



Ricerca di Sistema elettrico

Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio mediante sviluppo di TCO e metodi di texturing innovativi

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

OTTIMIZZAZIONE DEL GUADAGNO OTTICO IN CELLE AD ETEROGIUNZIONE DI SILICIO MEDIANTE SVILUPPO DI TCO E METODI DI TEXTURING INNOVATIVI

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

Settembre 2016

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2015

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: "Ricerca su Tecnologie Fotovoltaiche Innovative"

Obiettivo: Celle solari ad eterogiunzione a-Si/c-Si - Ottimizzazione del guadagno ottico in celle ad eterogiunzione di silicio: texturing del silicio e sviluppo di TCO ad alta mobilità

Responsabile del Progetto: Paola delli Veneri, ENEA



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 SVILUPPO DI TECNICHE DI TEXTURING DI WAFER DI SILICIO	7
2.1.1 REACTIVE ION ETCHING (RIE): METODOLOGIA SPERIMENTALE.....	8
2.1.2 TESTURIZZAZIONE DI WAFER DI SILICIO MONOCRISTALLINO	12
2.1.3 SVILUPPO DI PROCESSI RIE MULTI- STEP	19
2.1.4 ANALISI PRELIMINARE SUL DANNEGGIAMENTO DEL SI INDOTTO DA POCESSI RIE	25
2.2 SVILUPPO DI TCO INNOVATIVI	28
2.2.1 SVILUPPO DI TCO A BASE DI BZO	28
2.2.2 TCO AD ALTA MOBILITÀ	31
3 CONCLUSIONI.....	38
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	40
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	43

Sommario

L'attività di ricerca condotta è stata finalizzata alla massimizzazione del guadagno ottico in dispositivi ad eterogiunzione Si amorfo/Si cristallino. In particolare, sono state sviluppate opportune morfologie superficiali del wafer di silicio finalizzate all'abbattimento della frazione di luce riflessa ed al simultaneo incremento del cammino ottico nelle celle ed è stata analizzata la possibilità di migliorare la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo sviluppando TCO ad alta mobilità.

Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati mediante processi dry e senza l'uso di maschere, utilizzando plasm di miscele gassose a base di CF_4/O_2 in un sistema RIE. I principali parametri di processo sono stati variati ed ottimizzati con lo scopo di ottenere una tessitura superficiale adatta a ridurre la riflessione ottica della superficie di silicio. È emerso che due parametri di processo hanno un ruolo determinante: composizione della miscela gassosa e pressione di lavoro. Dipendentemente da questi parametri il meccanismo di etching può essere modificato da isotropo ad anisotropo dando luogo a particolari superficiali di differente forma e dimensione. Gli effetti indotti da differenti condizioni di processo sulla morfologia superficiale del wafer sono stati analizzati allo scopo di ottimizzarne le proprietà di scattering. Il più efficace abbattimento della riflessione dei substrati di Si cristallino, è stato ottenuto attraverso un processo a tre step consecutivi. I primi due step di "ricondizionamento" della superficie del Si, hanno lo scopo di migliorare l'uniformità e la ripetibilità del terzo processo condotto con miscele gassose di CF_4/O_2 . La durata del processo RIE è stata ottimizzata al fine di ottenere un'adeguata morfologia superficiale che garantisca il miglior scattering ottico delle superfici testurizzate. La più bassa riflettanza media pari al 5.4% è stata ottenuta per soli 3 minuti di trattamento in plasma, con una superficie del wafer caratterizzata da una morfologia del silicio costituita da piccole asperità ravvicinate, di forma quasi piramidale e con distribuzione angolare dello scattering di tipo lambertiano, che è risultato fortemente correlato con la riduzione di riflettanza. La forte riduzione di riflessione ottica del wafer associata ad una opportuna forma del texturing rende questa struttura fortemente promettente per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza.

È stata, inoltre, condotta un'attività volta all'ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche di film di ZnO:B (BZO) depositato per MOCVD con caratteristiche idonee all'uso nei dispositivi. In particolare è stato determinato il miglior valore di spessore e di drogaggio, per mantenere sufficientemente basso l'assorbimento da elettroni liberi (FCA), una buona conducibilità ed un'adeguata testurizzazione. Film di BZO di spessore e proprietà ottiche ed elettriche accuratamente ottimizzate possono essere utilmente utilizzati in sostituzione dei convenzionali TCO quali ITO ed AZO. Infine è stata esplorata la possibilità di sviluppare una nuova classe di TCO innovativi ad alta mobilità sia per ridurre le perdite per assorbimento che migliorare le caratteristiche di raccolta del TCO. Quale materiale più promettente è stato individuato l' $In_2O_3:H$ (IOH) per la cui deposizione è stata predisposta l'opportuna implementazione dell'impianto di sputtering esistente.

1 Introduzione

Nell'ambito delle tecnologie fotovoltaiche, il silicio cristallino è il materiale maggiormente impiegato per la realizzazione di celle solari, nonostante i processi di produzione non siano tuttora economicamente sostenibili, se non incentivati da sostegni governativi. Per ridurre i costi, la International Technology Roadmap for Photovoltaic (ITRPV) prevede, entro il 2020 [1], di ridurre lo strato di silicio di quasi 50 micron. Si stima che, passando dagli attuali 170 micron fino ad un valore minimo di 120 micron si ridurrebbe il consumo di silicio del 27%, abbattendo sia i costi che il problema di approvvigionamento del silicio [2]. Considerato ciò, appare decisivo per lo sviluppo futuro di celle solari quello di studiare soluzioni per garantire la massima efficienza della cella pur lavorando su un volume di silicio ridotto. Alla luce di tutto questo è evidente l'importanza di sviluppare nuove strategie volte ad aumentare la raccolta della luce solare (light trapping) ottimizzando il guadagno ottico nelle celle, e quindi la corrente da esse ottenibile. Le celle solari ad eterogiunzione di silicio (SHJ) hanno la potenzialità di alte efficienze di conversione. Ottimizzare la raccolta di luce all'interno della regione attiva del dispositivo, in questo caso il substrato in silicio monocristallino, significa aumentare la densità di corrente ottenibile. Sotto questo aspetto la ricerca è focalizzata su due aspetti: 1) procedure di trattamento della superficie del silicio cristallino finalizzate all'abbattimento della frazione di luce riflessa, con particolare attenzione alla messa a punto di un processo che, oltre ad essere ottenuto con una tecnologia basata su attacchi chimici a costo contenuto, possieda la caratteristica di non danneggiare la qualità elettronica del materiale di partenza; 2) qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo, costituito da un ossido trasparente e conduttivo (TCO).

1) La testurizzazione della superficie del wafer di silicio consente sia di ridurre le perdite per riflessione della radiazione solare sia di incrementarne il cammino ottico nel dispositivo [3, 4]. Il texturing, normalmente, è realizzato attraverso attacchi chimici delle superfici (100) del c-Si utilizzando soluzioni alcaline [5, 6], che producono una superficie costituita da piramidi random. Sebbene si ottenga un efficace abbattimento della riflettanza fino a valori del 10%, il processo presenta, tuttavia, numerose problematiche quali: i) la contaminazione delle superfici con sostanze organiche e metalliche (che richiedono successivi processi di pulizia); ii) l'uso di grandi quantità di sostanze chimiche e di acqua DI ed IPA [7]; iii) il texturing simmetrico sulle due facce del wafer che, con l'uso sempre più diffuso di wafer sottili, potrebbe non garantire più il miglior confinamento ottico. Recentemente varie metodologie di texturing delle superfici sono state sviluppate quali trattamenti laser [8], etching con maschere fotolitografiche [9], etching di Si poroso [10], processi in plasma reattivo con o senza maschera [11, 12]. Valida alternativa è rappresentata dai processi di dry-texturing condotti mediante Reactive Ion Etching (RIE), che hanno il vantaggio di essere metodi a basso costo, idonei per larga area ed in grado di operare senza l'applicazione di maschere in quanto il RIE, in particolari condizioni di processo, può dar luogo ad etching anisotropo. Negli ultimi anni grande attenzione è stata dedicata da molti gruppi di ricerca [12, 13] allo sviluppo ed all'ottimizzazione di questo processo. Wafer di c-Si testurizzati mediante RIE sono stati usati in celle solari fabbricate mediante drogaggio per diffusione ottenendo risultati incoraggianti [14]. Il processo RIE è condotto utilizzando gas contenenti composti fluorurati, principalmente CF₄, SF₆ o NF₃, generalmente mescolati con ossigeno. È noto che i radicali del fluoro attaccano facilmente il silicio e l'aggiunta di ossigeno al fluoro migliora il texturing [15]. Al variare dei parametri del processo RIE utilizzato, differenti morfologie possono essere ottenute: da strutture superficiali tipo-aggi (caratterizzate da un alto rapporto d'aspetto) a strutture di tipo-spugnoso fino a strutture del tipo-piramidi invertite [13]. Tuttavia, strutture tipo-aggi (black silicon), sebbene attraenti dal punto di vista del guadagno ottico, non sono particolarmente adatte alla realizzazione di dispositivi PV altamente efficienti, laddove superfici con rugosità superficiale a più contenuto rapporto d'aspetto possono risultare più adatte alla realizzazione di un dispositivo fotovoltaico ad alta efficienza. L'ottimizzazione e lo sviluppo di processi RIE rappresenterebbe un vantaggio sia in termini economici che ambientali nel processo di texturing del silicio, senza l'uso di processi costosi e talvolta molto lunghi e con ridotte quantità di rifiuti da smaltire. Inoltre, è un processo a bassa temperatura e consente di trattare un solo lato per volta del substrato, con la possibilità di diversificare il grado di testurizzazione sui due lati del

wafer con notevoli vantaggi per l'industria fotovoltaica. Le attività condotte sono state finalizzate allo sviluppo di processi di dry etching per la testurizzazione del c-Si mediante un processo RIE utilizzando miscele di gas fluorurati a base di tetrafluoruro di carbonio (CF₄) da solo ed in miscela con l'ossigeno. È stato analizzato l'effetto combinato della potenza RF del plasma, della pressione, dei rapporti composizionali delle miscele gassose utilizzate e della durata del processo di etching. Le superfici sono state caratterizzate per valutare le proprietà di scattering ottico ed è stato condotto uno studio preliminare per valutare l'assenza di danneggiamento delle proprietà elettroniche del silicio.

2) Le celle ad eterogiunzione a-Si/c-Si, come tutte le celle ad emettitore resistivo, richiedono l'uso di uno strato di TCO sul lato frontale per garantire una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati nella cella. Il TCO, quindi, svolge la duplice funzione sia di contatto elettrico (trasporto delle cariche fino alla griglia di raccolta metallica) che di strato antiriflesso (opportuno matching degli indici di rifrazione tra aria e wafer di silicio accoppiato e, possibilmente, con ottimizzazione della posizione del picco minimo interferenziale). Le proprietà elettriche ed ottiche del TCO sono determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza. In particolare, i film di TCO devono essere caratterizzati da alta trasparenza e buona conducibilità. Queste proprietà, potenzialmente in conflitto, devono essere attentamente bilanciate: l'ottimizzazione del TCO consiste nel trovare il miglior compromesso tra strati altamente conduttivi ed altamente trasparenti. Inoltre, poiché il TCO deve garantire un buon contatto con lo strato sottile di silicio sottostante, un altro parametro che va attentamente ottimizzato è il valore della work function del TCO affinché ci sia un corretto allineamento delle bande di energia: tale valore deve essere ottimizzato in considerazione dello strato drogato con il quale il TCO è a contatto. Poiché la potenza persa per riscaldamento Joule durante la conduzione dei portatori attraverso il TCO fino alla griglia è proporzionale alla sheet resistance (R_{sh}) del TCO, per ridurre al minimo le perdite di potenza elettrica la R_{sh} del TCO deve essere mantenuta a valori molto bassi. Ci sono tre parametri con cui la R_{sh} può essere aggiustata: spessore dello strato, densità e mobilità dei portatori. Lo spessore generalmente è fissato a circa 80 nm in quanto per tale spessore si ottiene il minimo di riflettanza posizionato in modo ottimale ad una lunghezza d'onda prossima a 600 nm. La densità elettronica può essere cambiata variando il drogaggio. Tuttavia, un aumento del drogaggio determina un aumento dell'assorbimento da elettroni liberi (FCA) e, a fronte di un TCO più conduttivo, esso diviene meno trasparente. Quindi, l'unico modo di abbassare la R_{sh} senza compromessi controproducenti consiste nell'aggiustare la mobilità dei portatori, che in pratica è il parametro più difficile da controllare. Da qui la necessità di sviluppare TCO a più alta mobilità ($\mu > 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)[16] rispetto a quelli attualmente utilizzati (ITO, ZnO:Al).

Una prima parte di attività è stata focalizzata sulla deposizione ed ottimizzazione di film di ZnO:B depositato per MOCVD con caratteristiche idonee all'uso in celle SHJ. Il BZO, già studiato nelle scorse annualità sulle tematiche di sviluppo di celle a film sottile di silicio, è caratterizzato da una elevata rugosità superficiale e dà buoni valori di mobilità dei portatori ($\mu > 40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) rispetto ad altri TCO convenzionali. È stata, quindi, condotta un'attività di ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche dei film, con particolare cura nella scelta dello spessore e del drogaggio, con l'obiettivo di mantenere sufficientemente basso l'assorbimento FCA. L'obiettivo principale è valutare l'effetto della microrugosità superficiale dello ZnO per CVD sulla corrente fotogenerata nel dispositivo.

Contemporaneamente è stata avviata un'attività per la messa a punto di TCO a più alta mobilità che prevede l'utilizzo di film a base di ossido di indio opportunamente drogati con materiali quali Ti, Mo, ZnO, H. È stato, quindi, condotto uno studio preliminare per definire il tipo di drogante idoneo ed, in particolare, le temperature necessarie ad ottenere alta mobilità, temperature che siano, tuttavia, compatibili con la fabbricazione di dispositivi ad SHJ. Come fase successiva è stato avviato l'adeguamento dell'impianto di sputtering MRC per la deposizione dei layer di TCO, sia attraverso l'acquisizione di target ceramici opportuni, che attraverso la realizzazione di opportune linee di distribuzione di gas e vapori necessari per ottenere un materiale di adatte proprietà ottiche ed elettriche.

Quindi, l'obiettivo dell'attività di ricerca condotta nella presente annualità è stato finalizzato alla massimizzazione del guadagno ottico nelle celle attraverso lo sviluppo sia di TCO alternativi a quelli utilizzati

attualmente che di opportune morfologie superficiali del wafer di c-Si che consentissero di ottenere riflettanze inferiori al 7%.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Sviluppo di tecniche di texturing di wafer di silicio

La *testurizzazione* dello strato di silicio è una delle tecniche più efficaci per migliorare l'intrappolamento della luce all'interno di una cella fotovoltaica. Come è noto, testurizzando una superficie, ossia rendendola rugosa, la capacità di riflettere la luce incidente verso l'esterno diminuisce notevolmente (Figura 1). In particolare, per quanto riguarda le celle in silicio cristallino, la testurizzazione dello strato assorbente migliora il light trapping perché promuove le riflessioni multiple (Figura 2) e consente di aumentare fino a 50 volte il cammino ottico dei fotoni (path length). Inoltre, con queste geometrie, la luce viene diffusa lateralmente e quindi penetra meno in profondità, presentando l'ulteriore vantaggio di ridurre la ricombinazione dei portatori minoritari nel bulk, che è direttamente legato all'aumento della tensione a circuito aperto, Voc.

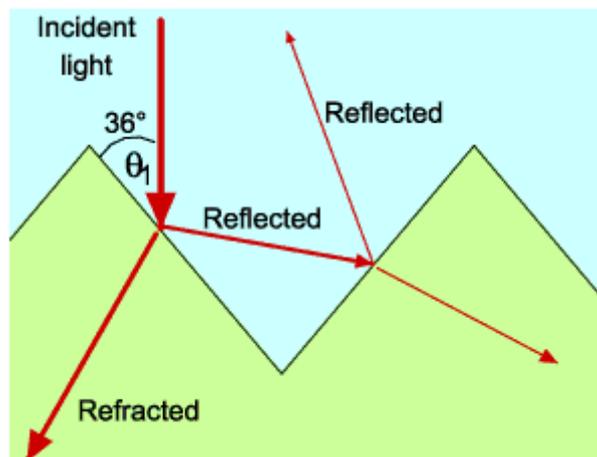


Figura 1. Rifrazione e riflessione della luce su una superficie testurizzata. [17]

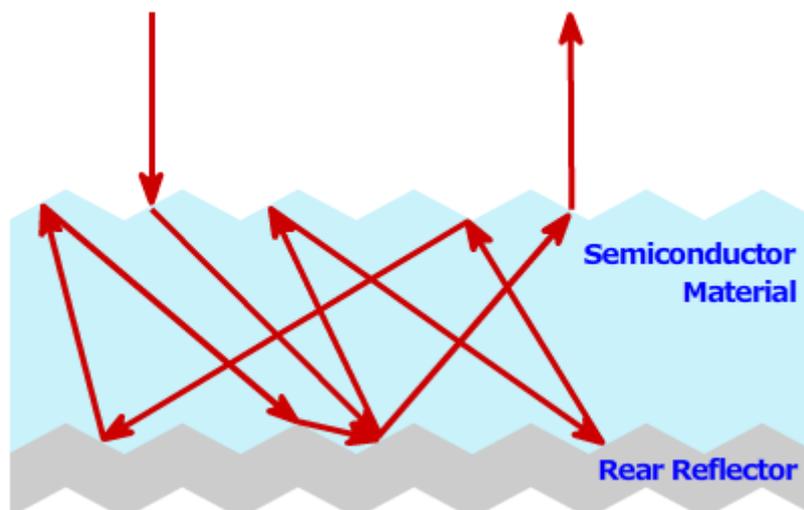


Figura 2. Riflessione interna della luce in una cella solare con strato assorbente e rear reflector testurizzati. [17]

La testurizzazione viene solitamente realizzata o mediante la rimozione di materiale a secco (dry etching), che si avvale di gas reattivi o plasma, oppure per via umida (wet etching), che utilizza invece soluzioni chimiche liquide per attaccare il substrato. Storicamente, la testurizzazione della superficie di silicio cristallino è diventata una tecnologia sostenibile negli anni Settanta, quando è stata sviluppata la tecnica dell'attacco anisotropo, "anisotropic etching" mediante il wet etching. Grazie a questa tecnica, nel 1974 sono state raggiunte efficienze del 17,5% sul silicio. La testurizzazione più nota (random chemical texturing) è quella che si effettua comunemente sul silicio monocristallino.

La tecnica del dry etching è stata messa a punto successivamente rispetto al wet etching, e presenta tra i vantaggi quella di rimuovere una quantità controllata di materiale e soprattutto non crea ingenti quantità di reflui ambientalmente impattanti da smaltire poiché genera soltanto sottoprodotti volatili. Può essere accompagnato da reazioni chimiche che consumano il materiale, tramite gas reattivi o plasma, oppure dalla rimozione fisica del materiale tramite trasferimento della quantità di moto (*momentum transfer*). Oltre che per la testurizzazione, tale tecnica viene utilizzata per rimuovere i danni superficiali causati dal processo di taglio del wafer, piccole fratture con profondità attorno ai 10 micron che provocano la riduzione della resistenza meccanica del wafer ed incrementano la ricombinazione elettronica nella regione superficiale. Oggetto del presente studio è la testurizzazione del wafer di silicio monocristallino mediante Reactive ion etching (RIE) con miscele CF_4/O_2 .

2.1.1 Reactive Ion Etching (RIE) : Metodologia sperimentale

Il RIE è una tecnologia di dry etching di tipo chimico-fisico reattivo usata per la modifica di substrati in processi di microfabbricazione per la sua elevata anisotropia di rimozione. Rispetto ad altri processi di plasma etching ha una più elevata velocità di rimozione combinando, sinergicamente, l'attacco chimico ad uno sputtering puramente fisico.

