



## Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di tecniche per il trattamento  
superficiale di substrati di vetro per  
l'ottenimento di TCO ad alta efficienza di  
scattering della luce

*M.L. Addonizio, E. Gambale, A. Antonaia, M. Ferrara, A. Spadoni*

SVILUPPO DI TECNICHE PER IL TRATTAMENTO SUPERFICIALE DI SUBSTRATI DI VETRO PER L'OTTENIMENTO DI TCO AD ALTA EFFICIENZA DI SCATTERING DELLA LUCE

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

Settembre 2013

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2012

Area: Produzione di energia elettrica e protezione dell'ambiente

Progetto: Energia elettrica da fonte solare – Ricerca su celle fotovoltaiche innovative

Obiettivo: Sviluppo di TCO ad alta efficienza di confinamento ottico per celle a film sottile di silicio

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE .....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 Metodologie sperimentali.....	6
2.2 Sviluppo di vetri testurizzati mediante tecnica AIT.....	7
2.3 Deposizione di TCO su vetri testurizzati.....	19
2.3.1 GZO depositato per sputtering.....	19
2.3.2 BZO depositato per MOCVD.....	21
2.4 Realizzazione di dispositivi a film sottile di silicio.....	23
3 CONCLUSIONI.....	24
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	26
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	27

## Sommario

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

L'ottimizzazione delle caratteristiche di rugosità superficiale del vetro è stata condotta attraverso uno studio sistematico sul ruolo dei vari parametri coinvolti nel metodo AIT. Differenti parametri di processo quali lo spessore e la potenza di deposizione del film di Al, la temperatura e durata dell'annealing, l'atmosfera di reazione sono stati variati e le analisi condotte sulle superfici trattate sono state utilizzate per avere una migliore comprensione della correlazione tra i parametri del processo AIT e la risultante tessitura superficiale. Caratterizzazioni ottiche, morfologiche e delle proprietà superficiali sono state condotte su differenti vetri testurizzati. E' stata ottimizzata una superficie testurizzata costituita da cavità a forma di U, uniformemente distribuite, e con buone proprietà di scattering ottico, evidenziate da un fattore di haze del 26 %.

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

Allo scopo di valutare l'efficacia dei trattamenti condotti sulla superficie del vetro tramite la tecnica AIT e l'applicabilità di questi substrati testurizzati in dispositivi a film sottile di silicio, celle solari a base di silicio amorfo sono state realizzate utilizzando vetri testurizzati ricoperti con elettrodo frontale di ZnO:Ga depositato mediante sputtering. Rispetto al dispositivo realizzato su vetro flat si ottiene un notevole miglioramento della corrente fotogenerata, in particolare nella regione rossa dello spettro, indicando un efficace scattering con conseguente confinamento della luce.

Questo risultato conferma che il tipo di testurizzazione ottenuta e la dimensione dei particolari superficiali (ampiezza delle cavità) sono idonei ad indurre fenomeni efficaci di scattering della luce e che substrati di vetro testurizzati possono essere utilmente impiegati in celle fotovoltaiche a film sottile con miglioramento delle prestazioni del dispositivo.

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

## 1 Introduzione

Le tecnologie fotovoltaiche basate su film sottili di materiale semiconduttore hanno ricevuto negli ultimi anni un forte sviluppo grazie all'espansione del mercato dei film sottili in parte dovuto al successo globale del fotovoltaico, ma anche alle grandi potenzialità di riduzione di costo della tecnologia associata (fino a valori inferiori a 0,5 €/Wp).

Al miglioramento ed agli ulteriori sviluppi delle tecnologie FV innovative sono dedicate risorse ingenti nei maggiori paesi industrializzati con risultati molto incoraggianti. Nel campo dei film sottili si registra però ancora un consistente ritardo rispetto alle tecnologie tradizionali aventi prestazioni e costi più competitivi. Da qui l'esigenza di un ulteriore sforzo di ricerca e sviluppo in questo settore in modo da aumentare le conoscenze a disposizione della comunità scientifica ed imprenditoriale. Le celle solari a film sottile di silicio, grazie al buon rapporto prestazioni/costo, si prospettano come la tecnologia fotovoltaica commercialmente più interessante. Le principali tematiche di ricerca nel settore dei film sottili riguardano sia lo sviluppo di strati trasparenti e conduttivi alternativi a quelli disponibili in commercio sia lo sviluppo di processi facilmente scalabili su larga area che mirino ad un aumento dell'efficienza e della stabilità dei dispositivi. La ricerca a livello internazionale punta sia all'utilizzo di strati assorbitori più efficaci, che ad un miglioramento dell'intrappolamento della radiazione all'interno del dispositivo, puntando comunque all'utilizzo di substrati a più basso costo. In relazione all'ottenimento di un miglior confinamento ottico è stato dato notevole impulso alle cosiddette "strategie di light-trapping" che consentono di aumentare la quantità di luce assorbita nel dispositivo con conseguente aumento delle correnti foto-generate e miglioramento dell'efficienza finale del dispositivo stesso [1-3].

Il confinamento ottico della radiazione solare all'interno di un dispositivo a film sottile è un elemento cruciale per ottenere alte efficienze di conversione con spessori contenuti di materiale attivo. L'intrappolamento della luce all'interno di una cella solare è ottenuto mediante lo sviluppo di tecniche che si basano sull'utilizzo di un ossido trasparente e conduttivo (TCO) con una superficie di adeguata rugosità. In alternativa al consolidato utilizzo di TCO naturalmente testurizzati, la messa a punto di un processo che operi direttamente sul substrato di vetro con la creazione di una superficie di adeguata rugosità consentirebbe due differenti approcci di elevato valore tecnologico: i) poter utilizzare strati di TCO molto sottili fabbricati con tecniche per larga area e di basso costo quali lo sputtering; ii) poter fabbricare strati di TCO a doppia testurizzazione tramite tecnica Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD). Infatti, relativamente al primo approccio, l'impiego della tecnologia sputtering per la deposizione di TCO su vetro flat non offrirebbe la possibilità di realizzare direttamente uno strato testurizzato atto a realizzare dispositivi fotovoltaici a film sottili di silicio con elevate performance. La testurizzazione con adeguata morfologia del substrato di vetro su cui viene depositato il TCO mediante sputtering risulta quindi indispensabile per scatterare la luce incidente e garantirne il massimo assorbimento nel dispositivo.

Gli approcci su descritti per la testurizzazione del substrato hanno la caratteristica di poter essere scalabili a grandi dimensioni per impiego industriale.

Diversi metodi di testurizzazione del vetro sono stati proposti e sviluppati in anni recenti per applicazioni nel fotovoltaico a film sottile: etching chimico con acido fluoridrico[4], deposizione di coating da soluzioni liquide (tramite tecniche sol-gel) contenenti sfere di SiO<sub>2</sub> [5], sabbiatura [6], hot-embossing [7], Aluminium Induced Texture (AIT) [8], etching da plasma o reattivo con o senza litografia [9, 10]. E' riportato che vetri con superficie testurizzata ricoperti con TCO sono stati utilizzati in qualità di elettrodi frontali in celle solari a film sottile di silicio [11-13] con l'obiettivo di migliorarne le prestazioni tramite effetto light-trapping.

Nella fabbricazione di moduli a film sottili vengono impiegati substrati di vetro rivestiti con strati testurizzati di TCO e attualmente il monopolio della produzione e commercializzazione è detenuto essenzialmente dalla Pilkington e dalla Asahi Glass Corporation (AGS), in entrambi i casi SnO<sub>2</sub>:F prodotto con tecnica AP-CVD il cui costo è di circa 10 €/m<sup>2</sup>. Manca allo stato attuale un mercato competitivo che porti ad un abbassamento dei costi, quindi lo sviluppo di attività di ricerca miranti all'ottenimento di substrati testurizzati risulta strategico.

L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di sviluppare una tecnica per produrre substrati di vetro testurizzati in grado di determinare un efficiente effetto di light-trapping nelle celle fotovoltaiche.

Il metodo AIT, sperimentato da altri gruppi su vetro borosilicato [8], è stato nella presente sperimentazione applicato su vetro Corning del tipo Eagle XG comunemente impiegato come substrato nei laboratori di ricerca sul fotovoltaico.

Sui vetri testurizzati la deposizione del TCO verrà sperimentata sia mediante sputtering (singola testurizzazione) che mediante CVD (doppia testurizzazione). L'efficacia della testurizzazione dei substrati di vetro verrà testata con la fabbricazione di dispositivi fotovoltaici a film sottili di silicio.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Metodologie sperimentali

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

L'attività sperimentale è stata sviluppata attraverso più obiettivi sequenziali:

- Sviluppo di un vetro testurizzato ed ottimizzazione delle sue caratteristiche di rugosità superficiale
- Deposizione di film di TCO sul lato testurizzato del vetro utilizzando tecniche di deposizione differenti
- Realizzazione di dispositivi fotovoltaici a film sottile su tale substrato (TCO/ textured glass).

Il primo obiettivo è stato lo sviluppo di un'ideale metodologia per l'ottenimento di substrati di vetro Eagle XG testurizzato ed è stata condotta attraverso le seguenti fasi:

1. Deposizione di un layer di Al su vetro flat
2. Annealing per indurre la reazione redox
3. Etching chimico per rimuovere i prodotti di reazione
4. Caratterizzazione della superficie risultante

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

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

Dalle misure spettrofotometriche e dalle immagini AFM sono stati derivati il fattore di Haze e la rugosità quadratica media (RMS) rispettivamente, entrambi parametri importanti per definire le proprietà di scattering delle superfici.

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

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

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

Il fattore di Haze è definito dalla relazione:  $H(\lambda) = Td(\lambda) / T(\lambda)$

dove  $Td$  e  $T$  sono rispettivamente la Trasmittanza diffusa e globale. Anche il fattore di  $H$  è un parametro mediato non solo sul range spettrale ma anche sull'area dello spot del fascio incidente.

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

## 2.2 Sviluppo di vetri testurizzati mediante tecnica AIT

La reazione redox tra metallo (M) e vetro (V) è una reazione tra reagenti allo stato solido.

Le reazioni *solido - solido* presentano delle caratteristiche notevolmente differenti rispetto alle reazioni liquide e gassose condotte in fase omogenea. I solidi non hanno il grado di libertà traslazionale per cui l'incontro tra i reagenti può avvenire solo in corrispondenza di un numero limitato di punti. Ne consegue che un ruolo determinante è giocato dalla struttura e dai difetti all'interfaccia e, pertanto, soddisfatto il prerequisito del bilancio energetico, l'aspetto limitante alla reazione è il percorso microscopico che i reagenti devono seguire lungo l'interfaccia piuttosto che valutazioni termodinamiche.

La reazione, se energeticamente possibile, avviene in corrispondenza dei punti di contatto tra le due strutture cristalline. Man mano che essa procede, si formano nuclei della soluzione solida (SS) che si accrescono creando interfacce  $M - SS$  e  $V - SS$ . Affinché l'accrescimento dei nuclei sia possibile, è necessario che esista un trasporto di massa dei reagenti attraverso lo strato SS per garantirne l'approvvigionamento: in altri termini, i reagenti devono avere la capacità di muoversi e deve sussistere un percorso attraverso il quale ciò possa avvenire.

