettori è possibile determinare il vettore V_3 grazie al prodotto vettoriale tra V_1 e V_2 :

$$\vec{V}_3 = \vec{V}_1 \times \vec{V}_2$$

In pratica il vettore V_3 rappresenta il vettore normale alla micro superficie individuata dai vettori V_1 e V_2 ; impostando, quindi, il versore normale, N ($[0 \ 0 \ 1]$), corrispondente all'asse z dello spazio individuato dal piano di riferimento x , y , è facilmente determinabile l'angolo di inclinazione del pixel considerato; infatti, mediante l'inverso del prodotto scalare tra il vettore V_3 ed il versore N è possibile determinare l'angolo compreso tra essi. Conoscendo l'intero set di coordinate spaziali dell'immagine AFM è possibile calcolare in maniera iterativa l'intero set di angoli di inclinazione di tutte le micro-superfici costituenti l'immagine considerata.

Più precisamente, per rendere la procedura di calcolo degli angoli di inclinazione delle cavità più precisa e quindi abbassare l'errore commesso durante la computazione, anziché andare a considerare i vertici delle micro superfici per determinare direttamente il vettore V_3 , si è scelto di considerare per prima cosa i punti medi dei lati dei pixel e successivamente ricavare V_1 e V_2 come vettori congiungenti i suddetti punti medi; tali vettori individuano quindi il piano tangente alla micro superficie passante per il punto di intersezione tra V_1 e V_2 , e grazie ad esso è possibile ricavare il vettore V_3 . Questo piano tangente è dunque quell'entità geometrica che meglio approssima il pixel considerato, soprattutto perché, eseguendo un'ispezione accurata, le micro superfici costituenti l'immagine AFM non risultano essere dei piani perfetti.

Ottenuto l'intero set degli angoli di inclinazione, è possibile determinare l'angolo di inclinazione medio e l'angolo di inclinazione massimo della morfologia analizzata ed inoltre visualizzare l'istogramma delle occorrenze degli angoli, la pdf (funzione di distribuzione di densità) degli angoli e la pdf delle altezze delle cavità delle superfici analizzate; tali grafici sono mostrati e spiegati nel paragrafo di analisi dei dati.

A partire dalla conoscenza di una sezione dell'immagine AFM, (ottenuta mediante l'uso del software proprietario del microscopio), considerata lungo i piani x , z oppure y , z , è possibile determinare la dimensione media delle cavità della superficie grazie al numero di cavità contate e alla lunghezza (x oppure y) dell'immagine AFM.

Il risultato grafico più importante che il tool sviluppato permette di ottenere è quello relativo all'istogramma delle occorrenze degli angoli di inclinazione delle cavità costituenti le superfici da analizzare [21, 24-26]. La Fig. 18a mostra appunto il diagramma a barre il quale riporta sull'asse delle ascisse i valori di inclinazione angolare da 0 a 90 (espressi in gradi) e sull'asse delle ordinate la percentuale relativa al numero di occorrenze con il quale un certo valore di inclinazione si presenta. In Fig. 18b viene invece mostrata la funzione densità di probabilità (pdf) relativa alla distribuzione angolare riportata nell'istogramma delle occorrenze. Entrambi i grafici descrivono la distribuzione angolare delle cavità delle superfici, permettendo di ottenere informazioni utili sulla presenza di un angolo di inclinazione preferenziale e del suo discostamento dal valore medio della distribuzione ottenuta.

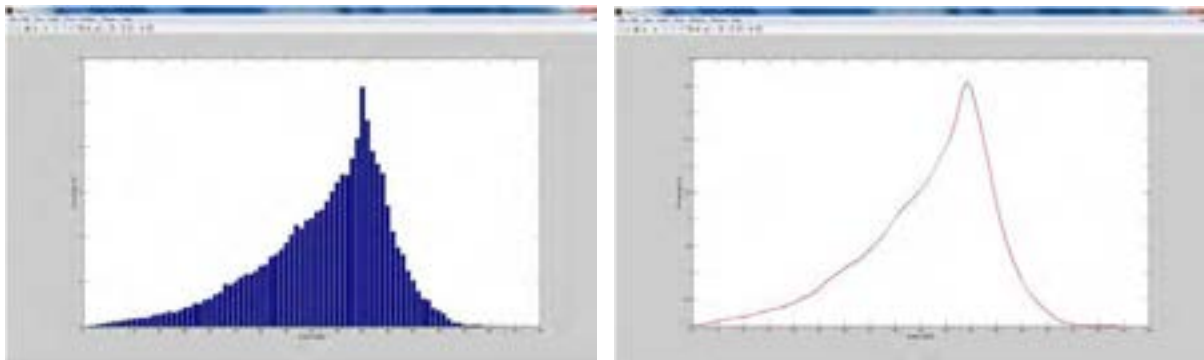


Figura 18. a) Istogramma delle occorrenze relativo agli angoli di inclinazione delle cavità, b) Pdf relativa alla distribuzione statistica degli angoli di inclinazione delle cavità.

Come ulteriore risultato grafico, utile alla determinazione delle informazioni statistiche delle immagini AFM, il tool permette di ottenere la funzione densità di probabilità associata alle altezze delle cavità [24-26]. In Fig. 19 è mostrata la pdf della distribuzione delle altezze in cui sull'asse delle ascisse vengono riportate le quote dei punti delle cavità (lungo l'asse delle z) rispetto alla quota zero, mentre sull'asse delle ordinate sono riportati i valori delle occorrenze normalizzati al numero di occorrenze massimo (cioè normalizzato al valore di altezza che più volte si presenta).

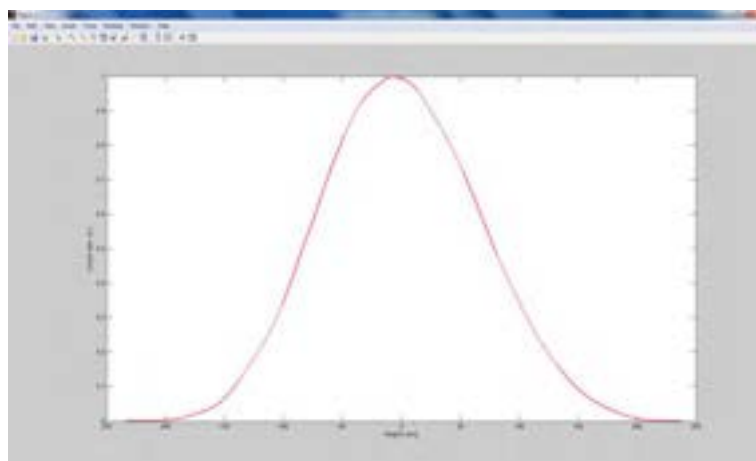


Figura 19. Pdf relativa alla distribuzione statistica delle altezze delle cavità normalizzata al numero massimo di occorrenze.

Nelle Figure 20 e 21 sono riportate le immagini AFM delle superfici di vetro testurizzate in differenti condizioni di trattamento post-annealing. E' stato confrontato l'effetto della durata dell'etching (3 e 4 min

in HF), del tipo di attacco (HF o miscela HF-HNO₃) e dei trattamenti RIE con CF₄ su vetri attaccati con HF per 4 min.

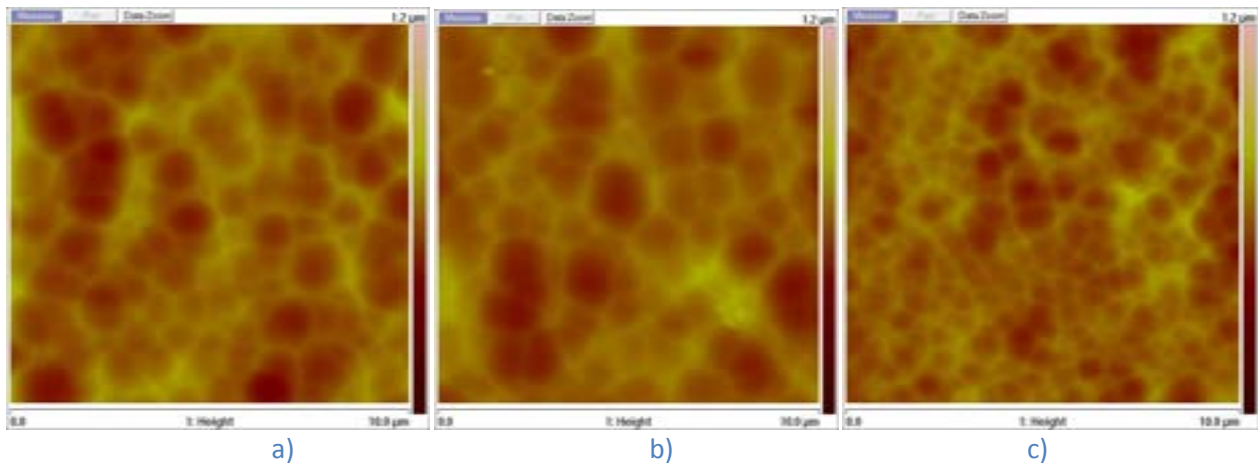


Figura 20. Immagini AFM. Confronto tra etching in HF di differente durata(a e b) e tra etching in HF e miscela HF-HNO₃ (c)

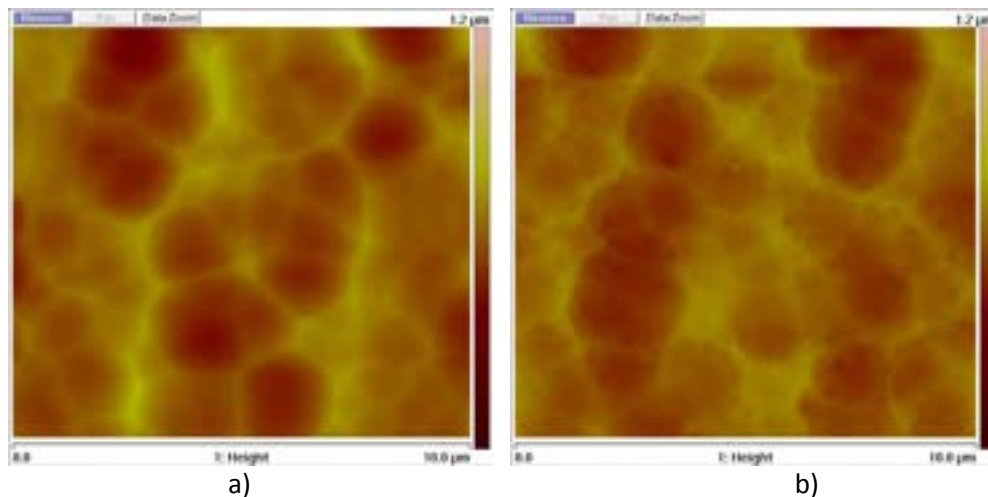


Figura 21. Immagini AFM di vetri sottoposti ad attacco mediante RIE con CF₄ per tempi differenti: a) 8 min e b) 20 min.