Un tipico sistema RIE (vedi Fig. 3), è costituito da una camera da vuoto all'interno della quale, generalmente nella parte inferiore, sull'elettrodo alimentato, è posizionato il substrato. I gas alimentati al sistema sono sotto forma di molecole neutre non abbastanza reattive per reagire con il materiale del substrato da modificare. Pertanto è necessaria l'applicazione di un campo elettromagnetico ad esempio in radiofrequenza con frequenza di campo di 13,56 MHz e con una potenza di poche centinaia di watt per l'accensione del plasma tra i due elettrodi in modo da fornire energia sufficiente per il processo. Il campo elettrico oscillante infatti ionizza le molecole del gas alimentato strappando da esso elettroni e generando ioni e specie radicaliche. Di queste solo una parte che arriva al substrato è in grado di reagire in quanto una parte si ricombina, una parte viene pompata via, una parte si deposita sulle pareti della camera di processo. 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 quindi sia le pareti superiore della camera che il substrato presente.

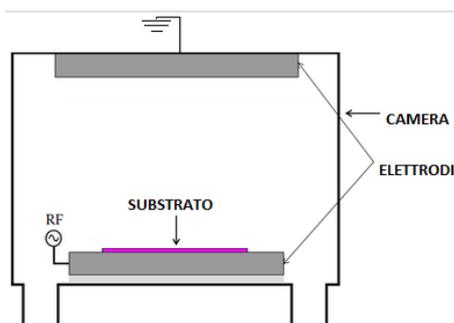


Figura 3. Schema di una camera RIE

Il bombardamento ionico innalza o promuove la reazione tra le specie attive radicaliche ed il materiale del substrato. I radicali dovuti alla dissociazione delle specie gassose vengono adsorbiti, tipicamente con la formazione di legami di Van der Waals e/o chemiadsorbiti sul substrato mediante la formazione di legami covalenti. I prodotti di reazione desorbiti, invece, cioè le specie volatili o parzialmente volatili formate per reazione tra le specie radicaliche ed il substrato, si ridepositano sul substrato stesso determinando la formazione di un film inibitore che funge da barriera protettiva contro le specie attive e ne limitano l'azione di rimozione.

Il risultato è un profilo dell'attacco anisotropo, l'anisotropia viene controllata dallo strato passivante, una selettività ragionevolmente accettabile, ed un danneggiamento dovuto al bombardamento abbastanza contenuto[18].

I meccanismi fisico chimici con cui è caratterizzato il processo possono essere così schematizzati:

- 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 che intervengono in un processo RIE è schematicamente illustrato nella figura 4.

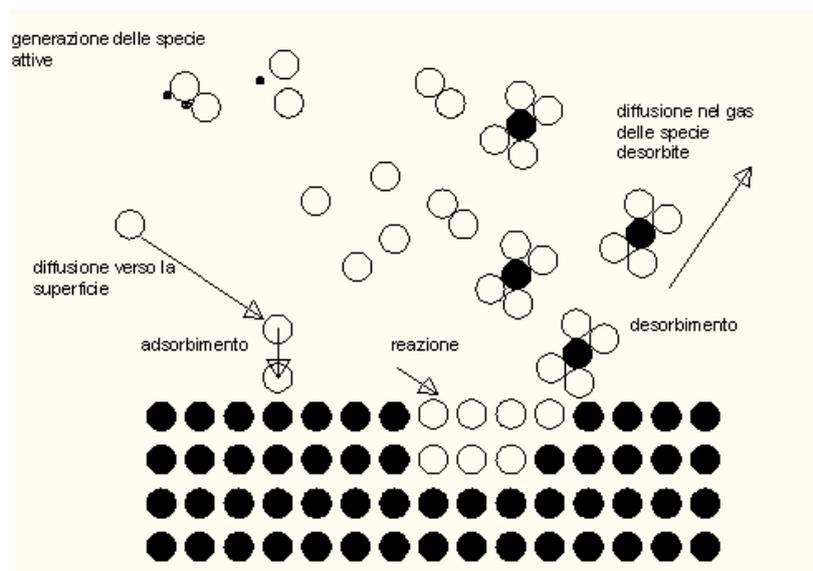


Figura 4. Schematizzazione del processo RIE

Il risultato di un trattamento di modifica di un substrato è dipendente dalle condizioni di processo nonché dalla geometria del reattore utilizzato, pertanto, di seguito verrà descritto quello utilizzato nei nostri laboratori per condurre la sperimentazione.

L'apparecchiatura, schematizzata in Fig. 5, è costituita da una camera in alluminio all'interno della quale sono alloggiati gli elettrodi alimentati in radiofrequenza, alternativamente, a seconda del tipo di processo. Gli elettrodi sono dei dischi in alluminio, piani, a facce parallele e circolari, di diametro 160 cm² l'elettrodo inferiore e 200 cm² quello superiore. L'elettrodo inferiore è dotato di un sistema di raffreddamento ad acqua mediante un chiller che consente di regolare la temperatura nel range 10-80°C. L'alimentazione dei reagenti avviene mediante un diffusore a distribuzione radiale, posizionato tra gli elettrodi. Il sistema da vuoto è costituito da un blocco di pompe rotative per il vuoto di processo fino a pressioni dell'ordine di 10⁻⁴ mbar e da una pompa turbo che porta il vuoto base fino a pressioni dell'ordine di 10⁻⁷ mbar. Tipicamente i processi RIE sono effettuati posizionando il campione da sottoporre al trattamento sull'elettrodo inferiore,

alimentato dal generatore di radiofrequenza, mentre l'altro elettrodo e la camera stessa si trovano alla tensione di terra.

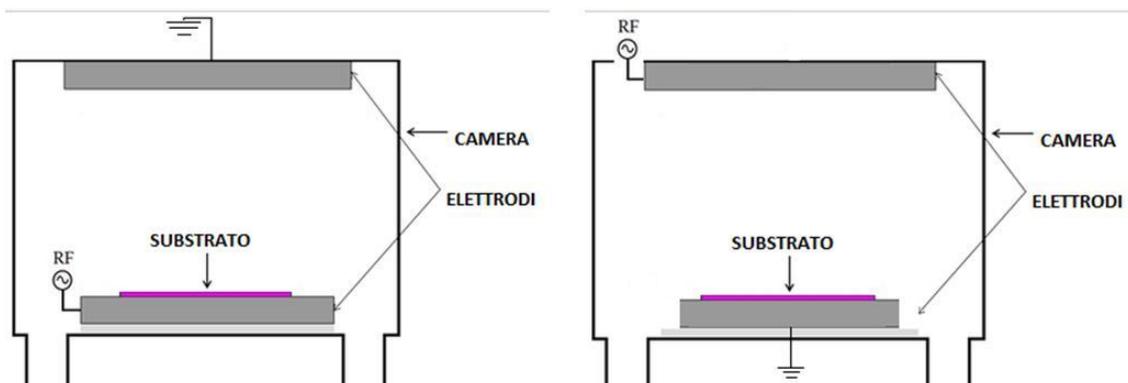


Figura 5. Schema delle alternative di alimentazione possibili col sistema ENEA, alimentazione RF sull'elettrodo inferiore a sinistra e sull'elettrodo superiore a destra.

Nell'impianto RIE su descritto c'è la possibilità di alimentare in radiofrequenza entrambi gli elettrodi. Il risultato di attacco nelle due configurazioni è diverso perché legato ad un differente meccanismo chimico-fisico del processo a seconda che l'alimentazione RF è sull'elettrodo inferiore o su quello superiore. In generale il processo RIE è controllato dalla diffusione delle specie reattive sul substrato, fenomeno che risulta prevalente nell'alimentazione dell'elettrodo superiore mentre è prevalente il fenomeno dello sputtering fisico nel caso dell'alimentazione dell'elettrodo inferiore.

Dalla letteratura scientifica risulta chiaramente che, per perseguire con buona efficacia l'etching chimico-fisico del silicio da plasma di gas fluorurati, i più utilizzati apparati RIE risultano sempre essere equipaggiati con un sistema Inductively Coupled Plasma (ICP) per l'accensione ed il mantenimento del plasma in camera di processo, mentre sull'elettrodo porta-substrato è fornita soltanto una piccola potenza RF [19]. Questa scelta consente di tenere insieme una ricca densità di plasma (mediante ICP ad alta potenza) con un bombardamento ionico sul substrato molto contenuto (potenza RF sull'elettrodo molto modesta con DC Bias tra i 10 ed i 30 Volt). Viceversa, senza la presenza dell'ICP, in un apparato RIE convenzionale accade che per avere un plasma molto ricco si rende necessario alimentare l'elettrodo porta-substrato a potenze RF così elevate da produrre DC Bias troppo alti sull'elettrodo, dell'ordine di 200 – 300 Volt. DC Bias così alti producono bombardamenti ionici molto energetici, spostando il processo di etching verso una rimozione di Si di tipo fisico (prevalentemente, scavo prodotto da ioni accelerati di CF_3^+) e deprimendo molto la rimozione chimica (prodotta da specie radicalica F^* diffondente verso il Si). Promuovere l'etching da bombardamento ionico a danno della rimozione chimica significa privilegiare etching di tipo fortemente isotropo, cioè l'opposto di quanto si vuole ottenere.

In base alle considerazioni su svolte, il nostro approccio è stato quello di utilizzare un convenzionale RIE con elettrodo alimentato in RF in posizione opposta al piattello porta-substrati raffreddato con chiller. Questa nostra scelta comporta il vantaggio di poter fornire grandi potenze RF all'elettrodo, producendo plasmi molto densi, senza produrre bombardamenti ionici eccessivamente energetici sul substrato di Si.

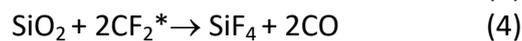
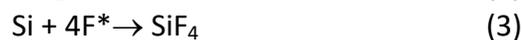
In definitiva, la modalità operativa da noi scelta (alimentare l'elettrodo opposto a quello del substrato di Si) consente di riprodurre quasi perfettamente le caratteristiche di funzionamento di un impianto ICP-RIE, con tutte le conseguenze positive del caso (avere plasmi molto ricchi di specie attive e favorire largamente l'etching anisotropo prodotto da specie radicalica F^* diffondente verso il Si).

Inoltre, l'alimentazione rf dell'elettrodo superiore consente di ottenere una migliore uniformità di trattamento su larga area e ridurre o eliminare i difetti di uniformità detti "bull's eye effect" [20]. Questo effetto è dovuto ad una velocità di etching maggiore sui bordi del wafer piuttosto che al centro a seguito di

un maggiore consumo di specie reagenti al centro del wafer rispetto ai bordi e ad una certa reattività con l'alluminio dell'elettrodo. L'effetto può essere ridotto o compensato aumentando il bombardamento ionico che produce un aumento della concentrazione delle specie reagenti al centro ed un aumento della velocità di etching, in modo che sia più uniforme tra centro e bordi.

Generalmente, in un processo RIE, il plasma genera le specie reattive che penetrano per diffusione nello strato più superficiale, dove reagiscono e generano prodotti volatili che si allontanano per desorbimento. I gas comunemente impiegati in un processo RIE sono alogenuri di carbonio, abbastanza facili da manipolare, non corrosivi ed a bassa tossicità. Il tetrafluorometano, CF_4 , è uno dei gas più frequentemente usati per l'attacco sul silicio e sul suo ossido, SiO_2 .

Quando si sottopone un substrato di silicio ad un plasma costituito da solo CF_4 , il processo di reazione avviene attraverso una serie di steps quali la generazione dei radicali del fluoro ed il successivo attacco su silicio [21]. Le specie reattive intermedie sono essenzialmente i due frammenti radicalici F^* e CF_2^* , che si formano secondo la reazione (1). Tali radicali reagiscono sia con il Silicio che con il biossido di silicio (SiO_2) nativo formato per effetto dell'ossidazione atmosferica sulla superficie del silicio, secondo le reazioni che seguono:



Si tende generalmente ad incrementare la concentrazione di radicali F^* rispetto alla concentrazione dei radicali CF_2^* , perché questi ultimi tendono a polimerizzare secondo la reazione (6) formando uno strato di teflon che inibisce l'avanzamento del processo di attacco e che è il principale svantaggio attribuibile ai processi RIE basati su plasma generati da miscele contenenti CF_4 , che è per di più contemporaneamente accompagnata da depositi aggiuntivi di natura polverosa. Nel caso di plasma sostenuti da CHF_3 , l'aggiunta di CO_2 e N_2 si è rivelata una strategia efficace per contrastare la formazione dello strato di teflon [21].

Il prodotto di reazione, SiF_4 , tra il silicio e le specie attive, è un composto altamente volatile, la cui reazione di formazione è esotermica e lascia facilmente la superficie del silicio stesso. Questo meccanismo rende molto rapido e poco selettivo nei confronti dell'orientazione cristallografica il trattamento di erosione che è prevalentemente isotropo.

In genere, per aumentare l'anisotropia del processo, si tende ad aggiungere quantità controllate di altri gas, come l'ossigeno o l'idrogeno. per indurre un meccanismo chimico di ossidazione della superficie e successiva rimozione dell'ossido da parte dei radicali fluorurati, sfruttando la selettività dei radicali CF_2^* , CF_3^* di attaccare chimicamente gli strati di SiO_2 piuttosto che direttamente il Si.

In particolare, l'aggiunta di O_2 (generalmente in quantità comprese tra il 5 ed il 15 %) in un plasma formato da CF_4 , aumenta la concentrazione di radicali F^* e, conseguentemente, accelera il processo di etching, promuovendo selettivamente l'attacco del Si, secondo la reazione:



L'ossigeno inoltre ritarda la ricombinazione eterogenea dei radicali fluoro con altre specie [22] ma oltre un certo valore di soglia può ricombinarsi con il radicale fluoro facendone diminuire la concentrazione. I radicali fluoro F^* insieme ai radicali ossigeno passivano la superficie del silicio producendo specie ossidate del tipo SiO_xF_y . Una versione schematica del processo RIE che coinvolge CF_4 e O_2 è mostrato nella figura 6.

In realtà, adottando lo schema semplificato proposto da Coburn e Kay, il parametro migliore in grado di descrivere l'andamento del processo è il rapporto efficace F/C [23].

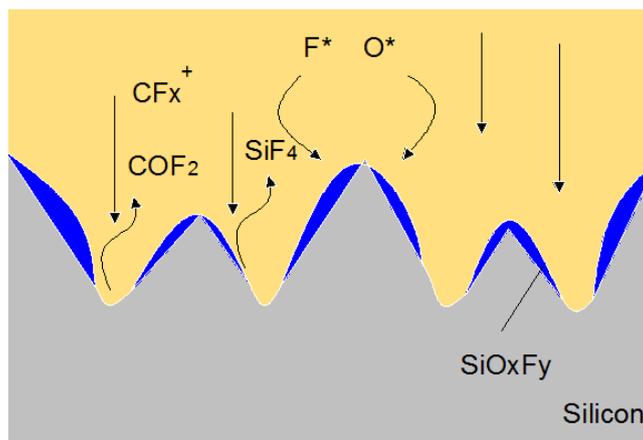


Figura 6. Schema delle specie presenti in un plasma CF₄/O₂ e dei prodotti di reazione.

Attraverso l'utilizzo di miscele CF₄/O₂, a seconda della composizione della miscela gassosa e della potenza RF utilizzata, il meccanismo di etching può essere modificato da isotropo ad anisotropo in quanto è in grado di depositare uno strato passivante e protettivo sul silicio durante l'etching, sufficiente ad operare una mascheratura ma non a bloccare la reazione sul substrato. La buona selettività dei radicali fluoro, nel rimuovere preferenzialmente il silicio rispetto all'ossido di silicio dà luogo ad un effetto di auto-mascheramento "self-masking effect" in grado di dar luogo ad un attacco anisotropo con la formazione di particolari morfologici di differente forma e dimensioni [24]. La superficie del silicio assume spesso un colore scuro (black silicon) per effetto dell'intrappolamento di luce dovuto all'elevata rugosità [25].

2.1.2 Testurizzazione di wafer di silicio monocristallino

La sperimentazione è stata condotta utilizzando wafer di silicio monocristallino di tipo p con orientazione (100), aventi spessore 275 µm, bilappati, prodotti dalla SIEGERT, aventi una resistività tra 1- 5 Ω*cm. Prima di ogni trattamento di etching i campioni sono stati sottoposti ad un trattamento di pulizia denominato RCA, standardizzato, con lo scopo di rimuovere depositi e contaminanti dovuti al processo di produzione dei wafer ossia residui del taglio, film organici insolubili, ioni metallici e l'ossido superficiale nativo. Il trattamento di pulizia prevede differenti step di lavaggio in soluzioni calde di perossido di idrogeno e idrossido di ammonio, lavaggi in acqua demineralizzata ed infine in acido cloridrico e perossido di idrogeno seguiti da ulteriori lavaggi. E' stata utilizzata anche una soluzione di acido fluoridrico al 5% per la rimozione dell'ossido superficiale. Nella figura 7 si riporta sinteticamente la procedura di preparazione dei wafer.

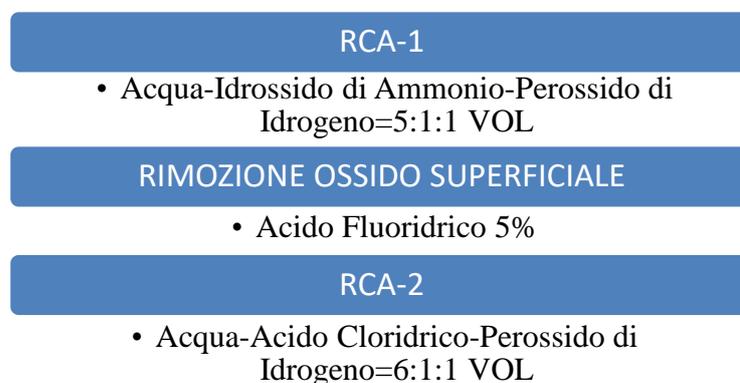


Figura 7. Schema di lavaggio dei wafer secondo la procedura RCA

I campioni, prima del trattamento RIE, sono stati pesati con lo scopo di valutarne la perdita di peso dopo l'etching e quindi la velocità di rimozione del materiale.

Tutti i processi sono stati condotti posizionando il campione sul catodo, mantenuto ad una temperatura di 15°C mediante un bagno termostatico con circolazione esterna d'acqua. Prima di effettuare il processo, nella camera RIE si raggiunge un vuoto base dell'ordine di 10^{-7} mbar, allo scopo di favorire il desorbimento di specie indesiderate ed eventualmente adsorbite sia sul wafer che sulle pareti interne della camera. Tutti i parametri del processo RIE, come la composizione della miscela gassosa, il flusso totale dei gas, la pressione di processo, la potenza RF ed il tempo di processo sono stati ottimizzati.

La caratterizzazione ottica delle superfici è stata effettuata con spettrofotometro UV-VIS-NIR nel range 200-2500 nm. E' stata misurata la riflettanza totale e diffusa delle superficie, dal rapporto tra la riflettanza diffusa e quella totale pesato sull'intervallo di lunghezze d'onda 300-1000 nm, è stato calcolato il fattore di Haze, parametro che rappresenta la percentuale della luce riflessa sulla superficie del materiale che subisce scattering. Il parametro Haze può essere ben considerato come una misura indiretta della rugosità della superficie trattata. La rugosità e la morfologia superficiale sono state valutate mediante microscopia a forza atomica (AFM) e microscopia elettronica a scansione (SEM) rispettivamente.

Le caratteristiche della morfologia superficiale sono risultate fortemente dipendenti dalle condizioni di processo utilizzate e, a tale scopo, gli effetti indotti da differenti condizioni di processo sulla morfologia superficiale del wafer sono stati sistematicamente analizzati al fine di ottimizzarne le proprietà di scattering.

La prima fase dell'ottimizzazione del processo ha riguardato la messa a punto del contenuto ottimale di ossigeno nella miscela gassosa ai fini di una efficiente rimozione. I risultati, mostrati nella Fig. 8 per due diverse potenze RF, indicano che esiste una quantità ottimale di O_2 compresa tra 2 e 4 sccm, intervallo nel quale la quantità di materiale rimosso è più elevata. Inoltre, la quantità rimossa aumenta all'aumentare della potenza.

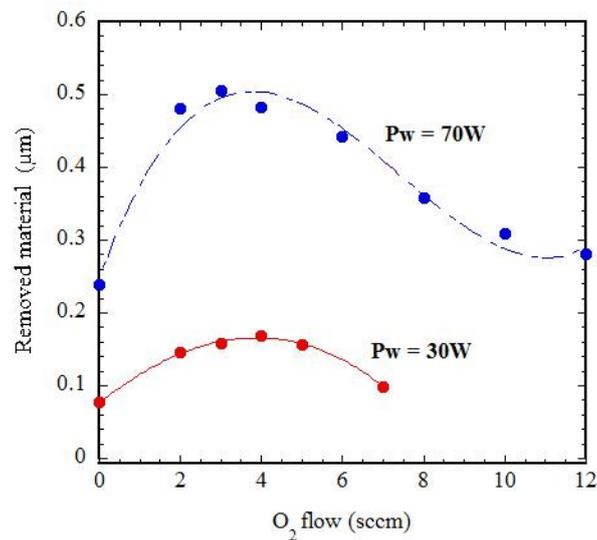


Figura 8. Profondità di scavo al variare del contenuto di ossigeno nella miscela gassosa per differenti potenze rf.

