



Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di processi di testurizzazione di substrati di vetro con metodi chimici

A. Aronne, M. L. Addonizio, L. Minieri, P. Pernice



UNIVERSITÀ DI NAPOLI
FEDERICO II

SVILUPPO DI PROCESSI DI TESTURIZZAZIONE DI SUBSTRATI DI VETRO CON METODI CHIMICI

A. Aronne, L. Minieri, P. Pernice (Università di Napoli Federico II - Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale)

M. L. Addonizio (ENEA)

Settembre 2014

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2013

Area: Produzione di Energia Elettrica e Protezione dell'Ambiente

Progetto: Energia Elettrica da Fonte Solare - Ricerca su Celle Fotovoltaiche Innovative

Obiettivo: Materiali e architetture di dispositivo per celle a multigiunzione basate su film sottili di silicio. Sviluppo di substrati con elevate proprietà di scattering della radiazione solare

Responsabile del Progetto: Paola Delli Veneri, ENEA



Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "Sviluppo di processi di testurizzazione di substrati di vetro con metodi chimici"

Responsabile scientifico ENEA: Maria Luisa Addonizio

Responsabile scientifico DICMAPI: Antonio Aronne



Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	7
2.1 METODOLOGIE SPERIMENTALI UTILIZZATE	7
2.2 LA SCELTA DEL SUBSTRATO VETROSO E DELLE CONDIZIONI DI ATTACCO	8
2.2.1 VETRI DELLA SERIE 1	8
2.2.2 VETRI DELLA SERIE 2	12
2.2.3 VETRI DELLA SERIE 3	17
2.3 DEPOSIZIONE DI TCO SU VETRI TESTURIZZATI.....	22
3 CONCLUSIONI.....	26
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	27
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	28
6 CURRICULUM SCIENTIFICO DEL GRUPPO DI RICERCA IMPEGNATO NELL'ATTIVITÀ.....	29

Sommario

I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II riguardano la messa a punto di un innovativo processo di testurizzazione di substrati vetrosi che esibisca, rispetto alle procedure attualmente in uso, caratteristiche di semplicità realizzativa e, al contempo, di economicità del processo complessivo. La procedura prevede l'attacco chimico di substrati vetrosi mediante soluzioni acquose di acido fluoridrico (HF) di opportuna composizione o di miscele di HF ed acido cloridrico (HCl), a temperatura ambiente. Pertanto si è reso necessario controllare la reattività della soluzione di acido in relazione alla composizione chimica del substrato e della soluzione al fine di ottenere una velocità di attacco uniforme e riproducibile del substrato. Per garantire l'economicità del processo si sono utilizzati come substrati vetri commerciali tipo soda-lime. Si sono esplorate varie procedure di lavaggio sia in modalità statica che dinamica, e l'ottimizzazione della procedura ha previsto l'utilizzo combinato di detergenti e di una soluzione alcalina di NaOH di concentrazione pari a 0,75M in modalità dinamica. L'ottimizzazione dei parametri di attacco è avvenuta modulando la concentrazione della soluzione di HF e la sua composizione mediante l'aggiunta di additivi quali glicerina ed acido cloridrico, i tempi e la modalità di attacco. Sono stati realizzate strutture TCO/vetro testurizzato depositando su alcuni dei vetri testurizzati film di ossido di zinco drogato con gallio (ZnO:Ga) di diverso spessore (700 ed 800 nm) mediante sputtering in radiofrequenza. La rugosità e l'uniformità dei film di GZO sono fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante mentre il diverso spessore dei film non sembra influenzare in modo significativo le caratteristiche ottiche ed elettriche delle strutture.