Dalle immagini AFM, secondo la procedura riportata prima, sono stati determinati l'istogramma degli angoli di inclinazione delle cavità e la distribuzione delle altezze di superfici di vetro trattate con etching chimici e chimico-fisici differenti. L'istogramma degli angoli di inclinazione delle cavità è mostrato in Fig. 22. I substrati trattati solamente con attacchi chimici presentano una curva di distribuzione più ampia fino a valori di 60° con un massimo del picco tra 15 - 18 ° dipendente dalla durata dell'attacco e spostato verso valori più alti in campioni con rugosità più elevate. Gli angoli più alti, come ragionevole aspettarsi sono localizzati ai bordi dei crateri. Le superfici sottoposte ad attacco RIE successivo presentano percentuali di occorrenza più alte ma con un valore medio dell'angolo leggermente più basso tra 10-13°, questo indica che le cavità presenti in tali substrati sono poco profonde. E' ragionevole aspettarsi che superfici con angoli più elevati e quindi con cavità più profonde siano più adatte a produrre un miglior scattering della luce.

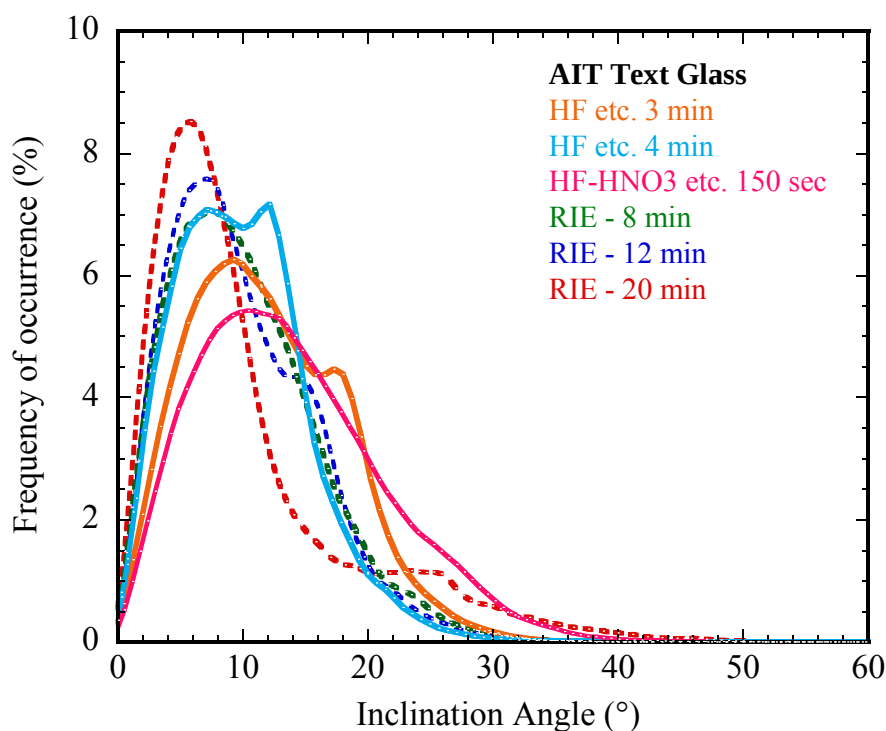


Figura 22. Istogramma della distribuzione degli angoli derivato dalle immagini AFM di vetri testurizzati con tecnica AIT con differenti trattamenti post-annealing.

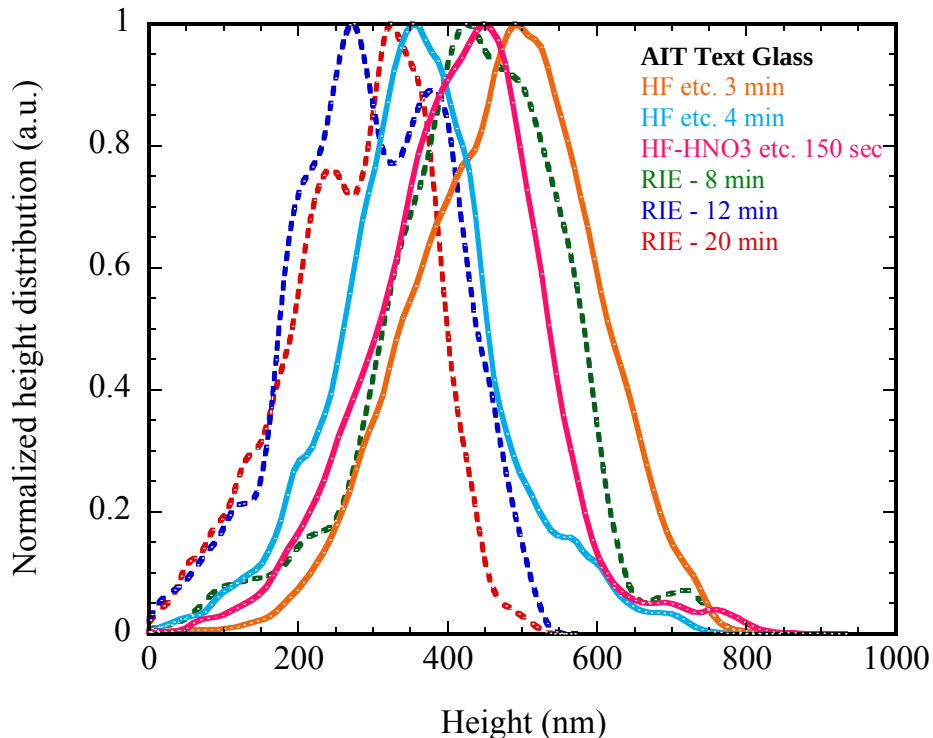


Figura 23. Istogramma della distribuzione delle altezze derivato dalle immagini AFM di vetri testurizzati con tecnica AIT con differenti trattamenti post-annealing.

La distribuzione delle altezze (o profondità) delle cavità prodotte sulla superficie del vetro sia dopo solo attacco chimico che dopo attacco chimico più RIE, è misurata mediante AFM è mostrata in Fig. 23. Le

superfici trattate solo con attacco chimico presentano un solo picco il cui massimo è posizionato a 500 nm per etching in HF di 3 min e che si sposta a 350 nm all'aumentare del tempo di etching indicando una relazione tra l'altezza delle cavità e la rugosità delle superfici che si riduce all'aumentare dei tempi di etching o viceversa al diametro medio delle cavità che aumenta all'aumentare dei tempi di etching. Tutte le superfici che hanno avuto un trattamento RIE mostrano un secondo picco, la cui posizione si sposta ad altezze più basse all'aumentare dei tempi di attacco RIE. Essi sono posizionati a 500 - 450 nm per 8 min di RIE, 380-270 nm per 12 min di RIE ed infine 350-250 nm per 20 min di RIE. I picchi più bassi si possono associare alle altezze di particolari superficiali di dimensioni sub-micrometriche identificabili nelle cavità e prodotti negli scavi per effetto del processo RIE, essi costituiscono una seconda tessitura sulla superficie. In generale il processo RIE produce un appiattimento delle superfici.

I risultati di queste analisi possono essere correlati con le proprietà ottiche delle stesse superfici riportate in Fig. 13, cavità più profonde hanno un fattore di haze più alto e pertanto producono un migliore scattering della luce.

2.5 Deposizione di ossidi trasparenti e conduttivi su vetro testurizzato

2.5.1 GZO depositato per sputtering

Film sottili di ZnO drogato Gallio (GZO) sono stati depositati mediante sputtering magnetron planare operante in regime RF (MRC 643). Il vuoto base raggiunto è di 1×10^{-6} mBar. I parametri di deposizione utilizzati sono: pressione = 3.3 μ Bar, potenza = 950 W, flusso di Ar = 200 sccm, velocità di scansione = 50.0 cm/min in assenza di riscaldamento del substrato. Il rate di crescita del film depositato è 15 Å/s. Lo spessore dei film è stato variato da 700 a 900 nm. E' stato analizzato l'effetto sul deposito finale di differenti tempi di etching post-annealing e di trattamenti RIE della superficie del vetro.

Substrati di vetro con etching in HF della durata di 3 e 4 min e substrati attaccati con miscele HF-HNO₃ per 150" sono stati utilizzati per la deposizione del GZO. L'osservazione al SEM ha mostrato che la morfologia del TCO segue la topografia del vetro sottostante, vetri meno rugosi e con poche imperfezioni superficiali danno luogo a depositi di TCO più uniformi.

Nelle Figure 24a e b è mostrata a confronto la morfologia della superficie del vetro testurizzato prima e dopo la deposizione del film di TCO. Il vetro rugoso, ottenuto da processo AIT con trattamento basico in NaOH e successivamente in HF per 4 min, è formato da cavità di forma e profondità abbastanza uniformi (vedi Fig. 24a). Il film di GZO depositato su questo substrato si presenta costituito da macroaggregati di cristalliti che lo ricoprono uniformemente, inoltre, una ridotta porosità è visibile (vedi Fig. 24b).

Quando, invece, si utilizza come substrato vetro testurizzato con step finale di etching con miscele HF-HNO₃ la superficie si presenta molto più rugosa e con profonde cavità (Fig. 24c), la superficie del TCO risultante presenta droplets arrotondati con ampie porosità ed elevata rugosità superficiale. Elevate cavità accentuano la "non-conformalità" di deposizione tipica dei processi di sputtering originando lungo le pareti delle cavità un assottigliamento del film. Questa seconda morfologia sembra poco adatta all'utilizzo in celle solari. I film di GZO sono completamente cristallini ed hanno direzione preferenziale di crescita lungo il piano (002) (vedi Fig. 25) e dimensioni di circa 230 Å. Uno spessore ottimizzato di 900 nm è quello che mostra la migliore uniformità di deposito come visibile in Fig. 26.