La diffusione è un fenomeno che nei materiali bulk avviene all'interno del volume del materiale, mentre nei film sottili, avviene secondo percorsi preferenziali quali le dislocazioni, i bordi di grano (modulabili con le condizioni di deposizione del film metallico) e le superfici esterne (regioni in cui il reticolo perde periodicità): pertanto altro prerequisito è che la specie diffondente (ragionevolmente gli atomi di metallo) debba avere raggio atomico confrontabile con le dimensioni dei percorsi preferenziali (Teoria Chapman-Enskog [14]).

La mobilità dei reagenti attraverso l'interfaccia  $M - V$  è innescata da processi di migrazione che, durante l'annealing, danno luogo a processi diffusionali a cui contribuiscono due diverse concause: gli stress tensili che si registrano a causa dei diversi coefficienti di espansione termica tra l'alluminio ed il vetro ed i difetti residuali che, invece, si generano in corrispondenza dei punti di nucleazione. La relazione empirica che

valuta l'andamento della diffusione nei solidi con la temperatura è del tipo:  $D(T) = D_0 e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$  dove  $D_0$  è una costante che dipende dal materiale e  $\Delta E$  è la soglia di energia necessaria per l'attivazione del processo diffusivo (determinabile solo empiricamente).

Da quanto detto, risulta una regola empirica per selezionare il reagente metallico attraverso le sue caratteristiche: una temperatura di fusione superiore a quella di riduzione dei legami del vetro (in particolare del legame  $SiO_2$ ) ma non tanto da inficiarne la mobilità.

La temperatura di annealing deve essere comunque inferiore alla temperatura di rammollimento del substrato.

Il vetro utilizzato è un alcalino-allumino-boro silicato prodotto dalla Corning Glass del tipo Eagle XG di spessore 1.1 mm e con una temperatura di strain pari a 669 °C.

Le considerazioni già fatte e le specifiche del substrato suggeriscono che il metallo sarà la specie diffondente pertanto la cinetica della reazione risulta favorita se il raggio atomico del metallo è molto inferiore alla distanza tra gli atomi di O ( $\sim 3\text{\AA}$ ) mentre il bilancio termodinamico sarà avvantaggiato se il potenziale di ossido-riduzione del metallo è inferiore a quello del  $SiO_2$  (-0.84eV).

Sono state analizzate le proprietà termodinamiche e cinetiche di tre differenti metalli (Tab. 1): zinco (Zn), alluminio (Al) e titanio (Ti). Sono stati depositati film sottili su substrato di vetro Eagle XG e sottoposti ad annealing a differenti temperature e per differenti durate. Solo l'alluminio ha dato luogo a reazione redox.

**Tabella 1. Proprietà termodinamiche e cinetiche dei metalli investigati.**

	Potenziale di ossido riduzione (ev)	Raggio ionico (Å)	Temperatura di Fusione (°C)
<b>Zn</b>	-0.76	0.74	419.4
<b>Al</b>	-1.66	0.53	660.2
<b>Ti</b>	~ -1.9	0.61	1690

Inoltre sui film di Al sono state riscontrate disuniformità di testurizzazione (fig.1) imputabili a fenomeni di stress termici dovuti ai differenti coefficienti di espansione tra metallo ( $\sim 10^{-5} K^{-1}$ ) e vetro ( $\sim 10^{-6} K^{-1}$ ) che se da un lato contribuiscono alla diffusione dall'altro inducono una disuniformità di testurizzazione. Un possibile futuro sviluppo può essere l'investigazione di materiali con coefficienti di dilatazione termica tali da indurre stress "controllati".



**Figura 1. Immagine ottica delle linee di stress termico presenti su una superficie di vetro dopo annealing.**

L'Al è stato depositato mediante sputtering MF in configurazione magnetron planare ad una pressione di processo  $p = 9.5 \mu\text{bar}$ ,  $v_{\text{scansione}} = 2000 \text{mm/min}$ , in assenza di riscaldamento del substrato. La densità di potenza è stata variata nel range  $[3.4 \div 10.1] \text{W/cm}^2$  per ottenere impacchettamenti differenti.

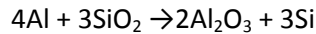
I trattamenti di annealing sono stati effettuati in una fornace *Lenton* che può operare in vuoto, in aria ed in atmosfera controllata. La temperatura del campione è stata misurata mediante una termocoppia *Watlow*.

I prodotti di reazione sono stati rimossi mediante etching chimici in soluzioni differenti attraverso due step. Il primo step prevede il trattamento in una soluzione di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  all' 85% a  $130^\circ\text{C}$  per 10' per rimuovere l'allumina anfotera ed i gruppi  $\text{OH}^-$ . Il secondo step, invece, prevede un passaggio di durata variabile tra i 15s ed i 35s in un bagno ad ultrasuoni a  $30^\circ\text{C}$  con una soluzione al 5% di  $\text{HF}:\text{HNO}_3$  in rapporto 1:1. L'acido fluoridrico attacca i legami Si-O, mentre l'acido nitrico rimuove l'alluminio non reagito.

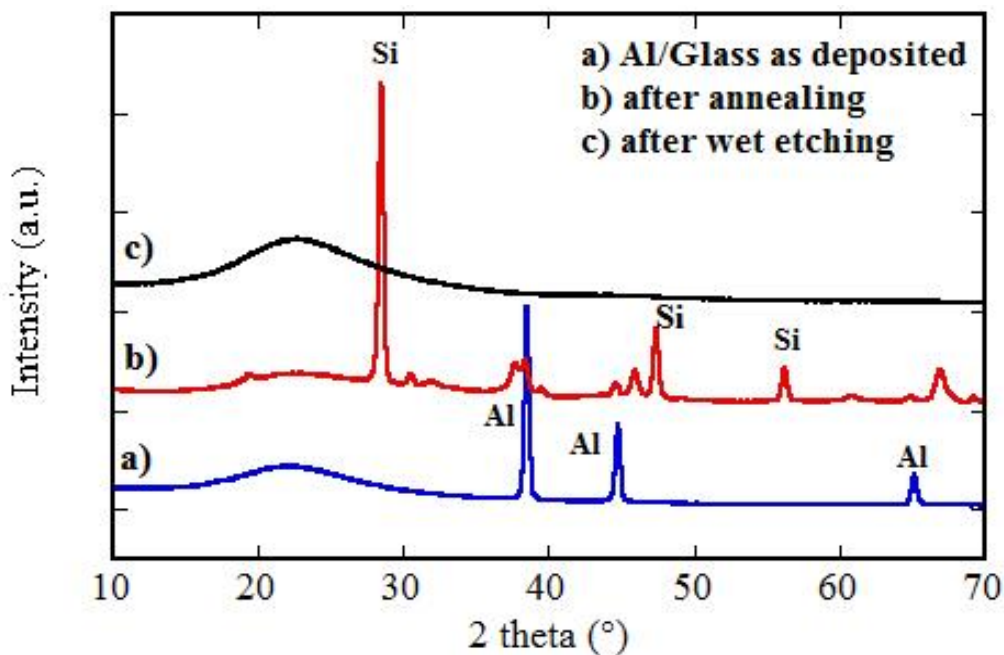
Le variazioni strutturali verificatesi durante il trattamento AIT sono state analizzate mediante diffrazione ai raggi-x. In Fig. 2 lo spettro a) si riferisce ad un film di Al depositato su vetro. Sono visibili le riflessioni della struttura cubica dell'alluminio relative ai piani (111), (200) e (220) a  $2\theta = 38.5, 44.8$  e  $65.2$  rispettivamente. Lo spettro b) mostra i riflessi presenti dopo trattamento di annealing a  $610^\circ\text{C}/40 \text{min}$  dovuti all'interazione dell'Al con i silicati presenti nel vetro. Si nota la presenza di piccole quantità di Al non reagito, la



formazione di silicio cristallino e di piccole quantità di  $Al_2O_3$ . Il silicio presenta i riflessi (111), (220), (311) e (400) a valori di  $2\theta = 28.5, 47.4, 56.2$  e  $69.2$  rispettivamente, mentre tutti i picchi non contrassegnati sono relativi all'  $Al_2O_3$ . Questo conferma l'avvenuta reazione redox tra Al e superficie del vetro secondo la seguente reazione:



Infine, lo spettro c) si riferisce al substrato dopo rimozione dei prodotti di reazione mediante etching chimico. Lo spettro risultante indica che si è avuta completa rimozione dei prodotti di reazione ed è simile a quello di un substrato di vetro non sottoposto ad alcun trattamento. Questo indica che il processo AIT non induce danni nel substrato di vetro.



**Figura 2.** Spettri di diffrazione a raggi-x di un substrato di vetro Corning con a) film di Al, b) dopo annealing in forno e c) dopo attacco chimico

E' stato condotto uno studio sistematico sul ruolo dei vari parametri coinvolti nel metodo AIT. I differenti parametri sono stati variati e le analisi risultanti sono state utilizzate per avere una migliore comprensione della correlazione tra i parametri del processo AIT e la risultante tessitura superficiale. In particolare è stata analizzata l'influenza dei seguenti parametri:

1. Spessore del film di Al
2. Potenza di deposizione dell'Al
3. Temperatura e durata dell' annealing
4. Atmosfera di reazione (annealing in azoto o aria)

### 1) Spessore del film di alluminio

Fissata la temperatura, il tempo di annealing, il gas e le condizioni di deposizione è stato variato lo spessore del layer di alluminio ( $Th_{Al}$ ), in particolare sono stati depositati layer di 100nm, 200nm, 290nm e 380nm. Le immagini al microscopio ottico (Fig. 3) evidenziano che all'aumentare dello spessore di Al aumenta l'uniformità su scala macroscopica.

Questo aspetto è meglio chiarito dalle immagini SEM riportate nella Fig. 4. Si può evidenziare quanto segue:

- per spessori di Al di 100nm, la reazione chimica tra Al e vetro non è avvenuta completamente, infatti si osservano regioni non testurizzate.
- per spessori di Al superiori ai 200 nm la reazione chimica di attacco è sempre completamente avvenuta in maniera abbastanza uniforme.
- la superficie è costituita da cavità a forma di U le cui dimensioni aumentano all'aumentare dello spessore di alluminio, da 0.5  $\mu\text{m}$  fino a 2  $\mu\text{m}$ .