1 Introduzione

L'efficienza di una cella solare a film sottile di silicio è fortemente influenzata dalle caratteristiche dell'elettrodo frontale ed, in particolare, dalla sua capacità di assorbimento della radiazione solare. Con il termine "light trapping" si indica l'incremento del cammino ottico della radiazione incidente all'interno della cella solare, come conseguenza di una ridotta perdita per riflessione e di un efficace confinamento ottico della radiazione all'interno degli strati adsorbenti. Questo può essere ottenuto grazie alla capacità dell'elettrodo frontale di diffondere la radiazione incidente all'interno della cella e di ridurre in questo modo la frazione di luce riflessa [1].

La capacità di diffondere la luce è strettamente legata alle caratteristiche morfologiche dell'elettrodo frontale. Questo è generalmente costituito da un film sottile e trasparente (TCO) di ossido di zinco (ZnO) microcristallino. L'efficienza di diffusione della luce in questo caso è correlata alla forma ed alle dimensioni dei grani cristallini di ZnO, che sono dettate dalle condizioni di nucleazione e crescita che a loro volta dipendono dalla tecnica di ottenimento del film. Quando i film di TCO a base di ZnO vengono preparati mediante tecniche di deposizione da vuoto, quale la "low pressure chemical vapor deposition" (LP-CVD), si ottengono micro-cristalli a forma di prisma triangolare che creano una superficie di rugosità opportuna atta a diffondere la radiazione incidente [2-4]. Superfici caratterizzate da valori di rugosità tali da rendere elevata la diffusione e minima la riflessione della radiazione incidente vengono indicate con termine "testurizzate" e le tecniche che consentono di ottenere direttamente superfici di questo tipo vengono indicate col termine "self-texturing technique". In Figura 1 viene schematicamente rappresentato il guadagno in luce diffusa dovuto ad uno strato di TCO testurizzato.

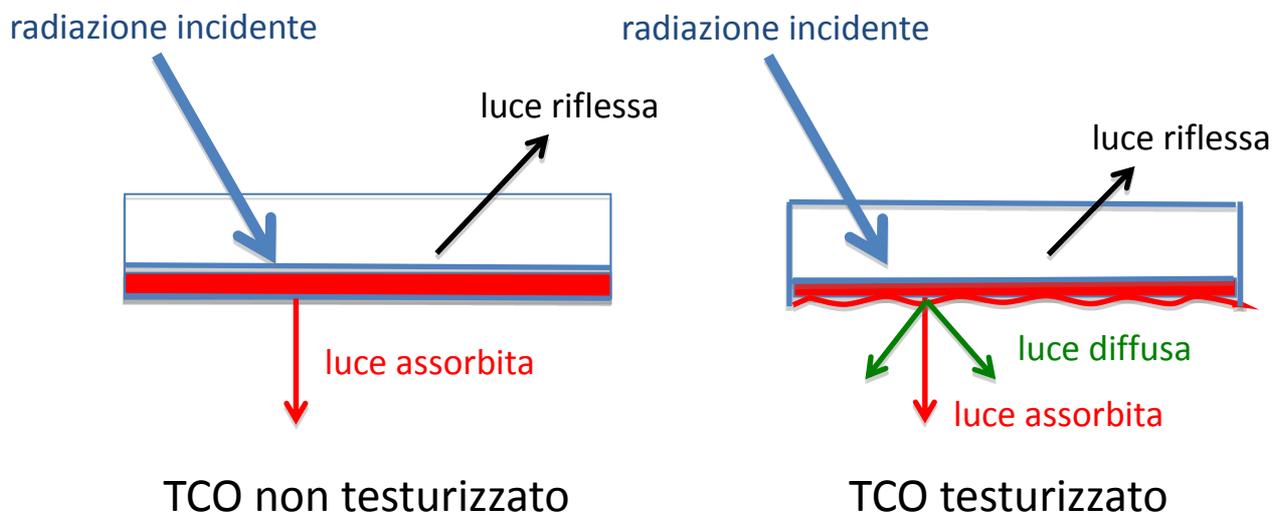


Figura 1. Rappresentazione schematica della luce assorbita da elettrodi frontali in funzione della morfologia superficiale dello strato di TCO.