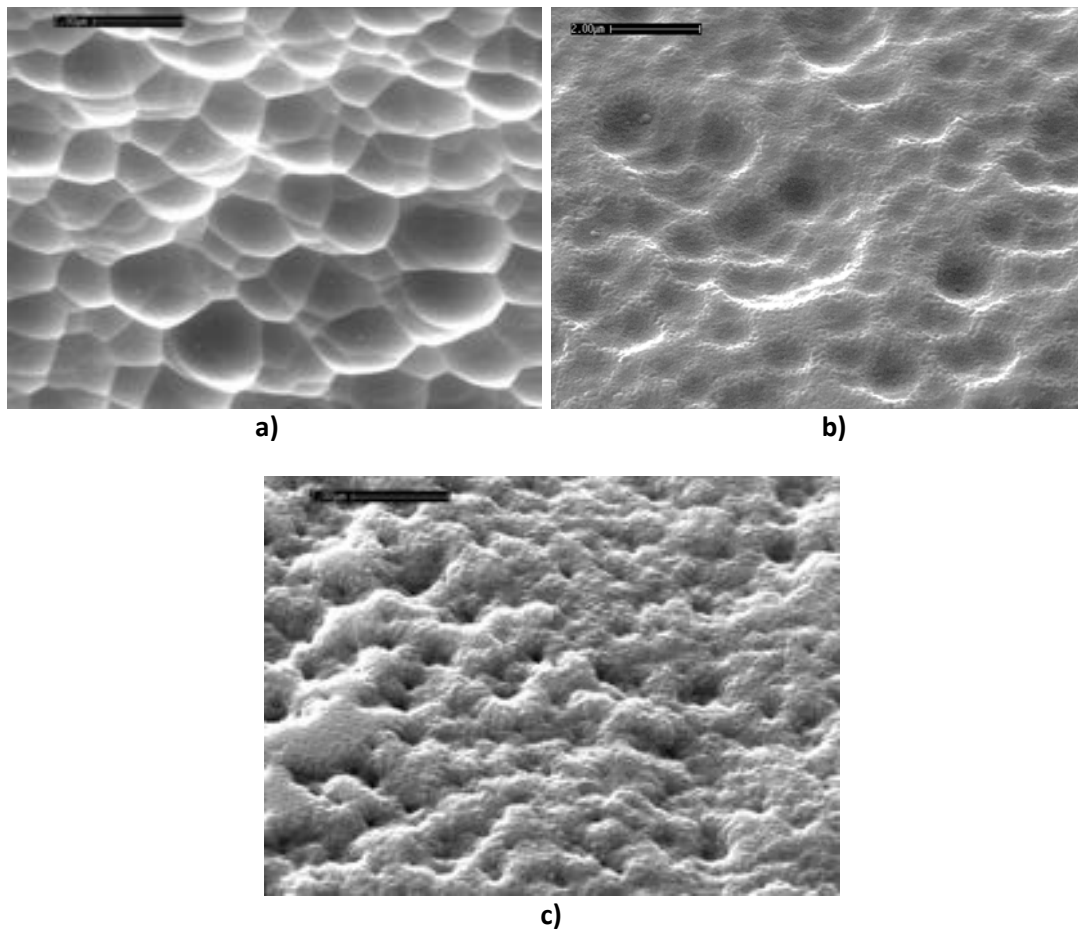


Figura 24. Immagini SEM della morfologia superficiale di: a) vetro testurizzato con processo AIT con trattamento basico in NaOH ed HF per 4 min, b) struttura GZO/vetro testurizzato con HF per 4 min, c) struttura GZO/vetro testurizzato con HF-HNO₃ per 150 sec.

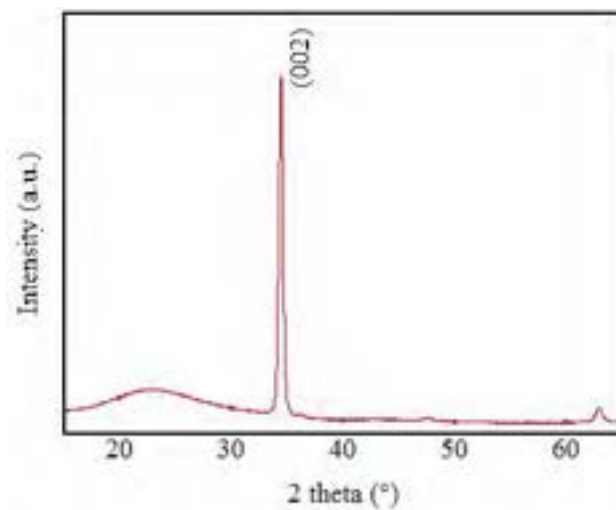


Figura 25. Spettro XRD di un film di GZO depositato su vetro testurizzato.

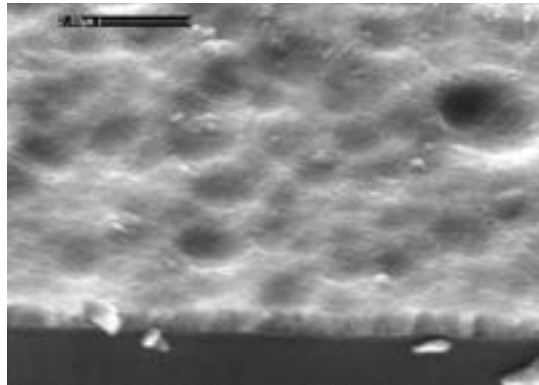


Figura 26. Immagini SEM della vista in sezione di un film di GZO/vetro testurizzato mostrando uniformità di spessore del deposito.

Substrati di vetro rugosi (trattati con HF per 4 min) sono stati sottoposti a trattamenti in camera RIE utilizzando CF₄ come gas reattivo, ed utilizzati come substrati per la deposizione del TCO. La morfologia non mostra significative differenze rispetto ai substrati senza attacco RIE.

In Fig. 28 sono mostrate a confronto le morfologie superficiali di strutture GZO/vetro testurizzato per differente durata e tipologia di attacco. Le Fig. 27a e b si riferiscono a strutture GZO/vetro text. con attacchi in HF di 3 e 4 min rispettivamente, mentre la fig. 27c con miscela HF-HNO₃. Le rugosità RMS dei film di GZO sono elevate e comprese tra 90 - 105 nm.

Morfologicamente non si riscontrano variazioni di rilievo tra campioni con differente texture del vetro, solo il campione con durata più lunga dell'etching (vedi Fig. 28b) risulta con morfologia più appiattita (RMS = 90 nm).

Il fattore di Haze calcolato nel range spettrale 400-800 nm varia dal 27% nel vetro testurizzato al 33 % nella struttura GZO/vetro testurizzato.

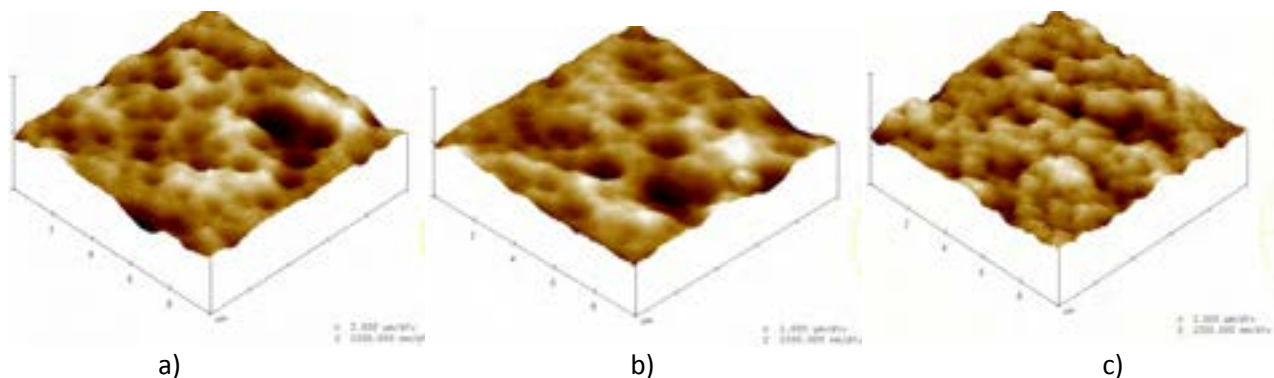


Figura 27. Immagini AFM di GZO/vetro testurizzato con differente durata di attacco chimico post-annealing: a) 3 min in HF, b) 4 min in HF e c) 150 sec in HF-HNO₃.

La Sheet Resistance del GZO depositato su vetro testurizzato è di 13 ohm/sq e la resistività di 9×10^{-4} ohm cm, leggermente più alta rispetto ai film equivalenti ottenuti su vetro flat la cui Rsh è di 9.5 Ω /sq e la resistività di $8.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$.

L'istogramma degli angoli di inclinazione delle cavità, determinati secondo la procedura riportata prima dalle immagini AFM, per film di GZO depositati su substrati di vetro sottoposti ad etching chimici e chimico-fisici differenti è mostrata in Fig. 28a. I substrati trattati solamente con attacchi chimici presentano una curva di distribuzione più ampia fino a valori di 60° con un massimo del picco tra 16 - 20 ° dipendente dalla

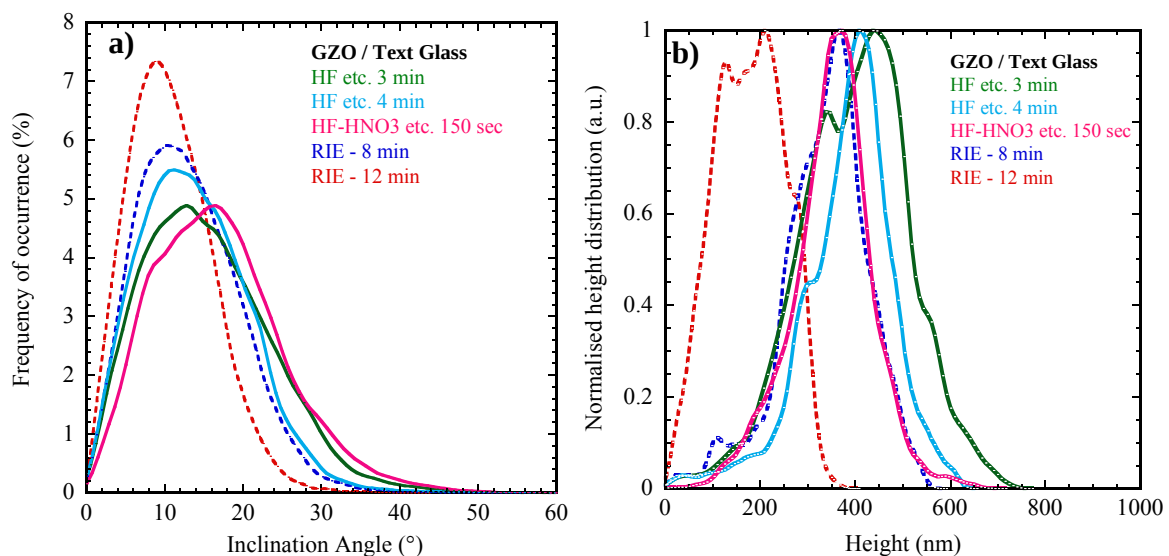


Figura 28. a) Istogramma della distribuzione degli angoli. b) distribuzione delle altezze derivate dalle immagini AFM di GZO/vetri testurizzati con tecnica AIT sottoposti a differenti trattamenti post-annealing.

