



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di substrati con elevate proprietà di scattering della radiazione solare mediante etching da plasma reattivo

M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Spadoni, A. Antonaia

SVILUPPO DI SUBSTRATI CON ELEVATE PROPRIETÀ DI SCATTERING DELLA RADIAZIONE SOLARE
MEDIANTE ETCHING DA PLASMA REATTIVO

M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Spadoni, A. Antonaia (ENEA)

Settembre 2015

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2014

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare

Obiettivo C: Materiali e architetture di dispositivo per celle a film sottile a base di perovskite -Subtask c.2: 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	7
2.1 METODOLOGIA SPERIMENTALE.....	7
2.2 REACTIVE ION ETCHING SU VETRO.....	8
2.2.1 TRATTAMENTI SU VETRO FLAT	11
2.2.2 TRATTAMENTI SU VETRO WET ETCHED.....	14
2.3 ZNO SU VETRO TESTURIZZATO.....	24
2.4 RELAZIONE TRA GEOMETRIA DI TESTURIZZAZIONE, PROPRIETÀ DI SCATTERING DELLE SUPERFICI E LIGHT-TRAPPING NEI DISPOSITIVI	28
3 CONCLUSIONI.....	33
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	34
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	37

Sommario

Substrati di vetro (Corning e sodalime commerciale) con superficie testurizzata sono stati sviluppati utilizzando il Reactive Ion Etching (RIE). La tecnica RIE consente il trattamento chimico-fisico delle superfici e si basa sull'utilizzo di un plasma con caratteristiche chimico-reattive, in cui gli ioni ad alta energia provenienti dal plasma bombardano la superficie del substrato rimuovendo materiale e modificandone la superficie. Sono stati condotti trattamenti RIE sia direttamente su vetro flat che su vetro già sottoposto ad attacco chimico in soluzioni acide.

L'ottimizzazione del processo RIE è stata condotta usando come gas di processo miscele CF_4/O_2 e conducendo uno studio sistematico sul ruolo dei vari parametri di processo come la pressione, il rapporto della miscela gassosa e la durata del processo. Miscele ricche in ossigeno, essendo a più alta reattività, producono un aumento della velocità di etching. La pressione esercita un ruolo chiave: infatti, variazioni di pressione producono consistenti modifiche delle superfici. È stato individuato un range ottimale di pressioni ($0.07 \div 0.1$ mbar) che produce modifiche uniformi delle superfici, con cavità piccole e regolari che presentano buone proprietà di scattering. La trasmittanza e riflettanza del vetro rimane inalterata. Sono state condotte caratterizzazioni ottiche, morfologiche e delle proprietà superficiali.

Superfici di vetro sodalime trattate con processo wet etching in soluzioni di HF al 5 %, sottoposte a processo RIE con gas reattivo CF_4 allo scopo di modificare la forma e la profondità dei crateri, non hanno mostrato un aumento di profondità delle cavità iniziali del vetro, ma solo un aumento della loro larghezza, indicando che il doppio trattamento non produce migliorate proprietà di scattering della luce.

Sul lato testurizzato del vetro sono stati depositati film sottili di TCO, utilizzando la tecnica sputtering per la deposizione di film di ZnO drogato. La rugosità e l'uniformità di ricoprimento dei film di ossido di zinco sono risultate fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante. L'analisi delle proprietà ottiche e morfometriche è stata estesa anche alle strutture TCO/vetro. La distribuzione angolare dello scattering di queste superfici indica che il tipo di testurizzazione ottenuta è molto promettente per indurre fenomeni di scattering della luce altamente efficaci per l'ottenimento di un consistente effetto di light trapping.

La geometria dei particolari morfometrici ottenuti nei processi di scavo del vetro è stata messa in relazione alle proprietà di scattering ottenibili. I risultati dell'indagine ottico-morfometrica (RMS, PSD, ARS, Haze), condotti sia sul vetro testurizzato che sulla struttura TCO/vetro, possono essere un importante elemento di previsione dell'efficacia del confinamento ottico nel dispositivo fotovoltaico. Dispositivi fotovoltaici realizzati su queste strutture hanno mostrato che l'assorbimento della radiazione ed il light trapping ottenuti nel dispositivo sono fortemente dipendenti dalla geometria dei particolari morfologici. Questo risultato ha confermato le previsioni ottenute dall'indagine condotta, indicando che particolari morfometrici di tipo *U-shape* e con dimensioni laterali comparabili alla lunghezza d'onda della luce incidente e producono un miglior light-trapping.

Le considerazioni derivanti da quest'analisi possono essere un utile approccio nella valutazione delle caratteristiche morfometriche di testurizzazioni random idonee a produrre un light-trapping efficace in dispositivi a film sottile e, pertanto, esse sono perfettamente utilizzabili come strumento per predire la qualità di un trattamento testurizzante.

1 Introduzione

Le tecnologie fotovoltaiche basate su film sottili di materiale semiconduttore hanno grandi potenzialità di riduzione di costo della tecnologia FV, al cui miglioramento nei maggiori paesi industrializzati sono state dedicate risorse ingenti con risultati molto incoraggianti. Obiettivo cruciale per la riduzione dei costi nel fotovoltaico a film sottile, al fine di ottenere alte efficienze di conversione, è un eccellente confinamento ottico della radiazione solare all'interno di un dispositivo.

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. Inoltre è riportato sia l'uso di elettrodi frontali a base di SnO_2 o di ZnO ad alto haze costituiti da doppia tessitura, che di substrati con morfologie superficiali periodiche modulate. Sebbene si siano ottenute efficienze superiori al 12% 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 come rappresentato nello schema di figura 1. 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, tecnologia che non offre la possibilità di realizzare direttamente uno strato di TCO testurizzato. Quindi il vantaggio immediato che si trae sostituendo un vetro flat con uno testurizzato risulta nell'evitare la testurizzazione della superficie del TCO mediante un processo di etching. Lo strato di TCO depositato sulla superficie rugosa del vetro assume direttamente un aspetto testurizzato. Inoltre, evitare lo stadio di etching comporta un risparmio di tempo e di energia, sia perché è sufficiente depositare un layer di ossido di spessore inferiore (l'ossido non viene depositato e poi parzialmente rimosso), sia perché la fase di wet etching espone il materiale ad agenti atmosferici e rende necessario il degasaggio del materiale prima di sottoporlo allo stadio di deposizione successivo imponendo un ulteriore dispendio di tempo. Infine, il vantaggio maggiore è quello di semplificare l'ottimizzazione del TCO, svincolando di fatto l'ottimizzazione delle proprietà elettriche ed ottiche (ossia trasmittanza e conducibilità) da quelle di light-trapping. In tal senso, le caratteristiche morfologiche che garantiscono il confinamento della luce (light trapping) mediante lo scattering della radiazione non assorbita dipendono prevalentemente dalle caratteristiche morfologiche del substrato di vetro testurizzato, piuttosto che dall' etching del TCO stesso.

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[2,3], deposizione di coating da soluzioni liquide (tramite tecniche sol-gel) contenenti sfere di SiO_2 [4], sabbiatura [5,6], nano-imprinting [7], hot-embossing [8], Aluminium Induced Texture (AIT) [9], etching da plasma reattivo con o senza litografia [10, 11]. 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 [12-15] con l'obiettivo di migliorarne le prestazioni tramite effetto light-trapping.

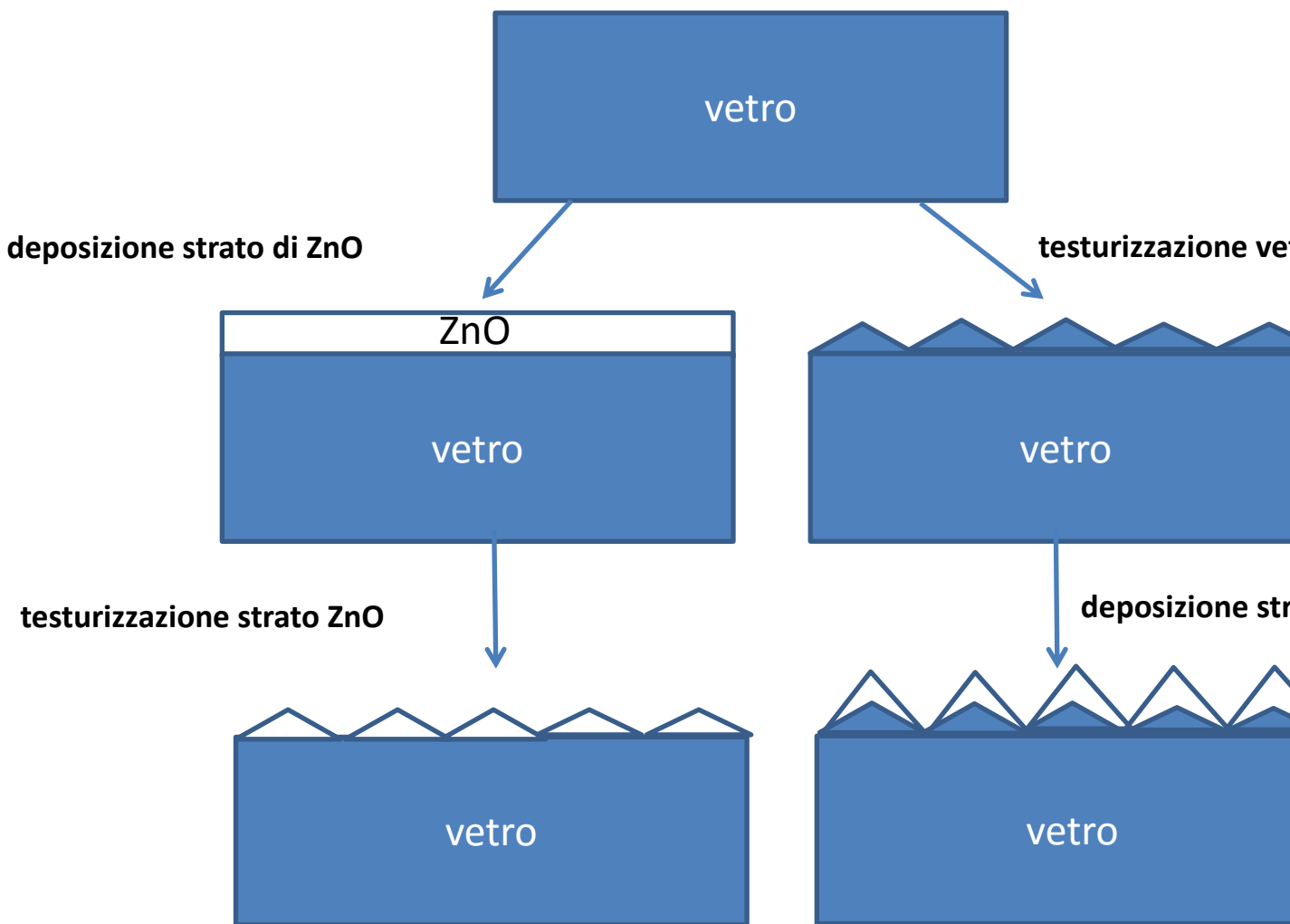


Figura 1. Schema di differenti approcci per produrre scattering della luce in un dispositivo fotovoltaico.

Nelle precedenti annualità dell'Accordo sono stati sviluppati substrati di vetro Corning con superficie testurizzata utilizzando il metodo Aluminium Induced Texture (AIT). Esso si basava su una reazione chimica attivata termicamente tra il vetro ed un sottile film di alluminio sacrificale depositato per sputtering. Era stato condotto uno studio sistematico sul ruolo dei vari parametri coinvolti nel metodo AIT ed era stata ottimizzata la tessitura superficiale dei substrati di vetro. Dispositivi fotovoltaici a film sottile di silicio fabbricati su substrati di vetro testurizzato avevano mostrato, un miglioramento della corrente foto-generata nella regione rossa dello spettro, indicando che vetri direttamente testurizzati consentivano di ottenere un efficiente light-trapping in dispositivi a film sottile [16-18]. Il limite principale del metodo AIT è il costo elevato del processo di annealing condotto ad alta temperatura.

Sulla base dell'esperienza maturata nell'analisi delle superfici e nella correlazione tra la tessitura superficiale ottenuta e le relative proprietà di scattering della luce da parte delle superfici testurizzate, nella presente annualità sono state esplorate tecniche alternative e meno costose di testurizzazione della superficie del vetro. Seguendo le indicazioni derivanti dai risultati conseguiti nelle precedenti annualità, si è lavorato per migliorare complessivamente le prestazioni degli ossidi trasparenti e conduttivi, l'efficacia dei trattamenti di testurizzazione del substrato ai fini del miglioramento del confinamento ottico nel dispositivo

sviluppando processi di testurizzazione che esibiscono, rispetto alle procedure attualmente in uso, caratteristiche di semplicità realizzativa e, al contempo, di economicità del processo complessivo.

Nella presente ricerca sono stati sviluppati trattamenti chimico-fisici di substrati di vetro come i processi in plasma reattivo di opportuni gas, associati anche a trattamenti chimici come i processi di wet etching, con l'obiettivo di controllare sia la velocità di etching che la micro-struttura della superficie. Sono stati ottimizzati i parametri del processo RIE: pressione e potenza di processo, tipo di gas di processo, tempi e modalità di attacco, al fine di perseguire un controllo efficiente della velocità di rimozione e di ottenere un attacco uniforme e riproducibile del substrato anche in relazione alla composizione chimica del substrato stesso. Come substrati sono stati utilizzati sia vetro Corning che vetri commerciali, come il soda-lime, comunemente impiegato nella produzione industriale di moduli, al fine di testare l'influenza della tipologia del substrato sull'applicabilità dei trattamenti testurizzanti e sulle caratteristiche di rugosità superficiali ottenibili.

E' stato condotto un lavoro di caratterizzazione delle proprietà di scattering attraverso l'analisi delle dimensioni laterali e verticali dei particolari morfologici superficiali (dimensioni, profondità, forma, angolo di scattering preferenziale delle cavità). L'ottimizzazione delle dimensioni ottimali dei particolari morfologici di superfici con testurizzazione random è stata condotta attraverso analisi comparate di rugosità quadratica media (RMS), densità di potenza spettrale (PSD) e scattering angolare (ARS).

Sui vetri trattati che presentavano le più promettenti caratteristiche di rugosità superficiale sono stati depositati, con tecnica di sputtering, ossidi trasparenti e conduttivi con proprietà ottiche ed elettriche ottimizzate. L'effetto di differenti geometrie di testurizzazione sulle proprietà di scattering e l'efficacia dei trattamenti di testurizzazione del substrato ai fini del miglioramento del confinamento ottico nel dispositivo è stato valutato su celle a film sottile convenzionali.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologia sperimentale

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

1. Sviluppo di vetri testurizzati mediante:
 - Processo di Reactive Ion Etching (RIE) condotto sia direttamente su vetro flat che su vetro sottoposto ad attacco di etching chimico
 - Analisi ed ottimizzazione delle caratteristiche di rugosità e morfologia superficiale
2. Deposizione di film di TCO sul lato testurizzato del vetro mediante sputtering RF
3. Analisi della relazione tra geometria di testurizzazione, proprietà di scattering delle superfici e light-trapping nei dispositivi:
 - Caratterizzazione ottica e morfologica delle superfici
 - Realizzazione di dispositivi fotovoltaici a film sottile su substrati testurizzati (TCO/ textured glass).

L'impianto RIE utilizzato per condurre la sperimentazione è un sistema glow-discharge con catodo circolare capacitivamente accoppiato. La camera RIE è in alluminio, quindi consente di condurre trattamenti anche con gas reattivi senza problemi di inquinamento della camera, ed è stata dotata di catodo raffreddato per consentire il trattamento di materiali termicamente non conduttivi come il vetro che altrimenti si surriscalderebbero. Il substrato è posizionato direttamente sul catodo e può avere dimensioni fino a 15 cm x 15 cm.

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 = 1200 W, flusso di Ar = 200 sccm, velocità di scansione = 50.0 cm/min in assenza di riscaldamento del substrato.

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). 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.

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).

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

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 l'analisi statistica della rugosità delle superfici dei vetri e dei layer sottili di TCO utilizzati nella presente sperimentazione 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, per consentire la misurazione degli angoli di inclinazione di ogni pixel costituente la superficie, si passa all'elaborazione numerica, attraverso una procedura di calcolo automatizzata, mediante algoritmi di calcolo sviluppati in ambiente MATLAB, dei parametri statistici che caratterizzano la morfologia.

Dalla 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. 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.

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.

2.2 Reactive Ion Etching su vetro

a) Tecnologie di dry Etching

Le tecnologie di dry etching consentono la modifica chimico-fisica di substrati opportuni per la realizzazione di dispositivi per l'elettronica e per il fotovoltaico. Le tecnologie di dry etching si differenziano in base alla modalità operativa ed alla tipologia di specie attive promotrici dell'etching in:

Plasma etching (PE): tipicamente effettuato ad alta pressione, 0.01-0.2 torr, in esso non avviene il bombardamento ionico del substrato, posizionato sull'elettrodo a massa, ed è un processo altamente isotropo;

Reactive Ion Etching (RIE): tipicamente a bassa pressione, 10^{-4} - 10^{-1} torr, con bombardamento ionico del substrato, posizionato sull'elettrodo alimentato;

Ion beam: il plasma è generato in una camera separata e gli ioni sono accelerati verso il substrato;

Beam: il plasma è generato in una camera separata e, principalmente, le specie attive neutre, i radicali, sono diretti verso il substrato.

Il processo di dry etching è generalmente direzionale, è un processo pulito con produzione ridotta di scorie. Richiede un consumo di agenti chimici molto ridotto rispetto ai processi di wet etching. Nel trattamento di superfici di silicio l'utilizzo di maschere è un fattore limitante.