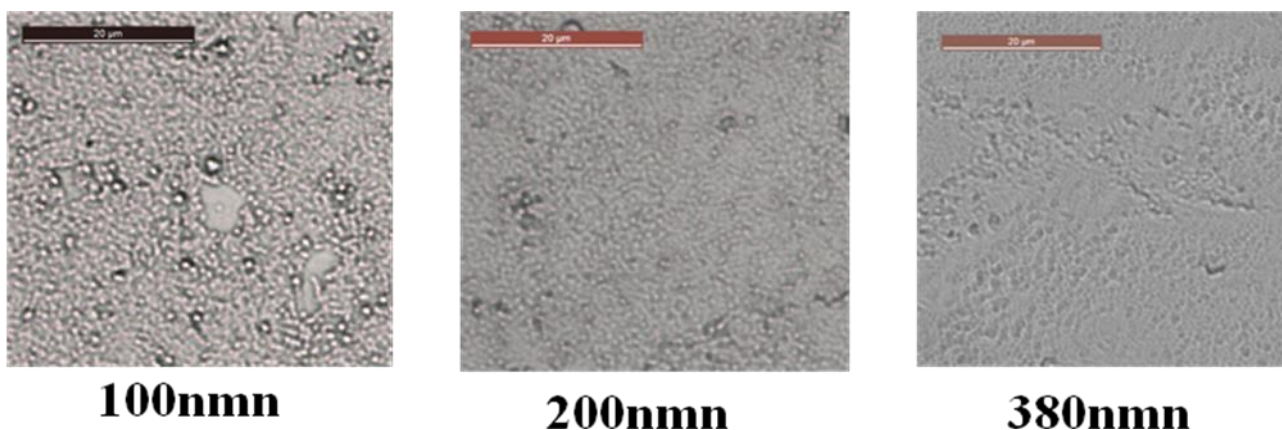


Figura 3. Immagini al Microscopio ottico della testurizzazione ottenuta con diversi spessori di Al.

- a spessori di Al più elevati (380 nm) la reazione diviene fortemente anisotropa, la forma dello scavo varia, si formano cavità multiple che penetrano in profondità (vedi Fig. 5) dando luogo ad una elevata disuniformità superficiale.
- la differenza in profondità degli scavi è ben visibile dai profili misurati dalle immagini AFM in Fig. 6, in cui la distanza picco-valle nei campioni ottenuti da 380 nm di Al supera i 300 nm.
- la rugosità RMS (vedi Tab. 2) aumenta da 70 a 100 nm.
- analogamente il fattore di Haze, che è un indice delle proprietà di scattering delle superfici aumenta all'aumentare dello spessore di alluminio.

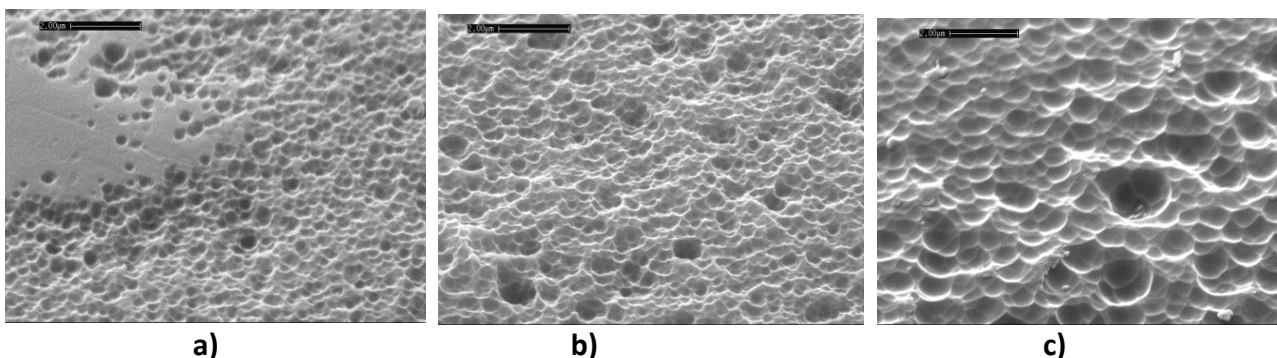


Figura 4. Immagini SEM della morfologia superficiale ottenuta su vetri trattati con tecnica AIT a differente spessore di Al: a)100 nm, b)200 nm e c)380 nm.

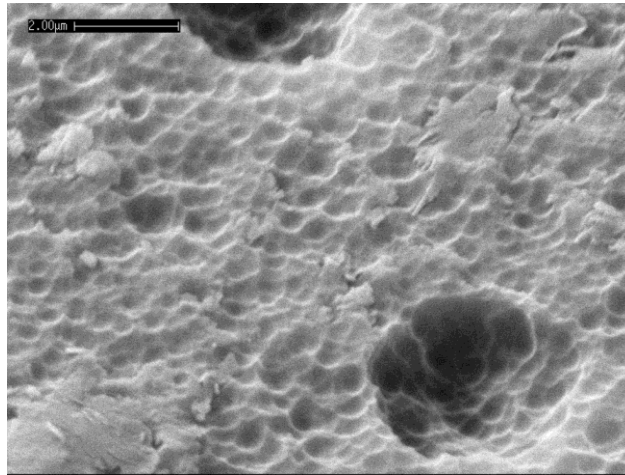


Figura 5. Immagine SEM della superficie di scavo a cavità multiple di substrato testurizzato con tecnica AIT da uno spessore di Al di 380 nm.

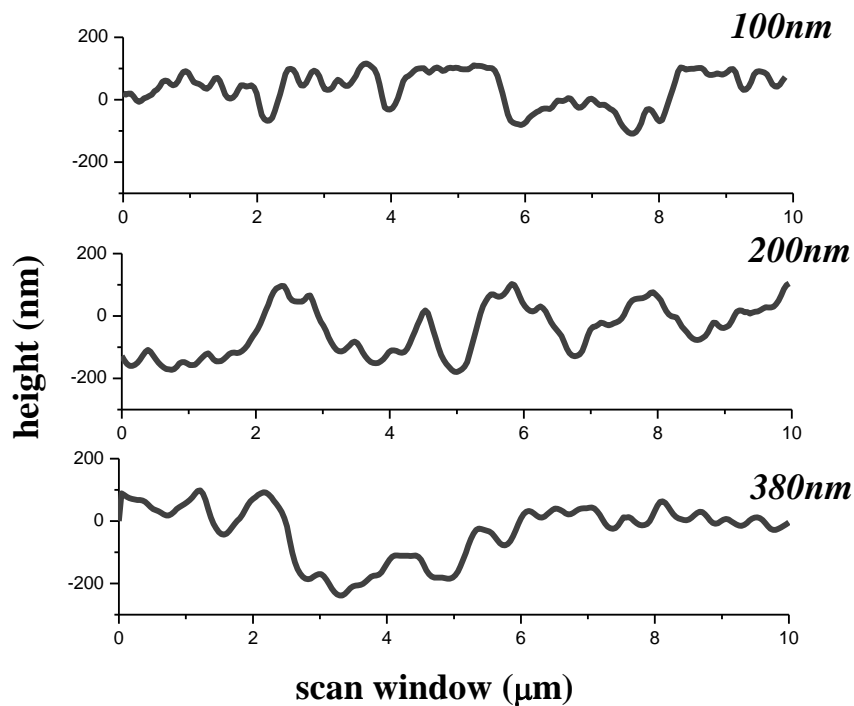


Figura 6. Profilo di scansione da immagini AFM della profondità di scavo della superficie testurizzata da differenti spessori di Al.

Da quanto riportato emerge che lo spessore di Al utilizzato influenza fortemente sia il completamento della reazione tra l'Al ed i silicati del vetro, sia la forma, le dimensioni e la profondità delle cavità e di conseguenza le capacità di scattering delle superfici testurizzate.

Tabella 2. Misura dei parametri di scattering al variare dello spessore del layer di Al.

Th <sub>Al</sub>	H (%)	RMS(nm)
100	21.6	70
200	26.9	75
290	28.0	85
380	30.1	100

## 2) Potenza di deposizione del film di Al

In letteratura è ben noto che i parametri che influenzano la crescita dei film sottili di un metallo depositati per sputtering sono la pressione di processo, il rapporto tra la temperatura del substrato e la temperatura di fusione del metallo da depositare, la polarizzazione del substrato e la potenza di alimentazione.

Al variare dei parametri di processo varia il grado di impacchettamento della struttura cristallina, le dimensioni dei grani ed i difetti strutturali. L'influenza di ciascun parametro sulle proprietà strutturali del film sottile è chiarita dal *Structure Zone Model* (SZM) [15]. L' SZM stabilisce che al crescere della potenza di alimentazione aumenta il rate di deposizione, il grado di cristallinità e la rugosità mentre diminuisce la resistività.

Fissata la temperatura, il tempo di annealing, il gas e lo spessore del layer di Al, per studiare gli effetti dell'impacchettamento sulla testurizzazione del vetro, è stata variata la potenza di alimentazione del target nel range [1000 ÷ 3000]W.

In Fig. 7 sono confrontate le morfologie di superfici testurizzate da processi AIT di campioni depositati ad una potenza di 1000 W e 3000 W.

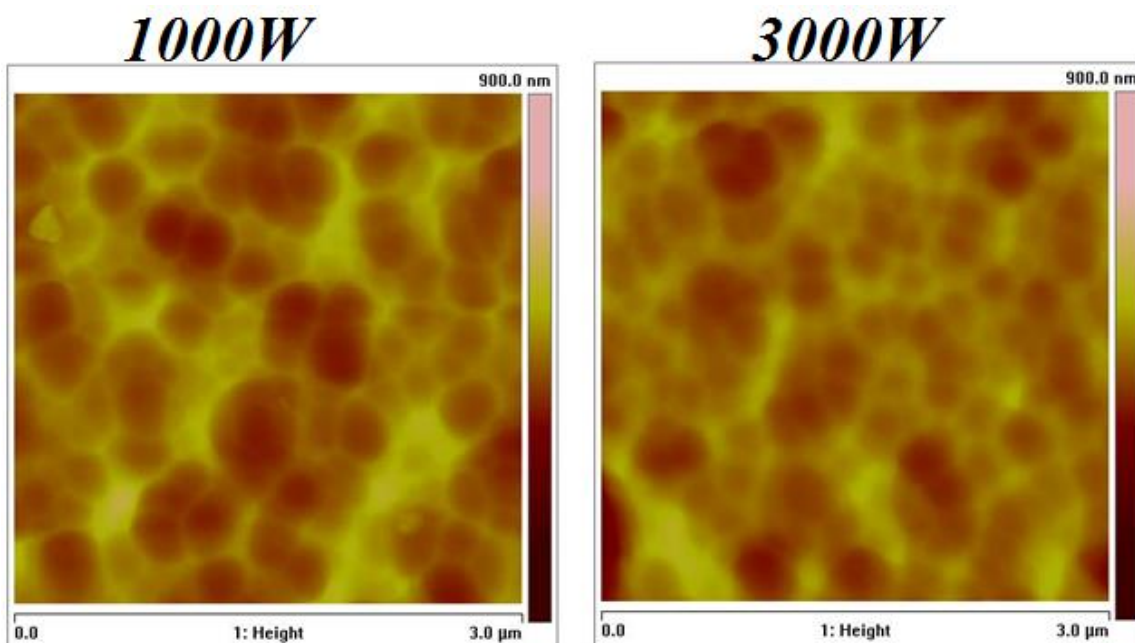


Figura 7. Testurizzazione al variare della potenza di alimentazione del target di Al

Al crescere della potenza di sputtering, le analisi condotte mostrano che:

- ✓ La morfologia superficiale (immagini AFM di fig. 7) varia al crescere della potenza di sputtering, la distribuzione degli scavi è più uniforme e le dimensioni più piccole e regolari.
- ✓ L'andamento del fattore di Haze (fig. 8) evidenzia che le proprietà di scattering diminuiscono al crescere della potenza di alimentazione.