durata dell'attacco e spostato verso valori più alti in campioni con rugosità più elevate. Le superfici sottoposte ad attacco RIE successivo presentano percentuali di occorrenza più alte ma con un valore medio dell'angolo leggermente più basso tra 12-15°, questo indica che le cavità presenti in tali substrati sono meno profonde. La distribuzione degli angoli delle strutture GZO/vetro text. hanno comportamento analogo a quello del substrato di vetro sottostante indicando che le caratteristiche topografiche del TCO sono dipendenti dal vetro sottostante e quindi dalla tipologia del trattamento subito da quest'ultimo. E' ragionevole aspettarsi che superfici con angoli più elevati e quindi con cavità più profonde siano più adatte a produrre un migliore scattering della luce.

Le curve delle distribuzioni di altezze delle superfici testurizzate per tutti i campioni di TCO/vetro text. su riportati sono mostrate in Fig. 28b. Ad esclusione del TCO depositato su vetro attaccato con miscela HF-HNO₃ che ha un solo picco tutte le altre curve presentano un doppio picco causato dalla differenza di dimensioni della tessitura superficiale. Le posizioni dei picchi sono sostanzialmente invariate rispetto a quelle del vetro testurizzato con processo AIT (vedi Fig. 22) e mostrano la stessa dipendenza dalla durata e dal tipo di trattamento di etching a cui il vetro è stato sottoposto.

I valori delle rugosità e dei fattori di Haze di film di GZO depositati su vetro testurizzato sono comparabili a quelli di film di ZnO depositati per sputtering su vetro flat e successivamente resi rugosi mediante attacchi chimici.

Un'eccellente trasmittanza ottica totale (< 81%) è realizzata per tutte le strutture analizzate. L'assorbimento ottico, ricavato dalle trasmissioni e riflessioni ottiche misurate, in funzione della lunghezza d'onda per film di GZO su vetro flat e su vetro testurizzato è mostrato in Fig. 29a. Dalla figura appare che il GZO depositato su entrambi i tipi di vetro mostra un assorbimento parassita molto basso nel range di lunghezza d'onda visibile, la differenza di assorbimento ottico nel vetro testurizzato è intorno al 2 % più alta rispetto al vetro flat. Sugli stessi film di TCO illustrati in precedenza sono state calcolate le proprietà di scattering ottico al fine di valutare la loro capacità di scatterare la luce. In Fig. 29b sono riportati i fattori di Haze in funzione della lunghezza d'onda. Lo scattering del TCO su vetro testurizzato è elevato sia a basse che ad alte lunghezze d'onda, infatti ad 800 nm si ottiene un valore di Haze fino al 18% in substrati con trattamento RIE e del 23 % per quelli con attacco chimico in HF. I campioni con ampia distribuzione angolare hanno anche un fattore di haze più alto rispetto a quelli con distribuzione angolare più stretta.

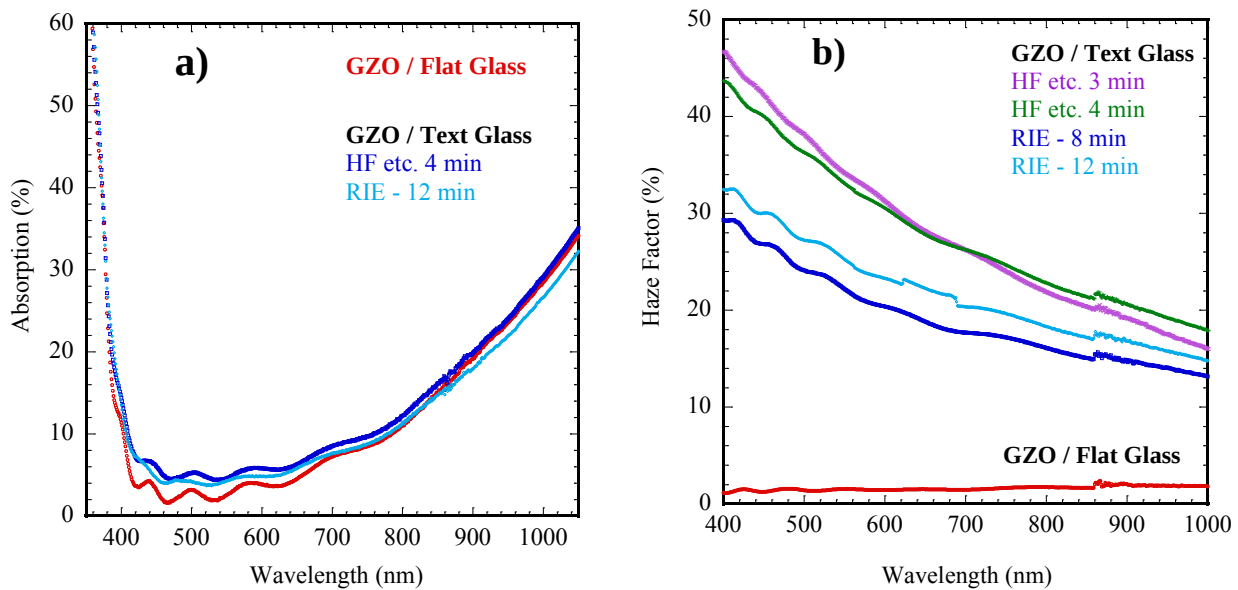


Figura 29. Andamento a) dell'assorbanza e b) del fattore di Haze di film di GZO depositati su vetro flat e su vetro rugoso con differenti condizioni di etching.

Nella Fig. 30 sono riportate le curve ARS dell'intensità di potenza scatterata, integrata rispetto all'angolo solido ed in funzione dell'angolo di scattering tra 0 e 90° per una fissata lunghezza d'onda per le differenti strutture scatteranti analizzate. Le misure ARS mostrano scattering a corte lunghezze d'onda della luce con valori leggermente più alti per i substrati con solo trattamento chimico (etching in HF).

Al fine di evidenziare il contributo allo scattering della superficie del vetro e del film di TCO sono state confrontate le curve ARS prima e dopo la deposizione del TCO (vedi Fig. 30b) da cui si evince che le differenze sono trascurabili indicando che l'angolo prevalente di scattering non è dipendente dal film di GZO.

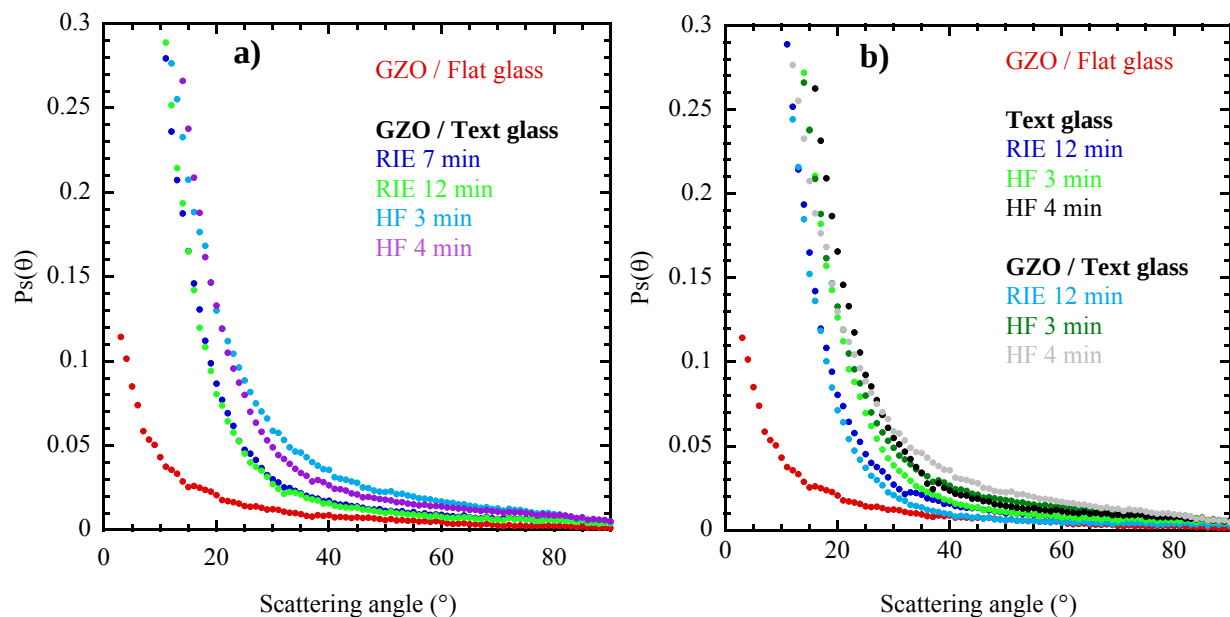


Figura 30. Curve di scattering al variare dell'angolo (ARS) di film di GZO depositati su vetro flat e su vetro rugoso.

2.5.2 BZO depositato per MOCVD

Da diversi anni l'ENEA conduce attività di ricerca su ossidi trasparenti e conduttivi a base di ZnO da utilizzare come elettrodi frontali in celle solari a film sottile a base di silicio. Lo ZnO prodotto per LP-CVD si è rivelato, in qualità di elettrodo frontale, uno dei migliori materiali per l'ottenimento di dispositivi a film sottili ad alta efficienza grazie alle sue caratteristiche di microrugosità superficiale in grado di assicurare il confinamento ottico della luce nel dispositivo.