Richiede l'utilizzo di sistemi da vuoto realizzati in materiali chimicamente resistenti.

b) La tecnologia RIE

Il processo RIE è ampiamente utilizzato per la modifica di superfici in processi di microfabbricazione per la sua elevata anisotropia di rimozione. Essa si basa sull'utilizzo di un plasma che presenta caratteristiche chimico reattive, al fine di rimuovere il materiale depositato su un substrato, tipicamente un wafer di silicio o un substrato di vetro. Il plasma viene generato a bassa pressione in una camera da vuoto, attraverso un campo elettromagnetico che agisce su un gas o una miscela di gas alimentati in camera; gli ioni ad alta energia provenienti dal plasma bombardano la superficie del substrato, reagendo con essa in modo fisico oppure promuovendo l'interazione chimica tra le specie radicaliche generate ed il substrato a seconda del tipo di gas utilizzato. Nel secondo caso la velocità di rimozione aumenta in quanto l'attacco chimico si combina sinergicamente con lo sputtering puramente fisico della superficie.

Un tipico impianto RIE (vedi Fig. 2), è costituito da una camera da vuoto all'interno della quale, nella parte inferiore, sull'elettrodo alimentato, è posizionato il substrato. Il plasma viene ottenuto nel sistema mediante l'applicazione di un campo elettromagnetico a radio frequenza (RF) di 13,56 MHz, con una potenza di poche centinaia di watt. Il campo elettrico oscillante ionizza le molecole del gas strappando da esso elettroni e creando il plasma. Ad ogni ciclo del campo, gli elettroni vengono accelerati, muovendosi su e giù nella camera; gli elettroni, gli ioni ed i radicali generati, muovendosi, colpiscono sia la parete superiore della camera che il substrato presente.

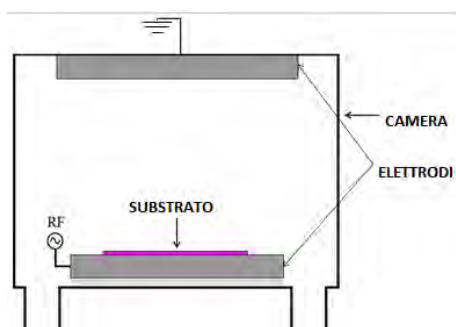


Figura 2. Schema di una camera RIE

Il bombardamento ionico innalza o promuove la reazione tra le specie attive (radicali neutri) ed il materiale da rimuovere. I prodotti della rimozione dovuti alla dissociazione delle specie gassose portano alla formazione di specie volatili o parzialmente volatili; queste ultime si ridepositano determinando la formazione di un film inibitore che funge da barriera protettiva contro le specie attive (radicali neutri) e ne limitano l'azione di rimozione.

Il risultato è un profilo dell'attacco anisotropo, dove l'anisotropia viene controllata dallo strato passivante sulle pareti laterali, una selettività ragionevolmente accettabile ed un danneggiamento dovuto al bombardamento abbastanza contenuto [19].

c) Principi generali del meccanismo di reazione

Il meccanismo chimico-fisico con cui è caratterizzato il processo può essere così schematizzato:

- 1) generazione delle specie promotrici dell'etching;
- 2) diffusione verso la superficie del substrato;
- 3) adsorbimento e migrazione;
- 4) reazione;
- 5) desorbimento dei prodotti di reazione;
- 6) diffusione dei prodotti di reazione nel bulk del gas.

L'insieme dei processi di reazione che intervengono in un processo RIE è schematicamente illustrato nella Figura 3, considerando CF₄ come gas alimentato:

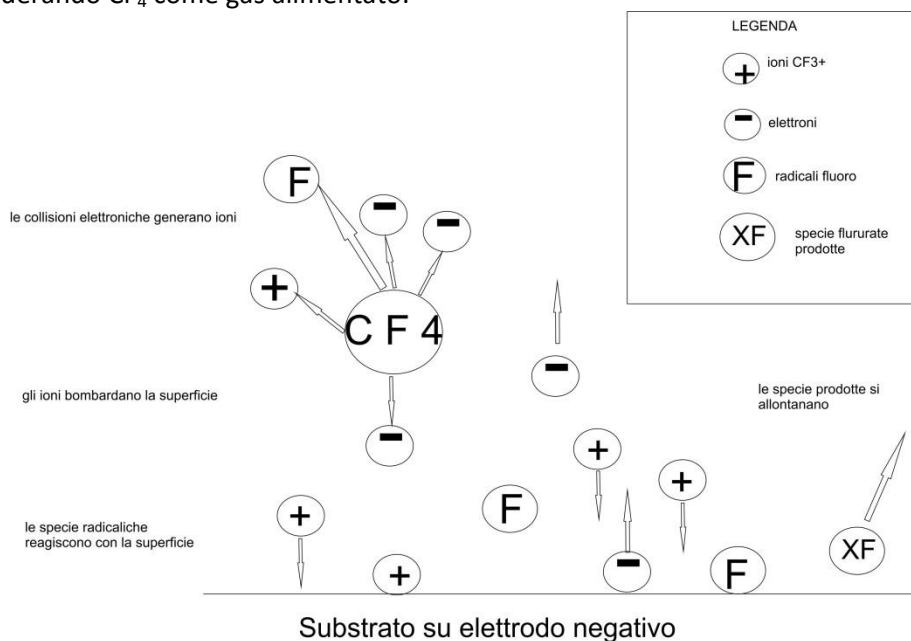
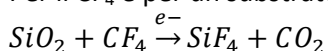
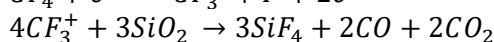


Figura 3. Schematizzazione del processo di reazione per il CF₄

Per il CF₄ e per un substrato vetroso, infatti, la reazione netta è:



Il processo in realtà è molto complesso ed è mediato dalla presenza di elettroni che generano le specie radicaliche attive e dagli ioni CF₃⁺ che bombardano la superficie:



producendo le specie fluorurate SiF₄ e altri prodotti, che si allontanano nel bulk del gas pompato dalla camera di reazione.

d) Effetto della composizione del vetro

La tecnologia RIE, oltre ad essere impiegata per l'etching di wafer di silicio, è utilizzata su vetro allo scopo di ottenere dei substrati per il fotovoltaico con migliori proprietà di scattering della luce. In virtù della differente chimica del substrato, ascrivibile a differenti tipi di vetro, è possibile ottenere risultati diversi in termini di velocità di etching e della dimensione delle asperità prodotte. La composizione chimica di differenti tipi di vetro borosilicato, soda-lime e fosfato rispetto alla silice pura presa come riferimento è riportata in Tabella 1. Il processo RIE produce morfologie differenti sulla superficie del vetro in funzione della composizione chimica del vetro utilizzato.

I vetri borosilicati e soda-lime mostrano una bassa velocità di etching rispetto alla silice quando attaccati con fluorocarburi come il CF_4 . Ciò è dovuto al differente contenuto di impurezze di bulk (Al, Na, Ca) presenti, che nella silice è inferiore a 0.2 ppm mentre nei vetri borosilicati il loro contenuto è uguale o superiore a 25 ppm. Queste impurezze portano alla formazione di specie fluorurate meno volatili [20] con conseguente riduzione della velocità di etching fino al 25% rispetto alla silice pura.

Tabella 1. Composizione chimica di diversi tipi di vetro

	Tipo di vetro/denominazione commerciale	Composizione (%)
0	Ossido di Silicio	100(SiO ₂)
1	Borosilicato /BF	93(SiO ₂ +B ₂ O ₃)+7(Na ₂ O,K ₂ O,Al ₂ O ₃)
2	Borosilicato/D263	72.5(SiO ₂ +B ₂ O ₃)+27.5(Na ₂ O,K ₂ O,ZnO,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃)
3	Borosilicato alkali-free/AF45	63.8(SiO ₂ +B ₂ O ₃)+36.2(BaO,Al ₂ O ₃)
4	Soda-lime /SLS	62(SiO ₂ +B ₂ O ₃)+38(Na ₂ O,CaO)
5	Fosfato/IOG	69P ₂ O ₃ +31(Na ₂ O,La ₂ O ₃ ,Al ₂ O ₃)

I vetri soda-lime hanno un comportamento differente dai borosilicati. Nei vetri sodalime la dimensione delle asperità (fino all'ordine dei 4 micron) generate dal trattamento RIE è superiore a quella ottenibile dai vetri borosilicati [21], ciò si traduce in un aumento delle proprietà di scattering.

e) Parametri di processo

L'effetto del trattamento RIE su vetro dipende in generale da diversi fattori. Pressione del gas alimentato, potenza impiegata, geometria della camera, portata del gas, differenza di potenziale tra gli elettrodi. Una diminuzione di pressione comporta, ad esempio, un incremento della velocità di etching in quanto il libero cammino medio degli ioni aumenta e quindi aumenta il bombardamento ionico sulla superficie del substrato. Un aumento del bias applicato e della potenza del generatore RF conduce inoltre agli stessi risultati [22]. Altri lavori riportano che a bassa pressione diminuisca anche la rugosità per effetto della rimozione dei prodotti di reazione dalla superficie del substrato [19].

Un altro parametro interessante è il rapporto di aspetto, *aspect-ratio dependent etching* (ARDE) [22], tra la profondità e la larghezza delle cavità ottenute nel processo. E' riportato che per processi con alte velocità di etching la larghezza delle cavità aumenta e di conseguenza l'ARDE diminuisce, viceversa a basse velocità aumenta la profondità delle cavità ed anche il rapporto ARDE.

Generalmente per il vetro si usano fluorocarburi come il tetrafluoruro di Carbonio (CF_4), da solo o in miscela con ossigeno o Argon, e miscele di tetrafluoruro di Carbonio con trifluorometano (CF_4/CHF_3) o Ar [23] e esafluoruro di zolfo (SF_6) da solo o con Argon. Questi gas originano prodotti di reazione molto volatili come SiF_4 , CO/CO_2 ed acqua [20]. La presenza di Argon promuove lo sputtering del substrato con un bombardamento che favorisce la rimozione delle specie volatili e porta ad un appiattimento della superficie mentre la presenza di ossigeno promuove la formazione di radicali fluoruro accelerando l'etching chimico. A parità di condizioni di processo una miscela CF_4/O_2 presenta una velocità di etching maggiore rispetto ad una miscela CF_4/Ar mentre una ulteriore aggiunta di ossigeno potrebbe comportare una diluizione eccessiva del sistema. Il rapporto di aspetto delle cavità ottenute dipende dal tipo di gas utilizzato, confrontando l'ottafluorobutene (C_4F_8) con il trifluorometano (CHF_3) quest'ultimo produce scavi di

larghezza maggiore. Questo fenomeno viene attribuito alla presenza di prodotti di reazione volatili generati dal CHF_3 che non riescono a proteggere le pareti laterali della cavità che pertanto si allargano [22]. Invece, il C_4F_8 genera un residuo polimerico spesso e protettivo delle pareti laterali delle cavità e pertanto si ottiene un etching più direzionale con cavità più profonde [19,24].

Sono stati testati vetri sia di tipo Borosilicato che soda-lime da utilizzare come substrati per la deposizione successiva di TCO [21].

2.2.1 Trattamenti su vetro flat

L'impianto RIE utilizzato è un impianto customizzato con catodo circolare raffreddato. Il substrato di vetro di dimensioni 7 cm x 7 cm è posizionato direttamente sul catodo. I processi RIE sono stati condotti ad una potenza rf di 260 W, la pressione di processo è stata variata tra 0.045 e 0.15 mbar, per tempi di processo di 30 e 60 minuti. Come gas di etching sono state usate miscele di CF_4 e O_2 a differenti rapporti.

Miscele di gas CF_4/O_2 a differente contenuto di ossigeno e con tre differenti rapporti gassosi (7:2, 10:2 e 13:2) sono state usate, mantenendo fissi tutti gli altri parametri del processo. La morfologia tipica di una superficie di vetro Corning trattata per 60 minuti con una miscela CF_4/O_2 in rapporto 7:2 è mostrata in Fig. 4. La superficie, costituita da tante piccole cavità, è uniformemente scavata e si calcola una rugosità RMS di 40 nm. Campioni trattati con differenti rapporti di gas reattivo non mostrano significative differenze di morfologia superficiale in termini di forma e dimensioni degli scavi. L'analisi delle proprietà ottiche mostrata in Fig. 5a per differenti rapporti gassosi mostra, invece, che il rapporto CF_4/O_2 pari a 7:2 presenta le più alte proprietà di scattering (Haze= 30%). Questo indica che miscele a più alto contenuto di ossigeno hanno una reattività più alta che produce un aumento della velocità di etching con conseguente aumento della profondità delle cavità e della rugosità che determina un più elevato scattering della luce.

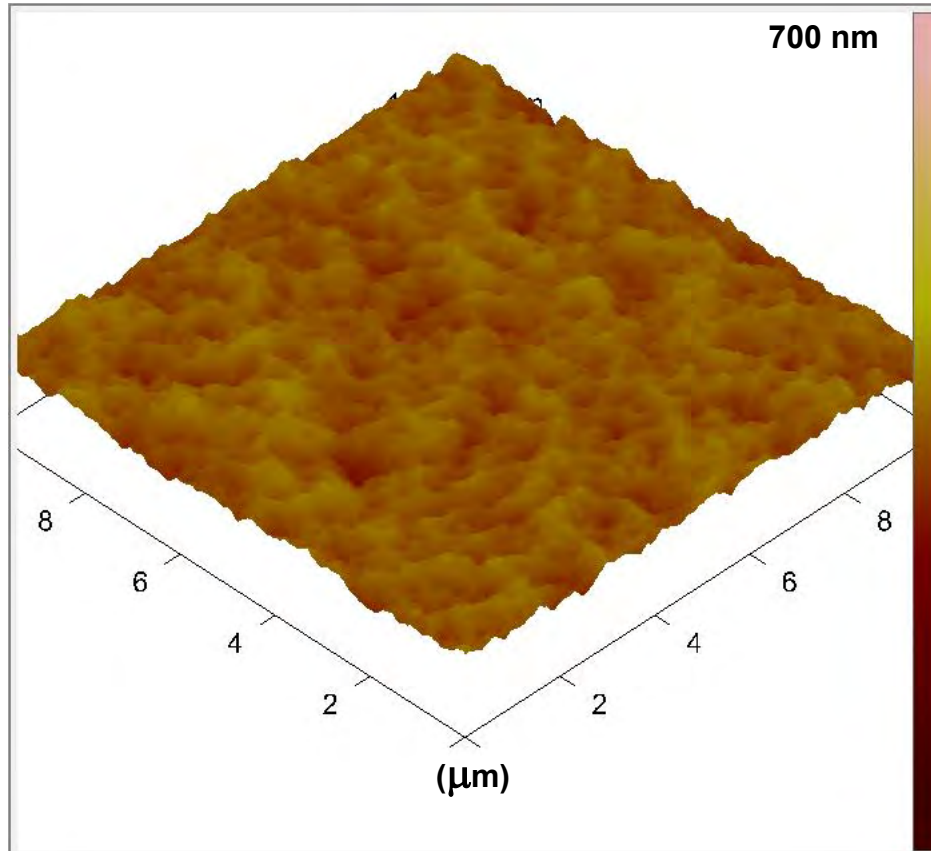


Figura 4. Morfologia della superficie di un vetro dopo etching RIE con CF_4/O_2 in rapporto 7:2.

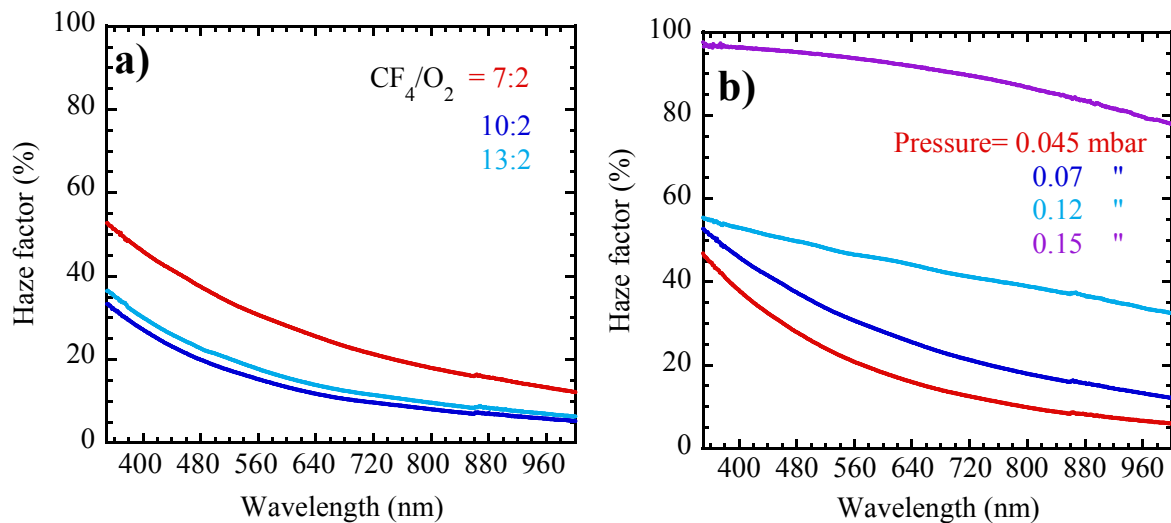


Figura 5. Andamento del fattore di haze al variare dei parametri di processo: a) per differenti rapporti dei gas di processo, b) per differenti pressioni di processo e rapporto CF₄/O₂ di 7:2.

Alla luce di questo risultato il rapporto CF₄/O₂ pari a 7:2 è stato utilizzato per esplorare l'effetto di altri importanti parametri di processo come la pressione e la durata dell'attacco. Nella Fig. 5b è mostrato l'andamento del fattore di haze al variare della pressione di processo da 0.045 fino a 0.15 mbar.

All'aumentare della pressione di processo si registra un forte aumento delle proprietà di scattering soprattutto nella regione delle alte lunghezze d'onda. Il fattore di haze dal 21% a 0.045 mbar diventa il 90% a 0.15 mbar. Dal punto di vista morfologico questo aumento dello scattering della luce corrisponde ad una variazione delle caratteristiche morfometriche dello scavo all'aumentare della pressione di processo. Infatti la dimensione delle cavità si allarga, il profilo di scavo diviene più disordinato e disuniforme (vedi Fig. 6). Inoltre, all'aumentare della pressione si comincia ad osservare la formazione di un reticolo di microfratturazioni in macroregioni del provino.