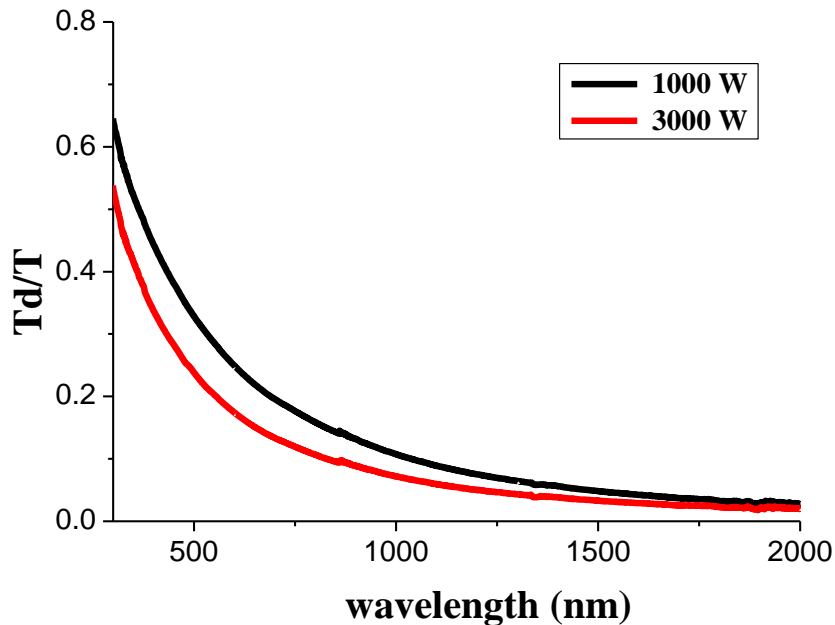


Figura 2. Andamento del Fattore di Haze per differenti potenze di deposizione del layer di Al.

## 2) Temperatura e durata dell' annealing

A parità di altre condizioni di processo, è stata variata la temperatura di annealing  $T_{ann}$  nel range [500-630]°C.

In Fig. 9 sono riportate le micrografie ottiche di tre substrati sottoposti ad annealing a temperature diverse prima dell'attacco chimico. Le regioni non attaccate (in blu) si riducono all'aumentare della temperatura ed aumentano le zone (aspetto dorato) reagite con formazione di Si. Le evidenze sperimentali mostrano che:

- I.  $T_a \leq 580^\circ\text{C}$  la reazione redox non avviene;
- II.  $590^\circ\text{C} \leq T_a < 604^\circ\text{C}$  la reazione è solo parziale;
- III.  $T_a \geq 604^\circ\text{C}$  la testurizzazione è uniforme su scala microscopica.

Queste evidenze indicano che al di sotto dei 600 °C l'energia termica fornita non è sufficiente ad attivare la reazione di riduzione del silicio e di ossidazione dell'alluminio in quanto insufficiente a rompere il legame Si-O. I campioni ottenuti a temperature superiori a 590 °C sono stati caratterizzati sia otticamente che morfologicamente.

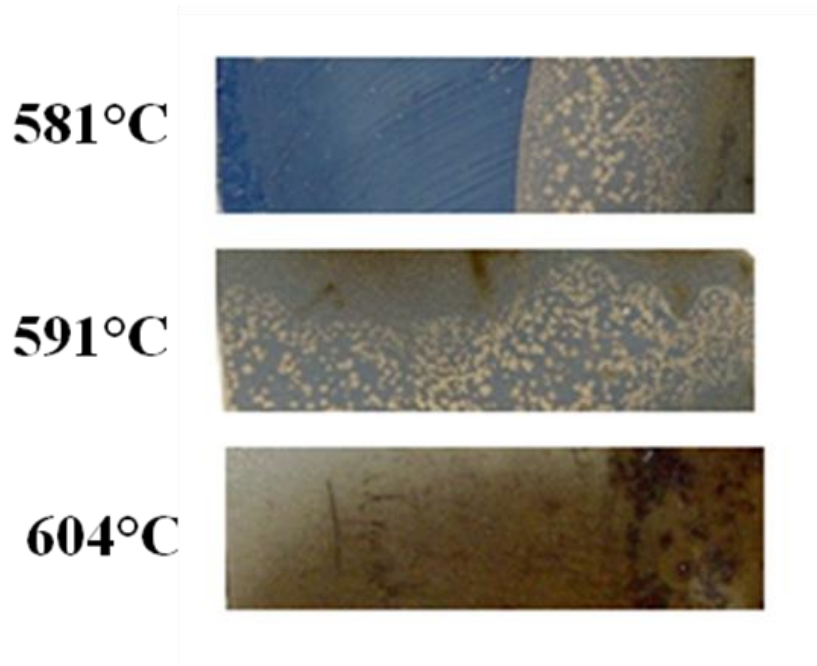


Figura 3. Aspetto di campioni sottoposti ad annealing a temperature differenti, prima dell'etching chimico. Le zone dotate indicano formazione di silicio mentre quelle in blu regioni non reagite.

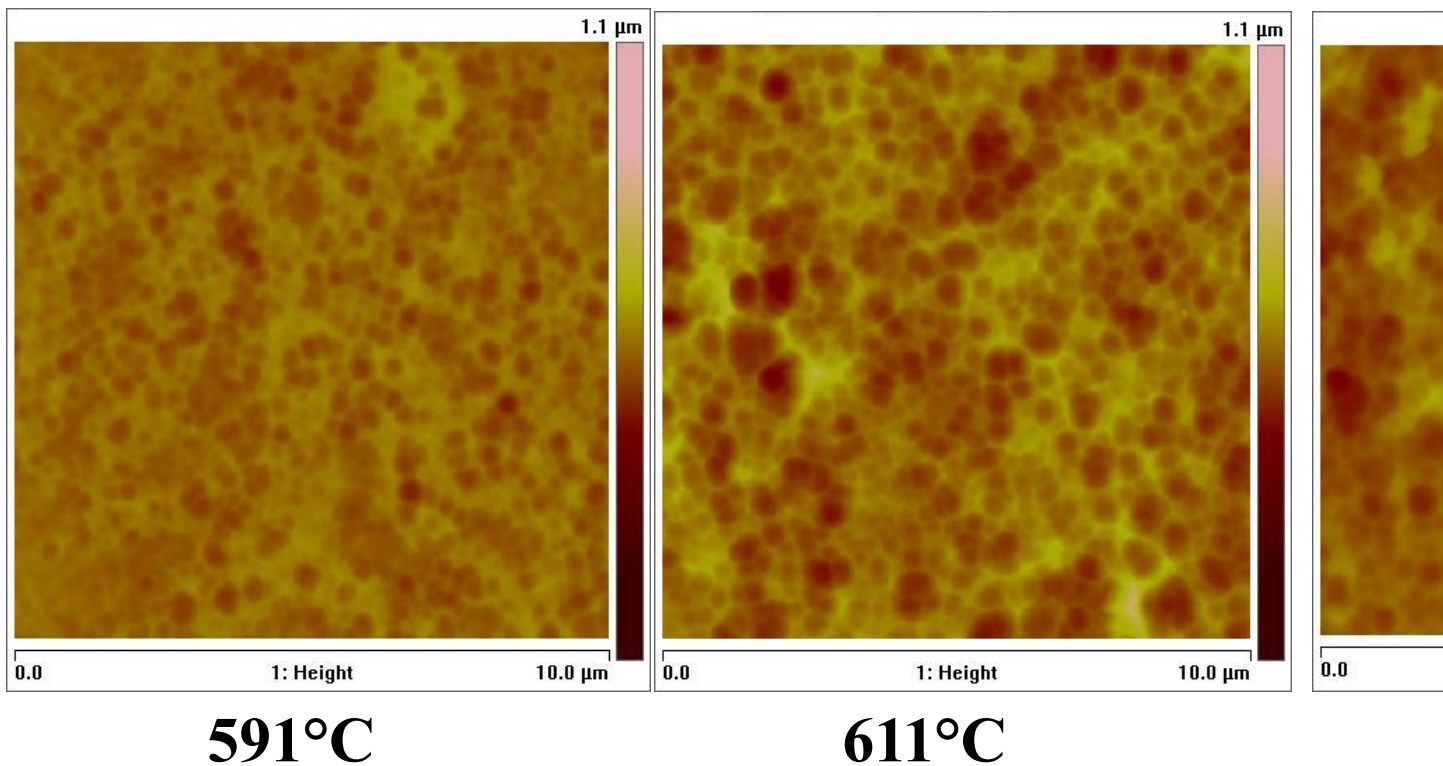


Figura 4. Immagini AFM della superficie testurizzata al variare della temperatura di annealing.

Nelle immagini AFM (Fig. 10) delle superfici testurizzate per  $T_{ann}=591^{\circ}\text{C}$ , si osservano aree non testurizzate con scavi piccoli, infatti, il profilo di scavo indica cavità piccole e poco profonde. Le dimensioni delle cavità

aumentano all'aumentare della temperatura. Per temperature molto alte (629°C) il profilo di scavo indica la presenza di cavità multiple molto profonde (Fig. 11).

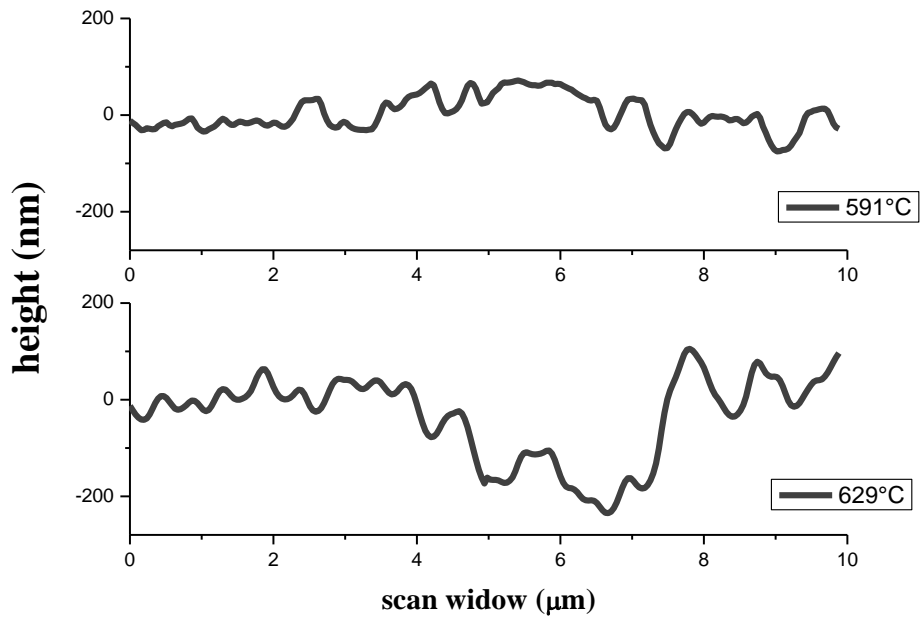


Figura 5. Profilo di scansione da immagini AFM della profondità di scavo della superficie testurizzata a differenti temperature di annealing.

La caratterizzazione ottica conferma le osservazioni morfologiche, a 611 °C le proprietà di scattering delle superfici presentano un massimo ed all'aumentare della temperatura non aumentano ulteriormente (Fig. 12 e Tab. 3).