La testurizzazione di un film di ZnO può essere ottenuta mediante processi alternativi in cui la deposizione dello strato di TCO e la sua testurizzazione avvengono in due stadi separati. In quello denominato "chemical texturing" [5-6] la testurizzazione si ottiene mediante un attacco chimico del film successivo alla deposizione dello strato di TCO sul substrato vetroso, mentre nel processo "aluminium induced texture" (AIT) [7-9] si realizza la testurizzazione della superficie del substrato vetroso su cui verrà successivamente depositato il film di TCO. In questa procedura, che rispetto alla precedente presenta il vantaggio di poter ottimizzare le caratteristiche ottiche ed elettriche del film di TCO indipendentemente dalle condizioni dell'attacco chimico del substrato, uno strato sottile di alluminio viene depositato su un substrato vetroso mediante evaporazione o sputtering in radiofrequenza. A questo punto il sistema viene riscaldato ad una temperatura compresa tra i 500 e 600 °C per tempi variabili, in un forno elettrico in aria o in atmosfera

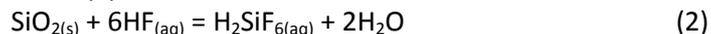
inerte, per consentire la non-uniforme ossidazione dello strato di alluminio in modo da generare una interfaccia Al/vetro di rugosità opportuna secondo la seguente reazione (1):



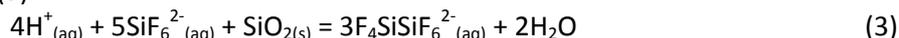
I prodotti di questa reazione sono allontanati per successivo attacco acido utilizzando soluzioni acquose di HF/HNO₃.

Nella fabbricazione di moduli a film sottili vengono impiegati substrati di vetro rivestiti con strati testurizzati di TCO ed attualmente il monopolio della produzione e commercializzazione è detenuto essenzialmente dalla Pilkington e dalla Asahi Glass Corporation (AGS). In entrambi i casi SnO₂:F prodotto con tecnica "atmospheric pressure chemical vapor deposition" (AP-CVD) ha un costo di circa 10 €/m². 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 a basso costo risulta strategico.

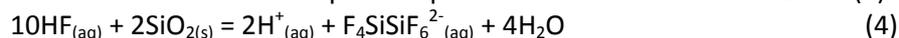
I temi sviluppati nell'ambito del presente accordo di collaborazione tra ENEA e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II riguardano la messa a punto di un innovativo processo di testurizzazione di substrati vetrosi che, analogamente al metodo AIT, si fonda sul trattamento del substrato di vetro su cui verrà depositato lo strato di TCO ma rispetto ad esso presenta evidenti vantaggi di semplicità realizzativa e, al contempo, di economicità del processo complessivo. Inoltre, questo approccio come quello AIT, ha la caratteristica di poter essere scalabile a grandi dimensioni per impiego industriale. La procedura prevede l'attacco chimico di substrati vetrosi mediante soluzioni acquose di acido fluoridrico (HF) di opportuna composizione o di miscele di HF ed acido cloridrico (HCl), a temperatura ambiente. Infatti, la reazione tra HF e la silice del substrato vetroso non richiede alcuna attivazione termica nel produrre fluoruro di silicio (SiF₄) che in soluzione acquosa si idrolizza ad acido esafluorosilicico (H₂SiF₆). Questa reazione viene generalmente descritta mediante la reazione (2):



anche se è possibile descrivere il processo di attacco più dettagliatamente [10], indicando esplicitamente la formazione di una molecola contenente almeno due atomi di silicio, l'acido decafluorodisilicico, in accordo con la reazione (3):



in modo tale che la reazione di attacco complessiva può essere descritta dalla reazione (4):



Il controllo dei parametri di attacco del substrato vetroso, quali la pulizia della superficie del substrato vetroso, la concentrazione della soluzione acquosa di HF, l'eventuale presenza di opportuni additivi nella soluzione per controllarne sia la viscosità che la bagnabilità, il metodo di contatto tra substrato e soluzione (semplice immersione, immersione con agitazione), i tempi di attacco, consentirà di modulare in modo riproducibile la morfologia della superficie del substrato vetroso tale da conferirle un grado di testurizzazione idoneo per poter essere successivamente ricoperto dallo strato di TCO.