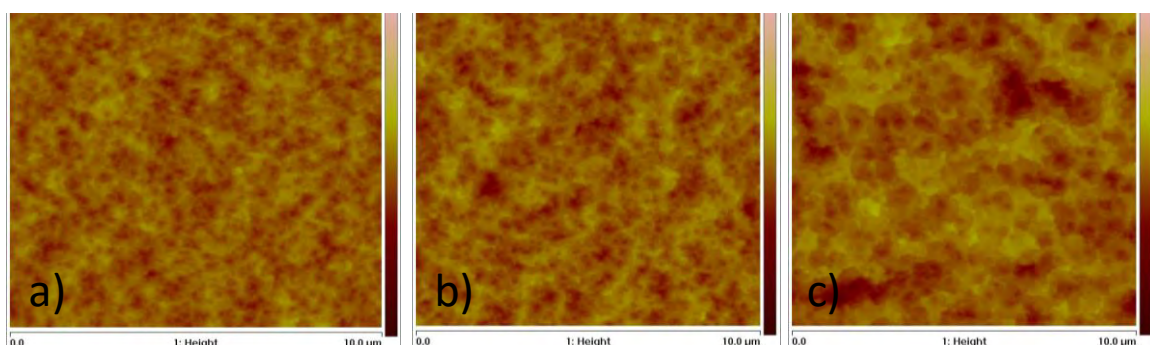


Figura 6. Immagini AFM della morfologia superficiale di vetri attaccati a differenti pressioni di processo: a) 0.045 mbar, b) 0.7 mbar e c) 0.12 mbar.

Le proprietà di trasmittanza totale e di riflettanza dei vetri attaccati a differenti pressioni sono state confrontate con quella di un vetro flat. La fig. 7 mostra che fino a pressioni di 0.12 mbar non si registrano variazioni significative sia della trasmittanza che della riflettanza rispetto al vetro non trattato, mentre a 0.15 mbar la trasmittanza si riduce significativamente ($\lambda_{400\text{ nm}} = 85\%$) in corrispondenza di un aumento della riflettività.

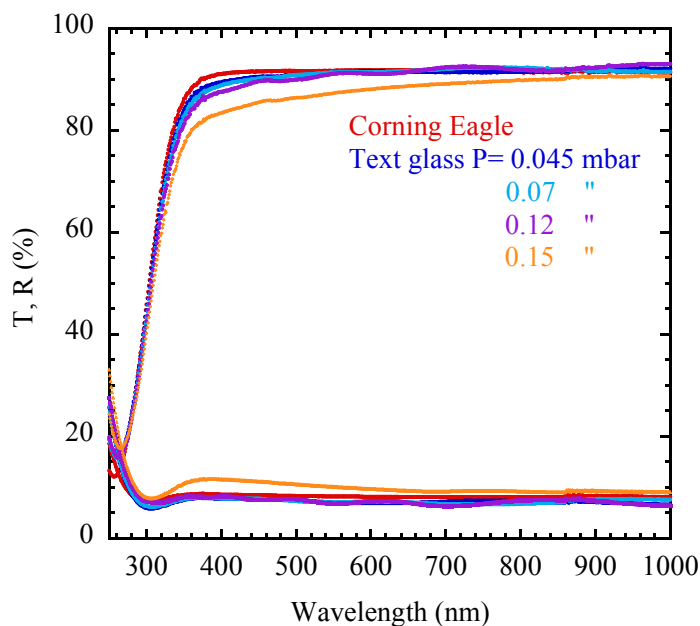


Figura 7. Trasmittanza e riflettanza totale di vetri attaccati a differenti pressioni di processo RIE.

Per meglio quantificare le capacità di scattering delle superfici sottoposte ad attacco RIE sono state condotte misure di scattering angolare (ARS) e sono stati valutati gli angoli di scattering preferenziale. In Fig. 8a sono mostrate le curve di scattering per processi della durata di 30 e 60 minuti. Lunghi tempi di etching producono un aumento dell'intensità di luce scatterata indicando che 60 minuti di processo sono un tempo ottimale. Nella Fig. 8b è mostrato l'andamento della potenza scatterata per processi della durata di 60 min al variare della pressione. Si osserva che l'intensità della luce scatterata aumenta all'aumentare della pressione. I campioni a basse pressioni mostrano un angolo preferenziale di scattering intorno ai 20°, all'aumentare della pressione quest'angolo si sposta intorno ai 15° ma compare, o aumenta di intensità, una seconda componente ad angoli superiori ai 40°, indicando che questi campioni avendo un comportamento più vicino ad uno scatteratore lambertiano hanno migliori capacità di diffondere la luce.

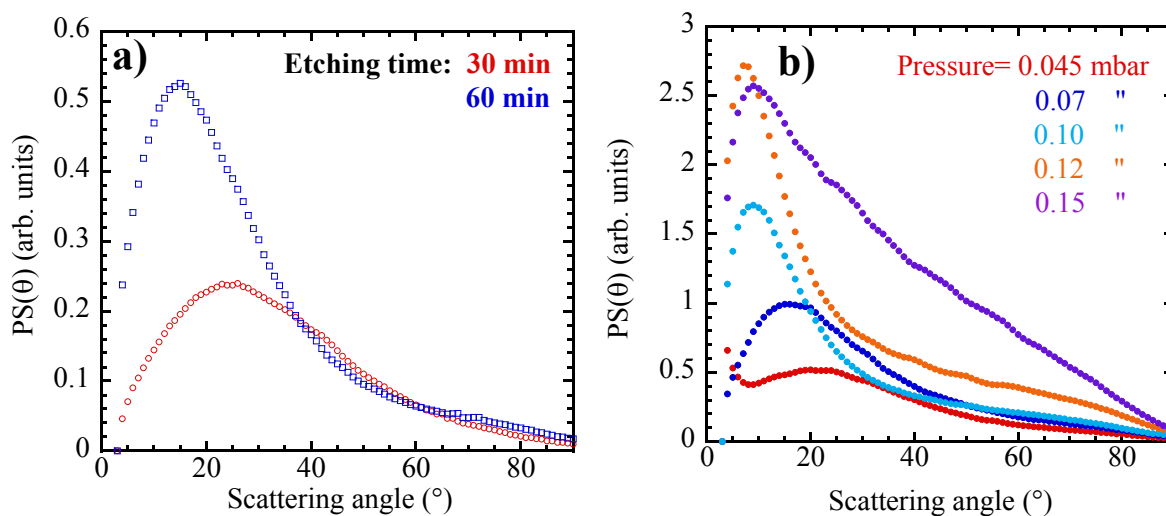


Figura 8. Potenza di scattering derivata dalla intensità trasmessa misurata con tecnica ARS in funzione dell'angolo di scattering per superfici di vetro sottoposte ad attacco RIE per: a) differente durata dell'etching e b) differente pressione di processo.

Da quanto su riportato emerge che la pressione di processo è un parametro chiave nel processo di etching del vetro sia in termini di velocità di etching che di creazione di particolari morfometrici in grado di diffondere efficacemente la luce. A bassa pressione la velocità di rimozione è bassa e di conseguenza la modifica delle superfici è contenuta. A pressioni troppo elevate (0.12 - 0.15 mbar) si ottengono superfici più rugose ma anche più irregolari e sebbene ci sia un incremento delle proprietà di scattering della luce si ha una riduzione di trasmittanza del substrato. Esiste invece un range intermedio di pressioni (0.07 - 0.1 mbar) che produce modifiche uniformi della superficie, le proprietà di trasmittanza e riflettanza del vetro rimangono inalterate e sebbene le proprietà di scattering non siano elevatissime sono comunque comparabili a quelle che si ottengono da superfici testurizzate di film di TCO quali l'SnO₂ o lo ZnO prodotti per tecnica CVD.

2.2.2 Trattamenti su vetro wet etched

a) Wet etching del vetro soda-lime con HF: cenni teorici.

Il vetro è una miscela di ossidi il cui componente principale è l'ossido di silicio SiO₂ (circa 70%). Com'è noto, gli acidi in grado di intaccare il vetro sono unicamente l'acido fluoridrico (HF) e l'acido fosforico a caldo (temperature superiori a 200°C). La resistenza chimica di un vetro dipende dalla sua composizione chimica, dalla combinazione degli ossidi introdotti, nonché dalla temperatura di arroventamento. In linea generale la resistenza chimica aumenta a seguito dell'introduzione di allumina, ossido di calcio, ossido di zinco ed ossido di bario e diminuisce a seguito dell'introduzione di ossidi alcalini.

Il vetro commerciale più comunemente usato è il vetro soda-lime, detto anche vetro float, possiede mediamente la seguente composizione chimica:

SiO₂: 72%, Al₂O₃: 2%; RO: 10% (in genere ossidi alcalino terrosi R=Ca,Mg,Ba); R'₂O: 15% (ossidi alcalini R'=Na,K); talvolta sono presenti altri ossidi come Fe₂O₃, ZnO, PbO.

In genere, il meccanismo di etching è controllato dai tre stadi, rappresentati in figura 9:

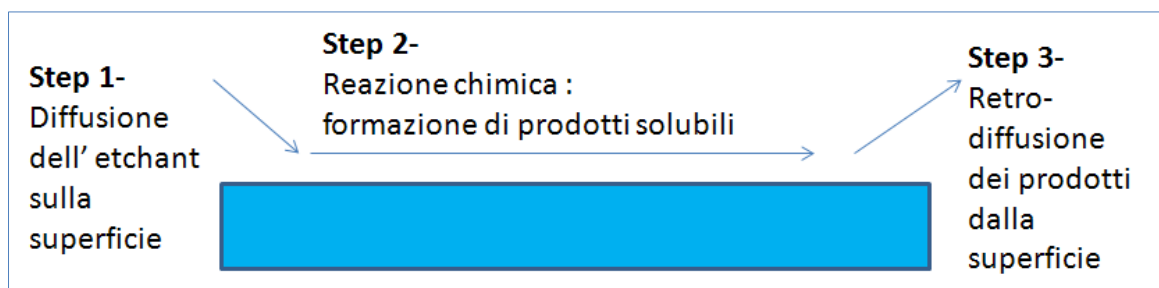


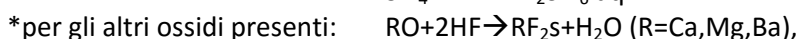
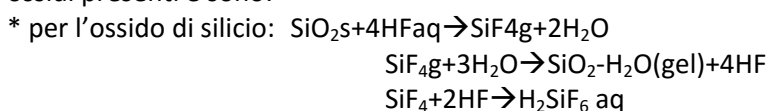
Figura 9. Schema degli step di un processo di wet etching

1- diffusione degli etchants sulla superficie del vetro.

I fenomeni diffusivi rivestono particolare importanza nell'etching. Questo stadio, può essere lo stadio lento se i composti in grado di reagire con il reticolo della silice non vengono in contatto con i siti attivi superficiali presenti sul vetro.

2- reazione chimica con formazione di prodotti solubili

Le reazioni globali tra il vetro e l'acido fluoridrico riportate in letteratura [25], coinvolgono i vari ossidi presenti e sono:



gli ossidi degli alcalino terrosi formano fluoruri poco solubili. In alcuni studi è riportato che tali fluoruri, precipitando, bloccano l'avanzamento dell'attacco nei confronti della silice, anche Al₂O₃ forma fluoruri insolubili in soluzioni di HF.

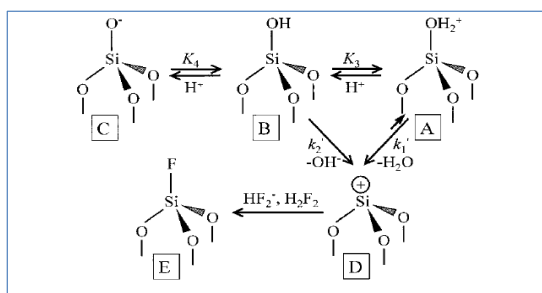
Per quanto riguarda l'ossido di silicio, il meccanismo di reazione con cui l'acido fluoridrico attacca il substrato è stato molto ben razionalizzato da Knotter [26]. L'autore ha modellizzato il processo di etching del vetro siliceo, ossido di silicio amorfo ottenuto per ossidazione di un layer di silicio, ed in seguito lo ha esteso a substrati di vetro multicomponente.

Innanzitutto, sono stati ben definiti e studiati gli equilibri delle specie reagenti, sia in soluzione che sul substrato. Poiché, in effetti, in una soluzione di acido fluoridrico le specie presenti sono costituite dal dimero H_2F_2 , dallo ione bifluoruro HF_2^- , che rappresentano entrambi i nucleofili in grado di attaccare l'atomo di Silicio, nonché dalle specie HF ed F^- , che tuttavia non sono in grado di attaccare il reticolo dell' SiO_2 . Mentre per quanto riguarda il substrato, si assume che sulla superficie dell'ossido di silicio, siano presenti, in equilibrio tra loro, le specie A, B, C indicanti rispettivamente i gruppi terminali $Si-OH^{2+}$; $SiOH$, $Si-O^-$, come è stato raffigurato nello schema 1.

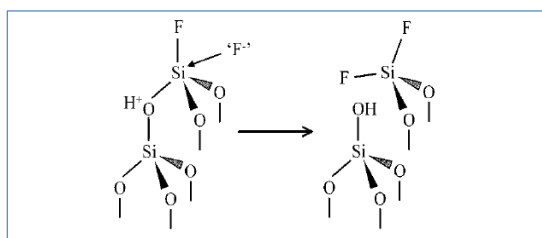
Meccanismo di reazione per l'ossido di silicio vetroso

L'autore ha studiato la cinetica del processo e afferma che lo stadio controllante che ne determina la velocità è il primo stadio di reazione, in cui i gruppi superficiali $Si-OH$, detti "silanoli", dove l'atomo di Silicio è legato con tre atomi di ossigeno ponte, vengono rimpiazzati dai gruppi $Si-F$. Gli stadi successivi per rimuovere l'unità $Si-F$ dalla matrice dell'ossido di silicio sono molto più veloci (18-20 volte più veloci). L'atomo di fluoro, prevalentemente per azione dello ione bifluoruro HF_2^- , va man mano a sostituire l'ossigeno dei gruppi $FxSi-O$, come rappresentato nello schema 2.

Schema 1: Reazione dei silanoli superficiali secondo il meccanismo di eliminazione/addizione. Eliminazione dei gruppi uscenti OH^- o H_2O e addizione dei nucleofili HF_2^- o H_2F_2 .



Schema 2: rimozione dell'unità SiF dalla matrice di SiO₂



Schema 3: Reazione di eliminazione/addizione secondo il sistema "chiuso"

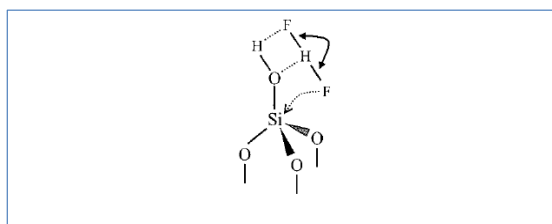


Figura 10. Schemi di reazione per l'ossido di silicio vetroso.

La reazione iniziale di attacco dei gruppi superficiali (step lento) avviene a sua volta in due stadi, come riportato nello schema 1:

- 1) il primo è l'eliminazione dei gruppi uscenti OH⁻ o H₂O, con formazione di un sito attivo Si⁺ (intermedio D). Questa reazione è controllata dal pH della soluzione: se il pH<1.5, il gruppo uscente è costituito dalla molecola di H₂O, se il pH>1.5, allora il gruppo uscente è OH⁻.
- 2) il secondo stadio riguarda l'addizione del nucleofilo HF²⁻ o H₂F₂. Anche questo stadio dipende dal pH. Se il pH<1.5, sia HF²⁻ che H₂F₂ possono fungere da nucleofili, invece se il pH>1.5, solo la molecola HF²⁻ è in grado di attaccare il substrato.

A seguito della formazione di un primo legame Si-F (specie E) sul silicio superficiale, il meccanismo di distacco dell'unità Si-F dalla matrice di SiO₂ stessa (nello schema 2) non segue il meccanismo di eliminazione-addizione, ma un meccanismo di sostituzione nucleofila, molto più veloce perché non si forma l'intermedio D. L'atomo di ossigeno dell'unità Si—O—Si viene protonato, il nucleofilo fluorurato attacca l'elettrofilo dal lato opposto e si riforma l'unità Si—OH, come nella situazione di partenza e così via fino al distacco definitivo della molecola di SiF₄.

L'autore, in realtà, precisa che la formazione dell'intermedio D, è puramente ideale, e che è più verosimile che l'eliminazione/addizione dello schema 1 avvenga in un sistema "chiuso", come rappresentato nello schema 3, in cui l'eliminazione del gruppo OH è mediata da H₂F₂ o da HF²⁻: L'atomo di idrogeno e di fluoro coordinano rispettivamente gli atomi di ossigeno e idrogeno del silanolo. Questo schema spiega perché le specie come F⁻ o HF non prendono parte alla reazione e giustifica anche perché lo ione bifluoruro HF²⁻ reagisce molto più velocemente del dimerico H₂F₂. Tale molecola presenta un angolo di apertura F—H—F minore rispetto allo ione HF²⁻, in cui l'atomo di fluoro si trova più vicino al sito di reazione.

Meccanismo di reazione per il vetro siliceo multicomponente.

La velocità di etching nei vetri multicomponenti Na₂O-MgO-CaO-SiO₂ è sicuramente maggiore che nei vetri silicei. Gli ioni metallici Na⁺, Ca⁺⁺ o Mg⁺⁺ presenti interrompono la continuità del reticolo di SiO₂ creando legami di tipo ionico con gli atomi di ossigeno terminali, come rappresentato in figura 11. Gli atomi di Silicio legati a tali atomi di ossigeno reagiscono agevolmente con i nucleofili e complessivamente, il numero di atomi di silicio legati con 4 atomi di ossigeno, che sono i più difficili da intaccare (come spiegato nel modello di Knotter), è inferiore rispetto al reticolo siliceo non modificato.