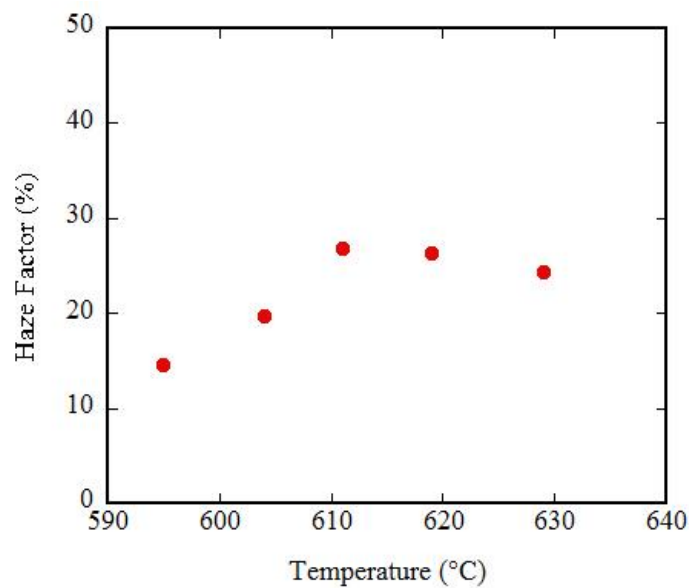


Figura 12 - Andamento del fattore di Haze delle superfici di vetro testurizzate al variare della temperatura di annealing.

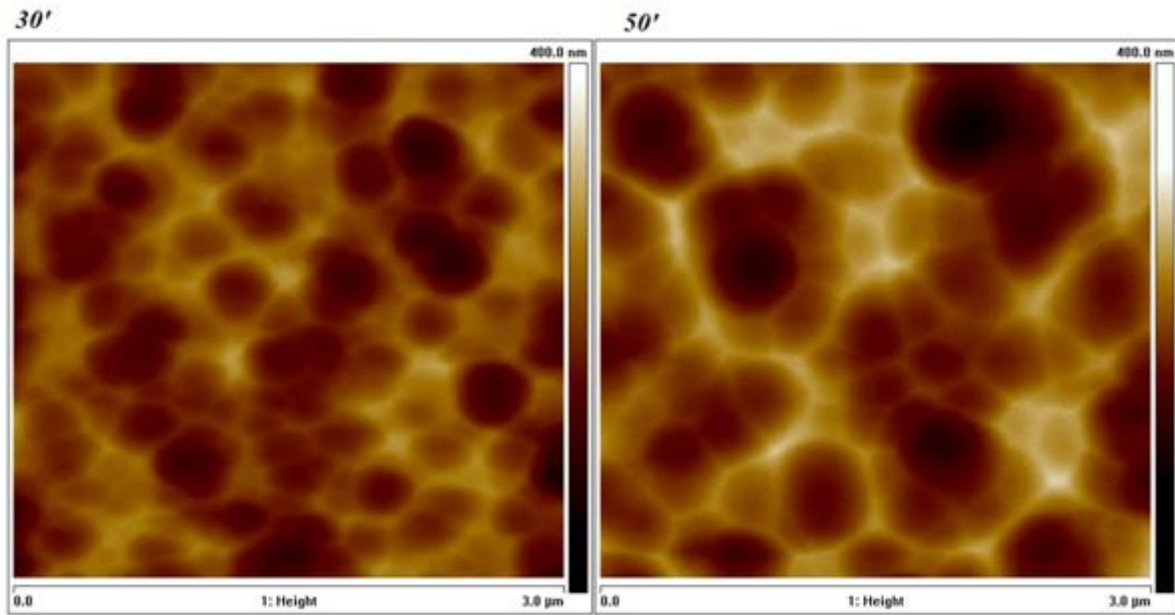
Dalla morfologia delle superfici testurizzate e dalle misure di scattering si evince che:

- ✓ Esiste una temperatura di attivazione della reazione chimica;
- ✓ Al crescere della temperatura il fattore di Haze non è lineare ma ha un massimo per  $T_{ann}$  tra 610 e 620 °C, in corrispondenza di questo valore si misura anche un massimo di rugosità;
- ✓ A  $T_{ann}$  più elevate di 620 °C si formano cavità multiple che penetrano in profondità dando luogo ad una elevata disuniformità superficiale.

**Tabella 3. Misura dei parametri di scattering**

$T_{ann}(^{\circ}C)$	$H(\%)$	$RMS(nm)$
591	14.5	-
604	19.7	-
611	26.9	78
619	26.3	70
629	24.3	65





**Figura 6. AFM: Confronto tra la testurizzazione ottenuta con un tempo di annealing di 30' e 50'.**

A parità di tutti gli altri parametri è stata variata la durata dell'annealing da 20 a 50 minuti. Va precisato che la fornace adoperata per gli annealing ha una rampa di riscaldamento non modificabile. Questo aspetto risulta fortemente limitante per lo studio degli effetti dei tempi di annealing sulla testurizzazione del vetro in quanto non consente un reale controllo dei tempi di annealing.

In fig. 13, sono mostrate le immagini AFM delle superfici testurizzate al variare del tempo di annealing. Si osserva che per  $\Delta t_a \leq 30$  minuti le superfici non risultano completamente testurizzate, per  $\Delta t_a$  pari a 40 minuti la superficie è uniformemente testurizzata, infine per  $\Delta t_a \geq 50$  minuti la superficie è uniformemente testurizzata ma sono presenti profonde cavità di dimensioni laterali più ampie.

In fig.12 sono mostrati a confronto i profili di scavo per il campione annilato 30' e per quello annilato 50'. Appare evidente che al crescere del tempo di annealing cresce l'area e la profondità del singolo scavo.

In tab. 4, sono riportate le misure di scattering e di rugosità dei campioni oggetto di analisi. Le misure ottiche (fig. 14) suggeriscono l'esistenza di due trend diversi: annealing con durate inferiori o pari a 30 minuti hanno rugosità e fattori di scattering più bassi e annealing pari o più lunghi di 40 min risultano più rugosi e con una capacità di scattering maggiore.

**Tabella 4. Misura dei parametri di scattering . (\*): i campioni sono solo parzialmente testurizzati, le misure si riferiscono alle aree attaccate.**

$\Delta t$	$H(\%)$	$RMS(nm)$
<b>50</b>	<b>27.3</b>	<b>84</b>
<b>40</b>	<b>26.9</b>	<b>80</b>
<b>30(*)</b>	<b>20.0</b>	<b>75</b>
<b>20(*)</b>	<b>21.2</b>	<b>74</b>

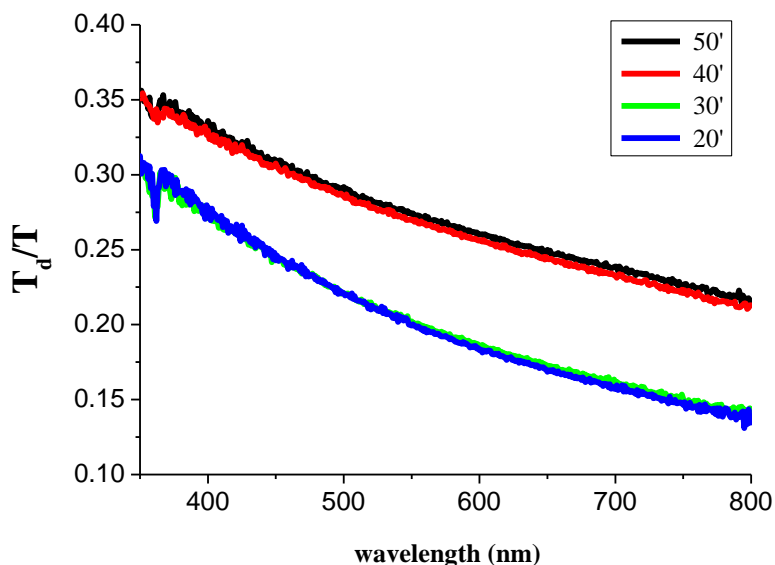


Figura 7. Fattore di Haze al variare della durata dell’annealing.

### 3) Atmosfera di reazione (annealing in azoto o aria)

Fissata la temperatura, il tempo di annealing, lo spessore e le condizioni di deposizione del film di alluminio è stata variata l’atmosfera di reazione nella fornace. Gli annealing sono stati condotti sia in aria che in flusso di azoto. In Fig. 15 sono riportate a confronto le immagini AFM della topografia superficiale ottenuta con annealing sia in aria che in azoto. Non si rilevano differenze nella morfologia dei due campioni, le rugosità delle superfici sono simili come pure le proprietà di scattering (H) valutate attraverso il fattore di Haze come è riportato in tab.5.

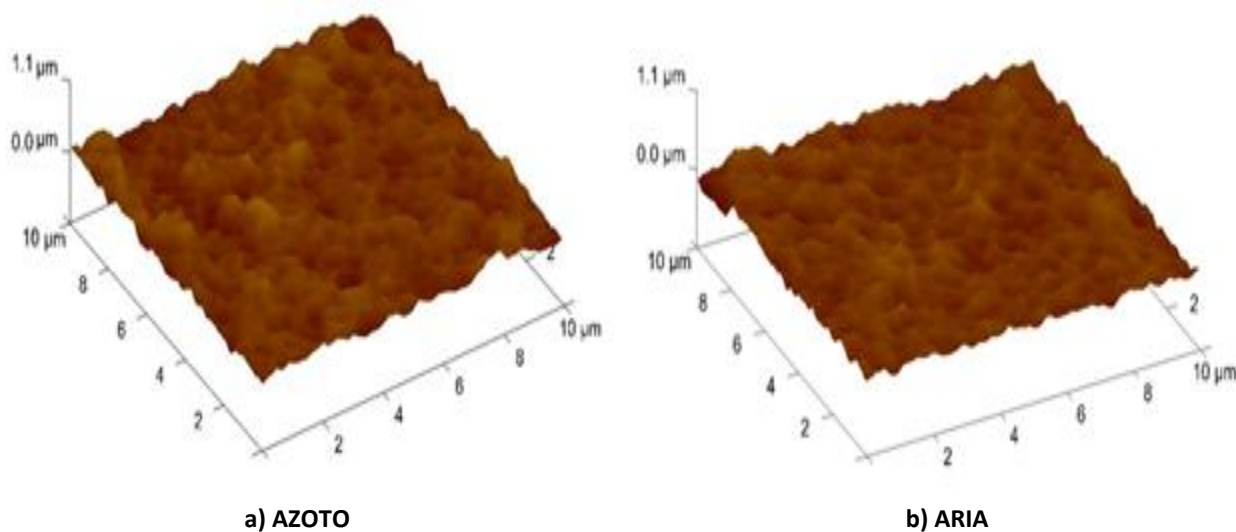


Figura 15. Immagini AFM di superfici trattate termicamente in ambienti differenti: a) flusso di azoto e b) aria.

Tabella 5. Misure delle proprietà di scattering (H) e della rugosità (RMS) delle superfici.