I TCO con morfologia a semplice testurizzazione piramidale, tradizionalmente utilizzati, hanno uno scattering della luce elevato solo alle basse lunghezze d'onda ma quasi nullo nella regione rossa dello spettro, regione dove assorbe la cella microcristallina. Per superare questo aspetto in passato sono stati sviluppati TCO "Full Haze" a base di ZnO prodotto mediante MOCVD [27] e modificati con l'ausilio della tecnica del wet etching che consente di modulare e controllare la rugosità superficiale. Questo tipo di substrato, caratterizzato da una doppia testurizzazione, ha mostrato elevate proprietà di scattering in tutto l'intervallo spettrale di interesse nella tecnologia delle celle "micromorfe". Per superare i limiti della precedente metodologia (difficile ripetibilità del processo wet-etching, doppia deposizione del TCO) è stato valutato l'utilizzo di un metodo alternativo basato sulla testurizzazione del substrato e valutata la sua efficacia sul processo di induzione di crescite macrorugose con l'obiettivo sia di migliorare il confinamento ottico nel dispositivo che ad una riduzione del costo di produzione del substrato.

Pertanto, su vetro testurizzato sono state effettuate deposizioni di ZnO:B (BZO) dello spessore di $\sim 2 \mu\text{m}$ mediante tecnica MOCVD.

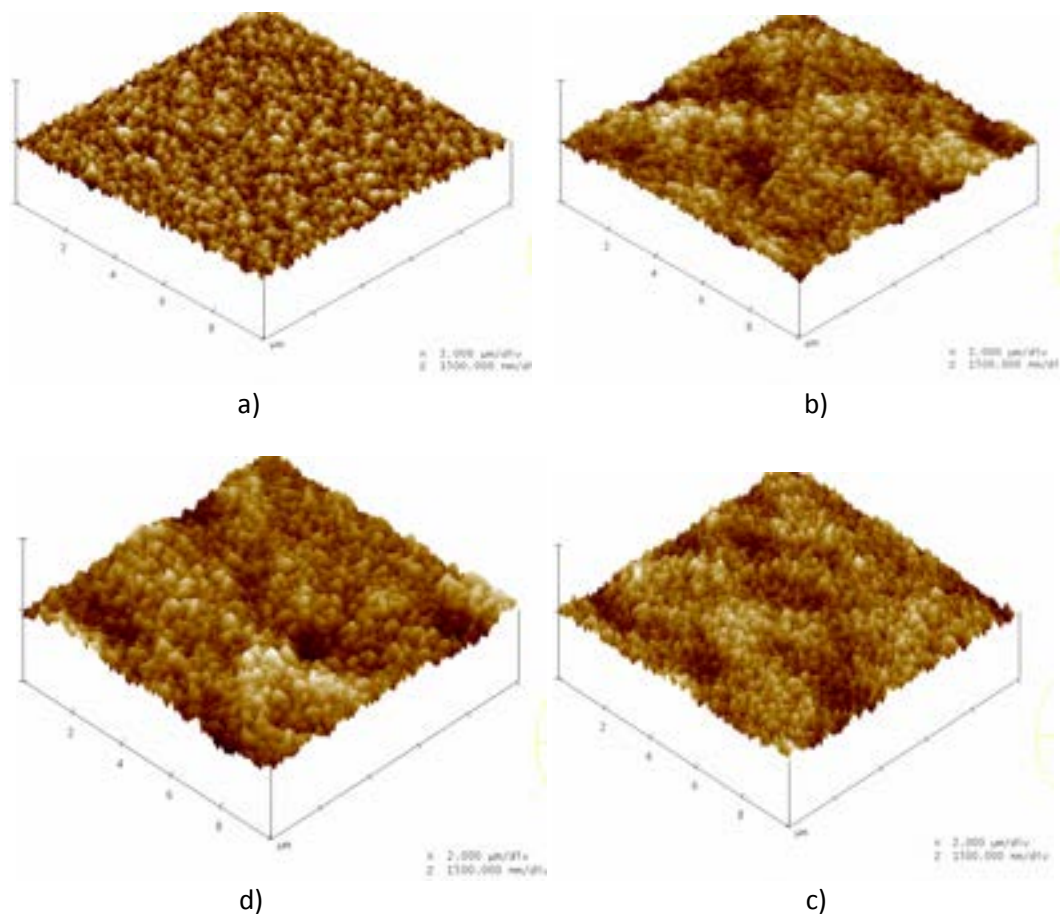


Figura 31. Immagini AFM della morfologia superficiale di un film di ZnO:B depositato per MOCVD su: a) vetro flat, b), c), d) vetro rugoso prodotto con tecnica AIT ed etching in HF per 3 min, 4 min e RIE 20 min rispettivamente.

Sono stati testati vetri ottenuti da processi AIT con 200 nm di alluminio depositato per sputtering. E' stato analizzato l'effetto di differenti tempi di etching post-annealing e di trattamenti RIE della superficie. La deposizione CVD è stata condotta ad una temperatura di 150°C e ad una pressione di 1 mbar, come drogante è stato utilizzato boro. Lo ZnO ottenuto con questa tecnica produce un materiale naturalmente testurizzato, costituito da grani piramidali come è possibile vedere in Fig. 31a. La morfologia superficiale dell'ossido depositato su vetro rugoso, come mostrato nelle Fig. 31b,c,d, mostra la presenza di numerose strutture a doppia testurizzazione estese sull'intera superficie. Per questi TCO abbiamo registrato un deciso incremento della rugosità rispetto a quello depositato su vetro flat (da 60 nm a 105 nm).

TABELLA 5. Confronto delle rugosità RMS di film di BZO depositati su vetro flat e su vetro rugoso da tecnica AIT con differenti trattamenti post-annealing (durata dell'etching chimico in HF e trattamento RIE in CF₄)

	RMS (nm)			
	Vetro flat	HF=3 min	HF=4 min	RIE= 20 min
Vetro	3	97	87	95
BZO/vetro	60	105	94	101

La rugosità dei film di BZO/vetro text (vedi Tabella 5), essendo la tecnica CVD altamente conformale, è fortemente dipendente da quella del substrato.

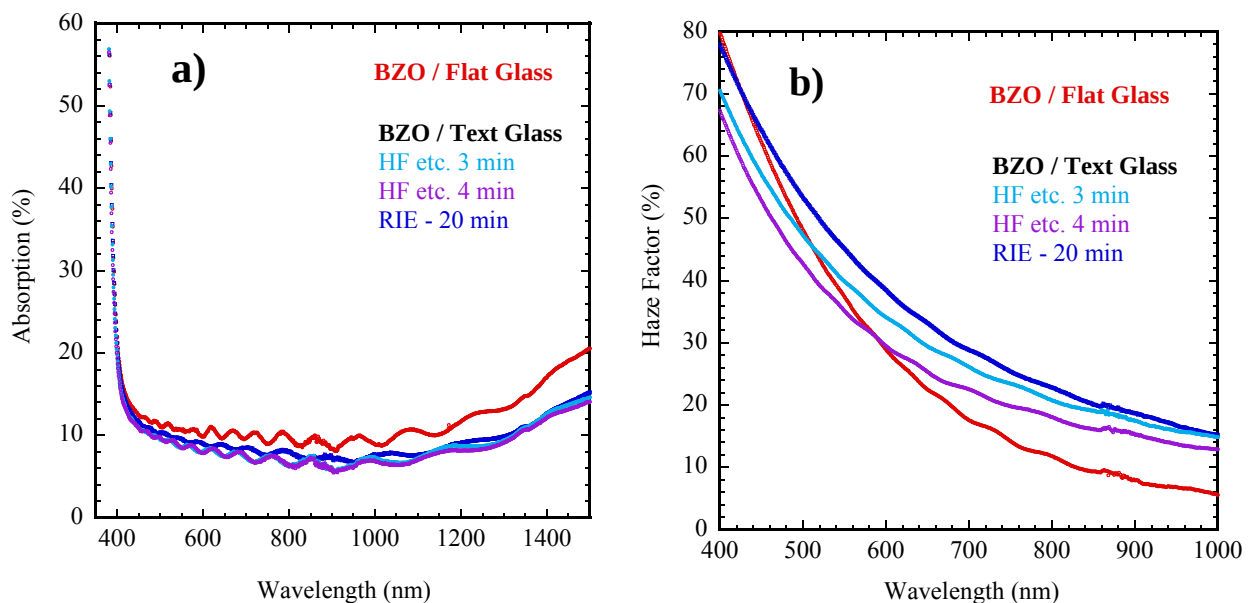


Figura 32. Andamento a) dell'assorbanza e b) del fattore di Haze di film di BZO depositati su vetro flat e su vetro rugoso.

Misure di trasmittanza e riflettanza sono state usate per determinare le proprietà ottiche di film di BZO depositati su vetro flat e rugoso ottenuto con differenti trattamenti di etching chimico nel range di lunghezza d'onda da 200 a 2500 nm. L'assorbimento ottico è stato calcolato usando $A=1-R-T$ e l'andamento è mostrato in Fig. 32a. Dalla figura emerge che i film di BZO depositati su vetro testurizzato presentano tutti un assorbimento parassita più basso sia nel visibile che nel vicino-infrarosso. Questo prova che il processo AIT non produce assorbimenti ottici parassiti nel film di TCO. Nella Fig. 32b è riportato il fattore di Haze dei BZO su vetro text e confrontato con la semplice struttura piramidale ottenuta su vetro flat. Lo ZnO

cresciuto su vetri testurizzati mostra sempre uno scattering superiore, in particolare a più elevate lunghezze d'onda, infatti si rileva un incremento del fattore di scattering della luce dal 10 al 23 % ad una lunghezza d'onda di 800 nm.

Nella Fig. 33 è riportata la potenza scatterata, ottenuta da misure ARS, integrata rispetto all'angolo solido ed in funzione dell'angolo di scattering, per le differenti strutture scatteranti analizzate. Lo strato singolo di ZnO testurizzato (BZO/vetro flat) ha un comportamento molto prossimo ad un diffusore lambertiano (max a 45°) con un angolo di scattering preferenziale a circa 42°. Invece, le strutture a doppia testurizzazione mostrano un comportamento più complesso con diversi picchi di scattering sia a basso che ad alto angolo. In particolare, sono presenti componenti di scattering a basse lunghezze d'onda dovute al contributo del vetro testurizzato sottostante come evidente in Fig. 33b.