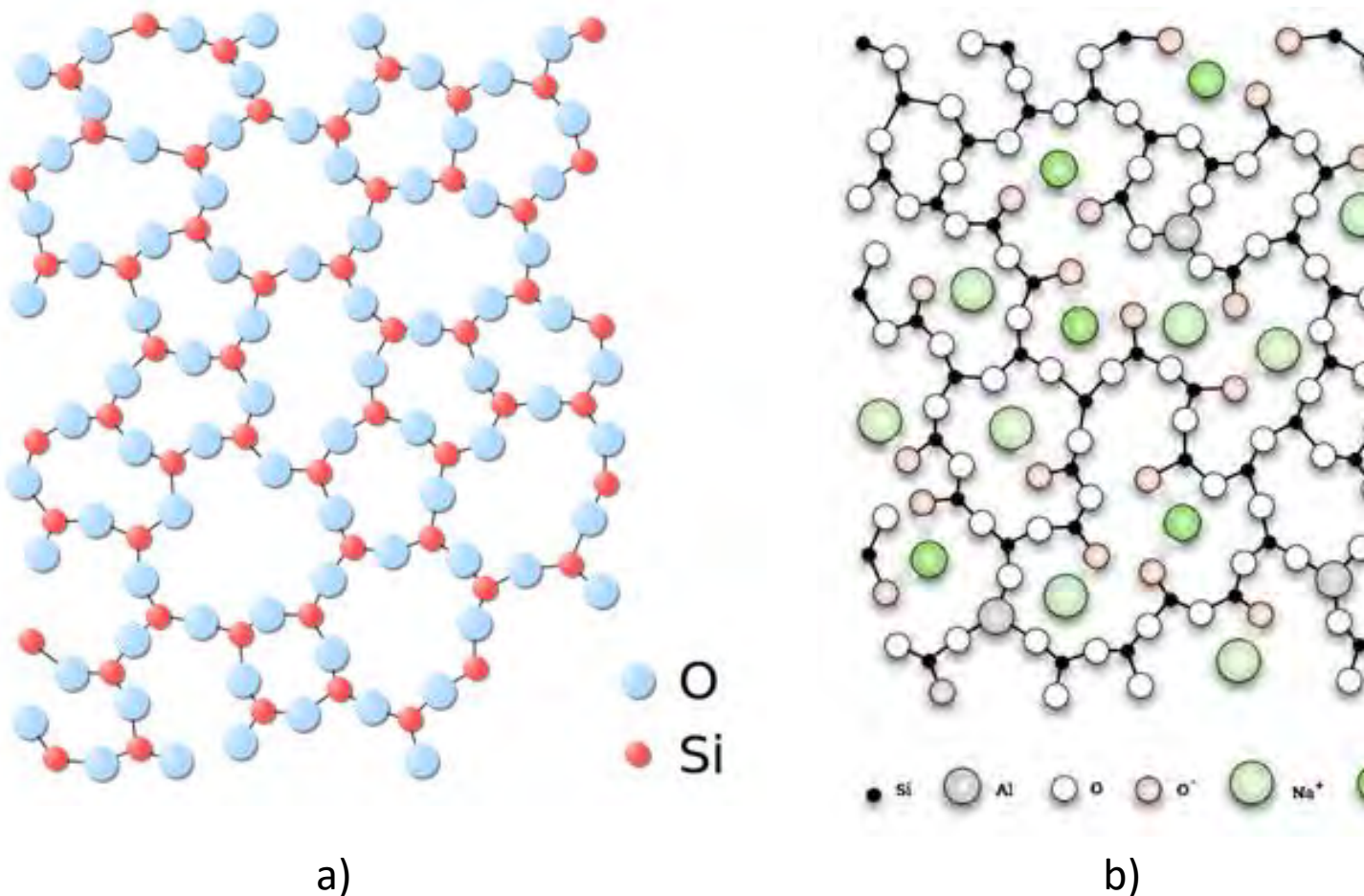


Figura 11. a) Struttura di un vetro siliceo, b) Struttura di un vetro sodio-calcoico

In sintesi, tre sono i parametri chiave che controllano il processo di etching del vetro:

1) il numero di atomi di silicio legati a 4 atomi di ossigeno ponte. E' stato visto come lo stadio lento sia proprio costituito dall'introduzione del primo atomo di fluoro che va a legarsi con l'atomo di Silicio. La formazione dei legami Si-F successivi è 20 volte più veloce

2) il pH della soluzione, che influenza gli equilibri tra le forme protonate e deprotonate dei silanoli presenti sulla superficie. A $\text{pH} < 1.5$, il gruppo uscente è costituito dalla molecola di H_2O , che è un miglior gruppo uscente rispetto ad OH^- , e ciò rende più veloce il processo di etching.

3) La concentrazione dello ione HF^{2-} , controllata dal pH.

Diffusione e rimozione dei prodotti di reazione lontano dalla superficie

Anche questo stadio può influire notevolmente sull'evolversi del processo di etching. In particolare, la formazione di fluoruri insolubili può diminuire drasticamente la velocità di attacco fino a bloccare il processo stesso. Iliesku [27] afferma che per soluzioni costituite da acidi concentrati HF:HCl, in rapporto volumetrico 10:1, con concentrazioni rispettive di 49% w/w e 36% w/w, l'acido cloridrico è in grado di complessare i fluoruri insolubili portandoli in soluzione come cloruri.

Tuttavia, quest'effetto può anche essere dovuto alla presenza dell'acido metasilicico ($\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$), che dà un precipitato gelatinoso.

b) Wet etching del vetro soda-lime: parte sperimentale

Rispetto alle altre tecniche di testurizzazione del vetro, la tecnica di wet etching con acido fluoridrico è di gran lunga il processo più economico, più rapido e meno complicato. In particolare, tale tecnica risulta adeguata per la testurizzazione di vetri da impiegare nella realizzazione di celle fotovoltaiche a film sottile,

in virtù del fatto che le cavità ottenute presentano la tipica morfologia a cratere, che si è dimostrata efficace nel produrre l'effetto di confinamento della luce all'interno del dispositivo.

Si presenta di seguito un breve stato dell'arte riguardante il processo di etching con HF su varie tipologie di vetro per la testurizzazione del substrato.

Sommer [3] ha studiato, su un vetro con basso contenuto di ferro, l'effetto dell'etching sulla rugosità superficiale e sulla morfologia con un processo in due steps. Ottiene una rugosità di circa 100 nm e, come rappresentato in figura 12, due diverse morfologie dei crateri. Nel substrato 1, si può notare il tipico scavo a "V" intervallato da zone non erose. L'attacco avviene con una soluzione di acido solforico H_2SO_4 45% w/w e HF 0.5% per un tempo di 40, 80 e 120 secondi. Man mano che aumenta il tempo di attacco, la forma dei crateri cambia: non diventano più profondi (la rugosità è mediamente simile) ma si allargano. Si passa così da una morfologia V shape ad una morfologia U shape. Questo andamento è tipico di un processo di etching controllato dallo step diffusivo piuttosto che dalla reazione tra SiO_2 ed acido fluoridrico. La retrodiffusione dei prodotti di reazione che si formano negli scavi avviene con difficoltà e ciò blocca l'avanzamento del

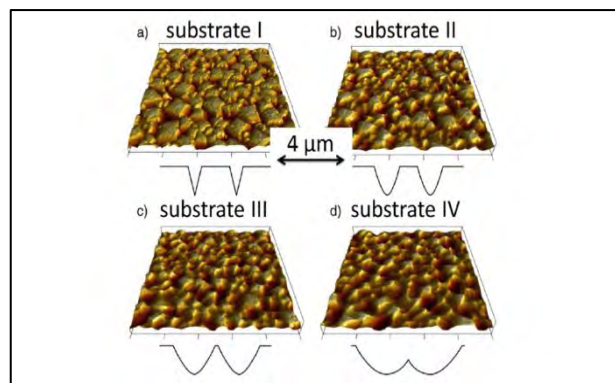


Figura 12. Andamento dalla morfologia degli scavi all'aumentare del tempo di etching secondo Sommer. I profili schematizzati mostrano l'effetto del secondo step di etching sull'arrotondamento delle valli.

processo di etching lungo la direzione verticale, in compenso la reazione procede sui cunei (è il cosiddetto "corner effect") e contribuisce all'allargamento dei crateri.

Iliescu [27], invece, ha studiato l'effetto della diversa composizione chimica del substrato. In particolare, riporta l'andamento della profondità di scavo per tre differenti tipologie di vetro, con l'intento di dimostrare che l'avanzamento del processo di etching è notevolmente influenzato dalla percentuale di ossidi che formano fluoruri potenzialmente insolubili, identificati come MgO , Al_2O_3 e CaO . Come si nota dal grafico di figura 13 il vetro Corning 7740, caratterizzato da una bassa percentuale di tali ossidi, presenta un andamento lineare della profondità di scavo in funzione del tempo di attacco, mentre il vetro Hoya -2SD, che contiene fino al 20% di Al_2O_3 , raggiunge un valore limite, analogamente al vetro soda lime, che ha un contenuto di MgO di 4%, CaO 8% e Al_2O_3 2%, pari ad un totale del 14%. L'autore ipotizza che l'aumento della profondità di scavo è bloccato dalla presenza di fluoruri insolubili che si depositano all'interno dei crateri e limita l'avanzare della reazione tra i siti attivi del reticolo siliceo e l'acido fluoridrico. Per ovviare a tale fenomeno, l'autore ha indagato l'effetto dell'aggiunta dell'acido cloridrico HCl , che porterebbe in soluzione i fluoruri insolubili di Calcio, magnesio ed alluminio. Sono stati attaccati il vetro corning 7740 e il vetro soda-lime con soluzioni concentrate di HF al 49% sia singolarmente che in miscela con acido cloridrico 37%. Iliescu afferma che l'aggiunta di 1 parte di HCl , in ragione di un rapporto 10: 1 migliora la qualità della superficie attaccata, rendendola più uniforme. Secondo l'autore, la formazione di prodotti insolubili funge da maschera e limita l'avanzare della reazione di etching, portando ad una superficie disuniforme, in cui sono presenti zone molto attaccate e zone non erose. Nel caso del soda lime, con l'aggiunta di tale acido, la rugosità R_a (media aritmetica) diminuisce da un valore di 35 nm a 5 nm dopo 10 minuti di attacco e dopo 40 minuti da 70 a 20 nm, verosimilmente grazie all'azione complessante dell' HCl che porta in soluzione i fluoruri insolubili di Calcio e Magnesio. Mentre nel caso del vetro Corning 7740, contenente una percentuale di ossidi totali minore (2%), l'aggiunta dell'acido cloridrico ha un effetto molto meno marcato.

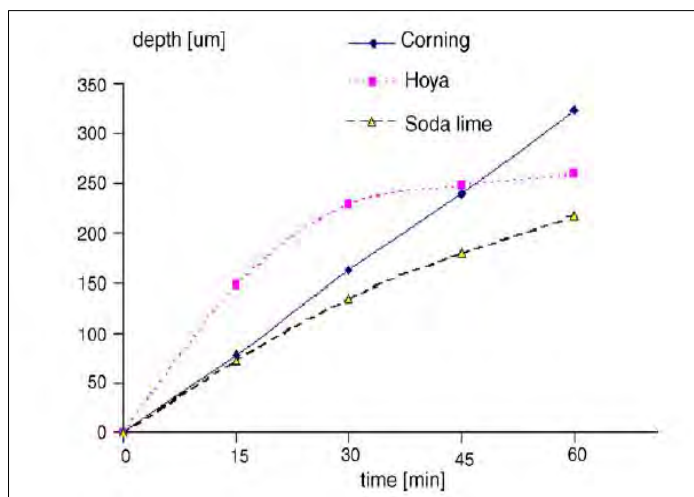


Figura 13. Andamento della profondità degli scavi in funzione del tempo di attacco con una soluzione di HF concentrata al 49% per tre diverse tipologie di vetro (da ref. 26).

Tuttavia, la maggior parte dei lavori presenti in letteratura propongono un approccio di tipo empirico, e raramente sono state stabilite delle correlazioni tra le specie chimiche presenti in soluzione, la morfologia dei crateri e la velocità di etching. Nel presente studio, sono stati appunto indagati i meccanismi di attacco dell'acido fluoridrico, variando le concentrazioni tra 5 e 15 % w/w.

E' stato scelto un vetro comune di basso costo, come il *soda lime*, che tuttavia presenta una discreta percentuale di Al_2O_3 (circa 2-4%), per un totale di circa il 13% di ossidi che formano fluoruri potenzialmente insolubili in acido fluoridrico. In merito ai vetri del tipo soda lime va precisato che le due facce del vetro non sono equivalenti e quindi prima di procedere agli attacchi va individuato il lato da sottoporre ad etching proteggendo l'altro lato dall'attacco. Per meglio chiarire questo punto è bene richiamare il processo di preparazione di tali vetri. Nel processo denominato float glass, sviluppato dalla Pilkington nei primi anni '60, la pasta vitrea, proveniente dal crogiolo alla temperatura di 1100 °C, assume la forma perfettamente piana in un forno a tunnel la cui base è formata da un letto di 7 cm di stagno fuso. Lo stagno liquido, che è a temperatura compresa tra quella del vetro all'ingresso (più di 1000°C) e circa 500 °C, tende ad ossidarsi, creando particelle di ossido di stagno, che galleggiano e provocano difetti sulla superficie del vetro.

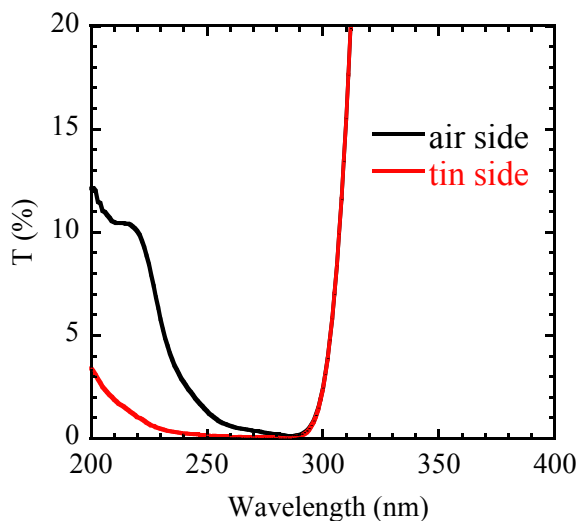


Figura 14. Confronto delle trasmittanze nel range UV dei due lati del vetro.

Per ovviare a questo inconveniente, il bagno di stagno è realizzato in un ambiente chiuso, nel quale si mantiene un'atmosfera riducente, ottenuta da una miscela di azoto e di idrogeno. Lo stagno leviga la superficie inferiore del vetro per diretto contatto, mentre la parte superiore si appiattisce per gravità essendo ancora allo stato semifuso. Le lastre di vetro ottenute presentano una faccia "pulita" altrimenti chiamata "air side" ed una faccia ricoperta da una sottile pellicola di stagno denominata "tin side" o "lato stagno". Studi di letteratura hanno dimostrato che lo stagno diffonde all'interno del vetro fino a 20 micron di profondità raggiungendo generalmente la concentrazione massima nei primi 6-7 micron, in cui è presente nei due stati di ossidazione come Sn (II) e Sn (VI) [28, 29].

I due lati presentano proprietà ottiche e fisiche diverse. Tipicamente, per le operazioni di specchiatura, laminazione, serigrafia e per la produzione di vetri e prodotti artistici e di design si utilizza sempre il lato air, in quanto, se tali lavorazioni avvenissero sul lato stagno, vedrebbero compromesse sia la qualità della lavorazione sia la durata e la conformità del prodotto stesso. In genere, il lato tin presenta trasmittanza minore, resistenza alla corrosione maggiore, una durezza maggiore e una maggiore idrofobicità. Si riportano in Fig. 14 gli spettri di trasmittanza per i due lati ottenuti con uno spettrofotometro UV-VIS con sfera integratrice. La proprietà che distingue più nettamente le due facce, su cui si basano anche i rivelatori lato stagno disponibili in commercio, è la fluorescenza grigia che si evidenzia quando tale lato viene eccitato con una lampada UV (sorgente con λ di 254 nm). Gli attacchi sono, quindi, stati condotti sul lato air.

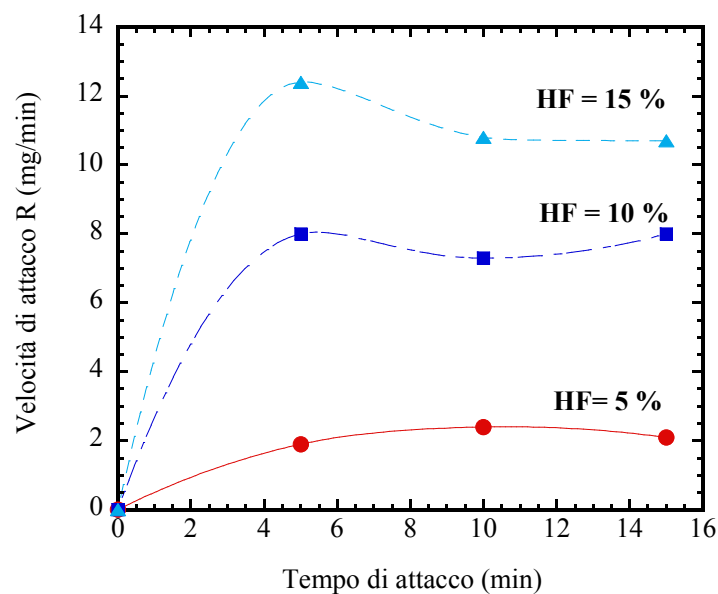


Figura 15. Effetto della concentrazione di HF sull'etching rate R in funzione del tempo di attacco.