<i>Gas</i>	<i>T(°C)</i>	<i>H(%)</i>	<i>RMS(nm)</i>
Aria	612	26.9	75
N <sub>2</sub>	611	26.7	72

Lo scopo di questa prima parte dello studio è stato quello di analizzare la testurizzazione del vetro variando i parametri che influenzano la cinetica di reazione. Le indagini sperimentali hanno evidenziato che i parametri quali lo spessore di Al, la temperatura di annealing e la durata dell' annealing esercitano un ruolo molto importante ed hanno una forte influenza sulle caratteristiche delle superfici testurizzate. Non sono state evidenziate, invece, significative differenze di testurizzazione tra la reazione avvenuta in atmosfera di N<sub>2</sub> rispetto a quella avvenuta in aria. I risultati salienti si possono riassumere come segue:

- ✓ Esiste una soglia di temperatura al disotto della quale la reazione non avviene uniformemente;
- ✓ All'aumentare dei parametri di processo come lo spessore del film di Al, la temperatura e la durata dell'annealing, la testurizzazione aumenta e con essa la complessità del profilo di scavo.
- ✓ Va sottolineato che la trasmittanza totale del vetro testurizzato non risulta modificata rispetto al vetro piano.
- ✓ Da quanto mostrato si può concludere che trattamenti termici con film di alluminio di spessore di 200 nm e condotti a temperature intorno ai 610 °C per 40 min sono quelli che danno i risultati migliori in termini di uniformità di testurizzazione e tipologia di rugosità superficiale del vetro.

## 2.3 Deposizione di TCO su vetri testurizzati

### 2.3.1 GZO depositato per sputtering

Film sottili di ZnO drogato Gallio (GZO) sono stati depositati mediante sputtering magnetron planare operante in regime RF (MRC 643). I parametri di deposizione utilizzati sono: pressione = 4.0 mtorr, densità di potenza = 2.19 W/cm<sup>2</sup>. velocità di scansione = 50.0 cm/min in assenza di riscaldamento del substrato. Il rate di crescita del film depositato è 15 Å/s. Lo spessore dei film è di circa 800 nm.

I film ottenuti su vetro flat hanno una resistività di  $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  ed una trasmittanza dell' 84 %.

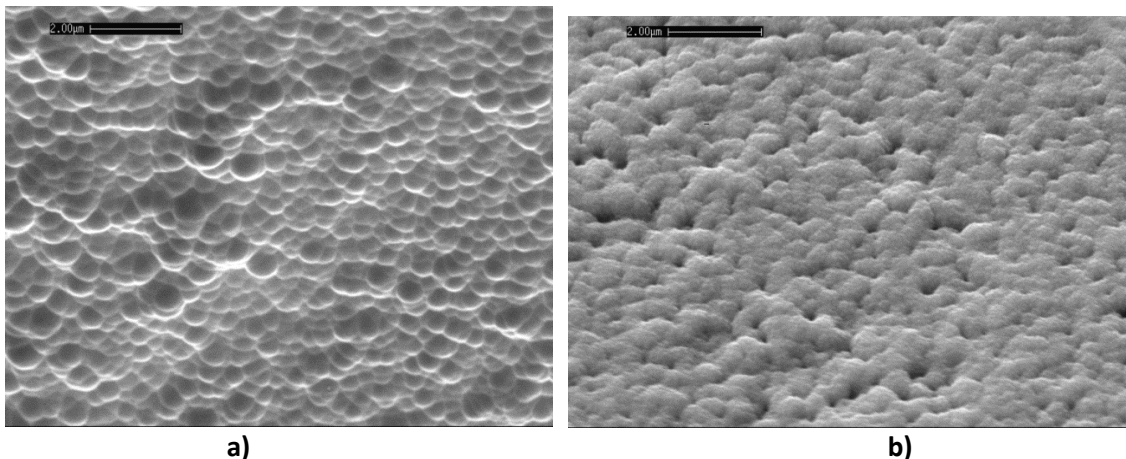


Figura 16. Immagini SEM della morfologia superficiale di: a) vetro testurizzato con processo AIT da Al di 200 nm e b) struttura GZO/vetro testurizzato

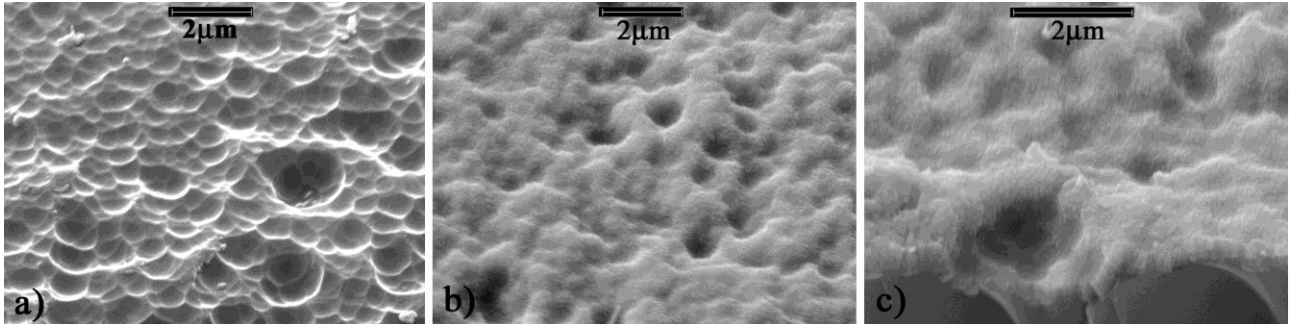


Figura 17. Immagini SEM della morfologia di: a) vetro testurizzato con processo AIT da Al di 380 nm, b) film di GZO/vetro testurizzato, c) vista in sezione dello stesso film di GZO/vetro testurizzato mostrante la variazione di spessore del deposito in presenza di profonde cavità.

Nelle Figure 16 e 17 è riportato il confronto dell'effetto che la differente morfologia delle superfici di vetro testurizzato ha sulla morfologia risultante del TCO depositato su di esso. Vetro rugoso, ottenuto da processo AIT con 200 nm di Al, è formato da cavità di forma e profondità abbastanza uniformi (vedi Fig. 16a). Il film di GZO depositato su questo substrato si presenta costituito da macroaggregati di cristalliti (vedi Fig. 18), aventi direzione preferenziale di crescita lungo il piano (002) e dimensioni di 230 Å, che ricoprono uniformemente il substrato, inoltre, una ridotta porosità è visibile (Fig. 16b). La Sheet Resistance misurata è di 13 ohm/□ e la resistività di  $9 \times 10^{-4}$  ohm cm.

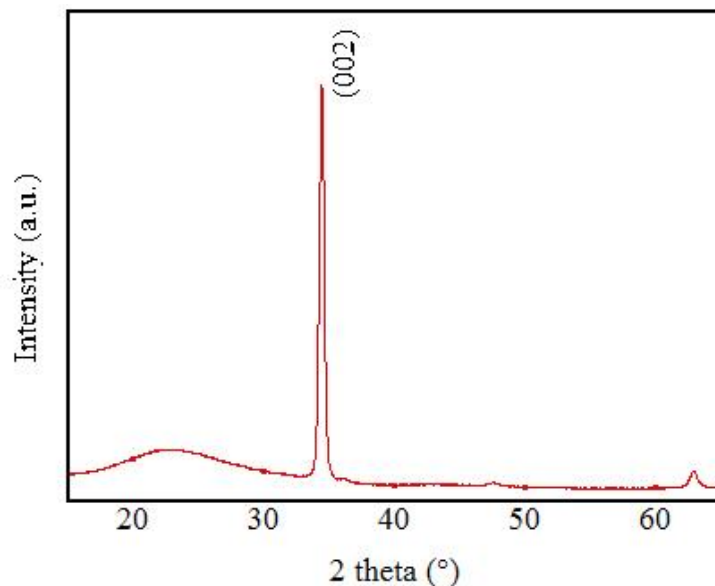


Figura 18. Spettro XRD di un film di GZO depositato su vetro testurizzato.

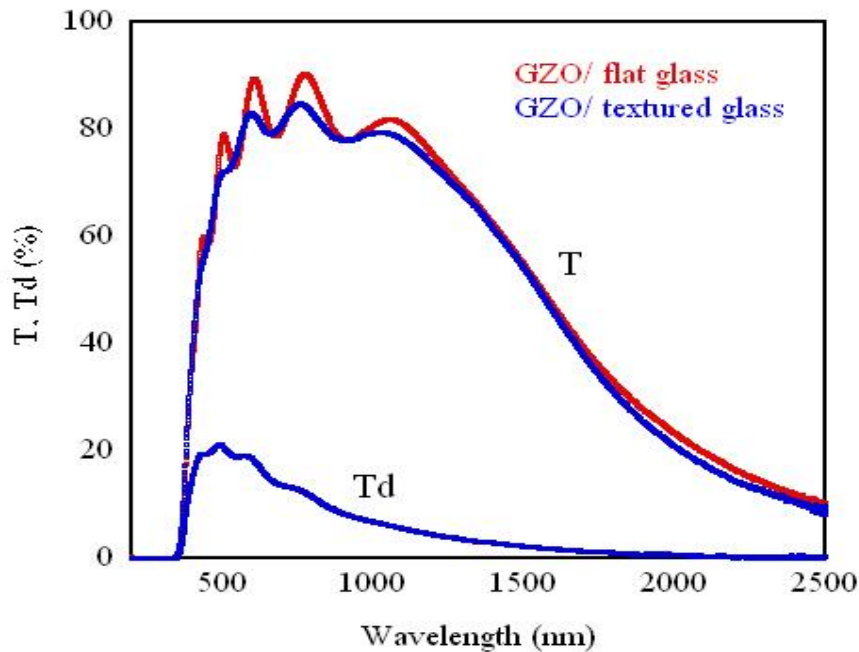


Figura 19. Trasmissione totale e diffusa di film di GZO depositati su vetro flat e su vetro rugoso.

Quando, invece, si utilizza come substrato vetro testurizzato partendo da 380 nm di Al che presenta una superficie molto più rugosa, con profonde cavità (Fig. 17a), la superficie del TCO risultante presenta droplets arrotondati con ampie porosità ed elevata rugosità superficiale (Fig 17b). Elevate cavità accentuano la “non-conformalità” di deposizione tipica dei processi di sputtering originando lungo le pareti delle cavità un assottigliamento del film come mostra la Fig. 17c. Questa seconda morfologia sembra poco adatta all’utilizzo in celle solari.

Le misure spettrofotometriche UV-Vis-NIR su campioni ottenuti da processi AIT con 200 nm di Al, mostrano una trasmittanza superiore all’80% in un ampio range spettrale di lunghezza d’onda (Fig. 19). Il confronto con la trasmittanza ottenuta con film di TCO su vetro flat mostra un abbattimento delle frange interferenziali per effetto dello scattering della luce diffusa presente in TCO/vetro testurizzato. In Fig. 20 è confrontato l’andamento del fattore di haze tra il vetro testurizzato e GZO/vetro testurizzato. Il fattore di Haze calcolato nel range spettrale 400-800 nm varia dal 26% nel vetro testurizzato al 35 % nella struttura GZO/vetro testurizzato.