Le velocità di attacco, valutate dalla perdita di peso del wafer di silicio dopo 25 minuti di trattamento in plasma usando differenti rapporti di CF_4/O_2 (per flussi di O_2 tra 1-4 sccm) ad un valore di potenza ottimizzato di 180 W, sono mostrati in Fig. 9. Si può osservare che la velocità di attacco aumenta monotonicamente all'aumentare del contenuto di O_2 e questo comportamento può essere spiegato prendendo in conto la reazione (7) da cui si evince che, incrementando il contenuto di O_2 , ulteriori radicali liberi F^* divengono disponibili per accelerare la velocità di rimozione del silicio. Nella stessa figura è mostrata la velocità di etching in funzione della pressione di processo. In questo caso si osserva che la

velocità di rimozione aumenta all'aumentare della pressione. L'aumento della pressione di processo corrisponde ad un aumento sia della concentrazione di specie radicaliche attive che del loro tempo di residenza nella camera di processo. Pertanto si può supporre che i radicali F* hanno più tempo per raggiungere la superficie del wafer e dar luogo alla rimozione del silicio. Si osserva che per pressioni di processo maggiori di 0.4 mbar la velocità di etching raggiunge un valore di plateau dovuto ad una più bassa diffusività del radicale F* a pressioni in camera molto alte.

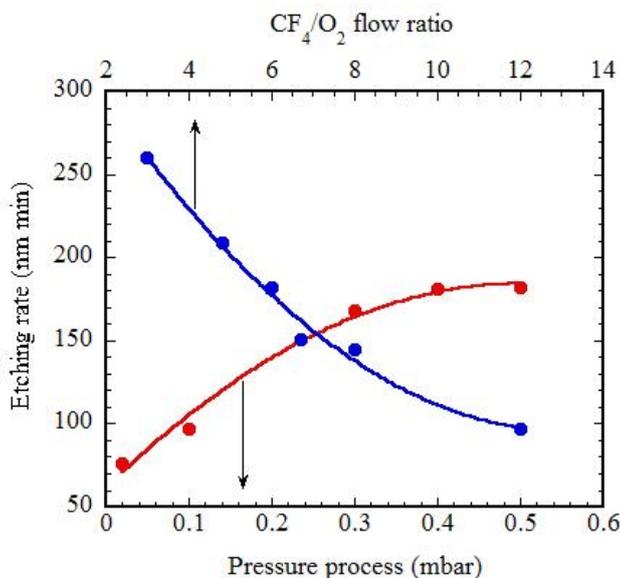


Figura 9. Velocità di etching del silicio in funzione della pressione di processo e del rapporto dei flussi CF₄/O₂ ad una potenza di 180 W.

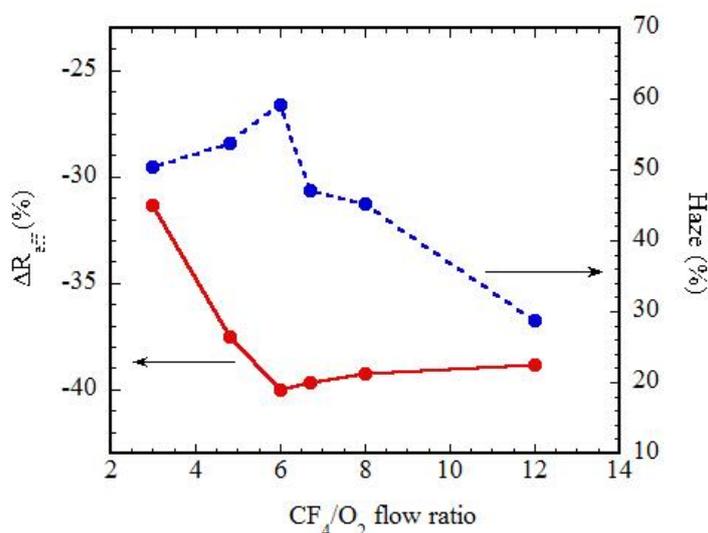


Figura 10. Riduzione percentuale della riflettanza e fattore di haze in riflessione per substrati di silicio trattati mediante RIE a differenti rapporti CF₄/O₂.

Sugli stessi campioni di Fig. 9 sono stati misurati la riduzione percentuale di riflessione, valutata come cambiamento relativo della riflettanza misurata prima e dopo il processo di dry-etching ($\Delta R = (R_{fin} - R_{in}) / R_{in}$, dove R_{in} ha un valore del 39%) ed il fattore di haze medio (H_r). ΔR ed H_r sono riportati in Fig. 10 in funzione del rapporto CF₄/O₂. Si osserva che ad un valore del rapporto dei flussi di circa 6 (pari ad un flusso di 2 sccm di O₂ nella miscela gassosa) corrisponde la massima variazione di riflettanza, ed in corrispondenza del minimo di riflettanza si ha un massimo del picco H_r che corrisponde al massimo effetto benefico sulla

riduzione di riflettanza del silicio. Per rapporti tra 6 e 12 alla forte variazione di Hr non è associata una corrispondente variazione di ΔR . Poichè l'Haze tiene conto della luce scatterata in riflessione proveniente da un ampio range di angoli di scattering, può contenere una larga quantità di fotoni scatterati ad angoli molto bassi e questa porzione di luce non dà luogo ad un efficace light-trapping all'interno della superficie testurizzata e pertanto non contribuisce a ridurre la riflessione superficiale. Andamento analogo alla variazione dell'haze è presentato dalla variazione della rugosità (RMS) delle superfici. Per questa ragione concludiamo che il fattore di haze e l'RMS da soli non descrivono univocamente la tessitura superficiale, impedendo in tal modo di comprendere appieno quale tipo di rugosità potrà risultare la più appropriata per l'ottenimento di un abbattimento consistente della riflessione ottica della superficie del silicio.

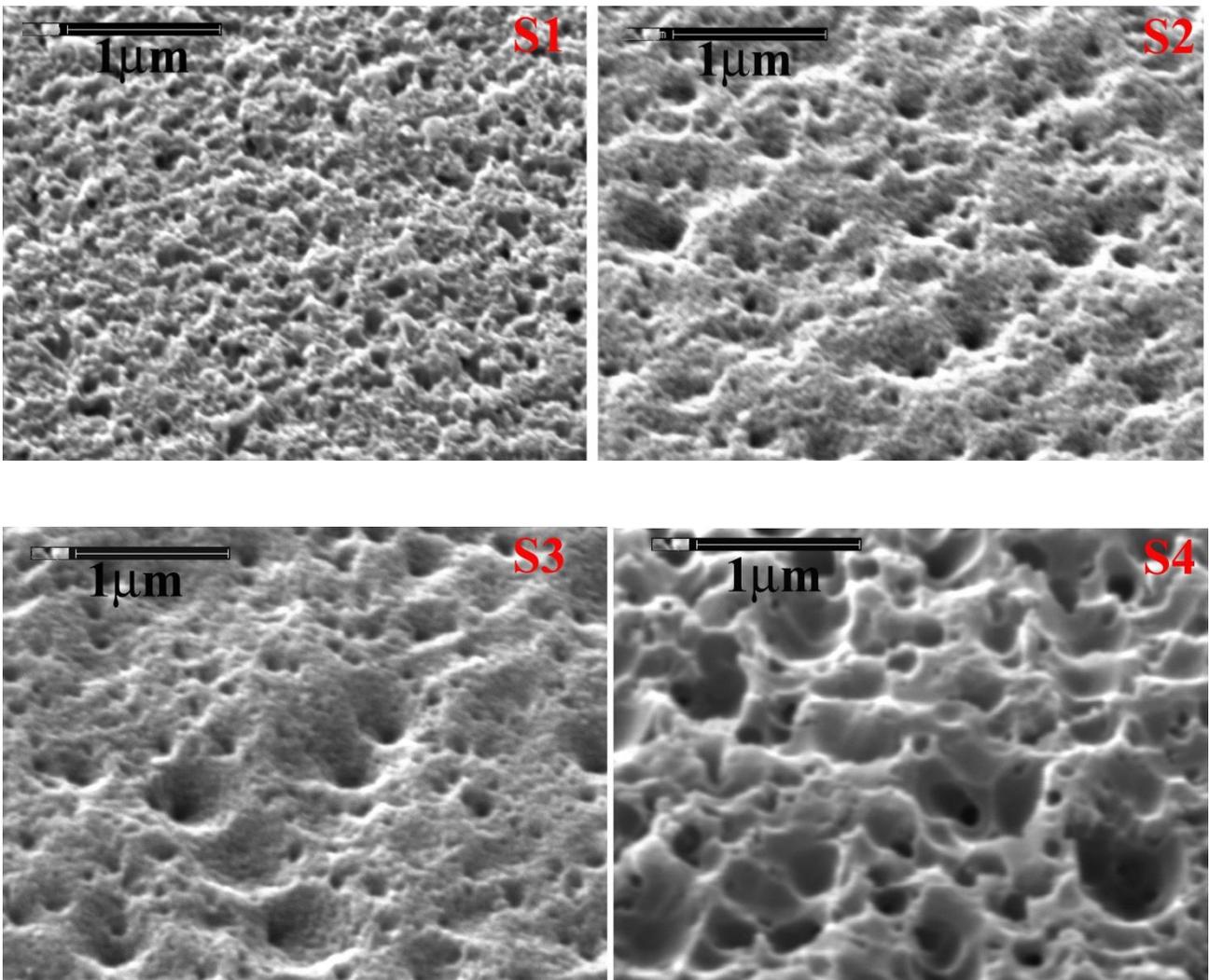


Figura 11. Immagini SEM di differenti morfologie superficiali ottenute variando le condizioni del plasma. Cavità di differente forma, dimensione e distribuzione di dimensioni sono ottenute. Quattro differenti tessiture sono considerate per sviluppare un'approfondita analisi ottica e morfologica.

Per meglio chiarire questo aspetto sono stati selezionati 4 campioni, ottenuti utilizzando differenti condizioni del processo RIE ed aventi larghe differenze in termini di struttura superficiale e di haze spettrale. Le immagini SEM di Fig. 11 mostrano differenti morfologie superficiali, dove sono presenti strutture di tipo spugnoso, caratterizzate da cavità di dimensione, profondità e distribuzione di dimensioni differente. I campioni differiscono per valori dell'haze che aumenta corrispondentemente all'aumento della

rugosità delle superfici (vedi Fig. 12 e Tab. 1). Alla forte variazione dell'Haze dal 30 al 60 %, non corrisponde la stessa variazione di riflettanza delle superfici (vedi Fig.13).

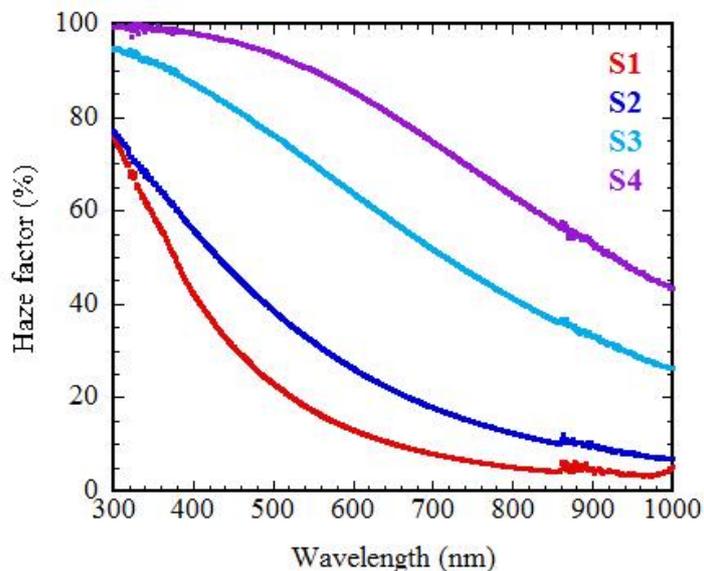


Figura 12. Andamento dell'Haze spettrale, ottenuto in riflessione, di substrati di Si testurizzati mediante dry etching con differenti tessiture superficiali.

Tabella 1. Fattore di Haze, rugosità RMS e riflettanza media per i campioni di Fig. 11 e 12.

Sample	Haze(%)	RMS(nm)	R(%)
S1	19	22	17.7
S2	28.7	30	23.9
S3	59.2	50	23.4
S4	76.2	74	19.5

Partendo da questa discrepanza sono stati analizzate altre funzioni che descrivono la tessitura superficiale, come la distribuzione angolare della luce scatterata $Ps(\theta)$ e la distribuzione degli angoli di inclinazione $S(\phi)$ delle superfici testurizzate. E' stata condotta, quindi, un'analisi dei particolari morfologici delle differenti tessiture. Forma, altezza/profondità, distribuzione di dimensioni ed angolo di inclinazione dei particolari morfologici sono stati valutati dalle immagini AFM di Fig. 14, elaborate mediante MATLAB. Gli angoli di inclinazione delle cavità più piccole e di dimensioni più uniformi sono risultati più alti (vedi Fig. 15a) ossia corrispondenti a cavità più ripide e profonde.

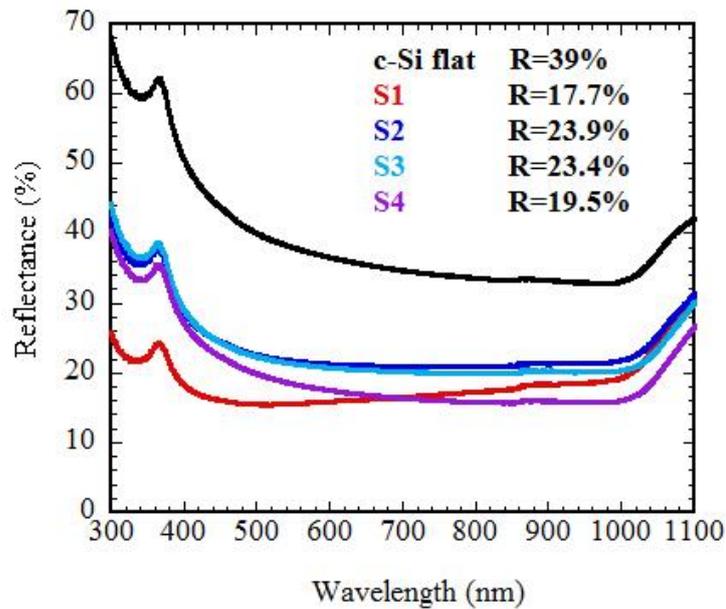


Figura 13. Riflettanza spettrale totale di superfici di Si trattate con plasma etching, aventi differenti tessiture superficiali. Per confronto è mostrata la riflettanza di un wafer di Si non esposto a plasma la cui riflettanza media è del 39 %.

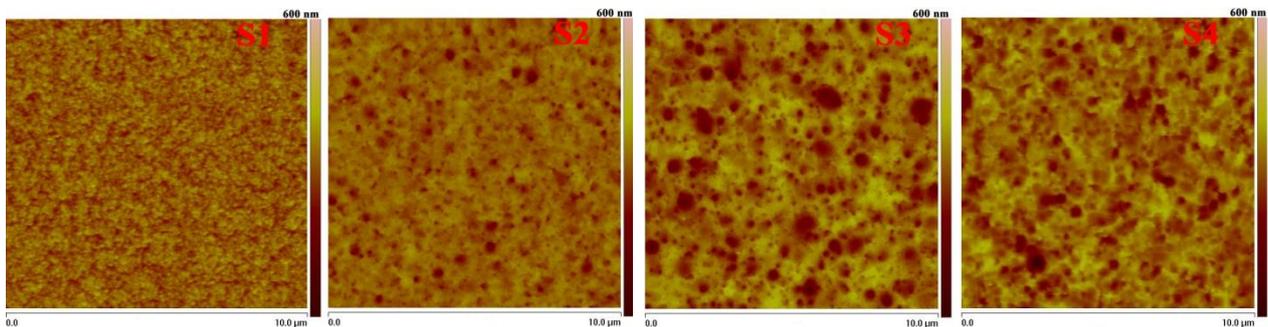


Figura 14. Immagini AFM di wafer di Si sottoposti a dry-etching con differenti morfologie superficiali.

Al fine di individuare la tessitura più promettente in termini di riduzione di riflessione, i parametri geometrici dei particolari morfologici sono stati correlati con la distribuzione angolare della luce scatterata, ottenuta mediante tecnica ARS. Le curve ARS, riportate in Fig. 15b, molto vicine al comportamento lambertiano (diffusore riflettivo ideale) corrispondono a superfici di Si testurizzate con la più larga riduzione di riflessione. Una riflessione media del 17% è stata ottenuta, valore molto vicino a quello ottenuto con i tradizionali metodi di wet-etching. L'immagine SEM di una tipica superficie di Si testurizzata mediante wet-etching, costituita da piramidi random e le relative proprietà ottiche sono riportati in Fig. 16.

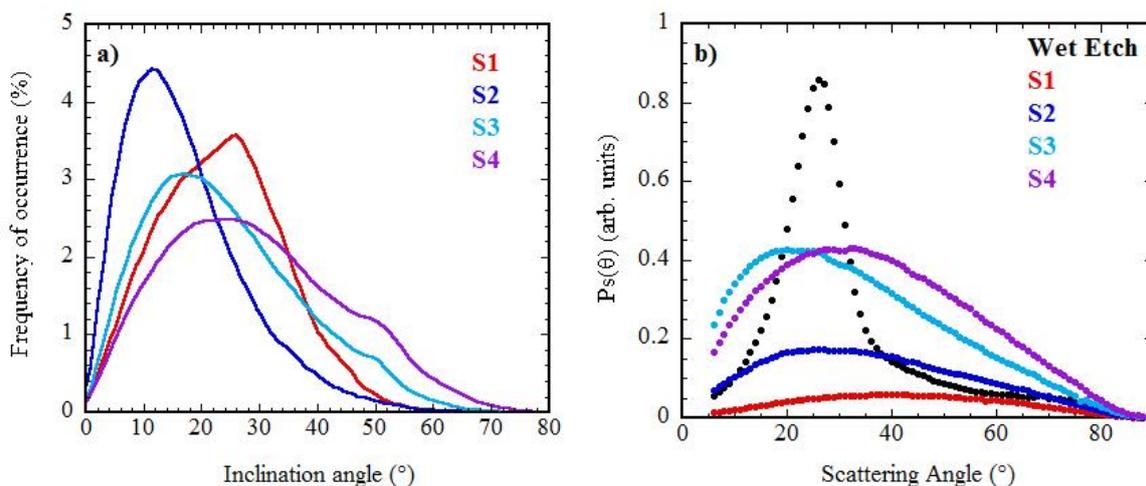


Figura 15. a) Istogrammi di distribuzione degli angoli di inclinazione di particolari superficiali, derivati da immagini AFM processate mediante Matlab per differenti substrati di Si trattati con RIE. b) Potenza scaterata dell'intensità riflessa, derivata da misure ARS, in funzione dell'angolo di scattering per differenti tessiture superficiali di Si dry-etched. Per confronto è riportata la curva di distribuzione angolare di un substrato di Si testurizzato con wet etching alcalino.

Dall'analisi condotta emergono i seguenti aspetti:

1. Haze ed RMS non sono perfettamente correlati con la riduzione di riflettanza spettrale.
2. Superfici testurizzate con cavità/asperità con alti angoli di inclinazione danno uno scattering molto vicino ad un comportamento lambertiano.
3. Distribuzioni di scattering angolare vicine al comportamento lambertiano sono fortemente correlate con la riduzione di riflettanza.