In figura 15, sono rappresentati gli andamenti della velocità di etching R all'aumentare della concentrazione dell'acido fluoridrico, rispettivamente 5-10-15% w/w. Come si può notare, la velocità R aumenta all'aumentare della concentrazione dell'acido ma l'andamento è sempre di tipo "root-square", tipico dei processi controllati dallo step diffusivo [30], più precisamente lo step di rimozione dei prodotti formati dai siti di reazione. A supporto di ciò, in figura 16 si può osservare il tipico allargamento dei crateri secondo il meccanismo illustrato in precedenza, all'aumentare del tempo di immersione in HF al 5%. osservabile. Sebbene la rugosità passa da 18 nm fino a 33 nm dopo 15 min. di attacco, l'etching verticale rimane poco pronunciato. All'aumentare del tempo di attacco si osserva un'evoluzione della morfologia dei crateri, come appare dai profili delle sezioni di scavo mostrate in Fig. 16, passando da una morfologia V-shape ad una morfologia U-shape più idonea.

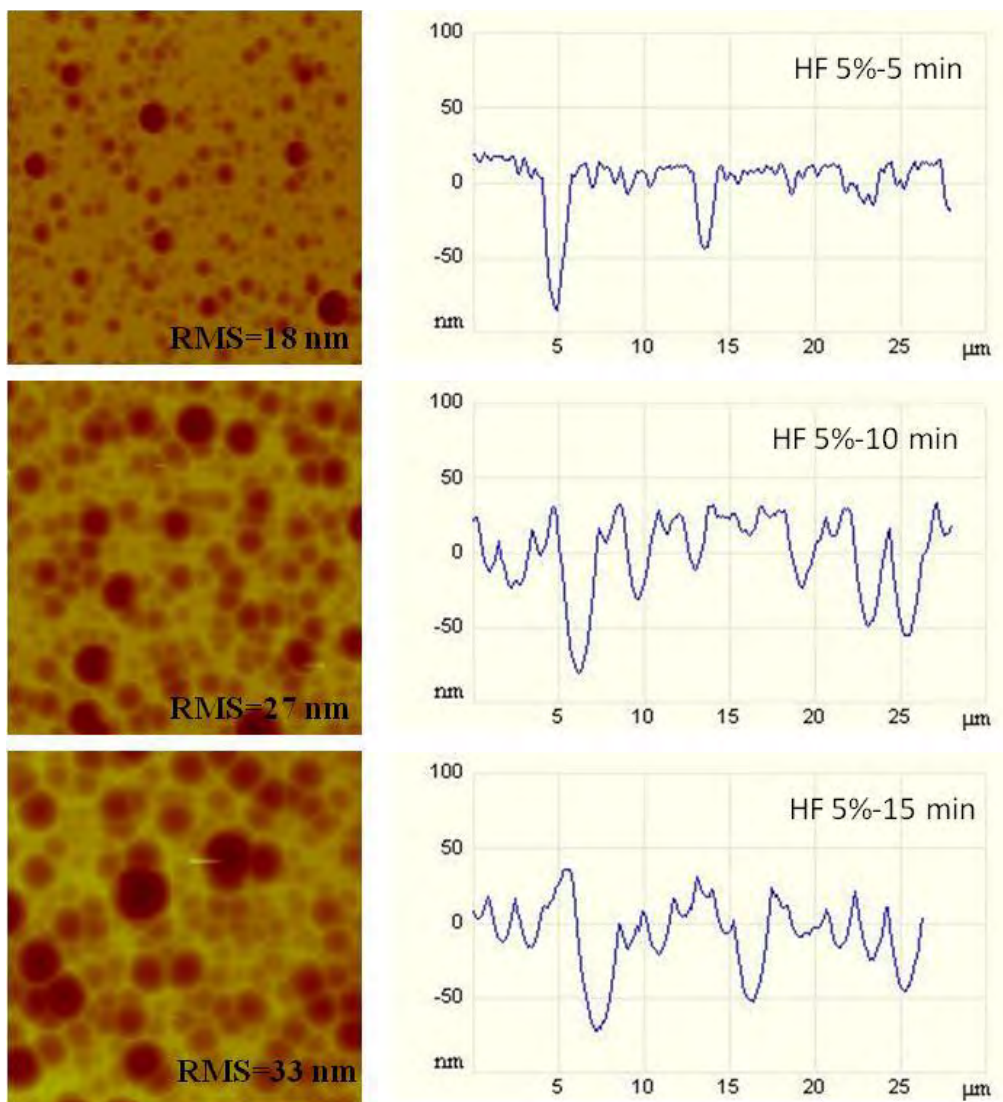


Figura 16. Immagini AFM della superficie del vetro con l'aumentare del tempo di immersione (5-10-15 minuti) in HF 5% e corrispondenti profili delle sezioni di scavo. Si passa da una morfologia V-shape dopo 5 min di trattamento ad una morfologia U-shape dopo 15 min di trattamento con allargamento della dimensione dei crateri. Le immagini al microscopio AFM sono acquisite su area 20 μm x 20 μm .

In figura 17 sono state confrontate le morfologie al variare della concentrazione di HF, degli scavi ottenuti dopo i primi 5 minuti di attacco, ossia quando lo step reattivo vero e proprio è maggiormente influente rispetto allo step diffusivo. Per HF 15% si hanno crateri più larghi e sparsi, ma gli scavi raggiungono una profondità maggiore, fino a 100 nm. Ciò può essere messo in relazione con le specie chimiche presenti in soluzione, poiché, rispetto alla concentrazione analitica del 5%, la frazione del dimero H_2F_2 triplica, mentre la frazione di HF^{2-} non aumenta sensibilmente. Lo ione HF^{2-} reagisce più velocemente, ma dà crateri più stretti e profondi, mentre il dimero, più ingombrante e lento porta a crateri più larghi. In conclusione, si vede come al variare della concentrazione dell'acido fluoridrico e dei tempi di attacco sia possibile ottenere diverse morfologie del substrato. Tuttavia, sono necessarie ulteriori indagini per ottenere risultati più uniformi e riproducibili.

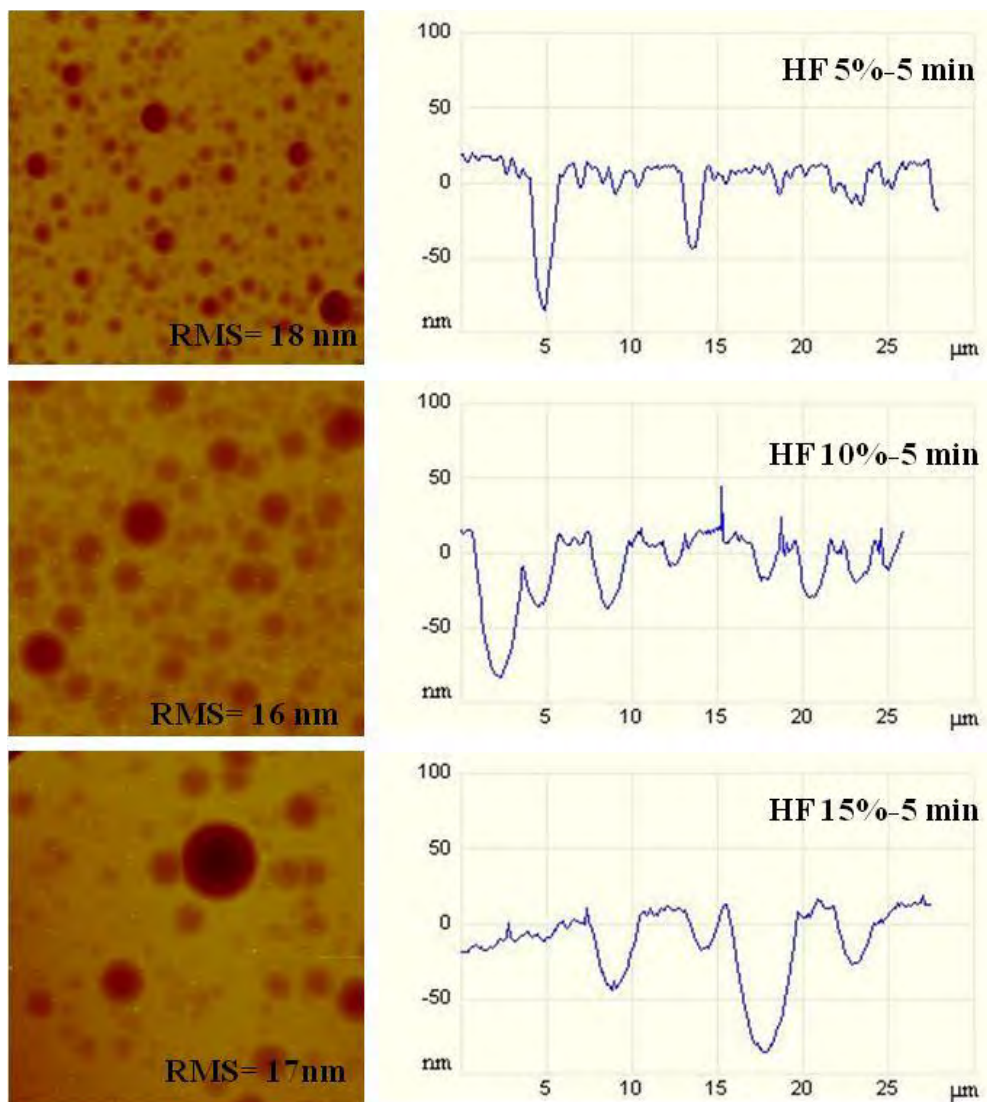


Figura 17. Immagini acquisite al microscopio AFM e relativi profili di scavo all'aumentare della concentrazione di HF (5-10-15%) per tempi di attacco di 5 minuti. Con soluzioni HF al 15% gli scavi sono più profondi ma anche più larghi e disuniformi.

c) trattamento RIE di vetri wet etched

Superfici di vetro *sodalime* trattate con processo wet etching in soluzioni di HF al 5 % per 15 min e che presentavano le migliori caratteristiche di uniformità dei crateri e di rugosità, sono state sottoposte a processo RIE allo scopo di modificare la forma e la profondità dei crateri. Il processo RIE è stato condotto utilizzando come gas reattivo una miscela di CF_4/O_2 , sono state utilizzate differenti potenze RF di generazione del plasma e differenti tempi di attacco. La maggiore velocità di scavo è stata ottenuta ad una pressione di processo di 0.07 mbar.

In Fig. 18 è mostrata la variazione di morfologia delle superfici all'aumentare del tempo di processo fino a 60 min. Si può osservare una doppia tessitura composta dalle cavità iniziali del vetro (vedi Fig. 18a) a cui si sovrappongono una miriade di piccole cavità (vedi Fig. 18b) che si allargano all'aumentare del tempo di trattamento RIE, come appare in Fig. 18c dopo 60 min di processo.

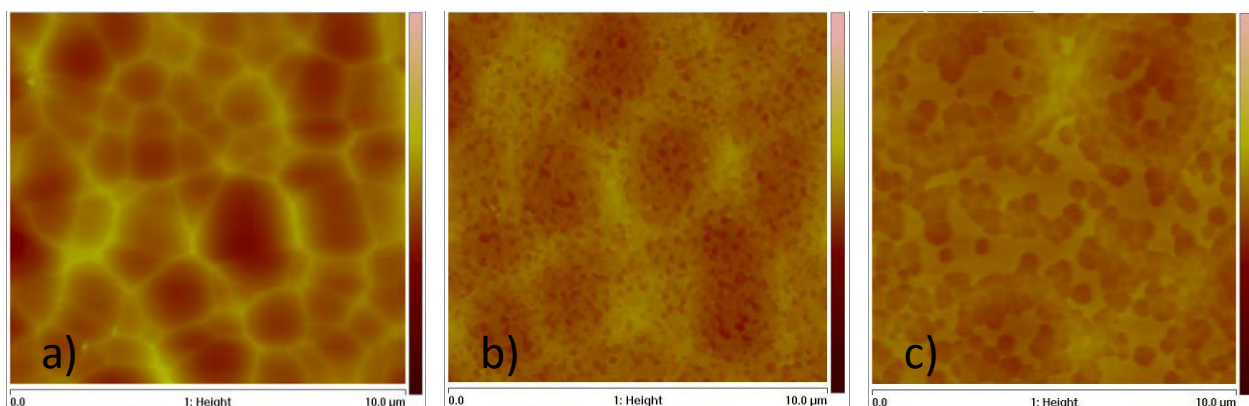


Figura 18. Morfologia superficiale di vetri SL a) attaccati mediante wet etching con soluzioni di HF e successivamente sottoposti a processo RIE con CF_4/O_2 per b) 40 min e c) 60 min.

Non si riscontra un aumento di profondità delle cavità iniziali del vetro come ottenute dal processo di wet etching ma solo un aumento della loro larghezza all'aumentare del tempo di trattamento RIE. L'analisi del profilo in sezione (vedi Fig. 19) estratto dalle immagini AFM, all'aumentare del tempo di trattamento mostra molto chiaramente l'evoluzione della morfologia e la formazione di una doppia tessitura.

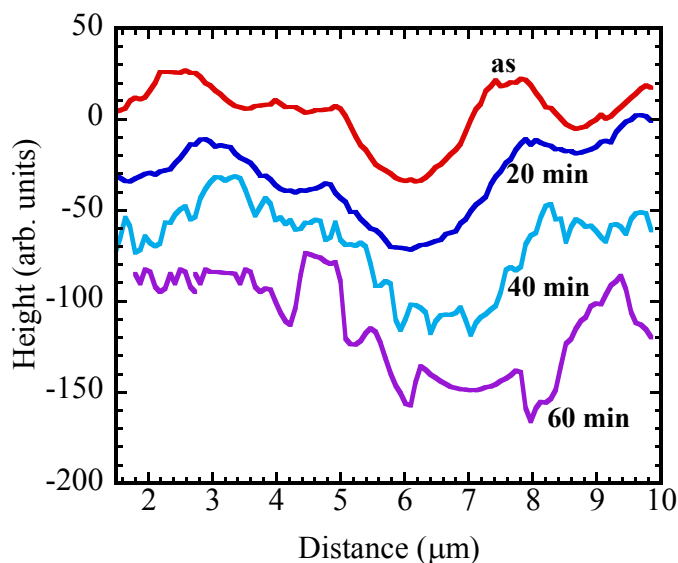


Figura 19. Profilo in sezione della forma e dell'ampiezza delle cavità all'aumentare del tempo di trattamento RIE della superficie del vetro

L'effetto della potenza rf del plasma sulla morfologia delle cavità è mostrata in Fig. 20. Potenze più elevate a parità di tempo di attacco (40 min) producono un ridotto numero di microcavità con una diminuzione dell'angolo di inclinazione medio delle cavità verso valori più bassi, come mostrato in Fig. 21, indicando quindi, che a potenze più elevate le cavità sono meno profonde.

Il differente comportamento di questi substrati, rispetto agli attacchi RIE su vetro flat, può essere imputato alla differente chimica delle superfici sottoposte a wet etching che hanno meno siti reattivi in grado di interagire con il plasma e determinare più accentuate modifiche della superficie.

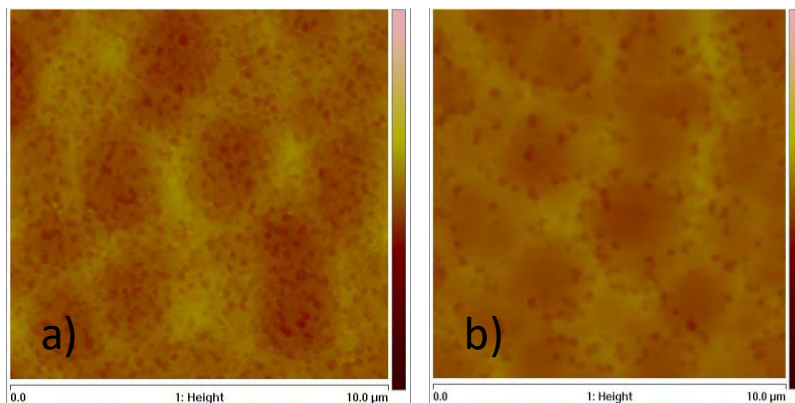


Figura 20. Morfologia superficiale al variare della potenza di attacco RIE: a) 150 W e b) 200 W.

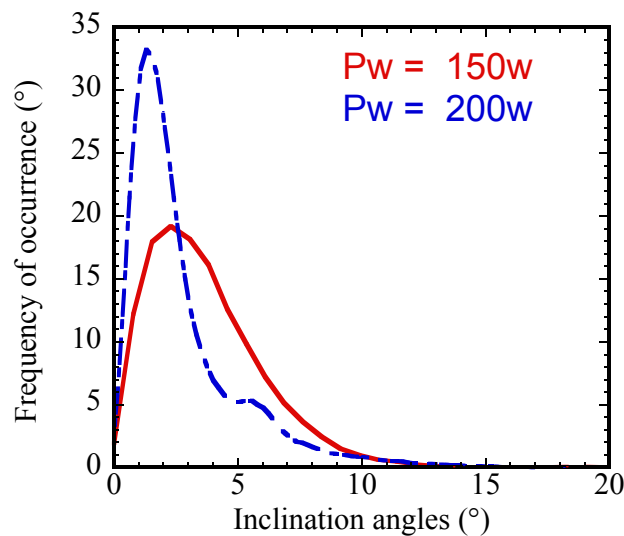


Figura 21. Istogrammi degli angoli di inclinazione delle cavità dopo trattamento RIE a differenti potenze di plasma.

Non si ottengono variazioni significative sia della rugosità che del fattore di haze dopo il processo RIE. L'indagine ha evidenziato che questi substrati sottoposti a doppio trattamento non mostrano, rispetto ai vetri flat trattati con RIE, migliorate potenzialità di produrre scattering efficiente della luce. Pertanto, questi substrati non sono stati utilizzati per la successiva deposizione dello ZnO.