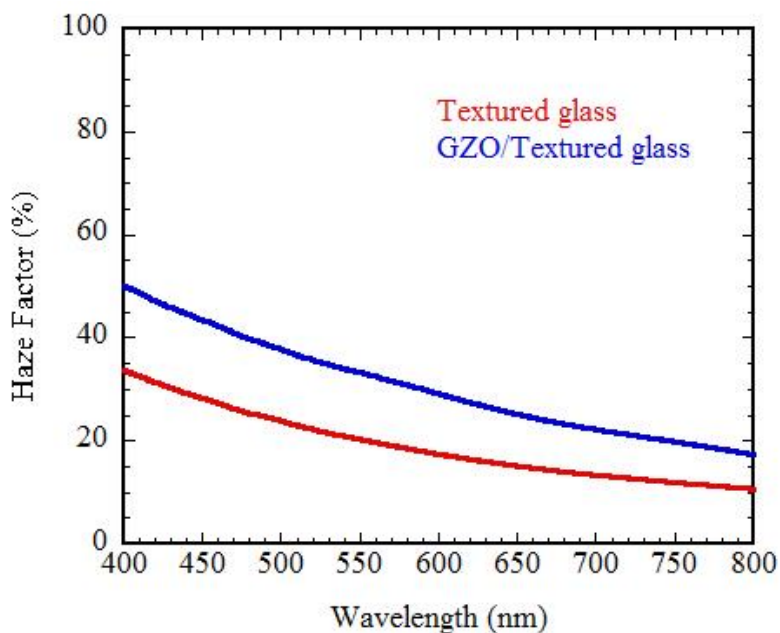


Figura 20. Fattore di Haze di film di GZO depositati su vetro flat e su vetro rugoso.

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

### 2.3.2 BZO depositato per MOCVD

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

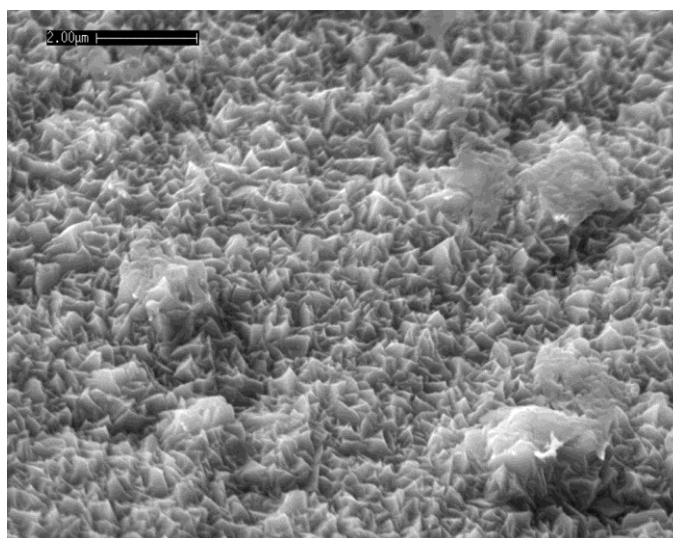


Figura 21. Immagine SEM della morfologia superficiale di un film di ZnO:B depositato per MOCVD su vetro rugoso.

I TCO con morfologia a semplice testurizzazione piramidale, tradizionalmente utilizzati, hanno uno scattering della luce elevato solo alle basse lunghezze d'onda ma quasi nullo nella regione rossa dello spettro, regione dove assorbe la cella microcristallina. Per superare questo aspetto in passato sono stati sviluppati TCO "Full Haze" a base di ZnO prodotto mediante MOCVD [16] e modificati con l'ausilio della tecnica del wet etching che consente di modulare e controllare la rugosità superficiale. Questo tipo di substrato, caratterizzato da una doppia testurizzazione, ha mostrato elevate proprietà di scattering in tutto l'intervallo spettrale di interesse nella tecnologia delle celle "micromorfe". Per superare i limiti della precedente metodologia (difficile ripetibilità del processo wet-etching, doppia deposizione del TCO) è stato valutato l'utilizzo di un metodo alternativo basato sulla testurizzazione del substrato e valutata la sua efficacia sul processo di induzione di crescita macrorugose con l'obiettivo sia di migliorare il confinamento ottico nel dispositivo che ad una riduzione del costo di produzione del substrato.

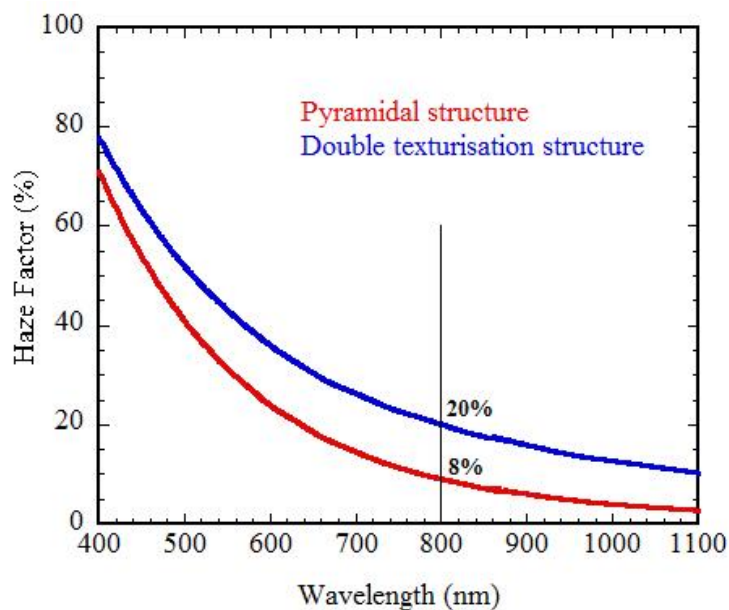


Figura 22. Andamento del fattore di Haze per film di BZO depositati su vetro flat e su vetro rugoso.

Pertanto, su vetro testurizzato tramite processo AIT sono state effettuate alcune deposizioni di ZnO:B (BZO) mediante tecnica MOCVD. Allo stato attuale sono stati testati solo vetri ottenuti da processi AIT con 200 nm di alluminio. La deposizione CVD è stata condotta ad una temperatura di 150°C e ad una pressione di 1 mbar, come drogante è stato utilizzato boro. Lo ZnO ottenuto con questa tecnica produce un materiale naturalmente testurizzato, costituito da grani piramidali. La morfologia superficiale dell'ossido depositato su vetro rugoso, come mostrato in Fig. 21, mostra la presenza di numerose strutture a doppia testurizzazione, pur non essendo ancora completamente sviluppato sull'intera superficie. Per questo TCO abbiamo registrato un deciso incremento della rugosità rispetto a quello depositato su vetro flat (da 58 nm ad 85 nm). Dalle misure di caratterizzazione ottica è stato ricavato il fattore di Haze e come riportato in Fig. 22 confrontato con la semplice struttura piramidale ottenuta su vetro flat. Si rileva un incremento del fattore di scattering della luce dall'8 al 20 % ad una lunghezza d'onda di 800 nm.

Questo risultato conferma la validità di questo approccio. L'utilizzo di substrati di vetro con superficie microstrutturata si è rivelato in grado di indurre crescite complesse ma ulteriore sperimentazione va ancora condotta, sia utilizzando substrati più rugosi sia ottimizzando la temperatura di deposizione nel processo MOCVD.

## 2.4 Realizzazione di dispositivi a film sottile di silicio

Allo scopo di valutare l'efficacia dei trattamenti condotti sul substrato di vetro e la loro applicabilità in dispositivi a film sottile di silicio, celle solari a base di silicio amorfo sono state realizzate utilizzando substrati di vetro testurizzato ricoperti con elettrodo frontale di ZnO:Ga depositato mediante sputtering. Il dispositivo realizzato è costituito da una struttura p-i-n di spessore complessivo 0.35  $\mu\text{m}$  e con back reflector in ZnO/Ag.

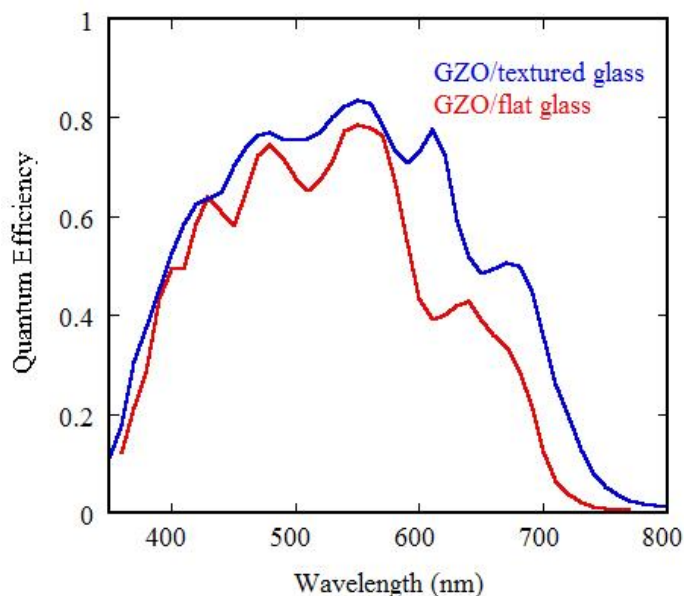


Figura 23 – Confronto della risposta spettrale e della riflettanza misurata su celle di silicio amorfo realizzate su substrato con elettrodo frontale di GZO su vetro flat e su vetro testurizzato con metodo AIT.

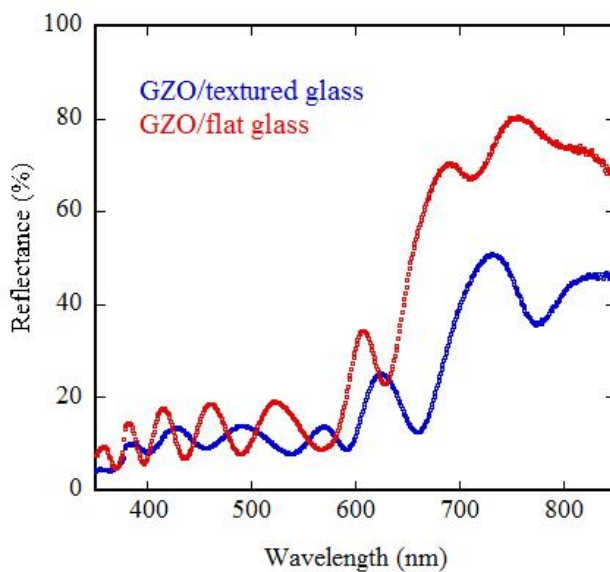


Figura 24. Confronto della riflettanza misurata su celle di silicio amorfo realizzate su substrato con elettrodo frontale di GZO su vetro flat e su vetro testurizzato con metodo AIT.