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

2.1 Metodologie sperimentali utilizzate

I substrati vetrosi, utilizzati durante questa sperimentazione, sono dei vetri commerciali tipo soda-lime per microscopia di area 7,5 x 2,5 cm² fabbricati da Knittel in conformità alla norma internazionale ISO 8037/I.

Prima di effettuare l'attacco chimico, tali substrati sono stati accuratamente lavati in un bagno ultrasuoni. La procedura di lavaggio ha richiesto l'utilizzo di una soluzione acquosa di NaOH 0,75M (idrossido di sodio anidro ≥98%, Carlo Erba Reagenti) e di etanolo (EtOH anidro, Fluka).

A seguito del lavaggio, il substrato è stato immerso nella soluzione acida scelta (soluzioni acquosa di HF al 5% e al 10% in peso a partire da HF al 40% in peso, Carlo Erba Reagenti; soluzioni acquose di HCl al 5% in peso a partire da HCl al 37% in peso, Sigma-Aldrich; Glicerina commerciale).

La morfologia e le proprietà di superficie dei substrati sono state analizzate mediante microscopia ottica (Zeiss mod. Axioptot), microscopia elettronica a scansione (SEM) (Leo mod. S360) e microscopia a forza atomica (AFM) (Veeco mod. NSIV).

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

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 diffusione delle superfici.

Il fattore di Haze, definito dalla relazione: $H(\lambda) = T_{\text{diff}}(\lambda) / T_{\text{tot}}(\lambda)$ dove T_{diff} e T_{tot} indicano rispettivamente la trasmittanza diffusa e quella totale, è stato valutato come valore medio nell'intervallo di lunghezza d'onda di interesse ($\lambda = 360\text{-}800$ nm).

La rugosità RMS è la deviazione standard dei valori di Z (quota ricavata dall'immagine AFM) in una data area ed è definita dalla relazione:

$$\text{RMS} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(Z_i - Z_{\text{ave}})^2}{N}}$$

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.

Poiché l'obiettivo del lavoro è quello di ottimizzare la testurizzazione del substrato su cui andrà poi depositato lo strato di TCO è stato ritenuto opportuno approfondire l'analisi investigando il profilo di scavo (profondità = h, larghezza = l).

I valori di resistenza di strato ("sheet resistance", R_{sh}) dei film di ZnO drogati con Ga (ZnO:Ga, GZO) sono stati ottenuti utilizzando un resistimetro a quattro punte della NAPSON modello RT-8A. I valori riportati sono il risultato della media eseguita su diverse misure, almeno tre, effettuate in diverse zone del film.

2.2 La scelta del substrato vetroso e delle condizioni di attacco

L'attacco chimico del substrato vetroso si fonda sul controllo della reazione (4), soprattutto da un punto di vista cinetico. Un attacco chimico troppo veloce e quindi tempi di reazione troppo brevi potrebbero non consentire un buon controllo della riproducibilità del processo di testurizzazione. Pertanto si è reso necessario controllare la reattività della soluzione in relazione alla composizione chimica del substrato e della soluzione al fine di ottenere una velocità di attacco uniforme e riproducibile del substrato.

L'impostazione metodologica dell'attività sperimentale si è articolata nei seguenti punti: (a) individuazione preliminare del tipo di supporto vetroso; (b) scelta della metodologia di pretrattamento del substrato; (c) individuazione del tipo di processo di testurizzazione ed i reagenti e gli additivi più idonei ad esso; (d) ottimizzazione del processo.