Il comportamento ARS dei film depositati su vetro con etching chimico e a bassi tempi di RIE mostra un'intensità di scattering più bassa ed indipendente dal tempo di etching, invece il substrato sottoposto a 20 min di RIE presenta un massimo a circa 40° come il BZO/vetro flat. Questa larga componente di scattering > di 40° è presentata dal substrato che ha anche il più elevato fattore di haze. Infatti, assumendo simmetria rotazionale rispetto alla superficie normale (L'ARS è indipendente dall'angolo polare φ) l'area integrata sotto le curve è proporzionale alla componente diffusa della trasmittanza T_d . La loro variazione riflette il differente valore di haze per la lunghezza d'onda della misura ARS, in questo caso a 630 nm.

$$T_d \sim \iint \text{ARS} \sin\theta \, d\varphi d\theta = 2\pi \int \text{ARS} \sin\theta \, d\theta$$

dove θ è l'angolo di scattering. Gli scattering a più alto angolo sono quelli che contribuiscono altamente all'effetto di light trapping nel dispositivo.

Quest'ultimo substrato di ZnO risulta molto promettente come elettrodo frontale e conferma che film a doppia testurizzazione avendo proprietà di scattering tali da garantire elevati confinamenti ottici sono adatti in dispositivi a film sottile di silicio nella regione ottica da 0.4 a 1.1 μm .

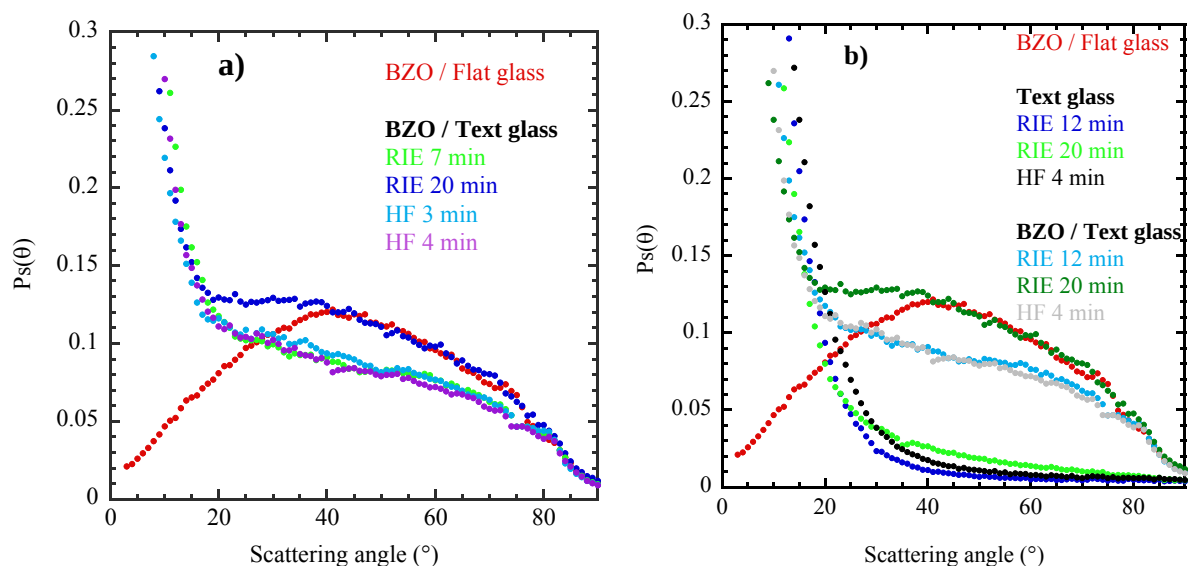


Figura 33. Potenza di scattering derivata dalla intensità trasmessa misurata con tecnica ARS in funzione dell'angolo di scattering per film di a) BZO depositati su vetro flat e su vetro rugoso e b) confronto con misure ARS del vetro testurizzato..

Questo risultato conferma la validità di questo approccio. L'utilizzo di substrati di vetro con superficie microstrutturata si è rivelato in grado di indurre crescite complesse con più performanti caratteristiche di

scattering della luce. Ulteriore sperimentazione va ancora condotta al fine di testare l'idoneità delle caratteristiche di tali substrati in dispositivi a film sottile di silicio.

2.6 Realizzazione di celle a film sottile di silicio

Allo scopo di valutare l'efficacia dei trattamenti condotti sul substrato di vetro e la loro applicabilità in dispositivi a film sottile di silicio, celle solari a base di silicio amorfo sono state realizzate utilizzando substrati di vetro testurizzato ricoperti con elettrodo frontale di ZnO:Ga depositato mediante sputtering. Il dispositivo realizzato è costituito da una struttura p-i-n di spessore complessivo 0.30 μm e con back reflector in ZnO/Ag. Per il film di GZO è stato utilizzato uno spessore ottimizzato di 900 nm, con un valore di R_{sh} di 13.5 Ω/sq su vetro testurizzato e di 11 Ω/sq su vetro flat. La morfologia del campione testurizzato era simile a quelle precedentemente mostrate per campioni con etching in HF di 4 min e presenta una rugosità RMS di 90 nm ed un fattore di Haze del 32 %.

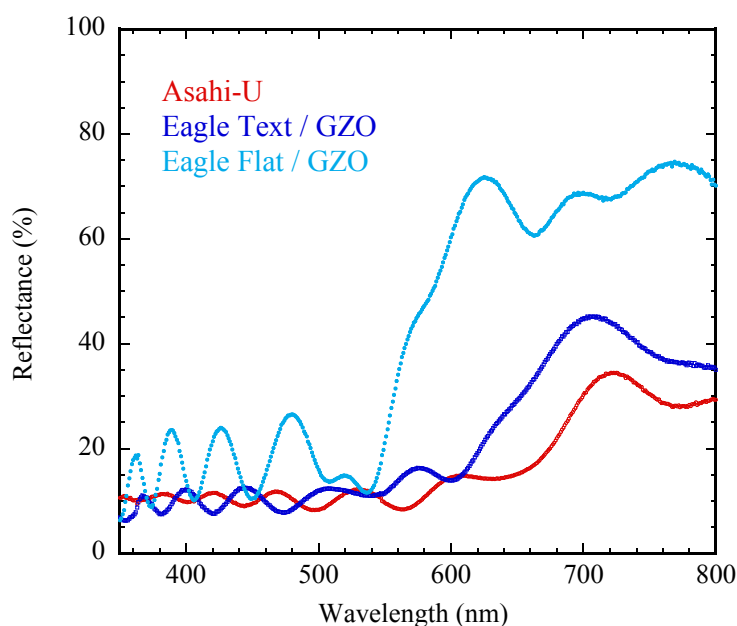


Figura 34. Confronto della riflettenza misurata su celle di silicio amorfo realizzate su substrato con elettrodo frontale di GZO su vetro flat e su vetro testurizzato con metodo AIT. E' riportato il confronto con substrato commerciale di Asahi-U.

Tabella 6. Valori medi della riflettanza emisferica (R_{H}) nel range di lunghezza d'onda 350-650 nm per celle solari fabbricate sui substrati riportati in Fig. 34.

	Asahi-U/pin/AZO/Ag	Text glass/GZO/ pin/AZO/Ag	Flat glass/GZO/ pin/AZO/Ag
R_{H} (%) (350-650 nm)	11.2	12.7	29.7

Come mostrato in Fig. 34 le celle depositate su vetro testurizzato mostrano una riflettanza emisferica (R_H) significativamente più bassa di quella ottenuta nel caso di vetro con superficie flat, il cui valore medio è $R_H = 29.7\%$ (vedi Tab. 6). L'aumento della rugosità generando una tessitura modulata all'interfaccia TCO/a-Si:H risulta in un migliorato accoppiamento ottico poichè l'indice di rifrazione varia progressivamente dal vetro allo strato di silicio e quindi la componente di luce riflessa diminuisce. Più alte rugosità superficiali indicano miglior accoppiamento ottico e più basse perdite ottiche. Un valore medio di riflettanza emisferica $R_H = 12.7\%$ indica che questo substrato è appropriato per la fabbricazione di celle solari. Questo valore è molto vicino a quello trovato per celle fabbricate su substrato commerciale di Asahi-U ($R_H = 11.2\%$). Confrontando le due curve di riflettanza un valore leggermente migliore è osservato per il dispositivo Text glass/GZO a basse lunghezze d'onda mentre il substrato Asahi-U diviene più efficiente nel minimizzare le perdite in vicinanza della soglia di assorbimento del silicio amorfo ($\lambda > 650\text{ nm}$). La riflettanza emisferica finale del dispositivo è influenzata anche dall'indice di rifrazione del vetro e del film di TCO, tuttavia un aggiustamento delle caratteristiche ottiche del TCO potrebbe portare ad un ulteriore miglioramento della riflettanza.

La riflettanza superficiale di una cella solare ha una diretta influenza sull'efficienza quantica (QE) del dispositivo. Nella Fig. 35 sono riportate a confronto le curve di efficienza quantica di un dispositivo realizzato su substrato di vetro con superficie flat e di un dispositivo realizzato su substrato di vetro con superficie rugosa ottenuta mediante tecnica AIT. Come si può osservare la curva di efficienza quantica del dispositivo depositato su vetro flat ha i tipici picchi di massimo e di minimo derivanti dall'interferenza ottica tra la luce incidente e riflessa alle interfacce vetro/GZO e GZO/a-Si:H. Analizzando il contributo delle varie parti dello spettro sulla raccolta delle cariche fotogenerate si osserva che il miglioramento dell'accoppiamento ottico associato con l'aumento della rugosità superficiale risulta in un progressivo aumento dell'efficienza quantica attraverso tutto il range di lunghezze d'onda ed in particolare nella zona rossa dello spettro tra 600 ed 800 nm. Inoltre, la testurizzazione della superficie porta anche ad una curva QE con un profilo più arrotondato ed omogeneo. Dalla misura emerge che nel dispositivo realizzato su vetro rugoso c'è un migliore intrappolamento della luce sia per effetto di un light-scattering più efficiente della radiazione incidente sia per un efficace effetto antiriflesso. Confrontando il dispositivo cresciuto su substrato commerciale Asahi-U con quello cresciuto su Vetro Text /GZO le curve di QE hanno andamenti molto simili, va tuttavia notato che per $\lambda < 550\text{ nm}$ l'QE ottenuta su vetro testurizzato è più alta di quella ottenuta per l'Asahi-U indicando un miglior effetto antiriflesso. In termini di fotocorrenti generate il principale svantaggio del substrato Vetro Text/GZO non è associato alla testurizzazione del vetro ma ad un più alto assorbimento ottico del GZO rispetto all' $\text{SnO}_2:\text{F}$ per $\lambda < 380\text{ nm}$.