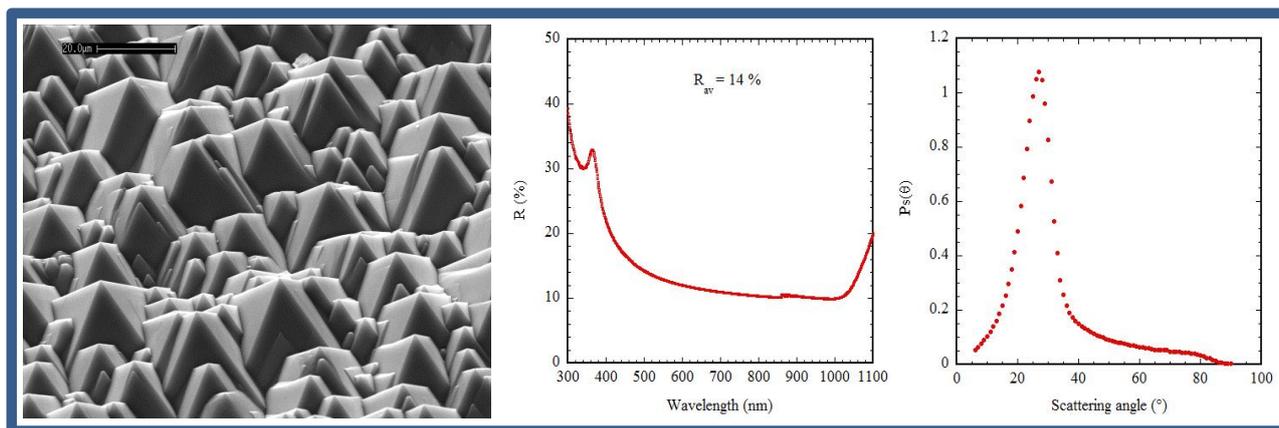


Figura 16. Morfologia di un wafer di Si con tipica testurizzazione a piramidi random ottenuto per wet etching alcalino. Sullo stesso grafico è riportata la riflettanza spettrale e lo scattering angolare ottenibili con questo tipo di texturing

Si può affermare che la distribuzione angolare della luce scaterata e la distribuzione degli angoli di inclinazione di superfici testurizzate sono due valide tecniche di caratterizzazione per lo sviluppo di una valida procedura di ottimizzazione del texturing superficiale del Si in termini di massima riduzione della riflessione.

2.1.3 Sviluppo di processi RIE multi-step

Sulla base dei risultati, precedentemente descritti, per conseguire un più efficace abbattimento della riflessione dei substrati di Si cristallino, è stato sviluppato un nuovo approccio per la conduzione del processo RIE.

In letteratura è riportato che l'efficacia del texturing con tecniche di plasma reattivo e della relativa morfologia ottenuta è fortemente influenzato dal drogaggio del substrato di Si di tipo n o p. La differenza è sia nella opposta polarità della carica spaziale presente nello strato di svuotamento del silicio di tipo n o di tipo p [26, 27] che influenza la reattività dei radicali F^* nei confronti del Si durante il processo di etching che nella differente velocità di ossidazione del Si, essendo lo spessore di SiO_2 più alto per il silicio di tipo n rispetto a quello di tipo p [28]. Il drogaggio di tipo n migliora sia l'ossidazione che l'etching risultando in un texturing anisotropo. Il texturing del Si di tipo n generalmente produce una morfologia con strutture a base piramidale con valori delle riflettanze spettrali fino al 6%. Diversamente per il Si di tipo p l'etching dei radicali F^* è inibito e al fine di promuovere un etching anisotropo, la superficie viene attivata mediante un pretrattamento in plasma di idrogeno [29], che fa registrare un considerevole miglioramento nella riduzione della riflettanza. Le ipotesi avanzate sul ruolo del pretrattamento in H_2 sono da mettere in relazione al carattere donore di elettroni dell'idrogeno nel Si e alla deattivazione degli stati di legame delle lacune con formazione di complessi ibridi del Boro che compensano gli accettori Boro che inibiscono l'etching del Si.

Alla luce di quanto esposto e poiché nel processo di texturing del silicio l'anisotropia è indotta dalla differente reattività dei piani cristallini del Si nei confronti del fluoro e contemporaneamente dalla passivazione risultante dal plasma di miscela CF_4/O_2 , il nuovo processo di rimozione è stato condotto attraverso tre step consecutivi senza interruzione del vuoto tra uno step ed il successivo.

Il primo step di processo che abbiamo condotto è stato un trattamento con una miscela Ar/H_2 per attivare la superficie e renderla più sensibile al successivo attacco in CF_4/O_2 .

Nel secondo step è stato condotto un trattamento con ossigeno, utilizzato per realizzare l'ossidazione della superficie del silicio, in modo da ripristinare il suo ossido nativo.

In definitiva, il nostro trattamento ha inizio con due processi di "ricondizionamento" della superficie del Si. Nello specifico, un primo step in plasma riducente (miscela H_2-Ar) ed un secondo step in plasma ossidante (O_2). Abbiamo avanzato delle ipotesi, dettate da lavori sperimentali riportati nella letteratura scientifica, per le quali questi due step preliminari migliorerebbero l'efficacia del processo di etching vero e proprio condotto successivamente con plasma da gas fluorurati. Tuttavia, un altro ruolo dei due pretrattamenti in plasma, altrettanto importante, può essere individuato nella loro capacità di riprodurre superfici di silicio sempre uguali (in termini di tipologia chimica e spessore dell'ossido di silicio) a prescindere dal wafer di volta in volta utilizzato per il trattamento di etching e dalla sua storia di precedenti trattamenti wet di pulizia. Poiché lo stato chimico-fisico di partenza della superficie del silicio influenza fortemente sia la cinetica di formazione della pellicola protettiva SiO_xF_y sia la reattività nei confronti della specie attivata F^* , questo "ricondizionamento" della superficie del wafer (doppio step riducente/ossidante) inciderà molto sulla buona ripetibilità del successivo processo testurizzante prodotto da plasma etching con gas fluorurati. Potremmo anche ipotizzare che lo strato di ossido superficiale consente di realizzare una micro-mascheratura sul silicio sottostante sfruttando la differente velocità di etching tra il silicio ed i suoi ossidi SiO_x . In definitiva l'anisotropia dell'etching è favorita sia dalla mascheratura operata dagli ossidi SiO_x formati nel pretrattamento RIE in O_2 sia dagli ossidi di silicio e fluoro, SiO_xF_y generati dal processo RIE con CF_4/O_2 . Nel terzo step, il processo chimico reattivo, sono state utilizzate miscele CF_4/O_2 in condizioni non assistite da elevato bombardamento ionico, operando ad alte pressioni di processo in modo da garantire un'elevata quantità di specie radicaliche attive con alti tempi di residenza in camera di processo.

Tutti i processi sono stati condotti alla temperatura di $15^\circ C$, temperatura a cui è raffreddato il catodo. La temperatura del substrato in questi sistemi può raggiungere valori molto elevati, essendo influenzata dalla densità e dall'energia degli ioni presenti nel plasma. Il raffreddamento a bassa temperatura migliora

l'etching anisotropo favorendo le reazioni dei radicali sul substrato freddo, riducendo o prevenendo le reazioni dei radicali sulle pareti della camera a temperatura più alta.

Il campione è stato posizionato sul piattello inferiore mentre l'alimentazione RF è stata applicata sul piattello superiore. Tutti i campioni sono stati sottoposti allo stesso pretrattamento RIE prima con Ar/H₂ e successivamente con O₂, mentre per il processo CF₄/O₂ sono stati utilizzati i parametri messi a punto nel processo a singolo step variando solo il tempo di etching tra 3 e 25 minuti.

E' stato verificato che i pretrattamenti RIE in Ar/H₂ e O₂, anche per tempi più lunghi, non determinano una asportazione di materiale ma sono necessari per un'efficiente ed uniforme attacco delle superfici. Infatti è stato verificato che in assenza di pretrattamento i risultati dell'etching non sono soddisfacenti né in relazione alla diminuzione della riflettanza né dell'uniformità del trattamento.

Campioni sottoposti al trattamento a tre step di etching per differente durata del terzo processo mostrano un aspetto macroscopico diverso, per brevi tempi di attacco la superficie è scura tendente al grigio/nero e diventa lattescente all'aumentare della durata del processo come mostrato nelle immagini riportate in Fig. 17, indicando una diversa tipologia di rugosità ed un differente meccanismo di scattering. Risulta anche evidente l'uniformità del trattamento su tutta l'area del wafer esposta a plasma.

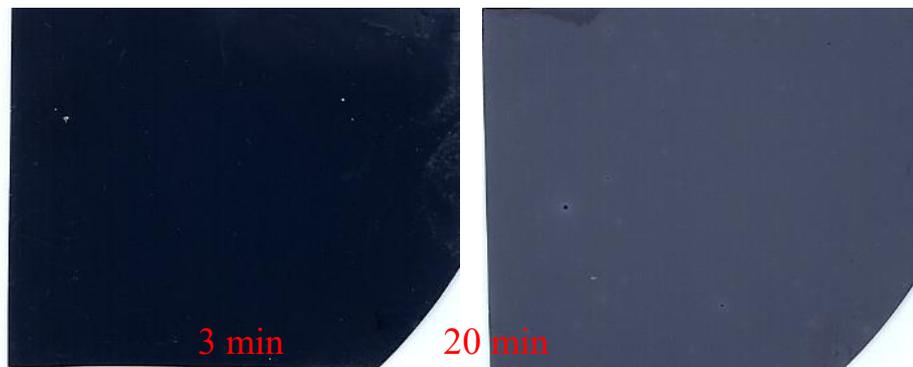


Figura 17. Aspetto macroscopico di superfici di Si trattate con plasma CF₄/O₂ con differenti tempi di attacco.

In Fig. 18 sono riportate a confronto le riflettanze spettrali di superfici di Si ottenute con differenti tempi di trattamento (da 25 min fino a soli 3 min) in plasma di CF₄/O₂. Nello stesso grafico è riportata la riflettanza del Si non sottoposto a trattamento in plasma per il quale si misura una riflettanza media del 39% nell'intervallo di lunghezza d'onda 300-1000 nm. In tutti i campioni sottoposti ad attacco RIE le curve di riflettanza sono sensibilmente più basse rispetto al campione senza trattamento in plasma. L'abbattimento maggiore di riflettanza si ha per tempi di attacco molto brevi, a 3 min il valore di R_{av} è sceso fino al 5,4 % ed aumenta all'aumentare del tempo di etching, fino a risalire dopo 25 min al valore del 17 % , come riportato in Tab. 2. I migliori risultati in termini di bassa riflettanza sono, quindi, ottenuti con brevi tempi di trattamento in CF₄/O₂.

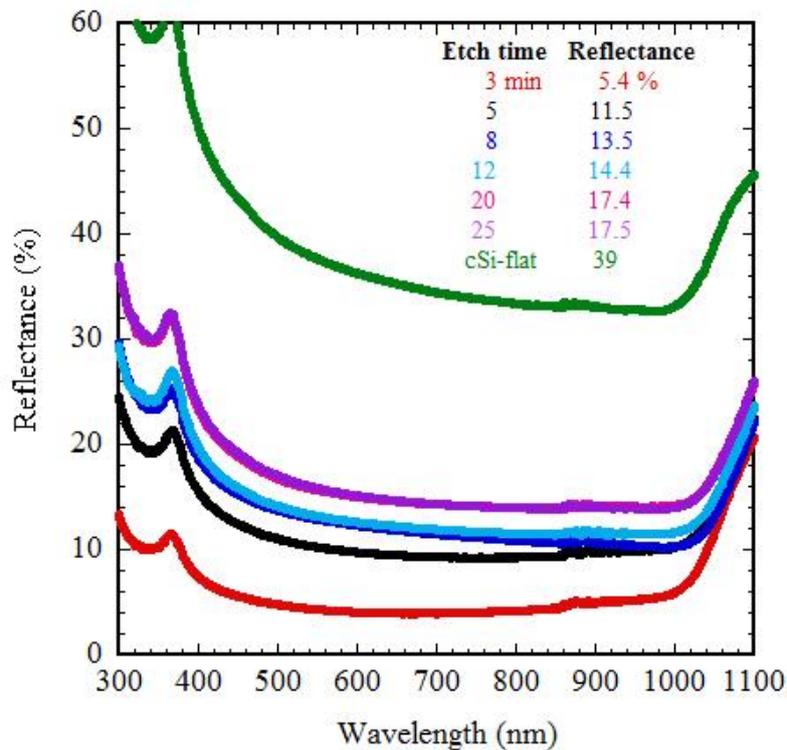


Figura 18. Confronto delle riflettanze spettrali di superfici di Si ottenute mediante processi di differente durata. La riflettanza del wafer di Si non esposto a plasma (cSi-flat) è incluso come riferimento.

Tabella 2. Confronto delle caratteristiche ottiche, morfologiche e corrispondente velocità di rimozione di campioni trattati con processi RIE di differente durata.

Campione	Tempo di attacco (min)	Materiale rimosso (μm)	Velocità di attacco (nm/min)	R_{av} (%) (300-1000 nm)	Haze (%)	Angolo di inclinazione ($^\circ$)
# 1	3	1.20	400	5.4	66	43
# 2	5	2.13	425	11.5	76	
# 3	8	3.03	378	13.5	98.9	
# 4	12	3.63	303	14.4	99.2	
# 5	20	5.36	268	17.4	99.5	35
# 6	25	6.43	257	17.5	99.9	

Nella Fig. 19 la variazione della riflettanza media di superfici di Si testurizzate al variare del tempo di attacco è confrontata con l'andamento della profondità di rimozione del silicio e con la velocità di etching delle superfici in CF_4/O_2 . All'aumentare del tempo di attacco la riflettanza media aumenta fino a raggiungere un valore di plateau dopo i 10 min di etching. Lo spessore di silicio rimosso (vedi Fig. 19a) aumenta all'aumentare del tempo di attacco, fino ad un valore di 6 μm per 25 minuti di etching. Per attacchi di durata superiore agli 8 min, la curva presenta una variazione di pendenza indicando che per tempi di attacco più lunghi la cinetica del processo segue una legge diversa.

In Fig. 19b si osserva che la velocità di etching è alta per bassi tempi di attacco e diminuisce all'aumentare del tempo fino ad un valore di plateau. Analizzando anche l'andamento del fattore di haze in Fig. 20 ed i

valori medi dell'haze riportati in tabella 2 si osserva che lo scattering delle superfici aumenta all'aumentare del tempo di trattamento in CF_4/O_2 . Dall'analisi dei dati emerge che la velocità di etching sembra correlata all'effetto di texturing della superficie, ma non ad una riduzione della riflettanza. Ad alte velocità di etching corrisponde un debole effetto di texturing con una pronunciata diminuzione della riflettanza efficace della superficie del Si.

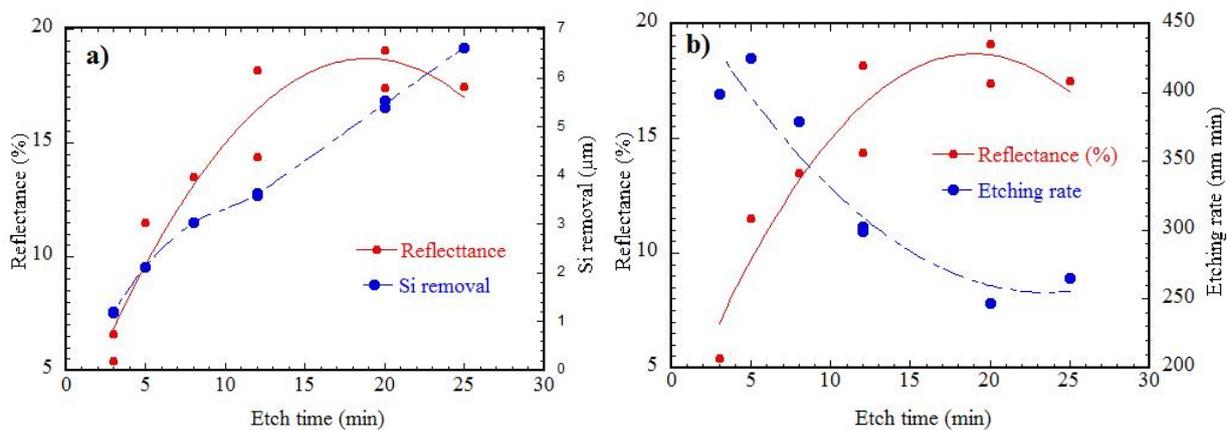


Figura 19. Andamento della riflettanza media calcolata nell'intervallo di lunghezze d'onda 300-1000 nm al variare del tempo di etching, a confronto con a) lo spessore di materiale rimosso e b) della velocità di rimozione. Le linee sono solo per aiuto visuale.

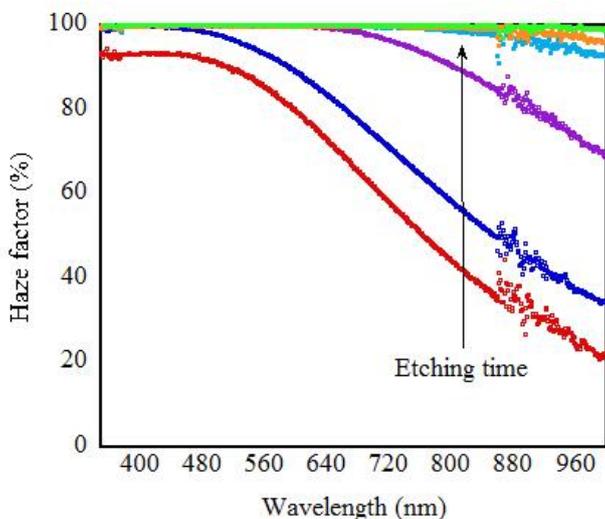


Figura 20. Andamento del fattore di haze con la lunghezza d'onda per differenti tempi di etching.

L'osservazione delle superfici al microscopio ottico (vedi Fig. 21) mostra una distribuzione uniforme dei particolari morfologici le cui dimensioni medie aumentano all'aumentare dei tempi di attacco.

In Fig. 22 sono messe a confronto le morfologie ottenute al variare del tempo di attacco in plasma CF_4/O_2 da 3 fino a 25 min. Dall'osservazione delle immagini SEM si evidenzia che i campioni mostrano una morfologia molto diversa. I campioni ottenuti con tempi di attacco in CF_4/O_2 di tre min presentano una morfologia costituita da piccole asperità ravvicinate, di forma quasi piramidale. A questo tipo di morfologia corrisponde un più basso valore dell'Haze e della rugosità, ma anche il valore più basso di riflettanza ottenuta.

5 min

12 min

25 min

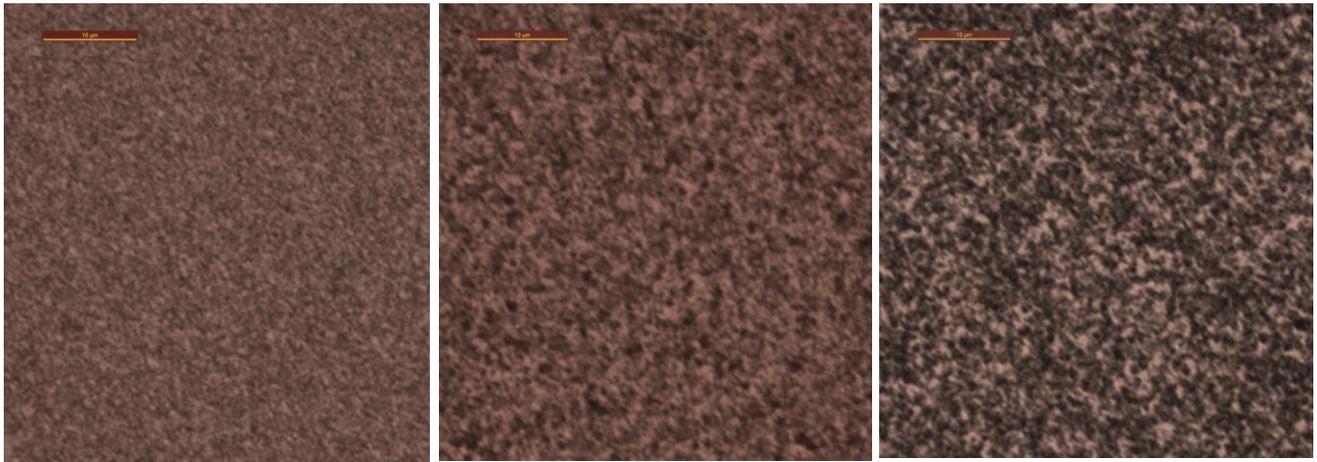


Figura 21. Immagini al microscopio ottico della superficie di wafer dopo trattamento RIE di differente durata.