La scelta del tipo di substrato è scaturita principalmente da considerazioni di tipo economico. Infatti il costo di produzione dell'elettrodo frontale rappresenta circa il 30% del costo totale di una cella solare a film sottile, pertanto la riduzione del costo di ciascuno stadio che concorre alla produzione dell'elettrodo stesso rappresenta un contributo fondamentale dell'abbattimento del costo dell'intero dispositivo, presupposto questo fondamentale per l'applicazione da un punto di vista tecnologico.

In questa sperimentazione sono stati utilizzati vetri commerciali per microscopia tipo soda-lime il cui costo è di gran lunga inferiore a quello dei substrati comunemente utilizzati nei laboratori di ricerca sul fotovoltaico, quali i vetri della "Corning" del tipo "Eagle XG".

Quando si eseguono attacchi chimici da soluzione è indispensabile che il substrato sia perfettamente esente da tracce grasse, per cui è stato indispensabile individuare un opportuno metodo di trattamento preliminare di pulizia dei vetri al fine di garantire l'uniformità dell'attacco chimico.

Alla luce delle considerazioni sopra esposte sono state preparate tre serie di campioni, ognuna delle quali caratterizzata da una serie di parametri sperimentali di seguito specificate.

2.2.1 Vetri della serie 1

In questa serie tre tipi di vetri diversi sono stati preparati utilizzando la stessa concentrazione della soluzione di HF (5% in peso) variando i tempi di attacco, in modalità statica sia per il lavaggio che per l'attacco chimico. Nello specifico si sono utilizzati tre diversi tempi: 2, 4 ed 8 minuti utilizzando la seguente procedura di lavaggio del substrato:

- Lavaggio in acqua e sapone per pochi minuti;
- Immersione in una soluzione di NaOH 0,75M (15 minuti);
- Lavaggio in acqua distillata;
- Lavaggio in etanolo.

Terminato il lavaggio, l'attacco è avvenuto immergendo il substrato vetroso in una soluzione di HF al 5% in peso preparata di fresco per tempi diversi: 2 minuti (V1), 4 minuti (V2) e 8 minuti (V3). Le immagini delle superfici dei substrati a seguito dell'attacco con HF, ottenute con il microscopio ottico in trasmissione, utilizzando un ingrandimento di 50X, sono illustrate nelle Figure 2, 3 e 4.

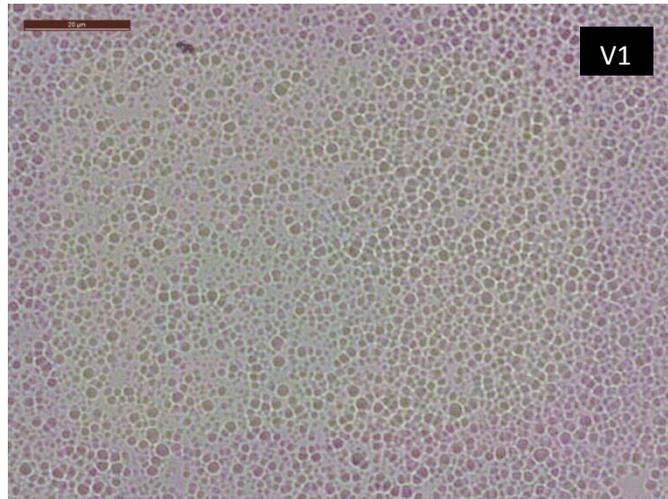


Figura 2. Immagine della superficie testurizzata del vetro di tipo V1. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