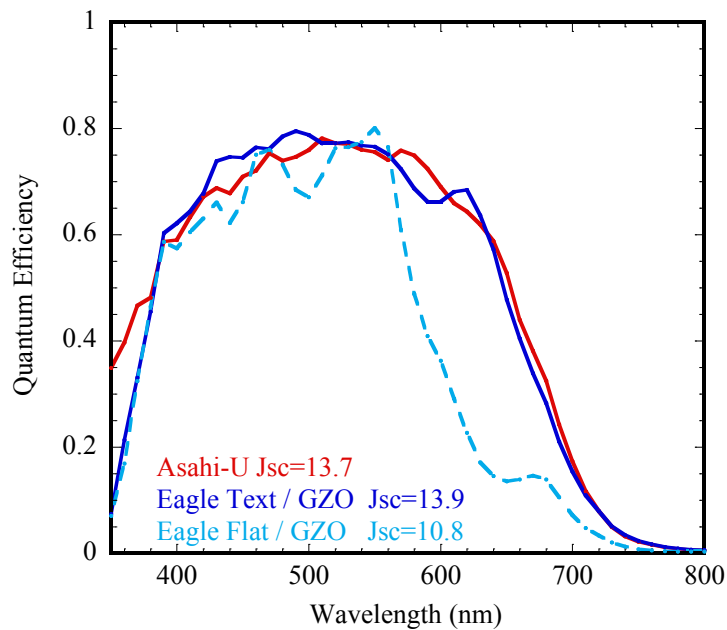


Figura 35. Confronto tra le curve di risposta spettrale misurate su celle di silicio amorfo realizzate su substrato con elettrodo frontale di GZO su vetro flat e su vetro testurizzato con metodo AIT. E' riportato il confronto con substrato commerciale di Asahi-U.

Considerando le caratteristiche elettriche delle celle solari sotto illuminazione (vedi Fig. 36) si può osservare che il parametro che meglio mostra l'effetto del substrato è la corrente di corto circuito (J_{sc}). La cella solare depositata su Vetro Text/GZO mostra un $\Delta J_{sc} \sim 3.1 \text{ mA/cm}^2$ più alto nella densità di corrente di corto circuito comparata a quella su vetro flat. La J_{sc} della cella depositata su Vetro Text/GZO è leggermente più alta rispetto a quella del dispositivo su Asahi-U che però presenta un migliore Fill Factor indicando un miglior contatto all'interfaccia TCO/(p)-Si:H. Le celle realizzate su GZO/Vetro Text hanno un'efficienza del 8.1%.

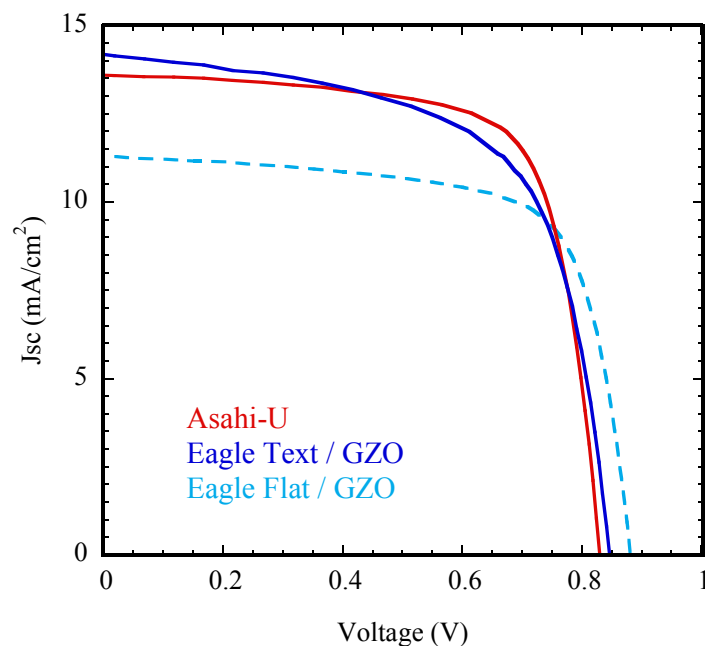


Figura 36 – Curve I-V misurate in condizioni di illuminazione AM1.5G su celle di silicio amorfo realizzate su substrato con elettrodo frontale di GZO su vetro flat e su vetro testurizzato con metodo AIT. E' riportato il confronto con substrato commerciale di Asahi-U.

Sebbene ulteriore sperimentazione vada ancora condotta per il miglioramento del dispositivo questo risultato conferma che il tipo di testurizzazione ottenuta e la dimensione dei particolari superficiali (ampiezza e profondità delle cavità) sono idonei ad indurre fenomeni di scattering della luce e che substrati di vetro testurizzati possono essere utilmente impiegati in dispositivi fotovoltaici.

3 Conclusioni

Il metodo AIT si basa su una reazione chimica attivata termicamente tra il vetro ed un sottile film di alluminio sacrificale depositato per sputtering. Il trattamento termico condotto successivamente ad alta temperatura induce una reazione redox tra l'Al ed i silicati del vetro. I prodotti di reazione sono, infine, rimossi mediante etching chimico.

L'attività sperimentale per l'ottenimento di vetri testurizzati è stata sviluppata attraverso più obiettivi sequenziali conducendo uno studio sistematico sul ruolo dei vari parametri coinvolti nel metodo AIT:

1. Sviluppo di un vetro testurizzato ed ottimizzazione delle sue caratteristiche di rugosità superficiale con particolare riguardo ai seguenti aspetti:
 - Ottimizzazione delle condizioni di deposizione dell'Al su vetro flat
 - Sviluppo di nuovi trattamenti di Etching chimico o chimico-fisico post-annealing
 - Caratterizzazione della superficie risultante
2. Deposizione di film di TCO sul lato testurizzato del vetro utilizzando differenti tecniche di deposizione: sputtering ed MOCVD
3. Realizzazione di dispositivi fotovoltaici a film sottile su tale substrato (TCO/ textured glass).

Poiché l'obiettivo del lavoro è quello di ottimizzare la testurizzazione del substrato su cui andrà poi depositato il layer di TCO è stato ritenuto opportuno approfondire l'analisi investigando il profilo di scavo (profondità, larghezza e orientazione angolare dello scavo).

La temperatura a cui è condotto il processo AIT (>600 °C) e l'elevata differenza tra i coefficienti di dilatazione termica di vetro e metallo inducono degli stress termo-meccanici che se da un lato contribuiscono alla diffusione dell'Al, dall'altro inducono una disuniformità macroscopica di testurizzazione. A tale scopo sono state investigate due possibili soluzioni:

1. Depositare un layer di alluminio in opportune condizioni di potenza e pressione con stress intrinseco compressivo al fine di bilanciare gli stress tensili indotti durante l'annealing;
2. Diminuire il mismatching termico testando nuovi materiali diversi dall'Al con coefficienti di dilatazione termica tali da indurre stress "controllati". A tale scopo sono stati depositati film di AlN mediante sputtering reattivo. Le variazioni strutturali verificatesi durante il trattamento AIT sono state analizzate mediante diffrazione ai raggi-x e confermano l'avvenuta reazione redox e la completa rimozione dei prodotti di reazione. Anche l'AlN può essere utilmente impiegato nel processo AIT.

Entrambe le soluzioni si sono mostrate positive, le superfici non presentano linee di stress e mostrano una lattescenza uniforme indice di uniforme testurizzazione.

Una nuova procedura costituita da un attacco basico è stata usata per la rimozione dei prodotti di reazione, conducendo uno studio sistematico sul ruolo dei vari parametri coinvolti nel processo di wet-etching. Essa consiste nella preparazione di una soluzione di idrossido di sodio e riscaldamento a 70 °C, mettendo il vetro trattato termicamente in questa soluzione per 5-10 min fino a che non termina il processo di reazione caratterizzato da un tipico "gorgogliamento". Successivamente il vetro viene trasferito nella soluzione di HF (5%) per tempi tra 3 e 5 min ed infine lavato con acqua deionizzata in ultrasuoni ed asciugato. Sono state sperimentate soluzioni di NaOH di differente concentrazione (5%, 10% e 15% in peso) e per differenti tempi di trattamento (5, 7, 10 e 15 minuti). La morfologia ottenuta è stata confrontata con quella ottenuta con la

stessa tipologia di substrati trattati con una soluzione concentrata di H_3PO_4 , sviluppata nell'annualità precedente del progetto. I risultati ottenuti si possono riassumere come segue:

- 1) La concentrazione della soluzione di NaOH influenza sia l'entità della rimozione sia la rugosità, con concentrazioni del 5% si ha una rimozione incompleta, concentrazioni del 15% producono un appiattimento delle asperità. Tempi più lunghi di 10 min sono influenti.
- 2) La rimozione dei prodotti di reazione con NaOH è migliore rispetto al H_3PO_4 : il processo è veloce e la rimozione è completa rispetto al trattamento in H_3PO_4 , che lascia dei residui. Inoltre ha il vantaggio di poter lavorare con soluzioni diluite anziché concentrate come nel caso dell' H_3PO_4 .
- 3) La durata degli attacchi in HF influenza le dimensioni delle cavità e determina un appiattimento delle asperità, indicando che per tempi più alti l'HF rimuove particolari superficiali del vetro. Come conseguenza di ciò si ha una riduzione della rugosità e dell'Haze.