All'aumentare del tempo di etching l'aspetto del texturing cambia completamente con un'evoluzione graduale della morfologia delle superfici. Per etching di 5 min si osserva la comparsa di cavità aventi dimensioni di circa 300 nm che diventano sempre più ampie (circa 1 µm dopo 25 min) e profonde all'aumentare del tempo di etching, mentre le asperità hanno pareti meno ripide (vedi Fig. 23). A partire da 12 min alle cavità più larghe si sovrappongono cavità piccole distribuite su tutta la superficie. Inoltre, a più alti tempi di attacco sono evidenti sulla superficie residui dello strato passivante. All'aumentare del tempo di etching le superfici diventano più rugose e lo scattering ottico aumenta, ma come riportato in precedenza peggiora la capacità di abbattere la radiazione riflessa.

Va anche detto che la temperatura di 15 °C da noi utilizzata per termostatare il substrato è troppo alta per permettere la persistenza della specie altamente instabile SiO_xF_y su tempi lunghi di processo, infatti, come descritto in letteratura, quando si opera con temperature di substrato di almeno - 40 °C la persistenza è buona e si riescono ad ottenere anche morfologie ad aghi della superficie.

A questo punto, una ragionata riflessione è necessaria sulle risultanze sperimentali sopra descritte. In particolare, per quanto riguarda l'ottimizzazione dell'abbattimento della riflettanza della superficie di silicio in funzione del parametro "tempo di etching", abbiamo proceduto sperimentalmente partendo da tempi molto alti di processo (25 min) fino a scendere, progressivamente, a tempi di processo molto brevi (3 min). I risultati sperimentali mostrano, chiaramente, che l'abbattimento della riflettanza migliora monotonicamente con il decremento del tempo di etching: il campione con la riflettanza media più bassa (circa il 5 %) risulta essere quello trattato per soli 3 minuti. Diversamente, i risultati delle pesate del wafer di Si prima e dopo plasma etching ci dicono che la quantità di materiale asportato (ovvero, il valore di spessore medio scavato) aumenta monotonicamente all'aumentare del tempo di etching. Come giustificare questa apparente contraddizione? A venirci incontro sono sia le immagini microscopiche di superficie (SEM e AFM) sia una corretta interpretazione dei differenti step di etching durante il processo. Evidentemente, la temperatura iniziale sufficientemente bassa (15 °C) a cui è mantenuto il wafer favorisce largamente, nei primi istanti del processo, la formazione e la persistenza della pellicola formata dal composto altamente instabile SiO_xF_y (pellicola di mascheratura), la cui presenza determina fortemente un etching anisotropo da parte delle specie F^* e, di conseguenza, produce scavi stretti e profondi. Le immagini SEM ed AFM delle superfici trattate per soli 3 o 5 minuti mostrano microfori o micropiramidi a pareti molto ripide. Questa particolare geometria di testurizzazione ben si sposa con un eccellente fenomeno di light scattering ad angolo molto grande (forward scattering con conseguente light trapping) comportando un abbattimento della riflettanza molto spinto. Tuttavia, con l'aumentare del tempo di etching è ben evidente che avviene una progressiva modifica del meccanismo di rimozione laddove la velocità di rimozione (vedi Fig. 19) subisce un rallentamento. Infatti, nella Fig. 19a si apprezza un progressivo cambio di pendenza dell'entità di scavo tra i 5 ed i 10 min di processo.

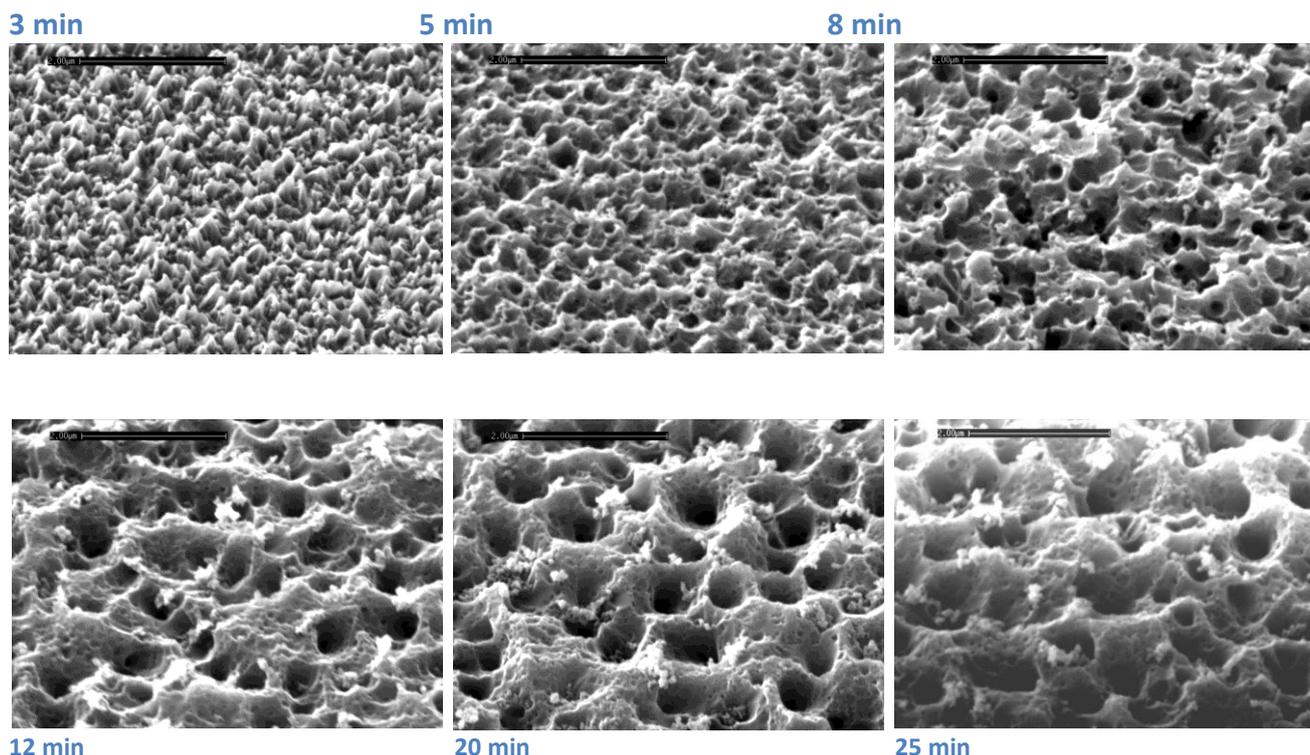


Figura 22. Morfologia superficiale di wafer testurizzati mediante RIE con processi di differente durata.

In definitiva, nel nostro processo, dopo un primo step di etching a carattere fortemente anisotropo e ad alta velocità di rimozione (i primi 3 – 5 minuti di processo) subentra un secondo step di processo caratterizzato molto probabilmente da limitazione diffusiva, tale che le sommità dei particolari morfologici risultano rimosse con velocità più alte rispetto alle valli, inducendo un processo di etching caratterizzato da minore anisotropia. In queste condizioni la rimozione del silicio avanza prevalentemente con un’azione di slargamento dei fori iniziali stretti e profondi, con la formazione di crateri sempre più ampi ed a pareti sempre meno ripide. Anche questo è ben visibile nelle immagini SEM ed AFM dove la dimensione media dei crateri aumenta all’aumentare del tempo di etching. E’ ovvio che crateri sempre più ampi ed a pareti meno ripide producono un light scattering meno efficace in termini di angolo medio di scattering, con conseguente diminuzione dell’effetto forward scattering/light trapping ed indesiderato incremento della radiazione riflessa. In definitiva, su tempi lunghi di etching, la quantità di silicio rimossa è molto grande ma la geometria di testurizzazione che va a crearsi è poco efficace nell’abbattere la radiazione riflessa.

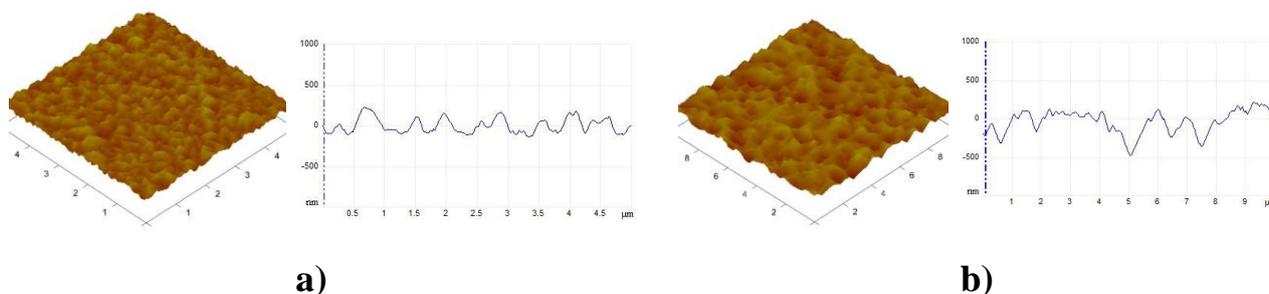


Figura 23. La proiezione 3D dell’immagine AFM ed il relativo profilo dei particolari morfologici per campioni ottenuti con processi di differente durata: a) 3 min, b) 20 min.

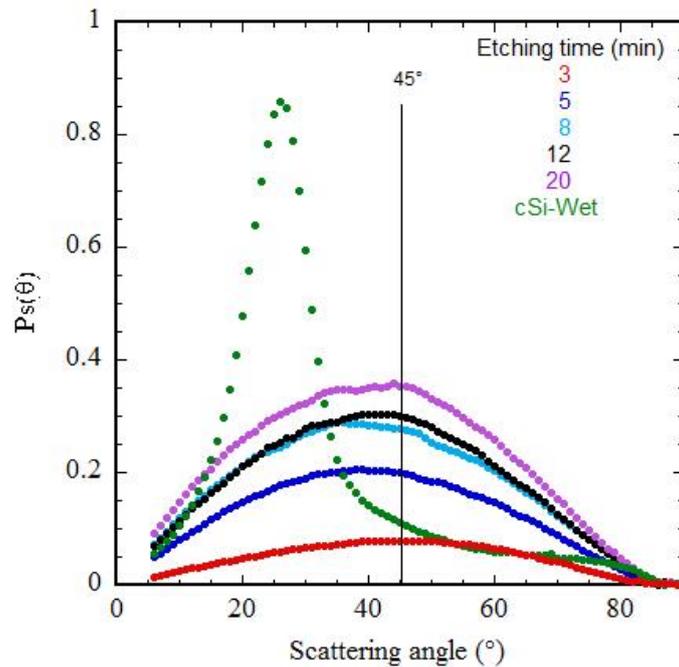


Figura 24 . Potenza scattata dell'intensità riflessa, derivata da misure ARS, in funzione dell'angolo di scattering di superfici sottoposte a differenti tempi di trattamento RIE. Per confronto è riportata la curva di distribuzione $P_s(\theta)$ di un wafer con attacco per via umida con soluzione alcalina.

In Fig. 24 è riportato l'andamento della potenza scattata in riflessione, derivata da misure ARS, in funzione della durata dell'etching. Per bassi tempi di etching (3 min) la curva ARS è molto vicina ad un comportamento lambertiano, con una distribuzione simmetrica intorno al massimo del picco posizionato intorno ai 45° e che rappresenta un diffusore riflettente quasi-ideale. La testurizzazione superficiale di questo campione è quella che dà la più larga riduzione di riflessione. Diversamente, all'aumentare del tempo di attacco l'intensità della potenza scattata aumenta, in accordo ai valori dell'haze, ma la misura di Angular Resolved Scattering mostra che la posizione del massimo del picco si sposta verso valori angolari più bassi, così come l'angolo medio di inclinazione delle cavità riportato in Tab. 2. Il contributo risultante dal texturing di queste superfici sull'abbattimento della riflessione è in tutti i casi risultato inferiore rispetto alla tessitura ottenuta a bassi tempi di etching.

Il differente comportamento della distribuzione angolare della luce scattata rappresenta una caratteristica significativa adatta a spiegare l'efficacia dello scattering di una superficie testurizzata nel ridurre la riflessione ottica. Queste misure rappresentano un potente strumento per meglio capire quale tipo di scattering è necessario per ridurre la riflessione ottica di una superficie di Si testurizzata.

2.1.4 Analisi preliminare sul danneggiamento del silicio indotto da processi RIE

Il risultato ideale, dopo un trattamento di testurizzazione superficiale, è sicuramente quello di preservare inalterate le proprietà elettriche del bulk e di limitare gli effetti di ricombinazione dovuti alla presenza di difetti e di contaminanti sulla superficie. Purtroppo, il miglioramento delle proprietà ottiche legato alla testurizzazione è in realtà mitigato da una maggiore probabilità di ricombinazione. In genere, nelle celle ad eterogiunzione, un aumento della J_{sc} indotto dalla testurizzazione si accompagna ad una minore V_{oc} , imputabile all' aumento della densità dei difetti superficiali e del suo notevole impatto sulla qualità dell'interfaccia a-Si:H/c-Si [30]. Inoltre, si stima che il maggior numero di difetti superficiali sia dovuto anche all'aumentato numero di dangling bonds presenti, poiché con la testurizzazione l'area superficiale aumenta intrinsecamente. In particolare, è stato stimato che in un wafer randomly textured, l'aumento dell'area sia 1.73 volte maggiore di quella di un wafer flat [31].

Come prima fase, e' stata condotta un'indagine conoscitiva che ha evidenziato un'approfondita conoscenza del problema. Rosmalen [21] ha proposto una rassegna dei danni superficiali originati su un substrato di silicio sottoposto ad un trattamento RIE, mediante trattamento con plasma ottenuto con miscele gassose contenenti CF_4 . Essi sono essenzialmente di quattro diverse tipologie:

- 1) residui superficiali polimerici riconducibili al teflon
- 2) difetti della struttura cristallina dovuti all'effetto di distorsione del reticolo
- 3) difetti dovuti alla presenza di contaminanti contenenti C, F, O
- 4) aumento della densità dei difetti indotto dall'incremento della rugosità superficiale, anche in scala nanometrica

Si descriveranno di seguito più in dettaglio i primi tre effetti che sono i più rilevanti.

1) La formazione di depositi polimerici di tipo teflon è pressoché inevitabile ma raggiunge uno spessore limitato di circa 2 nm, che comunque può essere rimosso tramite la tecnica di "plasma stripping con ossigeno", un trattamento con plasma di ossigeno ad alta pressione. Tuttavia in determinate condizioni, la formazione di tali depositi può risultare molto più critica, perché la reazione $n(CF_2) \rightarrow (CF_2)_n$ diventa la reazione preponderante del processo, inibendo totalmente la reazione $Si + 4F^* \rightarrow SiF_4$ di etching. Ciò si verifica soprattutto in presenza di H_2O nella camera ed in queste condizioni lo strato di teflon risulta difficile da rimuovere.

2) Durante il processo RIE, il plasma dà luogo all'emissione di fotoni altamente energetici. L'impatto di tali fotoni, unitamente a frammenti gassosi (in particolare specie carboniose) è in grado di indurre difetti reticolari. Si stima che la profondità di penetrazione sia di circa 30 nm. Da un punto di vista delle proprietà elettriche, si assiste ad un aumento della densità delle trappole. Generalmente però, uno step successivo di annealing tra 400-900°C è in grado di annullare tali difetti.

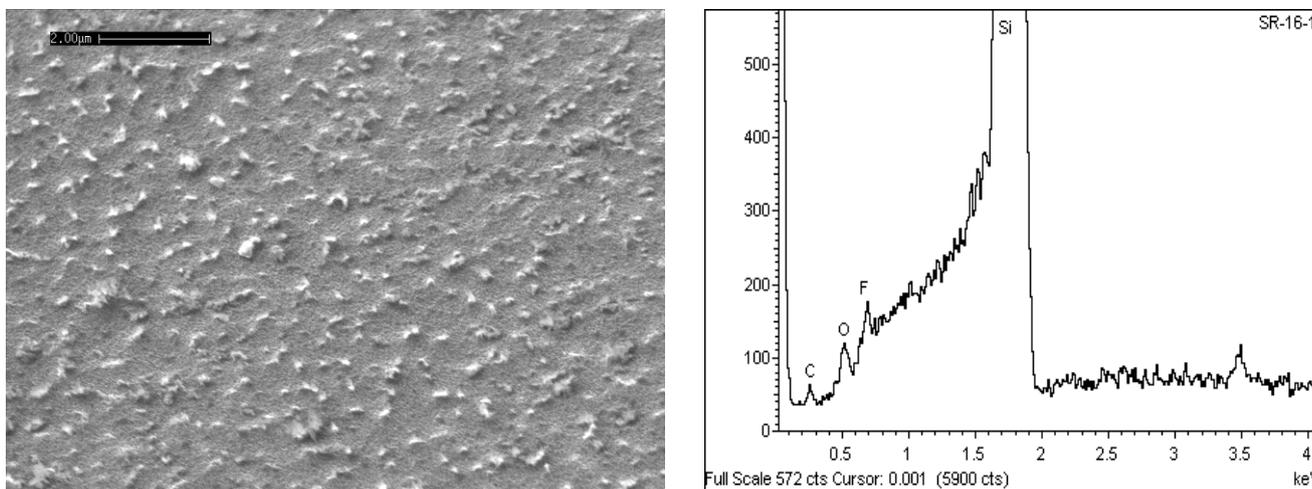


Figura 25. Immagine SEM della superficie del Si dopo etching e relativo spettro EDS che mostra la presenza di composti SiO_xF_y sulla superficie formati durante il processo.

Per quanto riguarda i punti 3) e 4), si può dire che la presenza di contaminanti o di una rugosità addizionale in scala nanometrica incidono molto sulla regolarità della superficie e sull'aumento della densità totale degli stati di difetto favorendo i fenomeni di ricombinazione all'interfaccia a-Si:H/c-Si.

Con riferimento al lavoro sperimentale da noi condotto, in alcuni processi di etching risultò evidente la presenza di residui del processo di etching, come è ben visibile nella Fig. 25, in cui si riporta l'immagine SEM di una superficie di Si sottoposta a processo RIE in CF_4/O_2 senza raffreddamento dell'elettrodo e su cui è stata riscontrata la presenza di particolato. L'analisi EDS ha identificato questi residui come specie

riconducibili a composti SiO_xF_y formatisi durante il processo (vedi Fig. 25) e non rimossi completamente da ioni accelerati CF_x⁺.

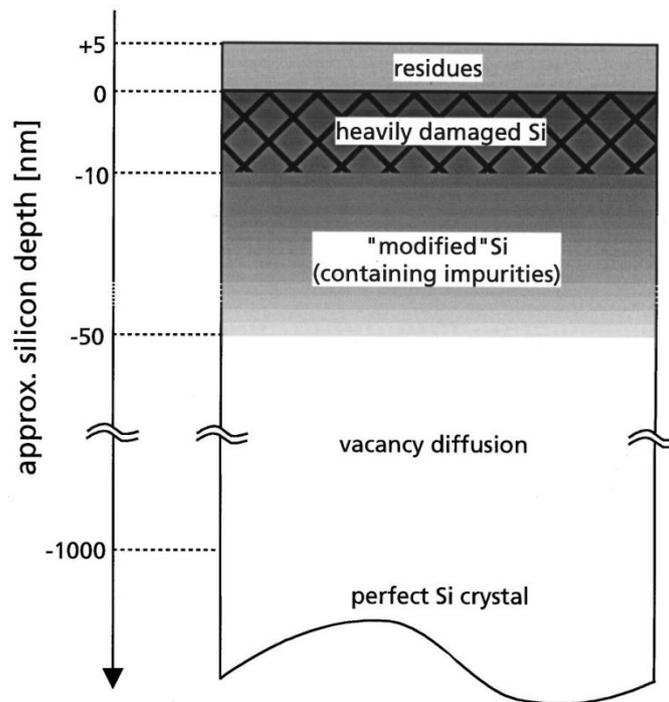


Figura 26. Schema del modello a tre strati inerente ai danni superficiali indotti dal trattamento RIE [32].

Per la realizzazione di una cella ad eterogiunzione, è fondamentale che il substrato offra una condizione adeguata, con ridotta presenza di difetti prima della deposizione dello strato ultrasottile di a-Si:H, visto che ciò aumenta la passivazione del wafer ed aumenta la Voc della cella solare. In genere, questa condizione viene raggiunta sottoponendo il wafer testurizzato ad ulteriori trattamenti per la rimozione dei contaminanti e per la passivazione dei dangling bonds, così da ottimizzare la qualità dell'interfaccia i a-Si:H/c-Si, che tanto influenza la Voc.