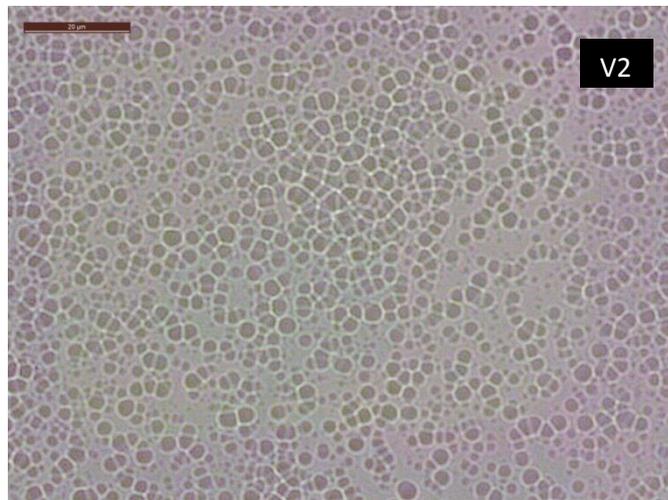


Figura 3. Immagine della superficie testurizzata del vetro di tipo V2. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

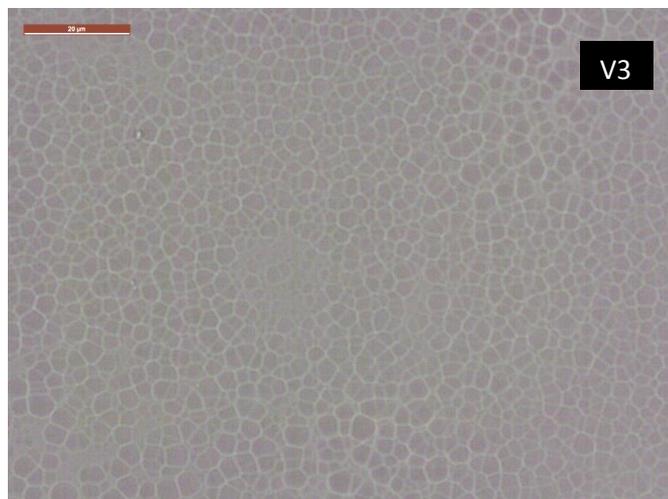


Figura 4. Immagine della superficie testurizzata del vetro di tipo V3. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

Da queste immagini si evince che le condizioni adottate non consentono di realizzare un uniforme attacco della superficie vetrosa, infatti sono evidenti zone o non sufficientemente o non del tutto attaccate per tutti e tre i tempi utilizzati.

Per ottenere ulteriori informazioni circa la morfologia di tali superfici attaccate, tutti e tre i tipi di vetri sono stati esaminati al microscopio a forza atomica. Le immagini AFM e i relativi profili di scansione della profondità di scavo (h) della superficie testurizzata sono illustrate nelle Figure 5, 6 e 7.