L'obiettivo della presente attività era l'ottimizzazione della testurizzazione del substrato, su cui andrà poi depositato il layer di TCO, pertanto, sono state studiate e ottimizzate le caratteristiche del profilo di scavo (profondità, dimensioni e orientazione angolare dello scavo) da cui dipendono le proprietà di scattering delle superfici testurizzate. A tale scopo è stata sviluppata una routine di calcolo che a partire dalle immagini AFM della morfologia superficiale dei vetri e dei film sottili di TCO permette di determinare i parametri statistici delle superfici: angolo di inclinazione medio, altezze delle cavità e dimensione media delle cavità. A partire dai dati *raw* dell'immagine AFM, attraverso la loro discretizzazione in coordinate x , y , z , si è passati all'elaborazione numerica, mediante algoritmi di calcolo sviluppati in ambiente MATLAB, dei parametri statistici che caratterizzano la morfologia. I risultati delle analisi condotte sulle differenti geometrie di testurizzazione sono stati correlati alle proprietà di scattering ottico delle superfici. Campioni con più alta distribuzione angolare mostrano più alto haze ottico. È ragionevole aspettarsi che superfici con angoli più elevati e quindi con cavità più profonde siano più adatte a produrre un miglior scattering della luce. I risultati ottenuti da questa analisi danno una migliore comprensione della correlazione tra i parametri del processo AIT e la risultante tessitura delle superfici.

Campioni di vetro trattati con metodo AIT sono stati ricoperti sul lato rugoso con un film di TCO (ZnO:Ga) dello spessore di 900 nm mediante tecnica sputtering. Per la deposizione del TCO sono stati utilizzati vetri di differente rugosità ed è stata comparata l'evoluzione delle proprietà dei layer. La rugosità e l'uniformità dei film di ossido di zinco sono fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante. Ossidi depositati su vetri testurizzati aventi cavità più larghe presentano una rugosità inferiore, minore porosità e sono di spessore e morfologia più uniforme e quindi più adatti all'utilizzo in celle solari.

Su vetro testurizzato tramite processo AIT sono state effettuate deposizioni di ZnO:B (BZO) mediante tecnica MOCVD per indurre crescite a doppia testurizzazione con lo scopo di sfruttare la capacità di queste strutture di migliorare il confinamento ottico nel dispositivo anche a lunghezze d'onda > 600 nm. I film di BZO presentano una superficie con strutture a doppia testurizzazione con una rugosità di ~ 100 nm. Si registra un miglioramento dell'haze ad alte lunghezze d'onda e substrati con più alto fattore di haze hanno anche componenti di scattering ad angoli più alti. Gli scattering a più alto angolo sono quelli che contribuiscono altamente all'effetto di light trapping nel dispositivo.

Allo scopo di valutare l'efficacia dei trattamenti condotti sulla superficie del vetro tramite la tecnica AIT e l'applicabilità di questi substrati testurizzati in dispositivi a film sottile di silicio, celle solari a base di silicio amorfo sono state realizzate utilizzando sia vetro flat che testurizzato ricoperto con elettrodo frontale di ZnO:Ga depositato mediante sputtering. Dalla misura emerge che nel dispositivo realizzato su vetro rugoso c'è un migliore intrappolamento della luce sia per effetto di un light-scattering più efficiente della radiazione incidente (presentano un'efficienza spettrale più alta in tutto il range di lunghezza d'onda di interesse ed, in particolare, nella regione rossa dello spettro) sia per un efficace effetto antiriflesso. Le celle realizzate hanno un'efficienza dell'8.1%. Sebbene ulteriore sperimentazione vada ancora condotta per il miglioramento del dispositivo, questo risultato conferma che la geometria di testurizzazione ottenuta è

idonea ad indurre fenomeni di scattering della luce e che substrati di vetro testurizzati possono essere utilmente impiegati in dispositivi fotovoltaici.

In conclusione si può affermare che il lavoro svolto è pienamente in linea con le previsioni iniziali e che tutti gli obiettivi previsti sono stati ampiamente raggiunti.

L'affinamento della tecnica AIT ed un suo consolidamento in termini di applicazione industriale, con caratteristiche di larga area e basso costo, consentirebbe una significativa innovazione nel campo della produzione e commercializzazione di elettrodi frontali ad alta efficacia di scattering ottico da utilizzare in qualità di substrati nell'industria del fotovoltaico a film sottile.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] J. Krc, B. Lipovsek, M. Bokalic, A. Campa, T. Oyama, M. Kambe, T. Matsui, H. Sai, M. Kondo, M. Topic, Potential of thin-film silicon solar cells by using high haze TCO superstrates, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3054-3058.
- [2] Z. Shi, SR. Wenham, MA. Green, PA. Basore, JJ. Ji, Thin films with light trapping, USA patent US 6,538,195 (2003.)
- [3] JJ. Ji, Z. Shi, "Texturing of glass by SiO₂", US Patent US 6,420,647 (2002).
- [4] G. Tomandl, "Determination of light-scattering properties of glass surfaces", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19 (1975) 105-113.
- [5] P. Campbell, "Enhancement of absorption in silicon using a pressed glass substrate texture", *Glass Technology*, 43 (2002) 107-111.
- [6] P.I. Widenborg and A.G. Aberle, "Polycrystalline Silicon Thin-film Solar Cells on AIT-Textured glass superstrate", *Adv. OptoElectronics*, 2007 (2007) 24584-24590.
- [7] HW. Deckman, JH. Dunsmuir, "Natural lithography", *Appl. Phys. Lett.*, 41 (1982) 377-379.
- [8] K. Niira, H. Senta, H. Hakuma, M. Komoda, H. Okui, K. Fukui, H. Arimune, K. Shirasawa, "Thin film poly Si solar cells using PECVD and CAT CVD with light confinement structure by RIE", *Sol. Energy Mat. and Sol. Cells*, 74 (2002) 247-253.
- [9] O. Isabella, F. Moll, J. Krc, and M. Zeman "Modulated surface textures using zinc-oxide films for solar cells application", *Phys. Status Solidi A* 207 (2010) 642.
- [10] A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I. Afdi Yunaz, S. Miyajima, and M. Konagai, "ZnO films with very high Haze value for use as front Transparent Conductive Oxide films in thin film silicon solar cells", *Appl. Phys. Express* 3 (2010) 051102.
- [11] J. Bailat, L. Fesquet, J.-B. Orhan, Y. Djeridane, B. Wolf, P. Madliger, J. Steinhäuser, S. Benagli, D. Borrello, L. Castens, G. Monteduro, M. Marmelo, B. Dehbozorgi, E. Vallat-Sauvain, X. Multone, D. Romang, J.-F. Boucher, J. Meier, U. Kroll, M. Despeisse, G. Bugnon, C. Ballif, S. Marjanovic, G. Kohnke, N. Borrelli, K. Koch, J. Liu, R. Modavis, D. Thelen, S. Vallon, A. Zakharian, and D. Weidman: *Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Exhib.*, 2010, p. 2720.
- [12] Report RDS/2013/004
- [13] M.L. Addonizio, E. Gambale, A. Antonaia, "RF sputtered ZnO:Ga fabricated on textured glass", *Proceedings 28th EUPVSEC*, 30 Oct-4 nov 2013 Paris-France, p.2592-2595. ISBN: 3-936338-33-7.
- [14] R.Meissier, A. P. Giri, and A. R. Roy, "Revised Structure Zone Model for Thin Film Structure", *J.Vac.Sci.Technol.A*, Vol.2. No.2, (1984) 500-503.
- [15] J.A. Thornton, "Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings", *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11 (1974) 666-670
- [16] M. Birkholz, C. Genzel, and T. Jung, "X-ray diffraction study of residual stress and preferred orientation in thin titanium films subjected to a high ion flux during deposition", *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 7202-7211

- [17] L. B. Freund and S. Suresh "Stress, defect Formation and Surface Evolution" Thin film materials (2006); ISBN: 9780511162121
- [18] C.Trusdell,"Mechanical Basis of diffusion" Journal of Chemical Physics, Vol. 37, Issue 10, (1962) 2336-2345.
- [19] D. Dimitrova, D. Anova, T Paskova, T. Uzunov, N. Ivanov, "Aluminium nitride thin films deposition by reactive DC magnetron sputtering", Vacuum, vol.51, n.4 (1998) pp.161-164
- [20] M.A. Moreira, I. Doi, J.F. Souza, J.A. Diniz, "Electrical characterization and morphological properties of AlN films prepared by dc reactive magnetron sputtering", Microelectronic Engineering, vol.88 (2011) pp. 802-806
- [21] Juan Wang, Selvaraj Venkataraj, Corsin Battaglia, Premachandran Vayalakkara, Armin G. Aberle, "Analysis of Optical and Morphological Properties of Aluminium Induced Texture Glass Superstrates", Japanese Journal of Applied Physics 51 (2012) 10NB08.
- [22] M. Schulte, S. Jorke, C. Zahren, J. Hüpkes, H. Stiebig, "Analysis of the scattering properties of textured TCO structures for thin film silicon solar cells".
- [23] H. Cui, M. Green, P. Campbell, O. Kunz, S. Varlamov, "A photovoltaic light trapping estimation method for textured glass based on surface decoupling calculation", Solar Energy Materials & Solar Cells 109 (2013), pp. 82-90.
- [24] Selvaraj Venkataraj, Juan Wang, Premachandran Vayalakkara, Armin G. Aberle, "Light scattering enhancement by double scattering technique for multijunction thin-film silicon solar cells", IEEE Journal of Photovoltaics, Vol. 3, NO. 2, April 2013.
- [25] D. Dominé, F. J. Haug, C. Battaglia, C. Ballif, "Modeling of light scattering from micro and nanotextured surfaces", Journal of applied Physics 107 (2010) 044504.
- [26] Alexey Krasnov, "Light scattering by textured transparent electrodes for thin-film silicon solar cells", Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010), pp. 1648-1657.
- [27] M.L.Addonizio, A. Spadoni, A. Antonaia, "Advanced light-trapping materials: double-layer ZnO:B films grown by LP-MOCVD" Proceedings of EMRS Spring Meeting, Strasbourg, France, May 14-18, 2012.

5 Abbreviazioni ed acronimi

AIT: Aluminium Induced Texture (Testurizzazione indotta da alluminio)

SZM : *Structure Zone Model (Modello di struttura a zona)*

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopia elettronica a scansione)

AFM: Atomic Force Microscopy (Microscopia a forza atomica)

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

UV-VIS-NIR: Ultra Violet-Visible-Near Infrared (Ultravioletto-Visibile-Vicino Infrarosso)

ARS: Angular Resolved Scattering (Scattering angolarmente risolto)

TCO: Transparent Conductive Oxide (ossido trasparente e conduttivo)

MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition (deposizione "chimica" da fase vapore da metallorganici)

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

GZO : ZnO:Ga (ossido di zinco drogato gallio)

Al : Aluminium (Alluminio)

RMS: Root-Mean Square Roughness (rugosità quadratica media)

H: Haze Factor (Fattore di Haze)