Nella Fig. 23 sono riportate a confronto le curve di efficienza quantica di un dispositivo realizzato su substrato di vetro con superficie flat e di un dispositivo realizzato su substrato di vetro con superficie



rugosa ottenuta mediante tecnica AIT. Queste risposte spettrali consentono di avere informazioni sul contributo delle varie parti dello spettro sulla raccolta delle cariche fotogenerate. Nella cella realizzata su substrato rugoso si può notare un consistente aumento dell'efficienza spettrale in tutto il range di lunghezza d'onda di interesse ed, in particolare, nella regione rossa dello spettro tra 600 ed 800 nm. La corrente fotogenerata risulta essere di  $13.9 \text{ mA/cm}^2$  mentre su vetro flat è di  $10.9 \text{ mA/cm}^2$ . Dalla misura emerge che nel dispositivo realizzato su vetro rugoso c'è un migliore intrappolamento della luce sia per effetto di un light-scattering più efficiente della radiazione incidente sia per un efficace effetto antiriflesso. Le frange interferenziali, sebbene ridotte rispetto al vetro flat, sono ancora visibili indicando che il light-scattering non è ancora completamente ottimizzato e questo potrebbe essere imputabile alla forma delle cavità ed al relativo angolo di scattering che vanno ancora migliorati. Le riflettanze spettrali condotte sulle celle (Fig. 24) confermano i risultati delle risposte spettrali, infatti mostrano un maggiore assorbimento della radiazione già a partire da 600 nm e per tutto il range delle alte lunghezze d'onda. Le prime celle realizzate hanno un'efficienza del 7.7 %, valore ancora leggermente basso e da imputare prevalentemente ad un basso valore del Fill Factor e ad un'elevata resistenza serie, entrambi potenzialmente attribuibili a problemi presenti all'interfaccia ZnO/p-Si:H. Questo risultato è molto incoraggiante e va nella direzione aspettata. Nonostante ulteriore sperimentazione vada ancora condotta per il miglioramento del dispositivo questo risultato conferma che il tipo di testurizzazione ottenuta e la dimensione dei particolari superficiali (ampiezza delle cavità) sono idonei ad indurre fenomeni di scattering della luce e che substrati di vetro testurizzati possono essere utilmente impiegati in dispositivi fotovoltaici.

### 3 Conclusioni

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

L'attività sperimentale si è sviluppata attraverso più obiettivi sequenziali:

- Sviluppo di un vetro testurizzato ed ottimizzazione delle sue caratteristiche di rugosità superficiale
- Deposizione di film di TCO sul lato testurizzato del vetro utilizzando tecniche di deposizione differenti
- Realizzazione di dispositivi fotovoltaici a film sottile su tale substrato (TCO/ textured glass).

E' stato condotto uno studio sistematico sul ruolo dei vari parametri coinvolti nel metodo AIT. I differenti parametri sono stati variati e le analisi condotte sulle superfici trattate sono state utilizzate per avere una migliore comprensione della correlazione tra i parametri del processo AIT e la risultante tessitura superficiale. In particolare è stata analizzata l'influenza dei seguenti parametri:

1. Spessore del film di Al
2. Temperatura e durata dell' annealing
3. Atmosfera di reazione (annealing in azoto o aria)

Dalle analisi condotte è emerso che lo spessore di Al utilizzato influenza fortemente sia il completamento della reazione tra l'Al ed i silicati del vetro, sia la forma, le dimensioni e la profondità delle cavità e, di conseguenza, le proprietà di scattering delle superfici testurizzate. Analogamente, la temperatura di annealing esercita un ruolo molto importante. Partendo dalla considerazione che lo step limitante è determinato dalla temperatura di attivazione della reazione tra l'Al ed i silicati del vetro, abbiamo verificato sperimentalmente che solo a  $T_{ann}$  superiori a  $605 \text{ }^\circ\text{C}$  la reazione avviene completamente e questo indica che la reazione avviene solo se c'è una sufficiente attivazione termica in grado di rompere il legame Si-O. Per piccoli aumenti della temperatura di annealing si raggiunge una testurizzazione ottimale tra  $610$  e  $620 \text{ }^\circ\text{C}$  (elevati valori del fattore di Haze e della rugosità), mentre a  $T_{ann}$  più elevate si formano cavità multiple che penetrano in profondità dando luogo ad una elevata disuniformità superficiale. Lo stesso effetto si ottiene per durate dell'annealing superiori ai 40 minuti.

Da quanto descritto si può concludere che trattamenti termici con film di alluminio di spessore di 200 nm e condotti a temperature intorno ai 610 °C per 40 min sono quelli che danno i risultati migliori in termini di uniformità di testurizzazione e tipologia di rugosità superficiale del vetro.

Campioni di vetro trattati con metodo AIT sono stati ricoperti sul lato rugoso con un film di TCO (ZnO:Ga) dello spessore di 800 nm mediante tecnica sputtering. Per la deposizione del TCO sono stati utilizzati vetri di differente rugosità ed è stata comparata l'evoluzione delle proprietà dei layer. La rugosità e l'uniformità dei film di ossido di zinco sono fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante. Ossidi depositati su vetri testurizzati aventi cavità sufficientemente piccole ed uniformi (processo AIT con 200 nm di Al) presentano una rugosità inferiore, minore porosità e sono di spessore più uniforme.

Elevate cavità accentuano la "non-conformalità" di deposizione tipica dei processi di sputtering e danno luogo a droplets arrotondati con ampie porosità ed elevata rugosità superficiale. Questa seconda morfologia sembra poco adatta all'utilizzo in celle solari.

Su vetro testurizzato tramite processo AIT sono state effettuate deposizioni di ZnO:B (BZO) mediante tecnica MOCVD per indurre crescita a doppia testurizzazione con lo scopo di sfruttare la capacità di queste strutture di migliorare il confinamento ottico nel dispositivo anche ad alte lunghezze d'onda, al di sopra dei 600 nm, dove assorbe prevalentemente la cella di silicio microcristallino. I film di BZO presentano una superficie con strutture a doppia testurizzazione. Questo risultato conferma la validità di questo approccio. L'utilizzo di substrati di vetro con superficie microstrutturata si è rivelato in grado di indurre crescita complesse ma ulteriore sperimentazione va ancora condotta, sia utilizzando substrati più rugosi sia ottimizzando la temperatura di deposizione nel processo MOCVD.

Allo scopo di valutare l'efficacia dei trattamenti condotti sulla superficie del vetro tramite la tecnica AIT e l'applicabilità di questi substrati testurizzati in dispositivi a film sottile di silicio, celle solari a base di silicio amorfo sono state realizzate utilizzando vetro testurizzato ricoperto con elettrodo frontale di ZnO:Ga depositato mediante sputtering.

Celle solari in silicio amorfo sono state realizzate su substrato di vetro con superficie flat e su substrato di vetro con superficie rugosa ottenuta mediante tecnica AIT. Nella cella realizzata su substrato rugoso si può notare un consistente aumento dell'efficienza spettrale in tutto il range di lunghezza d'onda di interesse ed, in particolare, nella regione rossa dello spettro tra 600 ed 800 nm. Dalla misura emerge che nel dispositivo realizzato su vetro rugoso c'è un migliore intrappolamento della luce per effetto di un efficace light-scattering della radiazione incidente.

Questo risultato è molto incoraggiante e va nella direzione aspettata. Ferma restando la necessità di condurre ulteriore sperimentazione per il miglioramento delle prestazioni del dispositivo, questo risultato conferma che il tipo di testurizzazione ottenuta e la dimensione dei particolari superficiali (ampiezza delle cavità) sono idonei ad indurre fenomeni efficaci di scattering della luce e che substrati di vetro testurizzati possono essere utilmente impiegati in celle fotovoltaiche a film sottile.

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

## 4 Riferimenti bibliografici

- [1] M. Kambe, K. Masumo, N. Taneda, T. Oyama and K.Sato, Improvement of light-trapping effect on microcrystalline silicon thin film solar cells fabricated on high haze transparent conductive oxide films, Technical Digest of the PVSEC-17, 2007, pp.1161-1162.
- [2] J. Krc, B. Lipovsek, M. Bokalic, A. Campa, T. Oyama, M. Kambe, T. Matsui, H. Sai, M. Kondo, M. Topic, Potential of thin-film silicon solar cells by using high haze TCO superstrates, Thin Solid Films, 518 (2010) 3054-3058.

- [3] Aswin Hongsingthong, Liping Zhang, Ihsanul Afdi Yunaz, Shinsuke Miyajima, and Makoto Konagai, Multi-layer ZnO films with high haze ratio for use as front TCO in Si-based thin film solar cells, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6-10 September 2010, Valencia, Spain, p. 2775-2778.
- [4] Z. Shi, SR. Wenham, MA. Green, PA. Basore, JJ. Ji, Thin films with light trapping, USA patent US 6,538,195 (2003.)
- [5] JJ. Ji, Z. Shi, "Texturing of glass by SiO<sub>2</sub>", US Patent US 6,420,647 (2002).
- [6] G. Tomandl, "Determination of light-scattering properties of glass surfaces", Journal of Non-Crystalline Solids, 19 (1975) 105-113.
- [7] P. Campbell, "Enhancement of absorption in silicon using a pressed glass substrate texture", Glass Technology, 43 (2002) 107-111.
- [8] P.I. Widenborg and A.G. Aberle, "Polycrystalline Silicon Thin-film Solar Cells on AIT-Textured glass superstrate", Adv. OptoElectronics, 2007 (2007) 24584-24590.
- [9] HW. Deckman, JH. Dunsmuir, "Natural lithography", Appl. Phys. Lett., 41 (1982) 377-379.
- [10] K. Niira, H. Senta, H. Hakuma, M. Komoda, H. Okui, K. Fukui, H. Arimune, K. Shirasawa, "Thin film poly Si solar cells using PECVD and CAT CVD with light confinement structure by RIE", Sol. Energy Mat. and Sol. Cells, 74 (2002) 247-253.
- [11] O. Isabella, F. Moll, J. Krc̃, and M. Zeman "Modulated surface textures using zinc-oxide films for solar cells application", Phys. Status Solidi A 207 (2010) 642.
- [12] A. Hongsingthong, T. Krajangsang, I. Afdi Yunaz, S. Miyajima, and M. Konagai, "ZnO films with very high Haze value for use as front Transparent Conductive Oxide films in thin film silicon solar cells", Appl. Phys. Express 3 (2010) 051102.
- [13] J. Bailat, L. Fesquet, J.-B. Orhan, Y. Djeridane, B. Wolf, P. Madliger, J. Steinhauser, S. Benagli, D. Borrello, L. Castens, G. Monteduro, M. Marmelo, B. Dehbozorgi, E. Vallat-Sauvain, X. Multone, D. Romang, J.-F. Boucher, J. Meier, U. Kroll, M. Despeisse, G. Bugnon, C. Ballif, S. Marjanovic, G. Kohnke, N. Borrelli, K. Koch, J. Liu, R. Modavis, D. Thelen, S. Vallon, A. Zakharian, and D. Weidman: Proc. 25th European Photovoltaic Solar Energy Conf. Exhib., 2010, p. 2720.
- [14] C.Trusdell, "Mechanical Basis of diffusion" Journal of Chemical Physics, Vol. 37, Issue 10, (1962) 2336-2345.
- [15] R.Meissier, A. P. Giri, and A. R. Roy, "Revised Structure Zone Model for Thin Film Structure", J.Vac.Sci.Technol.A, Vol.2. No.2, (1984) 500-503.
- [16] M.L.Addonizio, A. Spadoni, A. Antonaia, "Advanced light-trapping materials: double-layer ZnO:B films grown by LP-MOCVD" Proceedings of EMRS Spring Meeting, Strasbourg, France, May 14-18, 2012.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

AIT: Aluminium Induced Texture (Testurizzazione indotta da alluminio)

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

SEM: Scanning Electron Microscopy (Microscopia elettronica a scansione)

AFM: Atomic Force Microscopy (Microscopia a forza atomica)

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

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

TCO: Transparent Conductive Oxide (ossido trasparente e conduttivo).

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

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

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

Al : Aluminium (Alluminio)

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

H: Haze Factor (Fattore di Haze)