Un quadro più accurato per descrivere le varie tipologie di danni superficiali provocati dal trattamento RIE su un substrato di silicio è stato presentato da Schaefer [32], che ha proposto un *“modello a tre strati”*, confermando precedenti lavori già pubblicati in letteratura [33]. Tale modello è schematizzato in figura 26 ed è caratterizzato da:

- un primo strato, di alcuni nanometri di spessore, in cui è stata evidenziata la presenza di residui depositati al di sopra della superficie del silicio
- un secondo strato, che può raggiungere fino a 10-20 nm di profondità, in cui si nota che il reticolo cristallino del silicio è seriamente deteriorato
- un terzo strato, detto di *“silicio modificato”*, fino a 50-80 nm di profondità, in cui è possibile riscontrare la presenza di impurezze, ossia di specie provenienti dai prodotti in fase gassosa della reazione RIE, inserite per diffusione all'interno del reticolo.
- uno strato aggiuntivo, che può raggiungere fino a 1-1.5 micron di profondità, in cui si distribuiscono i difetti reticolari attribuibili alla presenza di vacanze. Tale distribuzione, può essere a sua volta suddivisa in due strati: il primo, che raggiunge una profondità di 20 nm, presenta un'elevata concentrazione di vacanze pari a 10^{19} cm^{-3} , il secondo strato, di spessore maggiore dove però si riscontra una concentrazione di difetti minore, pari a 10^{16} cm^{-3} , si estende fino a 1-1.5 micron di profondità.

Per quanto riguarda la caratterizzazione del danno elettrico superficiale subito dal substrato di silicio, Schaefer ha valutato l'andamento delle proprietà elettriche al variare della profondità determinando il parametro τ , ossia il tempo di vita dei portatori minoritari. Come è possibile osservare nel grafico di figura

27, si misura il tempo di vita dei portatori minoritari dopo la rimozione di strati di diverso spessore, di profondità rispetto alla superficie pari a 4, 6, 8, 20 e 30 nm. Si può notare che il danno elettrico è rilevante nello strato che raggiunge una profondità di 20 nm, ma da questo punto in poi il materiale ha preservato le proprietà elettriche originali. L'autore suggerisce una verosimile correlazione con l'elevata concentrazione di vacanze nello strato superficiale di spessore 20 nm (secondo strato), che favoriscono i fenomeni di ricombinazione. Inoltre, l'autore ha condotto sui substrati danneggiati dal trattamento RIE, alcune prove di annealing al variare della temperatura, riscontrando il ripristino delle proprietà elettriche iniziali.

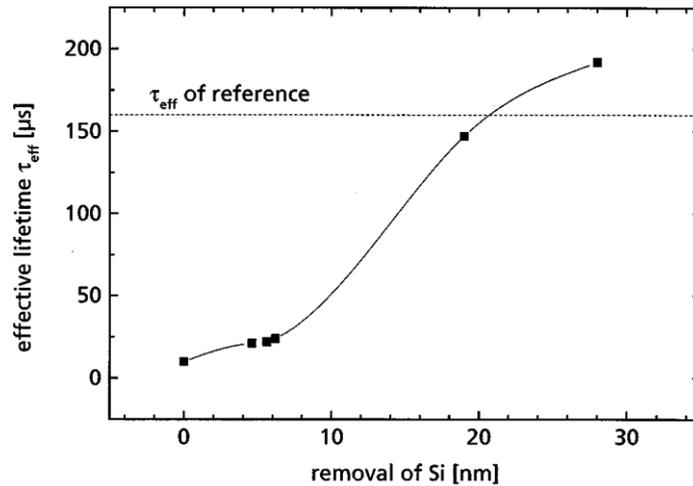


Figura 27. Andamento del tempo di vita dei portatori minoritari in funzione della profondità [32].

Altri autori [34] riportano l'utilizzo di trattamenti di wet-etching, noti come "damage removal etching", DRE, per rimuovere lo strato danneggiato dal plasma sulla superficie del silicio o eventuali residui formati durante il processo di dry-etching. Generalmente il trattamento DRE dà luogo ad un leggero aumento della riflettività superficiale.

La misura del tempo di vita dei portatori è generalmente utilizzata per valutare l'impatto dei difetti superficiali indotti dal plasma sulle proprietà di trasporto del silicio. Il danneggiamento indotto dal processo di etching andrà accuratamente indagato e, come sviluppo futuro, saranno sperimentati differenti post-trattamenti per ottenere il ripristino delle proprietà iniziali del materiale. La misura del tempo di vita del portatore sarà fondamentale in quanto discriminante sull'efficacia dei diversi tipi di post-trattamento sperimentati.

2.2 Sviluppo di TCO innovativi

2.2.1 Sviluppo di TCO a base di BZO

Le celle ad eterogiunzione a-Si/c-Si richiedono l'uso di uno strato di TCO sul lato frontale per garantire una efficace conduzione laterale dei portatori di carica generati nella cella. Il TCO, quindi, svolge la duplice funzione sia di contatto elettrico che di strato antiriflesso. Le proprietà elettriche ed ottiche del TCO sono determinanti al fine di ottenere dispositivi ad alta efficienza. In particolare, i film di TCO devono essere caratterizzati da alta trasparenza e buona conducibilità.

Una prima parte di attività è stata focalizzata sulla deposizione ed ottimizzazione di film di ZnO:B depositato per MOCVD con caratteristiche idonee all'uso in celle SHJ. Il BZO, già studiato nelle scorse annualità sulle tematiche di sviluppo di celle a film sottile di silicio, è caratterizzato da una elevata rugosità

superficiale e da buoni valori di mobilità dei portatori ($\mu > 45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) rispetto ad altri TCO convenzionali. E' stata, quindi, condotta un'attività di ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche dei film, con particolare cura nella scelta dello spessore e del drogaggio, con l'obiettivo di mantenere sufficientemente basso l'assorbimento da elettroni liberi (FCA). L'obiettivo principale è stato quello di valutare sia l'effetto della microrugosità superficiale dello ZnO per CVD sulla corrente fotogenerata nel dispositivo che le sue proprietà antiriflesso confrontando i risultati con quelli ottenuti impiegando altri TCO attualmente in uso. Le proprietà elettriche ed ottiche sono state ottimizzate in modo da ottenere bassa resistività e basso FCA. E' stato, quindi, determinato il contenuto di drogante e lo spessore ottimale per l'utilizzo come elettrodo frontale in dispositivi SHJ.

Film sottili di ossido di zinco sono stati depositati mediante tecnica Low Pressure-Metal Organic Chemical Vapour Deposition (LP-MOCVD), utilizzando come precursori Dietilzinco (DEZ) ed acqua e come gas drogante diborano (B_2H_6 1% in H_2). Come primo step, è stato ottimizzato il materiale non drogato. Fissati i parametri di processo (rapporto $\text{H}_2\text{O}/\text{DEZ}$, temperatura del substrato e pressione di processo), che consentono di ottenere il materiale non drogato a più alto drogaggio intrinseco (dovuto a vacanze di ossigeno), successivamente si comincia ad introdurre il drogante boro. Per valutare l'effetto dell'incorporazione del drogante nei film di ZnO sono stati preparati una serie di campioni aumentando il rapporto $\text{B}_2\text{H}_6/\text{DEZ}$ da 0 fino a 1.4, mantenendo costante la temperatura del substrato ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) e la pressione di processo (1 torr). Le proprietà elettriche, ottiche e morfologico-strutturali dei film ottenuti sono state caratterizzate attraverso misure di spettrofotometria UV-VIS-NIR, SEM, x-ray Diffraction e misure di Hall.

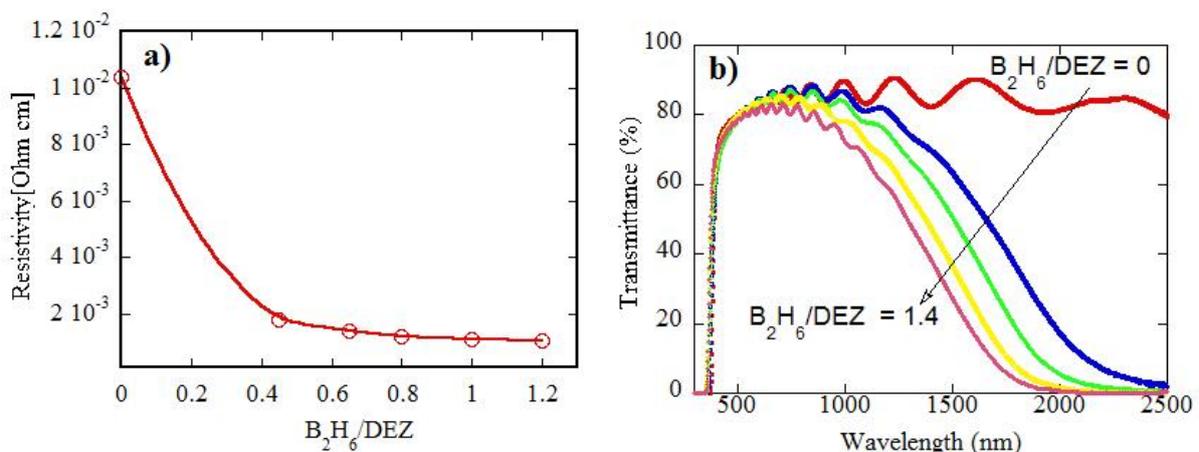


Figura 28. a) Andamento della Resistività di film di ZnO in funzione della quantità di drogante introdotto in camera di processo; b) curve di trasmittanza spettrale al variare del drogaggio.

I film di ZnO presentano la struttura della wurzite esagonale con orientazione preferenziale nella direzione (110), sono policristallini con superficie naturalmente testurizzata costituita da piramidi tetragonali. L'effetto del drogaggio sulle proprietà ottiche ed elettriche è riportato nella figura 28. L'introduzione di drogante boro nelle posizioni reticolari dello zinco determina un aumento della densità di portatori liberi e quindi una riduzione della resistività di un ordine di grandezza, rispetto al materiale non intenzionalmente drogato (vacanze di ossigeno), permettendo allo ZnO di essere sufficientemente conduttivo per l'utilizzo come elettrodo per applicazioni in celle solari a film sottile. Già ad un livello di drogaggio pari a 0.65 si ottiene una resistività pari a $1.2 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$ ed una buona resistenza di strato di $7 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ (determinata con tecnica quattro punte). Si nota inoltre che oltre un certo livello di drogaggio ($\text{B}_2\text{H}_6/\text{DEZ} > 0.9$) non si hanno ulteriori diminuzioni apprezzabili della resistività. Ad un valore del rapporto $\text{B}_2\text{H}_6/\text{DEZ}$ pari a 0.65 è stata determinata una mobilità dei portatori, da misure di effetto Hall, pari a $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. L'aggiunta del drogante

Boro nel processo influenza anche la morfologia del materiale, in quanto all'aumentare del livello di drogaggio si ha una riduzione delle dimensioni dei grani cristallini. Questo determina sia una riduzione di mobilità dei portatori che un peggioramento della testurizzazione del film.

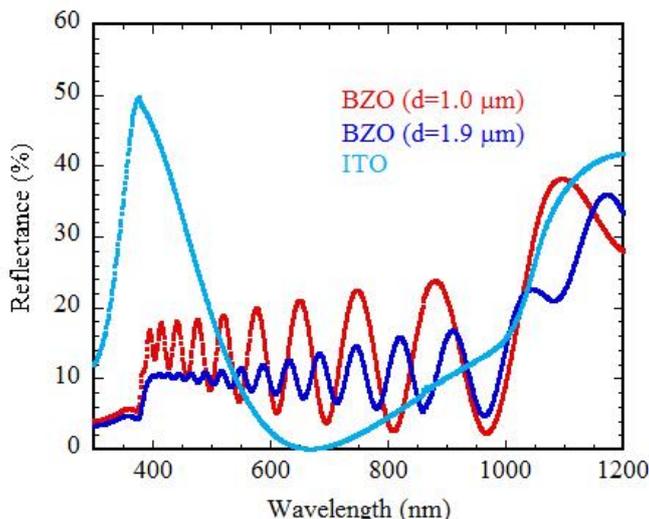


Figura 29. Riflettanza spettrale di due film di BZO di differente spessore. Come confronto è riportata la riflettanza di un film di ITO.

Le curve di trasmittanza, il cui andamento in funzione del drogaggio è riportato in Fig. 28b, mostrano che all'aumentare del livello di drogaggio si ha una diminuzione della trasmittanza totale nella regione del vicino infrarosso, dovuta all'assorbimento ottico da elettroni liberi che aumenta all'aumentare della concentrazione di portatori. Questo abbassamento della trasmittanza nella regione rossa dello spettro deve comunque risultare contenuto al fine di avere alti valori di foto-generazione. Ne consegue che il livello di drogaggio ottenuto ad un valore del rapporto B_2H_6/DEZ di 0.65 corrisponde ad un valore ottimizzato, tale da minimizzare l'assorbimento ottico da parte dei portatori liberi nel vicino infrarosso e mantenere alto il valore di testurizzazione ma allo stesso tempo tale da mantenere la conducibilità e la mobilità dei portatori sufficientemente alta. In conclusione, il drogante influenza fortemente le proprietà ottiche, elettriche, morfologiche e strutturali dei film di ossido di zinco.

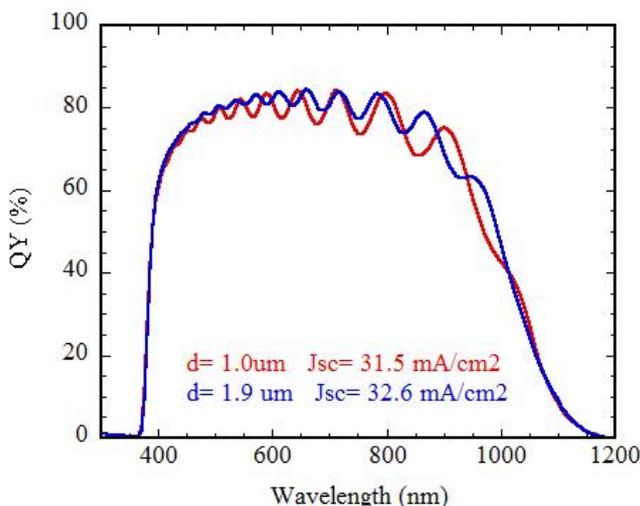


Figura 30. Efficienza quantica di dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si con TCO di differente spessore.

Lo step sperimentale successivo è consistito nella deposizione di campioni BZO di spessore differente (da 1 fino a 2 μm) su Si e su vetro. I film, all'aumentare dello spessore, presentavano rugosità sempre più alte (aumento dell'RMS da 40 nm a 60 nm), con miglioramento delle proprietà di scattering (aumento dell'haze da 30% al 53%) e, conseguentemente, miglioramento del comportamento antiriflesso. In Fig. 29 è riportato il confronto tra le riflettanze spettrali di tre TCO depositati su Si, di cui due relative a BZO di differente spessore (1 e 1.9 μm) ed una relativa ad un film di ITO di spessore molto sottile ed interferenzialmente ottimizzato (70 nm). I valori medi delle riflettanze spettrali, pesati sullo spettro solare, ci indicano che BZO con spessore 1.9 μm ed ITO si equivalgono in termini di buon abbattimento della riflettanza laddove il film di BZO con spessore minore si comporta da scadente strato antiriflesso.

I due film di BZO di differente spessore sono stati sperimentati in dispositivi ad eterogiunzione a-Si:H/c-Si. In Fig. 30 è mostrata l'efficienza quantica dei due dispositivi da cui è evidente che il film a più elevato spessore, avendo migliori proprietà di scattering della luce e fornendo migliore comportamento da strato antiriflesso, consente un ingresso maggiore di luce nel dispositivo e, conseguentemente, favorisce una corrente fotogenerata più elevata.

In conclusione, film di BZO di spessore e proprietà ottiche ed elettriche accuratamente ottimizzate può essere utilmente utilizzato in sostituzione dei convenzionali TCO quali ITO ed AZO.

2.2.2 TCO ad alta mobilità

L'obiettivo della ricerca scientifica sulle tecnologie fotovoltaiche negli ultimi anni è stato quello di proporre soluzioni tecnologiche che consentissero di ridurre i costi dei dispositivi ed aumentarne l'efficienza. In letteratura, le numerose soluzioni proposte vanno dall'incremento dell'efficienza di dispositivi basati su design e materiali consolidati alla ricerca di nuove strutture ed architetture di dispositivo. In particolare, per quanto concerne lo strato costituito dall'ossido trasparente e conduttivo (TCO), gli sviluppi tecnologici degli ultimi anni hanno reso il suo contributo determinante sia per la massimizzazione dell'efficienza della cella fotovoltaica che per la riduzione dei costi di produzione.

Le celle solari ad eterogiunzione di silicio (SHJ) hanno ricevuto grande interesse in quanto hanno la potenzialità di alte efficienze di conversione e sono di semplice fabbricazione. Il dispositivo SHJ consiste di un wafer di silicio monocristallino disposto a sandwich tra due strati nanometrici di silicio amorfo drogato. Per ridurre la ricombinazione all'interfaccia a-Si:H/c-Si, uno strato di a-Si:H intrinseco viene introdotto tra il wafer e gli strati drogati. Questa struttura, se da un lato assicura un'ottima passivazione superficiale e permette di ottenere dispositivi con alte Voc, tuttavia introduce perdite ottiche ed elettriche non incontrate in celle solari con giunzione ottenuta per diffusione. Le celle solari SHJ, come tutte le celle ad emettitore resistivo, richiedono sul lato frontale della cella un layer di TCO per la conduzione laterale dei portatori generati nella cella fino alla griglia di raccolta.

Con il miglioramento delle tecniche di deposizione degli strati di a-Si:H e l'efficientamento del fenomeno di light-trapping nelle celle ad eterogiunzione, il layer di TCO assume un ruolo sempre più incisivo sull'efficienza del dispositivo finale. Pertanto, le "tradizionali" caratteristiche di trasparenza e conducibilità vanno attentamente ottimizzate anche in funzione delle proprietà antiriflesso (opportuno matching degli indici di rifrazione tra aria e wafer di silicio, possibilmente, con ottimizzazione del picco minimo interferenziale) e di quelle di trasporto elettrico delle cariche, queste ultime incidendo fortemente sulle perdite ottiche ed elettriche originate da un film di TCO nel dispositivo. Inoltre, poiché il TCO deve garantire un buon contatto con lo strato di a-Si:H sottostante, un altro parametro che va attentamente ottimizzato è il valore della work function del TCO affinché ci sia un corretto allineamento delle bande di energia.

Alle perdite ottiche che avvengono nel film di TCO concorrono due fenomeni: la riflessione alle interfacce aria/TCO frontale/a-Si:H e l'assorbimento ottico nel range UV-VIS-NIR nel layer di TCO. Le perdite per

riflessione sono diffusamente studiate nella letteratura recente e se ne registrano sensibili diminuzioni utilizzando una struttura testurizzata. In generale, sia le perdite per riflessione che quelle per assorbimento vengono ridotte utilizzando un TCO con opportuni valori delle costanti ottiche (l'indice di rifrazione n ed il coefficiente di estinzione k). Sostanzialmente le perdite ottiche indotte dal TCO sono causate dalla presenza dei portatori liberi (FCA) in tale strato. In particolare, una elevata densità di portatori liberi comporta due effetti indesiderati: i) una diminuzione dell'indice di rifrazione n in tutto il range spettrale d'interesse con conseguente aumento delle riflessioni all'interfaccia TCO/a-Si:H; ii) un incremento dell'assorbimento da elettroni liberi (FCA), con conseguente incremento dell'indice di assorbimento k nel NIR e, complessivamente, incremento dell'assorbimento nel TCO [35]. Simulazioni numeriche condotte utilizzando il modello di Drude, indicano che per ottenere elevati valori di n e bassi valori di k nel VIS e nel NIR occorre aumentare la mobilità (μ) e diminuire la densità dei portatori (N).