2.3.2 ZnO su vetro testurizzato

I substrati di vetro sottoposti ad etching mediante RIE sono stati ricoperti con un film di ZnO:Ga depositato per sputtering ad una potenza rf di 1200 W. Lo spessore del film di TCO è stato ottimizzato a circa 950 nm al fine di ottenere buone proprietà ottiche ed elettriche e garantire un ricoprimento uniforme del substrato. Sui film di GZO depositati su vetro testurizzato è stata misurata una sheet resistance di circa 12 ohm/sq.

I film di GZO sono stati depositati sia su vetri attaccati con differente rapporto di gas reattivo che con differenti pressioni di processo al fine di verificare il contributo della tessitura del vetro sulle proprietà di scattering della struttura risultante e la conformalità di crescita del TCO. In Fig. 22 è mostrato il fattore di haze di film di GZO su vetri attaccati utilizzando differenti rapporti di gas di processo e quindi con morfologie differenti. Dal confronto delle curve risulta che le strutture GZO/vetro text ottenute da miscele gassose più ricche in ossigeno hanno scattering più alto confermando i risultati ottenuti sul solo vetro testurizzato ed indicando che lo ZnO cresce conformalmente al substrato. Dopo la deposizione dello ZnO la struttura complessiva GZO/vetro text mostra uno scattering sensibilmente più elevato rispetto al solo vetro

testurizzato. Il campione depositato su vetro attaccato con un rapporto CF_4/O_2 pari a 7:2 dopo la deposizione dello ZnO alla lunghezza d'onda di 600 nm presenta un haze del 45 % rispetto al 30% che si otteneva con il solo vetro testurizzato.

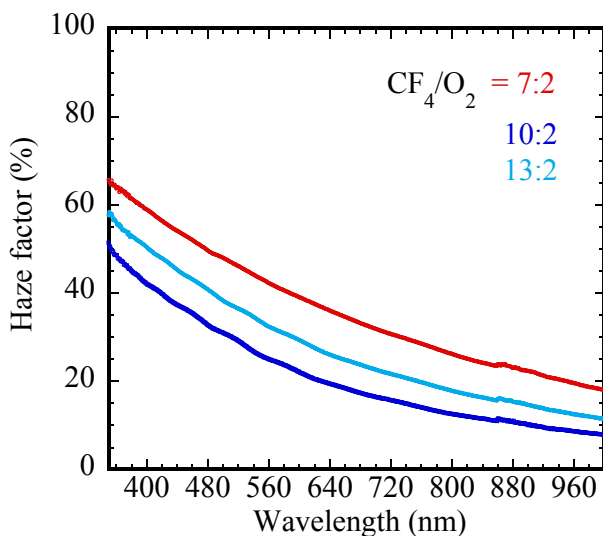


Figura 22. Andamento del fattore di haze di film di ZnO depositati su vetro attaccato mediante RIE con differenti rapporti di gas di processo.

Film di GZO depositati su vetro con etching a differenti pressioni in camera di processo mostrano tutti la stessa tipologia di morfologia superficiale. La superficie si presenta costituita da agglomerati tondeggianti di dimensioni superiori al micron a loro volta costituiti da un insieme di piccoli grani che sono la vista superiore del grano cristallino di ZnO che per sputtering cresce in grani colonnari perpendicolari al substrato. Come riportato in precedenza all'aumentare della pressione di processo RIE la rugosità delle superfici si accentua ed analogamente la rugosità dei film di GZO depositati su vetro text aumenta all'aumentare della pressione.

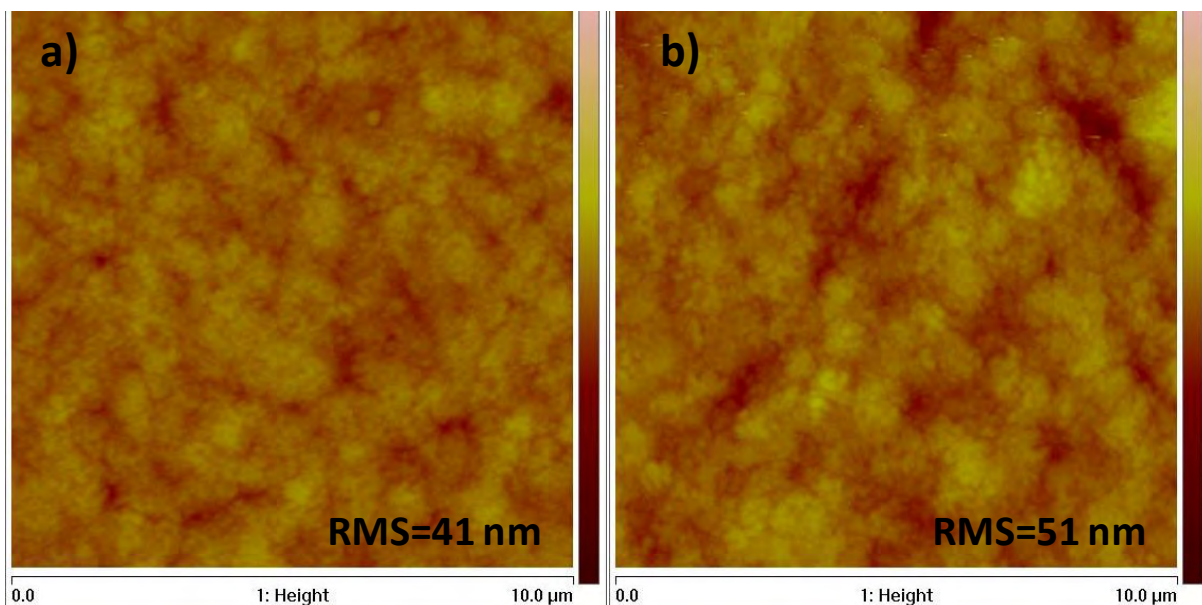


Figura 23. Morfologia superficiale di GZO su vetro con attacco RIE a pressioni differenti: a) 0.07 mbar e b) 0.12 mbar.

Come si può osservare in Fig. 23 all'aumentare della pressione da 0.07 mbar a 0.12 mbar l'irregolarità della topografia superficiale aumenta e quindi anche la rugosità RMS passa da 41 a 51 nm. Questo comportamento è confermato in Fig. 24a dall'andamento delle curve del fattore di haze per differenti pressioni di processo. Il valore medio dell'haze, misurato nell'intervallo di lunghezza d'onda tra 380 e 800 nm, riportato in funzione della pressione (vedi Fig. 24b) mostra un aumento quasi esponenziale all'aumentare della pressione, indicando uno scattering della luce maggiore all'aumentare della rugosità delle superfici.

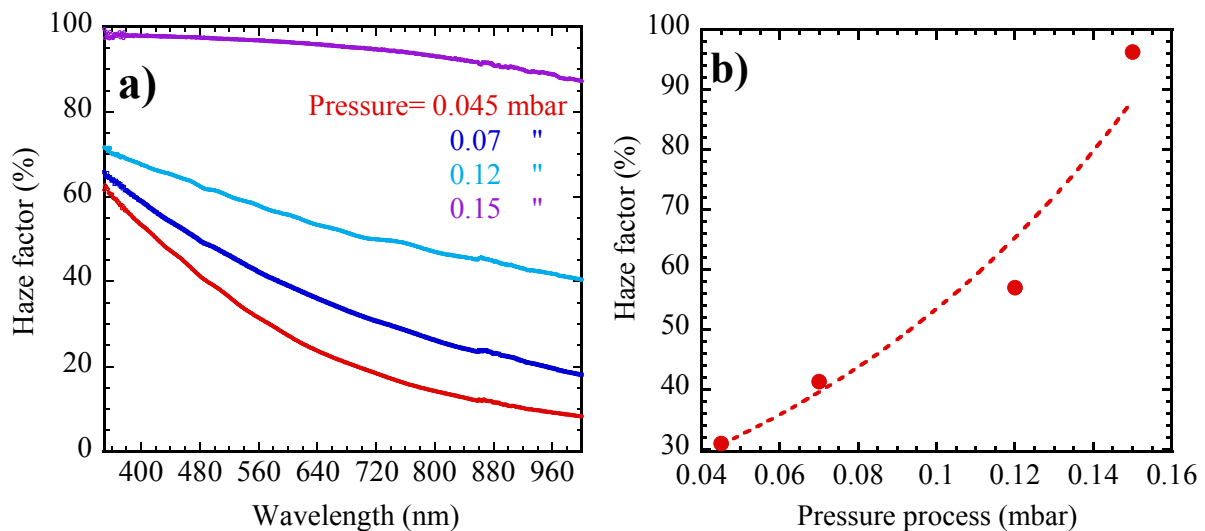


Figura 24. a) fattore di haze di strutture GZO/vetro text ottenuto a pressioni di processo differenti; b) andamento del valore medio dell'haze con la pressione in camera RIE.

Sebbene le proprietà di scattering migliorano all'aumentare della pressione, l'indagine delle superfici al SEM ha evidenziato la presenza di discontinuità nei film di ZnO a pressioni troppo elevate. Infatti, come appare in Fig. 25 già a partire da pressioni di 0.12 mbar appaiono delle cavità sulla superficie del film di ZnO che si accentuano all'aumentare della pressione, indicando una non uniformità di spessore del film di TCO che non ricopre conformalmente il substrato e che laddove le cavità sono troppo profonde risulta più sottile. Queste zone rappresentano dei punti di difetto e centri di ricombinazione elettrica. La rugosità e l'uniformità dei film di ossido di zinco sono, quindi, fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante. I film ottenuti su vetri text a bassa pressione appaiono invece uniformemente ricoprenti e la vista in sezione del film ottenuto a $p=0.07$ mbar (vedi Fig. 26) mostra un film di GZO di spessore uniforme e ben ricoprente le cavità del substrato.

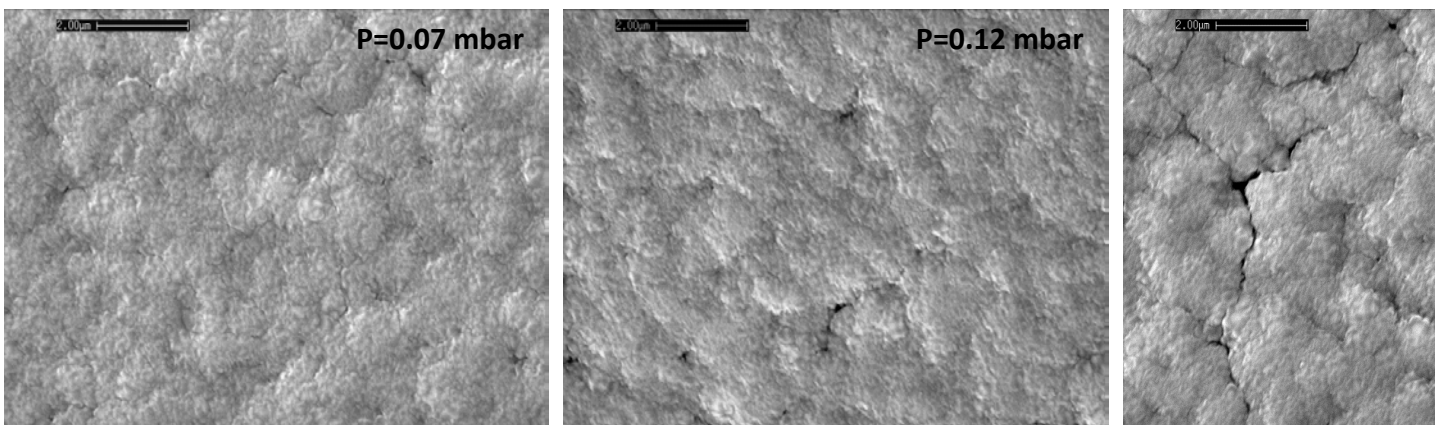


Figura 25. Immagini SEM della morfologia del GZO depositato su vetri testurizzati a differenti pressioni di processo RIE.

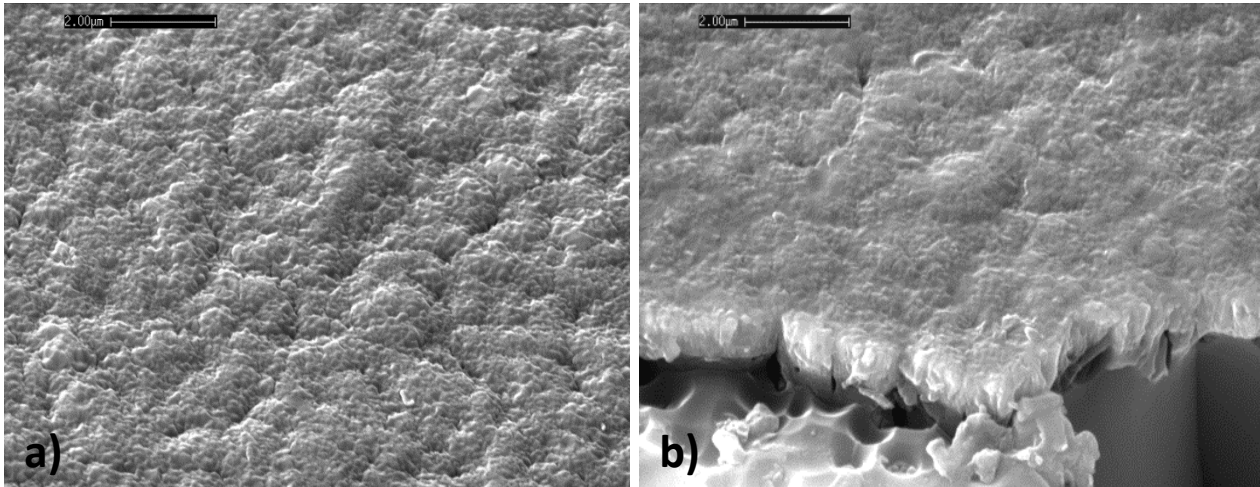


Figura 26. Morfologia della superficie e vista in sezione del film di GZO su vetro testurizzato a pressione di processo RIE di 0.07 mbar.

Le misure ARS di scattering angolare condotte sui campioni con substrato di vetro testurizzato a pressioni di processo differenti mostrano un comportamento molto interessante. Nella Fig. 27a è mostrata l'intensità di scattering al variare della pressione del processo RIE. Si può osservare che l'intensità di luce scatterata aumenta con la pressione di processo. Le curve ottenute mostrano un angolo di scattering preferenziale localizzato intorno ai 25° e presentano una spalla ad angoli più alti che indicano la presenza di un secondo angolo preferenziale di scattering a valori superiori ai 45°. Va ricordato che gli scattering a più alto angolo sono quelli che contribuiscono altamente all'effetto di light trapping nel dispositivo [31]. Per il campione ottenuto a $p=0.07$ mbar in Fig. 27b è mostrato il confronto tra la curva ASR prima e dopo la deposizione dello ZnO, nello stesso grafico per confronto è riportata la curva di scattering ottenuta da un film di ZnO:B naturalmente testurizzato depositato per MOCVD. Si può vedere che l'intensità di questa componente a più alti angoli di scattering è maggiore dopo la deposizione dello ZnO e molto vicina al valore di scattering

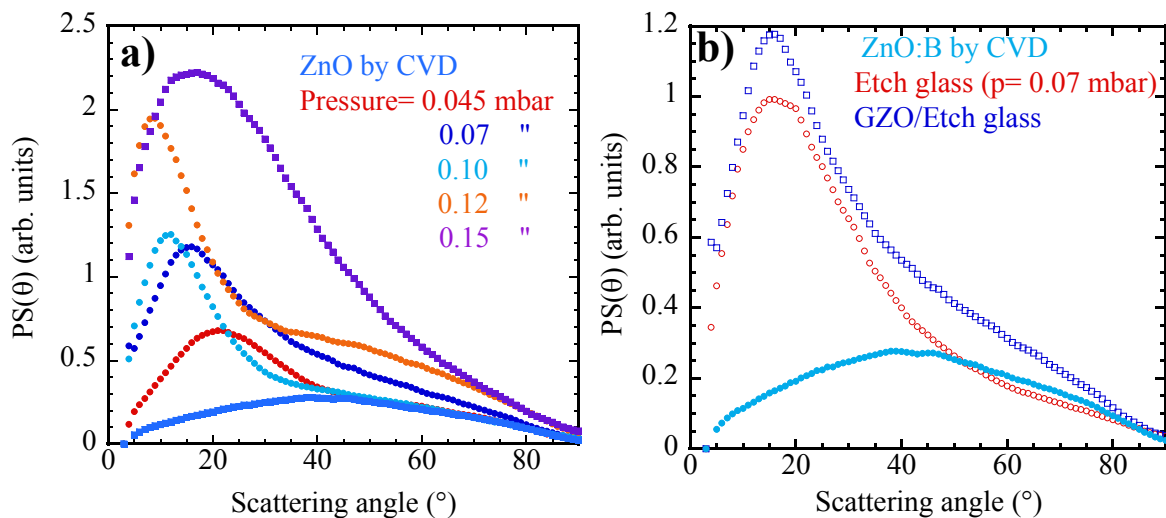


Figura 27. Potenza di scattering derivata dalla intensità trasmessa misurata con tecnica ARS in funzione dell'angolo di scattering per superfici di vetro sottoposte ad attacco RIE: a) differente pressione di processo, b) confronto della

potenza scatterata prima e dopo la deposizione del GZO. E' riportata per confronto la curva di scattering di un film di ZnO:B naturalmente testurizzato ottenuto per CVD.

preferenziale di 43° del BZO la cui superficie piramidale è comunemente considerata la più idonea per ottenere un elevato confinamento ottico nei dispositivi a film sottile. Il tipo di testurizzazione ottenuta su queste superfici è molto promettente per indurre fenomeni di scattering della luce anche se ulteriore sperimentazione va ancora condotta.

2.4 Relazione tra geometria di testurizzazione, proprietà di scattering delle superfici e light-trapping nei dispositivi.