Poiché la potenza persa per riscaldamento Joule durante la conduzione dei portatori attraverso il TCO fino alla griglia è proporzionale alla sheet resistance (Rsh) del TCO, per ridurre al minimo le perdite di potenza elettrica la Rsh del TCO deve essere mantenuta a valori molto bassi. Ci sono tre parametri con cui la Rsh può essere aggiustata: spessore dello strato, densità e mobilità dei portatori. Lo spessore generalmente è fissato a circa 80 nm in quanto per tale spessore si ottiene il minimo di riflettanza posizionato in modo ottimale ad una lunghezza d'onda prossima a 600 nm. La densità elettronica può essere cambiata variando il drogaggio. Tuttavia, un aumento del drogaggio determina un aumento dell'assorbimento da elettroni liberi (FCA) e, a fronte di un TCO più conduttivo, esso diviene meno trasparente. Quindi, l'unico modo di abbassare la Rsh senza compromessi controproducenti consiste nell'incrementare la mobilità dei portatori, che in pratica è il parametro più difficile da controllare in quanto fortemente legato alla struttura del TCO (dimensione del grano cristallino, qualità del bordo di grano, etc.).

Da qui la necessità di sviluppare TCO a più alta mobilità ($\mu > 120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) rispetto a quelli attualmente utilizzati (ITO, ZnO:Al).

Inoltre, va ricordato che nei dispositivi ad eterogiunzione Si amorfo/Si cristallino gli step del processo di fabbricazione sono invertiti rispetto alle celle tradizionali, infatti, il layer di TCO è tra gli ultimi depositati. Questo aspetto introduce un nuovo vincolo alla progettazione del layer di TCO: il materiale utilizzato e la tecnica di deposizione deve limitare i danni sui layer sottostanti. Poiché gli strati attivi della cella sono costituiti da parti sensibili alla temperatura le tecniche di fabbricazione del TCO devono essere compatibili con la stabilità chimico-fisica degli altri layer della cella.

A tale scopo vengono studiate tecniche "soft" di deposizione per minimizzare il danneggiamento dell'interfaccia. In queste tecniche la misura dell'energia di Urbach (direttamente collegata al grado di disordine e dei difetti nel materiale) è utilizzata per valutare il miglior punto di lavoro che consenta di minimizzare i danni sui layer sottostanti e massimizzare le performance del layer di TCO. È riportato che la deposizione del TCO ha come effetto principale un'elevata esposizione termica dei layer sottostanti che causa due effetti di degradazione: effusione dell'idrogeno [36] e crescita di cristalliti vicino all'interfaccia c-Si/a-Si [37]. Tali fenomeni aumentano notevolmente la densità di dangling bonds non saturati, che sono il maggior centro di ricombinazione per le cariche foto-generate, e quindi riducono efficienza e fill factor del dispositivo.

Nella prima fase dell'attività è stata condotta un'ampia ed approfondita indagine della letteratura esistente in modo da avere una overview sullo "stato di fatto" dei TCO per applicazioni in dispositivi SHJ. Nella fase successiva sono state analizzate le differenti proposte al fine di individuare il TCO più promettente per ottenere un efficace abbattimento delle perdite ottiche ed elettriche nel dispositivo ed avviare le azioni necessarie per lo sviluppo ed ottimizzazione del materiale.

Il TCO più diffuso e studiato nelle applicazioni fotovoltaiche è certamente l'ITO (Indium Tin Oxide), un composto a base di ossido di indio (In_2O_3) drogato con stagno (Sn), Fluoro (F), antimonio (Sb), niobio (Nb) che offre delle ottime performance elettriche ($\mu > 50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) ed ottiche ($T \sim 90\%$), elevata stabilità termica e chimica. Tuttavia questo materiale presenta alcune criticità legate alla disponibilità a lungo termine, alla situazione dell'approvvigionamento (dipendenza da pochi paesi politicamente instabili), alla riciclabilità, alle condizioni ambientali che regolano la loro estrazione nonché ad usi competitivi.

Molto lavoro è stato svolto per migliorare le proprietà dei film di ITO. Sostanzialmente gli interventi sono di due tipologie: innovazione del design del layer di TCO (patterning del film sottile o una stratificazione di differenti TCO) e ottimizzazione del materiale.

Un interessante metodo per preparare pattern 3D su un film di ITO è stato proposto sia da J.Kim [38] che da S.-H.Hong [39]. Il metodo consiste in due deposizioni di materiale intervallate da un processo di fotolitografia che imprime sul materiale la geometria desiderata. Questa tecnica comporta un aumento dell'efficienza quantica e la corrente fotogenerata passa da 25.92 mA/cm² a 29.56 mA/cm².

Differenti tipi di TCO sono stati accoppiati al layer di ITO con lo scopo di ridurre i costi e soprattutto ridurre il consumo di Ossido di indio. S.-H. Yun [40] riporta un bilayer AZO+ITO, con risultati migliorati sia della trasmittanza (75.3% del solo layer di ITO al 79% del layer ITO+AZO) che della mobilità elettronica (42 cm²/V · s rispetto al layer di ITO 15.4 cm²/V · s e di AZO è 37.6 cm²/V · s presi singolarmente).

H. Kim [41] ha proposto trattamenti termici rapidi (10') con temperature comprese tra i 300÷600°C. Al crescere della temperatura, ha ottenuto una riduzione della resistività ed un aumento della trasmittanza ma anche una diminuzione dell'efficienza dovuta al degrado degli altri layer dell'eterogiunzione ITO/Si [40, 41].

E' stata anche proposta l'introduzione di nano particelle di argento nei film di AZO allo scopo di migliorarne la conducibilità. K.R. Catchpole [42], in una eterogiunzione realizzata distanziando le nano particelle di 20 nm dall'interfaccia col silicio, registra un miglioramento dell'efficienza.

Tabella 3. Overview degli ossidi trasparenti e conduttivi riportati in letteratura applicati in celle fotovoltaiche ad eterogiunzione. (nd: efficienza del dispositivo finale non dichiarata)

Matrice	Materiale Dopante	Referenza	Efficienza (%)
ZnO	ZnO: Co e ZnO: In	[43]	nd
	ZnO:Al (AZO)	[44]	21
	ZnO:In (IZO)	[43]	nd
	InZnO (a-IZO)	[45-47]	21.5
In ₂ O ₃	In ₂ O ₃ :H (IOH)	[48-50]	18.8
	In ₂ O ₃ : Zr	[51]	17.31
	In ₂ O ₃ : Mo (IMO)	[52, 53]	nd

Nel corso degli ultimi anni è stata dedicata molta attenzione allo sviluppo di TCO a base sia di ossido di indio (In₂O₃) con diverse tipologie di drogante (Sn, Ge, Mo, Ti, Zr, Hf, Ni, Ta), che di ossido di zinco (ZnO) (drogaggio con Al, Ga, B, In, Y, Ge, Ti, Zr, HF). Esistono altri composti binari come CdO: (In o Sn) con ottime proprietà elettriche ma altamente tossico, o il TiO₂: (Nb o Ta) con discrete proprietà. I composti binari o ternari di maggiore interesse sono un mix di ZnO, In₂O₃ ed SnO₂ di interesse soprattutto perchè contengono un ridotto contenuto di indio. In tab. 3, una overview dei materiali più promettenti.

Sulla base della bibliografia esistente è emerso che una serie di nuovi materiali, prevalentemente a base di ossido di indio, differentemente drogati, hanno le potenzialità per dare migliori proprietà di trasporto elettrico e, conseguentemente, possono conseguire l'obiettivo di una riduzione delle perdite ottiche. Analizzeremo più in dettaglio alcuni di questi materiali come IMO, IZO ed IOH che hanno la potenzialità di alte mobilità e che vengono proposti come sostituti dell'ITO.

In₂O₃:Mo (IMO)

L'IMO è un ossido di indio drogato molibdeno. Questo materiale ha proprietà ottiche ed elettriche estremamente promettenti: elevati valori di mobilità $\mu \sim 100 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ e di trasparenza nel VIS ($T \sim 90\%$) e per tale ragione risulta essere un materiale diffusamente studiato. Le tecniche di deposizione proposte sono molto diverse ed altrettanto differenti sono le proprietà del film sottile ottenuto (in tab. 4 ne è riportata una sintesi).

Tabella 4. Confronto delle proprietà ottiche ed elettriche di film sottili di IMO ottenuti mediante tecniche di deposizione differenti.

Autore	Tecnica di deposizione	Temperatura del substrato (°C)	Caratteristiche materiali
Sun [53]	HD plasma evaporation	Room temperature	$\rho = 3.56 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ $T = 90\%$
Meng [54]	Reactive evaporation	350°C annealing a 300°C	$\rho = 1.7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ $T > 80$
Yoshida [55]	RF-sputtering	120-420°C	$\rho = 1.2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ $T > 80\%$
Warm Singh [56]	Pulsed Laser	500°C	$\mu = 99 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ $\rho = 3.3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ $T \sim 90\%$
Yamada [57]	Co-sputtering RF	Room temperature annealing 550°C	$\rho = 1.5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ $\mu = 94 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$
Parthiban [58]	spray pyrolysis	450°C	$\rho = 4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ $\mu = 149 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ $T \text{ (average)} > 83\%$
Elamurugu [59]	RF sputtering	Room temperature	$\mu = 49.6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ $T \text{ (average)} > 70\%$

Dall'analisi dei dati emerge che in processi condotti a temperatura ambiente le proprietà elettriche dei film ottenuti sono mediocri, indipendentemente dalla tecnica di deposizione utilizzata. Al crescere della temperatura di deposizione migliorano sensibilmente, i risultati migliori si ottengono a temperature di circa 500 °C. Lo stesso miglioramento si osserva in film sottoposti a trattamenti di annealing ad alta temperatura. Purtroppo le temperature necessarie all'ottenimento di un buon materiale non sono utilizzabili in dispositivi SHJ in quanto troppo elevate e possono danneggiare gli strati sottostanti delle celle.

InZnO (a-IZO)

L'IZO è un ossido misto di indio e zinco $In_{0.8}Zn_{0.2}O_x$. In tab.5 sono riportate le tecniche e le condizioni di fabbricazione di film sottili di IZO presenti in letteratura. Le tecniche di deposizioni proposte nei lavori sono molto diverse e non sempre industrializzabili o economiche: sputtering o co-sputtering, laser pulsato, processi da soluzione. Nei processi per sputtering al gas di sputtering (Ar) si aggiungono piccole quantità di ossigeno.

Dall'analisi dei lavori riportati in tabella emerge quanto segue: Perkins evidenzia una correlazione tra il contenuto relativo di In_2O_3 e ZnO nel target e le proprietà elettriche. Altro parametro cruciale risulta il rapporto tra la concentrazione parziale di ossigeno e la potenza di alimentazione del plasma. Tra le varie configurazioni di processo, il valore migliore di mobilità è $30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Fang, invece, riporta lo studio delle proprietà del materiale al variare della temperatura di deposizione nel range $250 \div 350 \text{ }^\circ\text{C}$, con valori di mobilità $16 \div 40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Tabella 5. Confronto delle proprietà di trasporto elettrico di film sottili di IZO realizzati con tecniche di deposizione differenti.

Autore	tecnica di deposizione	dati target	Caratteristiche materiale
Perkins [47]	Cosputtering RF-DC T=25°C	In_2O_3/ZnO (70:30; 80:20; 87:13)	$\mu = 30 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Fang [45]	pulsed laser T= 250÷350 °C	In_2O_3/ZnO (66:33)	$\mu = 16 \div 40 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Benramache [43]	Ultrasonic spray T= 350°C	da soluzione	$\sigma = 7.5(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$
Masis [46]	Sputtering RF T=25°C	In_2O_3/ZnO (90:10)	$\mu = 60 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

Il lavoro più interessante è quello di Masis che riporta uno studio su film di IZO amorfo ottenuti per sputtering a temperatura ambiente e ne confronta le caratteristiche con film di ITO e di IOH sia prima che dopo annealing. Il miglior valore di mobilità ottenuto è 60 cm²/V s. Utilizzato come contatto frontale in dispositivi SHJ ha dato discreti risultati.

In₂O₃:H (IOH)

L’IOH è un ossido di indio drogato idrogeno. Generalmente, è depositato in forma amorfa a temperatura ambiente mediante sputtering RF in un atmosfera di Ar, O₂ e vapori di H₂O. Le proprietà fisiche del film sono strettamente connesse alle pressioni parziali dei gas. Le proprietà elettriche ed ottiche del film in forma amorfa sono comparabili a quelle dell’ITO, è però possibile migliorarle sottoponendo il materiale a uno step di annealing in vuoto. Le proprietà ottenute dipendono dalla temperatura e dal tempo di annealing. Sono stati registrati incrementi della mobilità anche del 250%.

Koida [48] riporta che le proprietà migliori sono state misurate in film di IOH sottoposti ad annealing a circa 200°C, ma già al di sopra di 140 °C la mobilità si avvicina a 100 cm²/Vs, mentre Battaglia [49] registra un miglioramento delle proprietà elettriche a 200°C (in tab. 6, le proprietà dei materiali ottenuti sono riportate a confronto).

L’alta mobilità ottenuta è associata a due fattori: i) il vapor d’acqua introdotto durante lo sputtering agisce come una sorgente di donori idrogeno minimizzando lo scattering da impurezze neutre; ii) il vapor d’acqua produce una struttura amorfa piuttosto che policristallina, nel trattamento di annealing post-deposizione si ha una cristallizzazione in fase solida con grani di dimensioni fino a 100 nm con bordi di grano rilassati e quindi meno difettati.

Tabella 6. IOH: Confronto delle performance di due dispositivi realizzati con il medesimo materiale e stessa tecnica di deposizioni per il layer di TCO, ma differente trattamento termico.

	Koida [48]	Battaglia[49]
T annealing (°C)	200	200
μ (cm²/V · s)	>120	104
ρ (Ω · cm)	1.9 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁴
N (cm⁻³)	2.0 x 10 ²⁰	1.1 x 10 ²⁰
R_{sh} (ohm/sq)	---	37

In questo studio abbiamo analizzato i risultati presenti in letteratura e riguardanti gli ossidi trasparenti e conduttivi utilizzati in dispositivi a-Si:H/c-Si.

Altro aspetto da non sottovalutare è che alla definizione del meccanismo di trasporto in un dispositivo complesso come una cella fotovoltaica concorrono le performance del singolo strato ma anche i fenomeni chimico-fisici che avvengono all’interfaccia tra i diversi materiali. Quindi, il confronto tra le performance dei layer di TCO fornisce un primo screening per la scelta del materiale. L’ottimizzazione delle migliori

proprietà del materiale in relazione al tipo di dispositivo in cui è utilizzato va effettuata in uno step successivo e coinvolge l'intera procedura di fabbricazione della cella.

Tabella 7. Confronto delle proprietà di trasporto elettrico di film sottili di IZO, di IOH e di ITO (Masis et al.) dopo un annealing di 20' a 190°C

TCO	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	N (10^{20} cm^{-3})	ρ ($10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$)
ITO (as dep)	47	0.5	24
ITO (annealed)	25	2.4	10
IOH (as dep)	54	3.8	3
IOH (annealed)	115	1.7	3.2
IZO (as dep)	58	2.1	5.1
IZO (annealed)	60	2.3	4.5

Per quanto concerne le performance del layer di TCO, l'analisi condotta consente di dedurre che i criteri per la scelta del materiale sono la massimizzazione della mobilità elettronica e la minimizzazione sia del numero di portatori liberi che dell'energia di Urbach.

Per quanto concerne le tecniche di fabbricazione, le tecniche di sputtering sono sicuramente più economiche e facilmente industrializzabili ma si rende necessario svilupparne una versione "soft" al fine di limitare i danni sui layer sottostanti. In Tab. 7 è riportata una sintesi delle proprietà elettriche ottenute per film sottili di ITO, IOH e IZO "as grown" e dopo trattamento di annealing di 20' a 190°C (che può essere ritenuta una temperatura che non compromette i layer sottostanti e quindi le performance della cella fotovoltaica).

Dallo studio effettuato è emerso quanto segue:

- ✓ L'ITO è il TCO più diffuso e studiato nelle applicazioni fotovoltaiche, i film ottenuti hanno delle ottime performance elettriche ($\mu > 50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) ed ottiche ($T \sim 90\%$), elevata stabilità termica e chimica. Ha buone proprietà di matching con il a-Si:H nei dispositivi SHJ. Non sembrano esserci margini per ulteriori miglioramenti delle sue proprietà.
- ✓ L'IOH è il materiale che presenta le migliori proprietà di trasporto (vedi tab.5) a temperature di deposizione $< 200^\circ\text{C}$, temperature sufficientemente basse tali da garantire assenza di degrading degli strati sottostanti. I dati relativi alle performance delle celle disponibili in letteratura sono promettenti. Va ribadito che i parametri di processo che regolano la deposizione dell'IOH sono molteplici ed è lecito aspettarsi che ci siano elevati margini di miglioramento del materiale ottenibile.
- ✓ I film di IMO hanno ottime proprietà elettriche ed alti valori di mobilità solo se depositati o sottoposti a trattamento di annealing ad alta temperatura. Purtroppo le temperature necessarie all'ottenimento di un buon materiale non sono utilizzabili in dispositivi SHJ in quanto possono danneggiare gli strati sottostanti delle celle e quindi le prestazioni dei dispositivi.

- ✓ I film di IZO che presentano le migliori proprietà sono depositati con tecnica di sputtering a temperatura ambiente, trattamenti di annealing post deposizione non conducono ad ulteriori miglioramenti (vedi tab.7).

Questa analisi consente di concludere che l'IOH è il materiale più promettente per ottenere un efficace abbattimento delle perdite ottiche ed elettriche nel dispositivo, in quanto oltre a presentare le migliori proprietà di trasporto elettrico richiede temperature di deposizione (necessarie ad ottenere alta mobilità) che sono compatibili con la fabbricazione di dispositivi SHJ.

Come già diffusamente descritto, la tecnica utilizzata per la fabbricazione di TCO a base di ossido di indio è rappresentata dal processo di sputtering in radiofrequenza di un target ceramico in un atmosfera di argon, ossigeno e vapore d'acqua. Presso i nostri laboratori è presente un apparato di sputtering (MRC mod. P643 con 3 catodi magnetron planari) in grado di operare in regime di sputtering RF, questo apparato ben si presta ad una campagna sperimentale per la definizione e la messa a punto di un processo ad hoc per la fabbricazione del suddetto materiale.

Al fine di utilizzare l'impianto di sputtering MRC esistente per condurre processi in presenza di vapor d'acqua è stato progettato un up-grade dell'impianto ed avviate le procedure di acquisto dei diversi componenti necessari per la deposizione dei layer di TCO di adatte proprietà ottiche ed elettriche. Nello specifico il sistema sarà corredato di:

- ✓ una pompa rotativa idonea a lavorare con gas corrosivi o esplosivi
- ✓ un target di ossido di Indio
- ✓ una linea gas per l'ossigeno
- ✓ una linea per il vapore d'acqua
- ✓ di un sistema per la produzione del vapor d'acqua. Acqua ad alta purezza viene immessa in un contenitore metallico a tenuta da vuoto ed immerso in un bagno termostatico. Il vapore prodotto è convogliato in un'apposita linea, dotata di opportune valvole di regolazione e misuratori di flusso in modo da avere un controllo preciso delle quantità di vapore introdotte in camera di sputtering
- ✓ interfacciamento del sistema di apertura-chiusura valvole con il software di gestione dell'impianto.

3 Conclusioni

L'attività di ricerca condotta nella presente annualità è stata finalizzata alla massimizzazione del guadagno ottico in dispositivi ad eterogiunzione Si cristallino/Si amorfo. In particolare: i) sono state sviluppate opportune morfologie superficiali del wafer di silicio finalizzate all'abbattimento della frazione di luce riflessa ed al simultaneo incremento del cammino ottico nelle celle; ii) è stata analizzata la possibilità di migliorare la qualità dello strato antiriflettente e conduttore che copre il dispositivo sviluppando TCO ad alta mobilità.