Le caratteristiche di scattering della luce sono intrinsecamente dipendenti dalla rugosità delle superfici. La rugosità quadratica media (RMS), l'orientazione angolare, la lunghezza di correlazione e la funzione di densità di potenza spettrale (PSD) sono i parametri comunemente usati per misurare la rugosità superficiale. Il profilo di una superficie si può considerare come la somma di molte componenti di rugosità e la funzione PSD può delineare le frequenze e le ampiezze di queste componenti. Inoltre misure di scattering della luce risolta angularmente (ARS) sono complementari alle misure di topografia AFM per dare informazioni sull'orientazione delle micro-facce che costituiscono i particolari morfologici in grado di produrre scattering della luce.

Per meglio comprendere la relazione esistente tra la geometria dei particolari morfometrici ottenuti nei processi di scavo del vetro e le proprietà di scattering ottenibili, è stato condotto uno studio sistematico sulle proprietà morfologiche, ottiche e di scattering di due superfici di caratteristiche diverse. Infine, le caratteristiche delle superfici dei vetri testurizzati sono state messe in relazione con le proprietà dei dispositivi, con l'obiettivo di individuare quali caratteristiche deve possedere una cavità per produrre un light trapping efficace, ma anche tentare di stabilire un utile approccio per predire la qualità di un trattamento testurizzante.

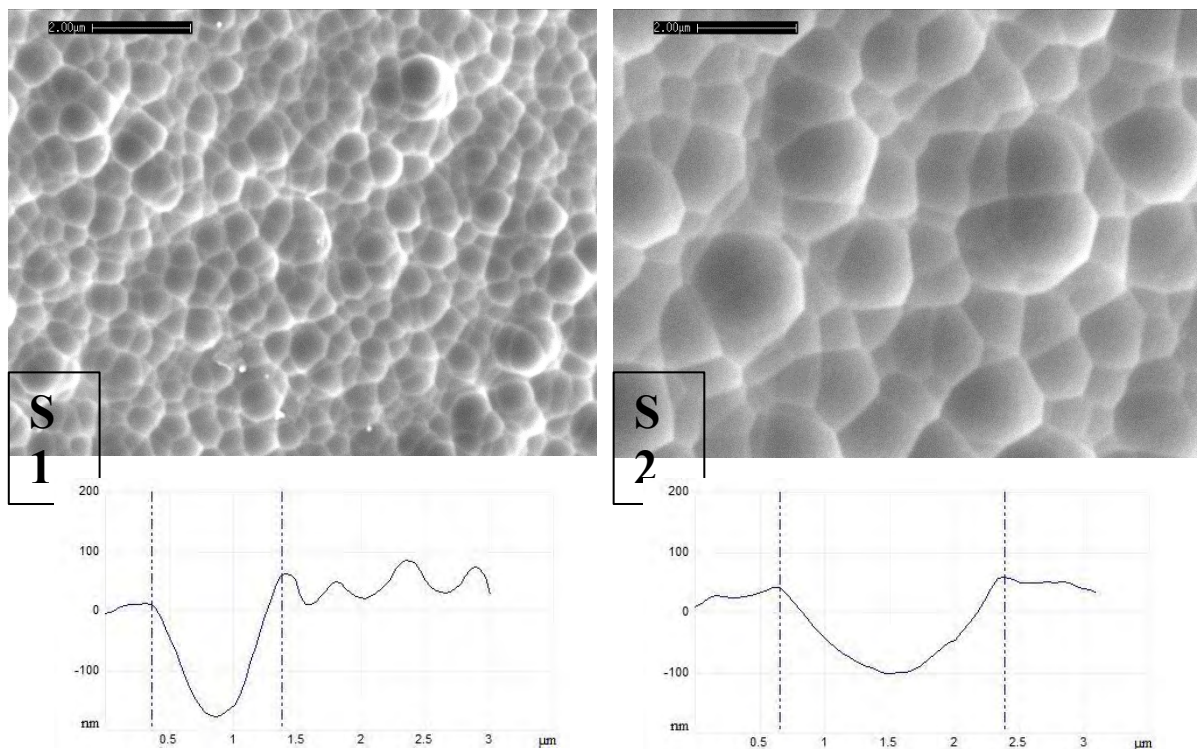


Figura 28. Immagini SEM della superficie dei campioni S1 ed S2 ed una vista allargata dei corrispondenti profili delle cavità tipiche delle due superfici.

Per questo studio sono stati utilizzati substrati di vetro sottoposti ad etching di differente durata ed aventi una superficie costituita da cavità di forma e dimensioni differenti. Il campione "S1" presenta cavità di piccole dimensioni (circa $0.6 \mu\text{m}$), mentre il campione "S2" presenta cavità di dimensioni medie più grandi (circa $1.5 \mu\text{m}$).

Entrambe le superfici presentano una tessitura random (vedi Fig. 28) con crateri emisferici a forma di U con valli più profonde nel campione S1 e molto più larghe e spianate nel campione S2 come ben evidente dal profilo delle cavità riportate sotto le rispettive immagini SEM. Misure di caratterizzazione ottica e morfologica sono state condotte su entrambi i provini. Dalle misure ottiche è stato ricavato il fattore di haze mentre dalle immagini AFM sono stati determinati la rugosità, l'angolo di inclinazione delle cavità ed il loro diametro medio. Infine, dalle misure ARS è stato valutato l'angolo preferenziale di scattering.

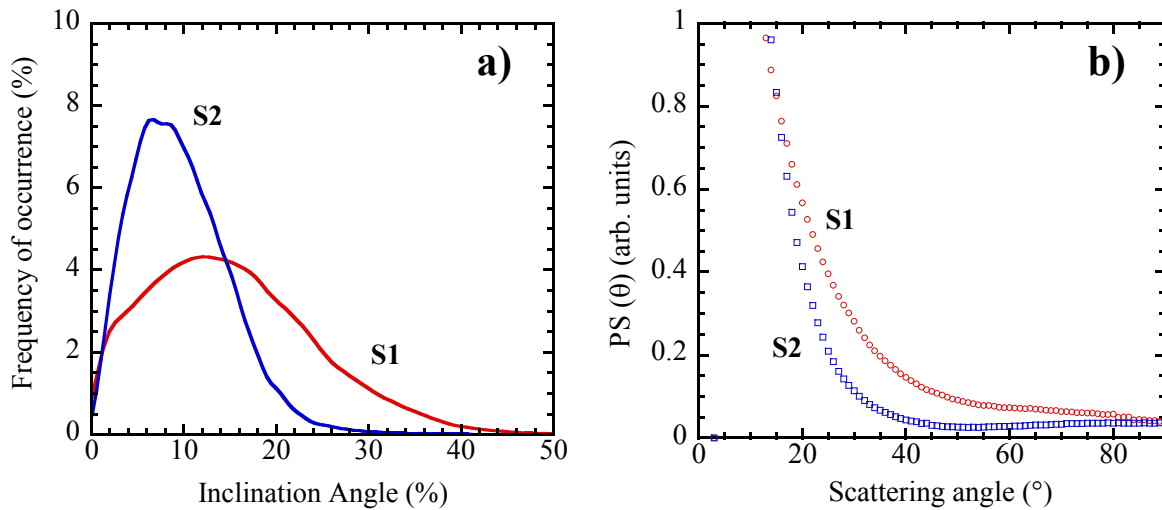


Figura 29. a) Istogrammi degli angoli di inclinazione delle cavità; b) potenza scatterata misurata mediante ARS in funzione dell'angolo di scattering delle superfici.

Nelle Fig. 29a e b sono mostrati a confronto due parametri importanti quali la distribuzione degli angoli delle cavità e lo scattering angolare delle superfici testurizzate. Il campione S1 costituito da cavità di diametro medio di $0.6 \mu\text{m}$ mostra una più ampia distribuzione dell'angolo di inclinazione (vedi Fig. 29a) con un valore medio di 16° e può scatterare la luce incidente in un ampio range di angoli di diffrazione. Poichè gli angoli più alti, come facilmente intuibile, sono prossimi alla sommità del cratere, il campione S1 ha cavità più profonde, come conferma anche il valore della rugosità misurata di 140 nm . Invece, il campione S2 costituito da cavità di diametro medio di $1.5 \mu\text{m}$ mostra una curva di distribuzione dell'angolo di inclinazione più stretta, localizzata ad un angolo di 9.5° , indicando che i crateri di questo campione sono meno profondi ($\text{RMS} = 71 \text{ nm}$) e pertanto ci si aspetta che non produca un buon scattering della luce. Il fattore di haze è del 28% nel campione S1 rispetto al 25% del campione S2, indicando che le due superfici testurizzate hanno valori globali di scattering della luce abbastanza prossimi. La distribuzione angolare della luce scatterata dalle due superfici di vetro testurizzate è mostrata nella Fig. 29b. Sebbene entrambi i campioni mostrano un profilo slargato con alta intensità di scattering a bassi angoli, la differente tessitura superficiale produce un significativo cambiamento delle proprietà di scattering del campione S1 e la relativa curva $\text{PS}(\theta)$ si sposta verso angoli più alti. A commento di questi risultati va ricordato che il parametro di haze descrive il valore emisferico della componente di luce scatterata e dà informazioni sullo scattering globale di una superficie rugosa e pertanto da solo non è sufficiente a descrivere le proprietà di scattering di una superficie. La misura ARS, invece, definisce la distribuzione dell'intensità di luce scatterata in funzione dell'angolo a cui la luce scatterata si propaga, e quindi, dà più informazioni sulle caratteristiche della rugosità e sulla sua capacità di migliorare il fenomeno del light trapping [32]. In particolare il fattore di haze dipende solo dalla dimensione verticale [33], mentre l'ARS è governata dalla dimensione dei dettagli

superficiali e comprende anche la dimensione orizzontale della morfologia superficiale con una migliore correlazione tra tessitura superficiale ed efficienza quantica spettrale.

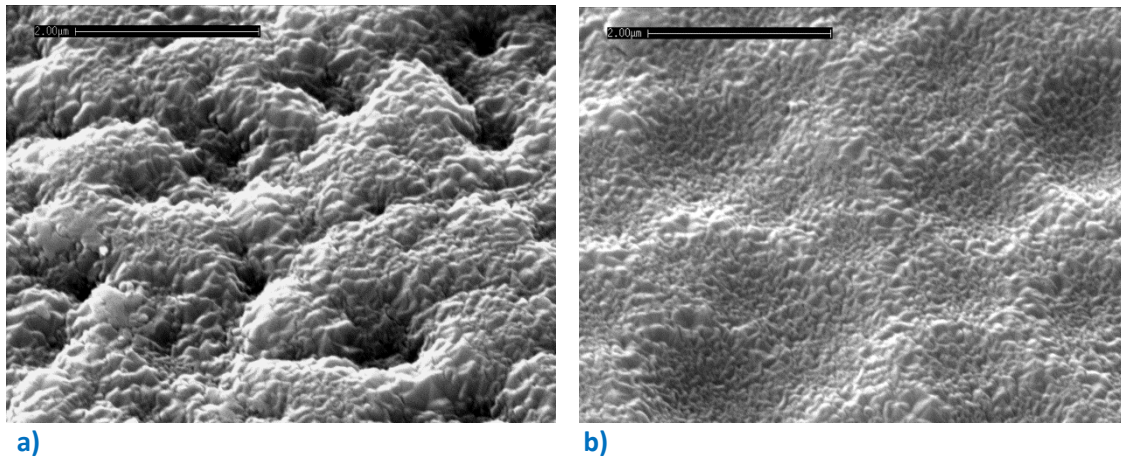


Figura 30. Immagini SEM della superficie dei campioni S1 ed S2 (a) e b) rispettivamente) dopo la deposizione del GZO.

Su entrambi i substrati di vetro sono state effettuate deposizioni di ZnO:Ga mediante sputtering e le superfici risultanti sono state caratterizzate per valutare sia la morfologia che le proprietà di scattering della struttura vetro/TCO.

Film di ZnO cresciuti sul vetro di tipo S1 (vedi Fig. 30a) presentano una struttura tipo-cavolfiore con agglomerati arrotondati ed hanno una rugosità di 150 nm. Differente è, invece, la morfologia dei film cresciuti sul substrato S2 (vedi Fig. 30b) che rivelano crateri spianati, bassa rugosità (78 nm) e crescita omogenea del film sputterato con un miglior ricoprimento del substrato sottostante. Si osserva anche che la testurizzazione random delle superfici di vetro è conformalmente trasferita al film di ZnO. La Tab. 2 riassume i valori dei parametri che caratterizzano la forma, le dimensioni e la capacità di scattering prima e dopo la deposizione dello ZnO. Quello che si osserva è che il campione S1, avendo più alta rugosità, ha anche migliori proprietà di scattering e che dopo la deposizione dello ZnO le proprietà di scattering e la rugosità sono sempre più alte rispetto a quelle del solo vetro in quanto alla testurizzazione del vetro si va a sommare una microrugosità intrinseca del film di TCO sputterato. Come mostra la Fig. 31a anche gli angoli di inclinazione delle cavità, dopo la deposizione dello ZnO, sono spostati a valori più alti.

Tabella 2. Valori riassuntivi dei principali parametri che caratterizzano la forma, le dimensioni e la capacità di scattering delle superfici prima e dopo la deposizione dello ZnO.

Campione	Text glass		GZO / Text glass	
	S1	S2	S1	S2
Haze (%)	28.7	25	33.2	28
σ_{RMS} (nm)	140	71	150	78
Angolo incl. medio (°)	16	9.5	17	10.5
Diametro cavità (μm)	0.6	1.5		

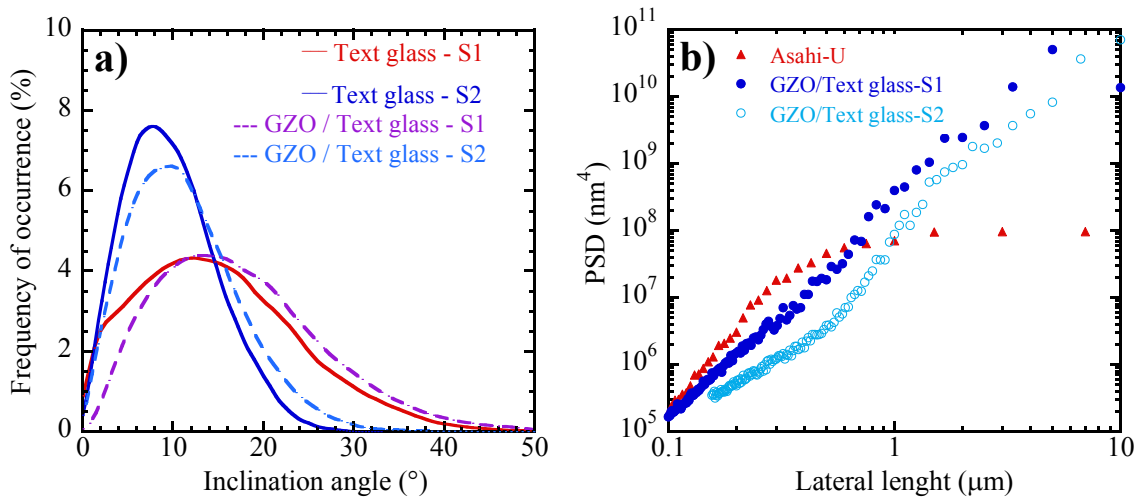


Figura 31. a) Istogrammi degli angoli di inclinazione delle cavità prima e dopo la deposizione dello ZnO; b) Funzione della densità di potenza spettrale PSD per le strutture GZO/S1 e GZO/S2.

In Fig. 31b è riportata la densità di potenza spettrale (PSD) che è lo spettro di frequenza della rugosità superficiale misurata dalla trasformata di Fourier dell'immagine AFM e dà informazioni sulla dimensione laterale dei particolari che caratterizzano il profilo superficiale, a differenza della rugosità RMS che dà informazioni solo sul profilo di profondità di una superficie rugosa. Dal grafico si possono trarre informazioni sulla frequenza spaziale della superficie che produce luce scatterata. E' riportato [34] che la funzione PSD ad alte frequenze spaziali riflette particolari di grandi dimensioni che contribuiscono allo scattering a bassi angoli, mentre alle alte frequenze spaziali riflette particolari di piccole dimensioni che danno scattering ad angoli più alti. Solo il GZO su vetro S1 mostra più alti valori di PSD ad alte frequenze spaziali, che sono molto vicini a quelli dell' SnO_2 . Questo risultato indica che questa superficie ha lunghezza laterale dei particolari morfologici con più basse dimensioni e come conseguenza questo campione dovrebbe scatterare più luce a larghi angoli rispetto al campione S2.

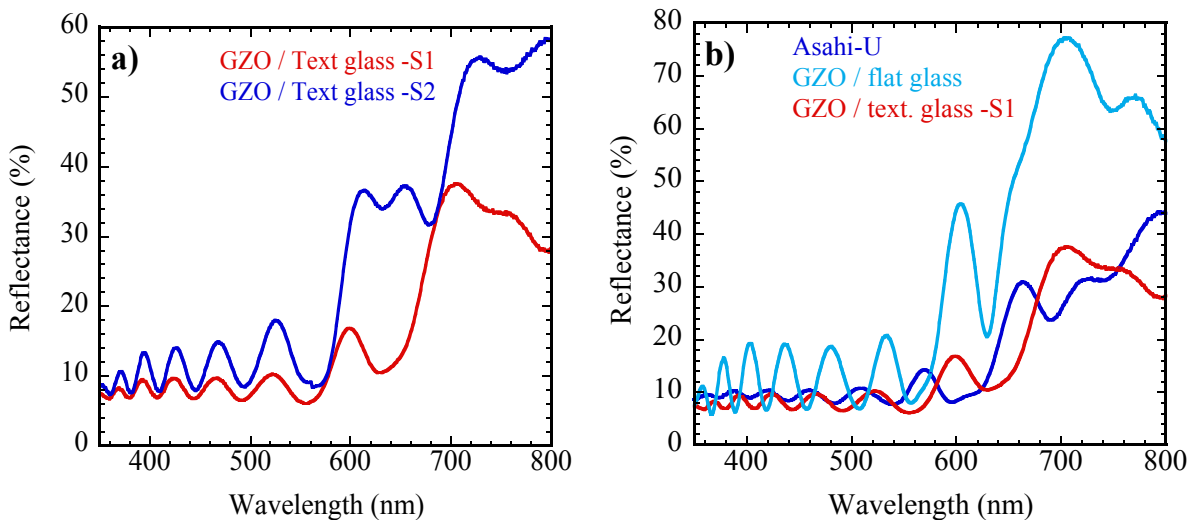


Figura 32. Curve di riflettanza emisferica di dispositivi realizzati su: a) vetri testurizzati S1 ed S2; b) vetro S1, vetro flat ed SnO_2 .

In definitiva, tutti i risultati dell'indagine ottico-morfometrica (RMS, PSD, Distribuzione angolo di inclinazione delle cavità, ARS, Haze) forniscono, come importante elemento di previsione, l'informazione

che la superficie del campione S1 risulta più promettente di quella del campione S2 in termini di potenzialità di scattering ad alto angolo con il beneficio di un più efficace confinamento ottico nel dispositivo fotovoltaico. Per confermare questa previsione risultava fondamentale andare a realizzare dispositivi fotovoltaici sulle superfici S1 ed S2.

L'efficacia delle due differenti tessiture del vetro sull'assorbimento ottico in celle solari è stato testato su celle in silicio amorfo che sono una tecnologia a film sottile consolidata. Il dispositivo su vetro del tipo S1 mostra, rispetto all'S2, una riflettanza più bassa (vedi Fig.33a) e con un valore medio pari all'11.6%, laddove questo valore è leggermente migliore anche rispetto alle celle fabbricate su substrato commerciale Asahi-U (vedi Fig. 33b), indicando un più alto assorbimento ottico all'interno del dispositivo. Le efficienze quantiche dei dispositivi realizzati sui due substrati S1 ed S2 in Fig. 32a mostrano alto light-trapping nella regione rossa dello spettro solare solo per il dispositivo realizzato sul substrato S1 dove cavità con dimensioni più basse di 1 μm sono adatte a dare un miglior scattering della luce. Su questo dispositivo si misura un valore di $J_{sc} = 13.9 \text{ mA/cm}^2$ molto vicino a quello misurato su substrato Asahi (13.7 mA/cm^2) come si evince dalla Fig. 32b.

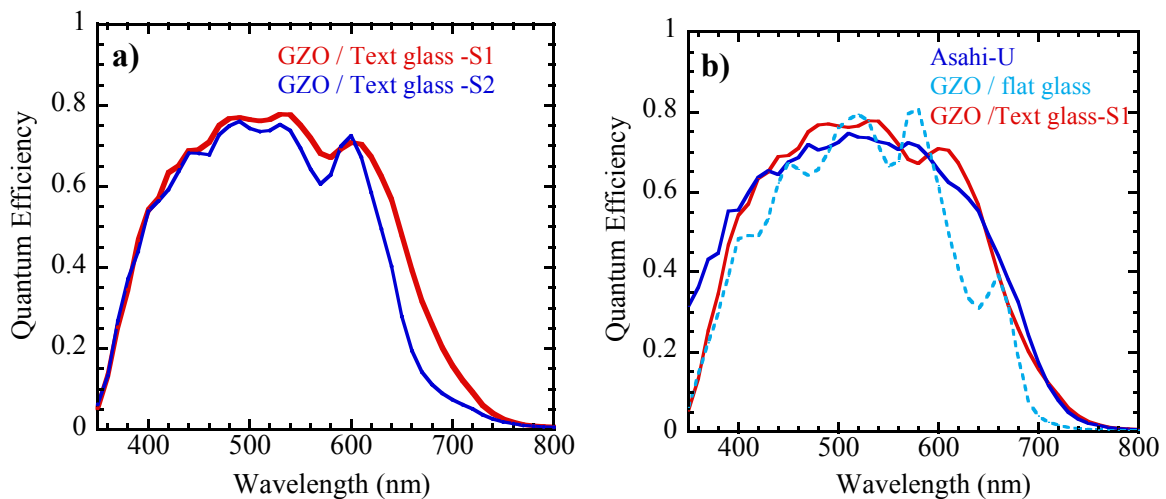


Figura 33. Curve di efficienza quantica di dispositivi realizzati su : a) vetri testurizzati S2 ed S2, b) vetro S1, vetro flat ed SnO_2 .

In conclusione una struttura molto rugosa del tipo cavolfiore, ottenuta su vetro S1 con cavità a forma di U, produce un maggior effetto di light-trapping e più basse perdite di riflettanza rispetto a strutture a forma di U-appiattita o "emisferica". Vetri testurizzati danno evidenza di un'alta efficacia nel migliorare l'assorbimento della luce in celle solari a film sottile ottenendo una più alta corrente fotogenerata.

Le considerazioni derivanti da quest'analisi possono essere un utile approccio nella valutazione delle caratteristiche morfometriche di testurizzazioni random idonee a produrre un light-trapping efficace in dispositivi a film sottile e pertanto, utilizzabili come strumento per predire la qualità di un trattamento testurizzante.

I risultati ottenuti hanno mostrato l'efficacia dei trattamenti di testurizzazione del substrato ai fini del miglioramento complessivo delle prestazioni degli ossidi trasparenti e conduttivi. Substrati di vetro testurizzati possono essere utilmente impiegati per ottenere elevato confinamento ottico in dispositivi fotovoltaici. I processi di testurizzazione sviluppati esibiscono, rispetto alle procedure attualmente in uso, caratteristiche di semplicità realizzativa e, al contempo, di economicità del processo complessivo che li rende interessanti per applicazioni industriali.

3 Conclusioni

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

1. Sviluppo di vetri testurizzati mediante:
 - Processo di Reactive Ion Etching (RIE) condotto sia direttamente su vetro flat che su vetro sottoposto precedentemente ad attacco di etching chimico in soluzione acida
 - Analisi ed ottimizzazione delle caratteristiche di rugosità e morfologia superficiale
2. Deposizione di film di TCO sul lato testurizzato del vetro mediante sputtering RF
3. Analisi della relazione tra geometria di testurazione, proprietà di scattering delle superfici e light trapping in dispositivi a film sottile.

I trattamenti sono stati condotti su vetri borosilicati quale il Corning e su vetri sodalime commerciali.

I processi RIE su vetro flat (Corning Eagle) sono stati condotti usando come gas di processo miscela CF_4/O_2 e conducendo uno studio sistematico sul ruolo dei vari parametri di processo come la pressione, il rapporto della miscela gassosa e la durata del processo.

Analizzando il ruolo dei parametri di processo emerge che: i) miscela a più alto contenuto di ossigeno, avendo una reattività più alta, producono un aumento della velocità di etching con conseguente aumento della profondità delle cavità e della rugosità; ii) la pressione di processo è un parametro chiave nel processo di etching del vetro sia in termini di velocità di rimozione sia in termini di creazione di particolari morfometrici ad hoc in grado di diffondere efficacemente la luce. A bassa pressione la velocità di rimozione è bassa e, di conseguenza, la modifica delle superfici è contenuta. A pressioni troppo elevate (0.12 - 0.15 mbar) si ottengono superfici più rugose ma anche più irregolari e si osserva una riduzione di trasmittanza del substrato e la presenza di regioni microfratturate. Esiste invece un range intermedio di pressioni (0.07 - 0.1 mbar) che produce modifiche uniformi della superficie che risulta costituita da tante piccole cavità. Le proprietà di trasmittanza e riflettanza del vetro rimangono inalterate e, sebbene le proprietà di scattering non siano elevatissime, esse risultano comunque comparabili a quelle che si ottengono da superfici testurate di film di TCO quali SnO_2 o ZnO prodotti per tecnica CVD.

Superfici di vetro sodalime trattate con processo wet etching in soluzioni di HF al 5 % sono state sottoposte a processo RIE con gas reattivo CF_4 . Le superfici non mostrano un aumento di profondità delle cavità iniziali del vetro, come ottenute dal processo di wet etching, ma solo un aumento della loro larghezza all'aumentare del tempo di trattamento RIE con la formazione di una doppia tessitura. Il differente comportamento di questi substrati, rispetto agli attacchi RIE su vetro flat, può essere imputato alla differente chimica delle superfici sottoposte a wet etching che hanno meno siti reattivi in grado di interagire con il plasma e, pertanto, l'attacco risulta meno efficace. L'indagine ha evidenziato che questi substrati con doppio trattamento non hanno, rispetto ai vetri flat trattati con RIE, migliorate proprietà di scattering della luce.

Solo i substrati aventi morfologie più interessanti, vetro flat sottoposto ad etching mediante RIE, sono stati ricoperti con un film di $ZnO:Ga$ depositato per sputtering sul lato testurizzato del vetro. Dopo la deposizione dello ZnO , la struttura complessiva GZO/vetro text mostra uno scattering più elevato rispetto al solo vetro testurizzato. La rugosità e l'uniformità dei film di ossido di zinco sono risultate fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante. La superficie dei film ottenuti su vetri text a bassa pressione si presenta costituita da agglomerati tondeggianti di dimensioni superiori al micron, quest'ultimi a loro volta costituiti da un insieme di piccoli grani. Il tutto si traduce in film di GZO uniformemente ricoprenti il substrato. Inoltre, essi mostrano interessanti proprietà di scattering. Infatti, queste strutture GZO/vetro text presentano angoli preferenziali di scattering multipli, il primo intorno ai 20° ad il secondo ad angoli superiori ai 40° , con potenziali contributi molto più importanti all'effetto di light trapping. Il tipo di testurazione ottenuta su queste superfici è molto promettente per indurre fenomeni efficaci di scattering della luce.

Per meglio comprendere la relazione esistente tra la geometria dei particolari morfometrici ottenuti nei processi di scavo del vetro e le proprietà di scattering ottenibili, è stato condotto uno studio sistematico sulle proprietà morfologiche, ottiche e di scattering di due superfici aventi cavità di forma e dimensioni differenti. Su entrambi i substrati di vetro sono state effettuate deposizioni di ZnO:Ga mediante sputtering e le superfici risultanti sono state caratterizzate per valutare sia la morfologia che le proprietà di scattering della struttura vetro/TCO. I risultati dell'indagine ottico-morfometrica (RMS, PSD, Distribuzione angolo di inclinazione delle cavità, ARS, Haze) forniscono, come importante elemento di previsione, l'informazione che la superficie del campione con cavità più piccole risulta più promettente di quella del campione a cavità più larghe in termini di potenzialità di scattering ad alto angolo, con il conseguente beneficio di un più efficace confinamento ottico nel dispositivo fotovoltaico. Per confermare questa previsione sono stati realizzati dispositivi fotovoltaici sulle due superfici. I risultati ottenuti mostrano che una struttura molto rugosa del tipo cavolfiore, ottenuta su un substrato con cavità a forma di U, produce un maggior effetto di light-trapping nella regione rossa dello spettro e più basse perdite di riflettanza rispetto a strutture a forma di U-appiattita o "emisferica", indicando che particolari morfometrici di dimensioni laterali comparabili alla lunghezza d'onda della luce incidente producono un miglior light-trapping.

Le considerazioni derivanti da quest'analisi possono essere un utile approccio nella valutazione delle caratteristiche morfometriche di testurizzazioni random idonee a produrre un light-trapping efficace in dispositivi a film sottile e, pertanto, utilizzabili come strumento per predire la qualità di un trattamento testurizzante. I risultati ottenuti hanno mostrato l'efficacia dei trattamenti di testurizzazione del substrato ai fini del miglioramento complessivo delle prestazioni degli ossidi trasparenti e conduttivi. Substrati di vetro testurizzati possono essere utilmente impiegati per ottenere elevato confinamento ottico in dispositivi fotovoltaici. I processi di testurizzazione sviluppati esibiscono, rispetto alle procedure attualmente in uso, caratteristiche di semplicità realizzativa e, al contempo, di economicità del processo complessivo, fattori che li rendono interessanti per applicazioni industriali.

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

L'affinamento della tecnica RIE 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. Nicolas Sommer, Stefan Götzendörfer, Florian Köhle, Mirko Ziegner, Jürgen Hüpkes, "Influence of deposition conditions and substrate morphology on the electrical properties of sputtered ZnO:Al grown on texture-etched glass", *Thin Solid Films* 568 (2014) 25–30
4. JJ. Ji, Z. Shi, "Texturing of glass by SiO₂", US Patent US 6,420,647 (2002).
5. G. Tomandl, "Determination of light-scattering properties of glass surfaces", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 19 (1975) 105-113.
6. H. Taniguchi, H. Sannomiya, K. Kajiwara, K. Nomoto, Y. Yamamoto, K. Hiyoshi, H. Kumada, M. Murakami, T. Tomita, "Amorphous silicon solar cell on textured tempered glass substrate prepared by sandblast process", *Solar Energy Materials and Solar Cells* 49 (1997) 101-106.

7. U.W. Paetzold, W. Zhang, M. Prömpers, J. Kirchhoff, T. Merdzhanova, S. Michard, R. Carius, A. Gordijn, M. Meier, "Thin-film silicon solar cell development on imprint-textured glass substrates", *Materials Science and Engineering B* 178 (2013) 617-622.
8. P. Campbell, "Enhancement of absorption in silicon using a pressed glass substrate texture", *Glass Technology*, 43 (2002) 107-111.
9. P.I. Widenborg and A.G. Aberle, "Polycrystalline Silicon Thin-film Solar Cells on AIT-Textured glass superstrate", *Adv. OptoElectronics*, 2007 (2007) 24584-24590.
10. H.W. Deckman, J.H. Dunsmuir, "Natural lithography", *Appl. Phys. Lett.*, 41 (1982) 377-379.
11. 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.
12. O. Isabella, F. Moll, J. Krc̃, and M. Zeman "Modulated surface textures using zinc-oxide films for solar cells application", *Phys. Status Solidi A* 207 (2010) 642.
13. 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.
14. J. Bailat, L. Fesquet, J.-B. Orhan, Y. Djeridane, B. Wolf, P. Madliger, J. Steinhauser, 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.
15. W. Zhang et al. "Thin-film silicon solar cells on dry etched textured glass" *Energy Procedia* 44 (2014) 151 – 159.
16. Report RDS/2013/004
17. 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.
18. M.L. Addonizio, L. Fusco, A. Antonaia, F. Cominale, I. Usatii, "Optimization of surface morphology and scattering properties of TCO/AIT textured glass front electrode for thin film solar cells", *Applied Surface Science* 357 (2015) 651–658.
19. Xingua Li, Takaschi Abe, Masayoshi Esashi, " Deep reactive ion etching of Pyrex glass using SF6 plasma", *Sensors and actuators A* 87 (2001) 139-145
20. EzzEldin Metwalli, Carlo G. Pantano, "Reactive ion etching of glasses: Composition dependence", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 207 (2003), 21-27
21. Bancha Janthong, Yuki Moriya, Aswin Hongsingthong, Porponth Sichanugrist, Makoto Konagai, "Management of light-trapping effect for a-Si:H/ μ c-Si:H tandem solar cells using novel substrates, based on MOCVD ZnO and etched white glass", *Solar Energy materials and Solar cells* 119 (2013) 209-213
22. T. Akashi and Y. Yoshimura, "Deep Reactive Ion Etching of Borosilicate Glass Using an Anodically Bonded Silicon Wafer As An Etching Mask", *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006) 1051-1056.
23. D.A. Zeze, R.D. Forrest, J.D. Carey, D.C. Cox, I.D. Robertson, B.L. Weiss, S.R.P. Silva, "Reactive ion etching of quartz and Pyrex for microelectronic application", *Journal of Applied Physics*, 92 (7) (2002)
24. Patrick W. Leech, "Reactive ion etching of quartz and silica-based glasses in CF₄/CHF₃ plasmas", *Vacuum* 55 (1999). 191-96
25. Ciprian Iliescu, "Characterization of masking layers for deep wet etching of glass in an improved HF/HCl solution", *Surface & Coatings Technology* 198 (2005) 314– 318
26. Knotter, "Etching mechanism of vitreous silicon dioxide in HF-based solutions", *J.Am.Soc.*, 122 (18) (2000) 4345-4351
27. Ciprian Iliescu, "Strategies in deep wet etching of Pyrex glass", *Sensors and Actuators A* 133 (2007) 395–400

28. L. Colombin, H. Charlier, A. Jelli, G. Debras, J. Verbist, "Penetration of tin in the bottom surface of float glass: A synthesis Original", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volumes 38–39, Part 2, May–June (1980) 551-556
29. L. Colombin, A. Jelli, J. Riga, J.J. Pireaux, J. Verbist, "Penetration depth of tin in float glass Original", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 24, Issue 2, (1977) 253-258
30. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, and Y. W. Heo, T. Steiner, "Recent advances in processing of ZnO", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 22, No. 3, (2004) 932-943
31. J. Gjessing, A.S. Sudbo, E.S. Marstein, Comparison of periodic light-trapping structures in thin crystalline silicon solar cells, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 033104.
32. 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.
33. P. Lechner, R. Geyer, H. Schade, B. Rech, O Kluth, H. Stiebig, *Proceedings 19th EPVSEC Paris—France, 2004*, p. 1591.
34. J.E. Harvey, S. Schroder, N. Choi and A. Duparré, Total integrated scatter from surfaces with arbitrary roughness, correlation widths and incident angles, *Opt. Eng.* 51/1 (2012) 013402.

5 Abbreviazioni ed acronimi

AIT: Aluminium Induced Texture (Testurizzazione indotta da alluminio)

RIE: Reactive Ion Etching (Etching ionico reattivo)

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopia elettronica a scansione)

AFM: Atomic Force Microscopy (Microscopia a forza atomica)

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)

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

ZnO: Zinc oxide (ossido di zinco)

Al : Aluminium (Alluminio)

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

H: Haze Factor (Fattore di Haze)

PSD:Power Spectral Density (densità di potenza spettrale)

ARDE: Aspect-ratio Dependent Etching (rapporto d'aspetto dipendente dall'etching)