Wafer di silicio monocristallino di tipo-p sono stati testurizzati utilizzando la tecnica RIE e gli effetti indotti da differenti condizioni di plasma etching sulla morfologia superficiale sono stati sistematicamente analizzate con lo scopo di identificare un'adeguata procedura di ottimizzazione in modo da ottenere una forte riduzione della riflessione ottica. Il processo RIE è stato condotto utilizzando miscele gassose a base di CF_4/O_2 , i principali parametri di processo quali composizione della miscela gassosa, pressione di processo, potenza rf, durata e temperatura del processo sono stati variati ed ottimizzati. Quest'analisi ha evidenziato che due parametri hanno un ruolo determinante: composizione della miscela gassosa e pressione di lavoro. Dipendentemente da questi parametri il meccanismo di etching può essere modificato da isotropo ad anisotropo dando luogo a particolari superficiali di differente forma e dimensione. La quantità di ossigeno aggiunto alla miscela gassosa influenza fortemente la velocità di rimozione del silicio, la quantità ottimale è stata determinata intorno al 10%. Analogamente si è evidenziato che la velocità di etching aumenta all'aumentare della pressione. L'aumento della pressione di processo corrisponde sia ad un aumento di

specie radicaliche attive che del loro tempo di residenza nella camera di processo, pertanto si può supporre che i radicali F^* hanno più tempo per raggiungere la superficie del wafer e dar luogo alla rimozione del silicio.

L'analisi della morfologia superficiale e delle proprietà di scattering delle superfici ha evidenziato che alcuni parametri come il fattore di haze e l'RMS, generalmente usati per descrivere le proprietà di scattering di una superficie rugosa non sono sufficienti da soli a spiegare la riduzione di riflessione. Partendo da questa constatazione sono state analizzate altre funzioni che descrivono la tessitura superficiale, come la distribuzione angolare della luce scatterata $Ps(\theta)$ e la distribuzione degli angoli di inclinazione $S(\phi)$ delle superfici testurizzate. Esse si sono rivelate due valide tecniche di caratterizzazione per lo sviluppo di una procedura di ottimizzazione dei parametri di texturing al fine di stabilire una correlazione tra il texturing ottenuto e l'abbattimento di riflettanza delle superfici di Si. Distribuzioni di scattering angolare vicine al comportamento lambertiano sono fortemente correlate con la riduzione di riflettanza. Una riflessione media di queste superfici del 17% è stata ottenuta, valore molto vicino a quello ottenuto con i tradizionali metodi di wet-etching.

Sulla base dei risultati, precedentemente descritti, per conseguire un più efficace abbattimento della riflessione dei substrati di Si cristallino, è stato sviluppato un nuovo approccio per la conduzione del processo RIE. Il nuovo processo di rimozione è stato condotto attraverso tre step consecutivi, di cui i primi due processi di "ricondizionamento" della superficie del Si, con un primo step in plasma riducente (miscela H_2 -Ar) ed un secondo step in plasma ossidante (O_2). E' stato ipotizzato, che questi due step preliminari miglioravano l'efficacia del processo di etching vero e proprio condotto successivamente utilizzando miscele CF_4/O_2 in condizioni non assistite da elevato bombardamento ionico ed operando ad alte pressioni di processo. Sono state analizzate le variazioni indotte dalla differente durata del processo RIE sul texturing delle superfici. Forti variazioni sono state riscontrate al variare del tempo di etching, che vanno dalla variazione della velocità di rimozione del Si, al differente aspetto macroscopico delle superfici, alla modifica profonda della morfologia e dello scattering ottico delle superfici testurizzate. La morfologia del substrato di c-Si, per etching di 3 min, è costituita da piccole asperità ravvicinate, di forma quasi piramidale a cui corrisponde un basso valore dell'Haze e della rugosità. All'aumentare del tempo di etching si osserva la comparsa di cavità aventi dimensioni di circa 300 nm che diventano sempre più ampie (circa $1 \mu m$ dopo 25 min) e profonde. I risultati sperimentali hanno mostrato che l'abbattimento della riflettanza migliora monotonicamente con il decremento del tempo di etching: il campione con la riflettanza media più bassa (circa il 5 %) risulta essere quello trattato per soli 3 minuti e con distribuzione angolare dello scattering di tipo lambertiano. A spiegazione di ciò è stato proposto un meccanismo di etching che considera sia l'effetto di self-masking che quello di diffusione limitante delle specie attivate presenti nel plasma.

E' stata condotta un'accurata indagine sul danneggiamento superficiale indotto dai trattamenti in plasma sulla superficie del silicio da cui è emersa un'approfondita conoscenza del problema. Il danneggiamento indotto dal processo di etching andrà accuratamente indagato e, come sviluppo futuro, andranno sperimentati differenti post-trattamenti per ottenere il ripristino delle proprietà iniziali del materiale. La misura del tempo di vita del portatore sarà fondamentale in quanto discriminante sull'efficacia dei diversi tipi di post-trattamento sperimentati. Sarebbe interessante esplorare anche differenti tipi di gas reattivi sia per incrementare la produzione di radicali F^* sia per ridurre la presenza di contaminanti ad esempio con gas quale l' NF_3 che produce residui azotati volatili senza produrre contaminazioni.

E' stata condotta la deposizione e l'ottimizzazione delle proprietà ottiche ed elettriche di film di ZnO:B depositato per MOCVD con caratteristiche idonee all'uso in celle SHJ. In particolare è stato determinato il miglior valore di spessore e di drogaggio, per mantenere sufficientemente basso l'assorbimento da elettroni liberi (FCA), una buona conducibilità ed un'adeguata testurizzazione. Film di BZO di spessore e proprietà ottiche ed elettriche accuratamente ottimizzate possono essere utilmente utilizzati in sostituzione dei convenzionali TCO quali ITO ed AZO. Infine è stata esplorata la possibilità di sviluppare una nuova classe di TCO innovativi ad alta mobilità per migliorare le caratteristiche di raccolta del TCO. Quale materiale più promettente è stato individuato l'IOH per la cui deposizione è stata predisposta l'opportuna implementazione dell'impianto di sputtering esistente.

Dall'analisi della sperimentazione condotta si possono derivare le seguenti considerazioni:

1. La distribuzione dello scattering angolare di superfici testurizzate, insieme alla valutazione dello scattering ottico (Fattore di Haze) e della rugosità RMS rappresenta un utile strumento per predire la qualità di un trattamento testurizzante e valutare le caratteristiche morfometriche di testurizzazioni random idonee a produrre un consistente abbattimento della riflettanza e light-trapping efficace in dispositivi fotovoltaici.
2. I risultati ottenuti hanno mostrato l'efficacia dei trattamenti di testurizzazione del wafer di c-Si ai fini dell'abbattimento della riflessione superficiale.
3. Si ottiene una riflettanza media del 5 % per soli 3 minuti di trattamento in plasma, laddove la morfologia del silicio risulta costituita da piccole asperità ravvicinate, di forma quasi piramidale e con distribuzione angolare dello scattering di tipo lambertiano. Pertanto, la forte riduzione di riflessione ottica del wafer associata ad una opportuna forma del texturing rende questa struttura fortemente promettente per un efficace impiego in celle SHJ ad alta efficienza.
4. L'ottenimento di un abbattimento della riflettanza fino ad un valore del 5% con adeguata morfologia superficiale (ossia assenza di strutture ad aghi tipiche del black-silicon) è un risultato di assoluto rilievo nel panorama internazionale.
5. I processi di testurizzazione sviluppati mediante tecnica RIE 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 sia nello sviluppo di metodi di texturing di wafer di silicio che nello sviluppo di TCO innovativi è pienamente in linea con le previsioni iniziali e che gli obiettivi previsti sono stati ampiamente raggiunti.

4 Riferimenti bibliografici

1. Crystalline Silicon Technology and Manufacturing Group. International Technology Roadmap for Photovoltaics: Results 2011, 3rd ed. SEMI PV Group Europe: Berlin, March 2012.<http://www.itrpv.net>.
2. S. A. Mann, M. J. de Wild-Scholten, V. M. Fthenakis, W. G.J.H.M. van Sark, W. C. Sinke, The energy payback time of advanced crystalline silicon PV modules in 2020: a prospective study, *Progress in photovoltaics*, Vol.22, Issue 11 (2014) 1180–1194
3. E. Vazsonyi, K. De Clercq, R. Einhaus, E. Van Kerschaver, K. Said, J. Poortmans, J. Szlufcik, J. Nijs, Improved anisotropic etching process for industrial texturing of silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 57 (1999) 179–188.
4. D. Iencinella, E. Centurioni, R. Rizzoli, F. Zignani, An optimized texturing process for silicon solar cell substrates using TMAH, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 87 (2005) 725–732.
5. A.K. Chu, J.S. Wang, Z.Y. Tsai, C.K. Lee, A simple and cost-effective approach for fabricating pyramids on crystalline silicon wafers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (8) (2009) 1276–1280.
6. Jung M. Kim, Young K. Kim, The enhancement of homogeneity in the textured structure of silicon crystal by using ultrasonic wave in the caustic etching process, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81 (2004) 239–247.
7. G. Agostinelli, P. Choulat, H.F.W. Dekkers, S. De Wolf, G. Beaucarne, *Proceedings of the 31st IEEE PVSC*, Orlando, 2005, p.1149.
8. S. Narayanan, High efficiency polycrystalline silicon solar cells. Ph.D. Dissertation 1989; University of New South Wales, Sydney, Australia.
9. J. Zhao, A. Wang, M.A. Green, F. Ferrazza, 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells, *Applied Physics Letters* 73 (1998) 1991-1993
10. R.R. Bilalalov, L. Stalmans, L. Schirone, C. Lévy-Clément, Use of porous silicon antireflection coating in multicrystalline silicon solar cell processing, *IEEE Transactions. on Electron Devices* 46 (1999) 2035-2040.

11. H. Jansen, M. de Boer, R. Legtenberg, M. Elwenspoek, The black silicon method: a universal method for determining the parameter setting of a fluorine-based reactive ion etcher in deep silicon trench etching with profile control, *Journal of Micromechanics and Microengineering* 5 (1995) 115-120.
12. J. Yoo, K. Kim, M. Thamilselvan, N. Lakshminarayn, Y.K. Kim, J. Lee, K.J. Yoo, J. Yi, RIE texturing optimization for thin c-Si solar cells in SF₆/O₂ plasma, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 125205-125211.
13. M. Moreno, D. Daineka, P. Roca i Cabarrocas, Plasma texturing for silicon solar cells: From pyramids to inverted pyramids-like structures, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 733-737.
14. K. M. Park, M.B. Lee, S.Y. Choi, Investigation of surface features for 17.2% efficiency multi-crystalline silicon solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 132 (2015) 356-362.
15. Henri Jansen, Meint de Boer, Henk Wensink, Ben Kloock, Miko Elwenspoek, The black silicon method. VIII. A study of the performance of etching silicon using SF₆/O₂ based chemistry with cryogenical wafer cooling and a high density ICP source, *J. Microelectron.* 32 (2001) 769-777.
16. T. Koida, H. Fujiwara, M. Kondo, Hydrogen-doped In₂O₃ as high-mobility transparent conductive oxide, *Japanese Journal of Applied Physics* 46 (2007) L685-L687.
17. <http://pveducation.org/pvcdrom/design/light-trapping>
18. Rob Legtenberg, Henri Jansen, Meint de Boer, and Miko Elwenspoek, Anisotropic reactive ion etching of silicon using SF₆/O₂/CHF₃, *J. Electrochem. Soc.* 142,6 (1995) 2020-2028
19. M. Gaudig, J. Hirsch, J. Ziegler, T. Schneider, M. Werner, A. Sprafke, N. Bernhard, R.B. Wehrspohn, Investigation of the optoelectronic properties of crystalline silicon textured by maskless plasma etching at different ignition modes, *Proceedings of the 29th EUPVSEC, Amsterdam* (2014) 885-588
20. G. Nagy, Radial Etch Rate Nonuniformity in Reactive Ion Etchin, *J. Electrochem Soc.* 131,8 (1984) 1871-1875.
21. A.J. Roosmalen, Review: dry etching silicon oxide, *Vacuum* vol.34 (1984) 429-436
22. C. J. Mogab, A.C. Adams and D. L. Flamm, Plasma etching of Si and SiO₂—The effect of oxygen additions to CF₄ plasmas, *J. Appl. Phys.* 49 (1978) 3796.
23. J.W. Coburn, H.F. Winters, Plasmaetching—A discussion of mechanisms, *Journal of Vacuum Science and Technology* 16 (1979) 391-403.
24. Hee Kwan Lee, Kwan Soo Chung, Jae Sun Yu, Selective etching of thick SiN₄, SiO₂ and Si using CF₄/O₂ and C₂F₆ gases with or without O₂ or Ar addition, *J. Korean Phys.Soc* 54,5 (2009) 1816-1823.
25. H. Jansen, The black silicon method, *J. Micromech. Microeng.* 5 (1995) 115-120.
26. A. Tachibana, S. Kawauchi, T. Yamabe, Chemical Mechanism for p-Doping Effects on Silicon Etching Reaction by Fluorine, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 2471-2476.
27. S. Kawauchi, A. Tachibana, T. Yamabe, Silicon Etching Reaction by Fluorine: Local Chemical Model of n-Doping Effects, *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 6303-6308.
28. E.A. Irene, D.W. Dong, Silicon Oxidation Studies: The Oxidation of Heavily B- and P-Doped Single Crystal Silicon. *Journal of The Electrochemical Society* 125 (1978) 1146-1151.
29. S.A. McQuaid, S. Holgado, J. Garrido, J. Martinez, J. Piqueras, R.C. Newman, J.H. Tucker, Passivation, structural modification, and etching of amorphous silicon in hydrogen plasmas, *Journal of Applied Physics* 81 (1997) 7612-7622.
30. M. Zeman and D. Zhang, Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells. Chapter 2: Heterojunction Silicon Based Solar Cells. Springer, 2012.
31. K. R. McIntosh and L. P. Johnson, "Recombination at textured silicon surfaces passivated with silicon dioxide," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 12 (2009) 124520.
32. S. Shaefer, R. Ludemann, Low damage reactive ion etching for photovoltaic applications, *J. Vac .Sci. Technol. A* vol 17 N.3 (1999)
33. N. Yabumoto, M. Oshima, O. Michikami, S. Yoshi, Surface damage on Si substrates caused by reactive sputter etching, *Jpn. J. Appl.Phys* vol.20, N.5 (1981) 893
34. J-M Shim, H-W. Lee, K-Y. Cho, E-J. Lee, J-S. Kim, Industrial 6 inch multicrystalline silicon solar cells fabricated using reactive ion etching with efficiency exceeding 18%, *Jap. J. Appl. Phys.* 51 (2012).

35. I. Hamberg and C.G. Granqvist, Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) R123.
36. S. De Wolf and M. Kondo, Boron-doped a-Si:H/c-Si interface passivation: Degradation mechanism, *Appl. Phys. Lett.* 91, (2007) 112109.
37. M. Kondo, S. De Wolf, Abruptness of a-Si:H/c-Si interface revealed by carrier lifetime measurements, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 042111.
38. J. Kim, M. Kim, H. Kim et al., Effective light management of three-dimensionally patterned transparent conductive oxide layers, *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 14, Article ID 143904, 2012S.-H.Hont et al., *Appl.Phys.Lett.*, vol.103, no. 15 (2013), 153504
39. S.-H. Hong, J.-H. Yun, H.-H. Park, and J. Kim, Nanodome-patterned transparent conductor for highly responsive photoelectric device, *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 15 (2013), Article ID 153504.
40. J.-H. Yun and J. Kim, Double transparent conducting oxide films for photoelectric devices, *Materials Letters*, vol. 70 (2012) 4–6.
41. H. Kim, S.-H. Hong, Y. Chang Park, J. Lee, C.-H. Jeon, and J. Kim, Rapid thermal-treated transparent electrode for photodiode applications, *Materials Letters*, vol. 115, (2014) 45–48.
42. K.R. Catchpole and A. Polman., Plasmonic solar cells, *Optics Express*, vol.16, no.26, (2008) 21793-21800.
43. S. Benramache, B.r Benhaoua and H. Bentrach, Preparation of transparent, conductive ZnO:Co and ZnO:In thin films by ultrasonic spray method, *Journal of nanostructure in chemistry* 3 (2013) 54.
44. B. Hekmatshoar, D. Shahrjerdi, M. Hopstaken, J. A. Ott, and D. K. Sadana, Characterization of thin epitaxial emitters for high-efficiency silicon heterojunction solar cells, *Appl.Phys.Lett.*101 (2012) 103906.
45. H.-W. Fanga, T.-E. Hsieha, J.-Y. Juang, Photo-detection characteristics of In-Zn-O/SiOx/n-Si heterojunctions, *Applied Surface Science* 345 (2015) 295–300
46. Monica Morales-Masis, Silvia Martin De Nicolas, Jakub Holovsky, Stefaan De Wolf, and Christophe Ballif, Low-Temperature High-Mobility Amorphous IZO for Silicon Heterojunction Solar Cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol.5, No 5 (2015) 1340-1347
47. J. Perkins, T. Gennett, M. Galante, D. Gillaspie, and D. Ginley, Amorphous Indium-Zinc-Oxide Transparent Conductors for thin film PV, Conference paper 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2011).
48. T. Koida, H. Fujiwara and M. Kondo, Reduction of Optical Loss in Hydrogenated Amorphous Silicon/Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cells by High-Mobility Hydrogen-Doped In_2O_3 Transparent Conductive Oxide, *Appl.Phys.Express* 1 (2008) 041501.
49. C. Battaglia, L. Erni, M. Boccard, L. Barraud, J. Escarré, K. Söderström, G. Bugnon, A. Billet, L. Ding, M. Despeisse, F.-J. Haug, S. De Wolf and C. Ballif, Micromorph thin-film silicon solar cells with transparent high-mobility hydrogenated indium oxide front electrodes, *J. Appl.Phys.* 109, (2011) 114501.
50. C. Battaglia, S. Martin de Nicolas, S. De Wolf, X. Yin, M. Zheng, C. Ballif and A. Javey, Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoOx contact, *Appl.Phys.Lett.* 104, (2014) 113902.
51. S.Q. Hussain, S. Kim, S. Ahn, N. Balaji, Y. Lee, J. H. Lee, J. Y, Influence of high work function ITO:Zr films for the barrier height modification in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 122 (2014) 130-135
52. C. Warmsingh, Y. Yoshida, D. Readey, J. Perkins, P. Parilla, C. Teplin, T. Kaydanova, J. Alleman, L. Gedvilas, B. Keyes, T. Gessert, T. Coutts, and D. Ginley, Highly Conductive Textured Molybdenum Doped Indium Oxide Thin Films, Conference paper 2003 (NREL/CP-520-33596) PVP3.4701
53. S.-Y. Sun and J.-L. Huang, Properties of indium molybdenum oxide films fabricated via high-density plasma evaporation at room temperature, *J. Mater. Res.*, Vol. 20, No. 1, (2005) 247-255.
54. Y. Meng, X.-L. Yang, Chen, H.-X. Shen, J. Jiang, Y.-M. Zhang, Z.-J. Hua, A new transparent conductive thin film In_2O_3 :Mo, *Thin Solid Films* 394, (2001) 219-223
55. Yuki Yoshida, David M. Wood, Timothy A. Gessert and Timothy J. Coutts, High-mobility, sputtered films of indium oxide doped with molybdenum, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2097.

56. C. Warmsingh, Y. Yoshida, D. W. Readey, C. W. Teplin, J. D. Perkins, P. A. Parilla, L. M. Gedvilas, B. M. Keyes and D. S. Ginley, High-mobility transparent conducting Mo-doped In_2O_3 thin films by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 3831
57. N. Yamada, T. Tatejima, H. Ishizaki, T. Nakada, Effects of post deposition annealing on electrical properties of Mo-doped indium oxide (IMO) thin films deposited by RF magnetron cosputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 1179.
58. S. Parthiban, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, E. Elangovan, R. Martins, High near-infrared transparent molybdenum-doped indium oxide thin films for nanocrystalline silicon solar cell applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93 (2009) 92-97.
59. E. Elangovan, S. Parthiban, G. Goncalo, F. Nuno, A. Eduardo, M. Rodrigo, F. Elvira, The electronic transport mechanism in indium molybdenum oxide thin films RF sputtered at room temperature, *EPL*,97 (2012) 36002

5 Abbreviazioni ed acronimi

SHJ : Silicon Hetero-Junction

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)

ITO : $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ossido di indio drogato stagno)

IZO : $\text{ZnO}:\text{In}$ (ossido di zinco drogato indio)

IMO : $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Mo}$ (ossido di indio drogato molibdeno)

ZnO: Zinc oxide (ossido di zinco)

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

H: Haze Factor (Fattore di Haze)

PSD:Power Spectral Density (densità di potenza spettrale)

FCA : Free Carrier Absorption (Assorbimento da elettroni liberi)

ICP : Inductively Coupled Plasma

CF_4 : Tetrafluorometano