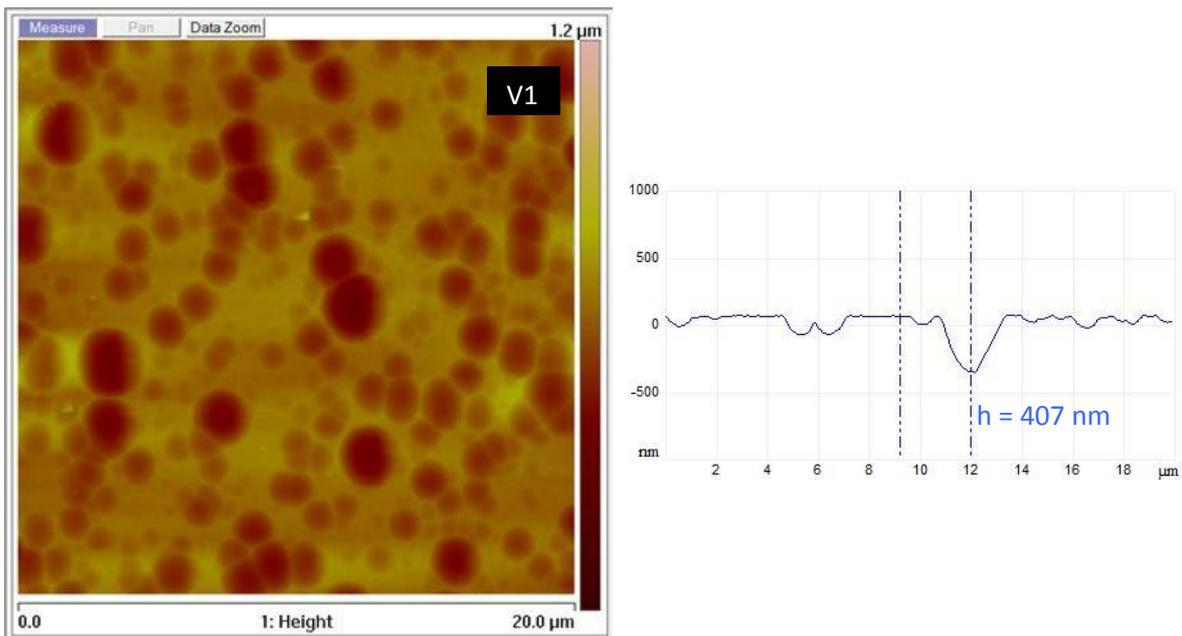


Figura 5. Immagine AFM della superficie testurizzata del vetro di tipo V1 e relativo profilo di scansione della profondità di scavo ($h = 407 \text{ nm}$).

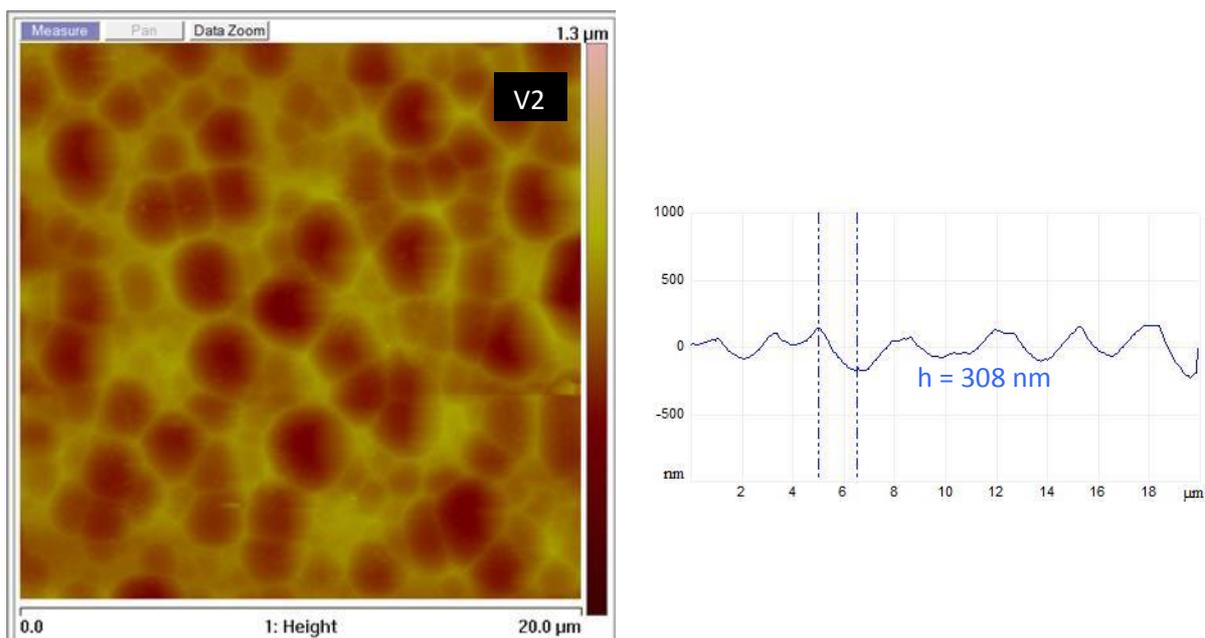


Figura 6. Immagine AFM della superficie testurizzata del vetro di tipo V2 e relativo profilo di scansione della profondità di scavo ($h = 308 \text{ nm}$).

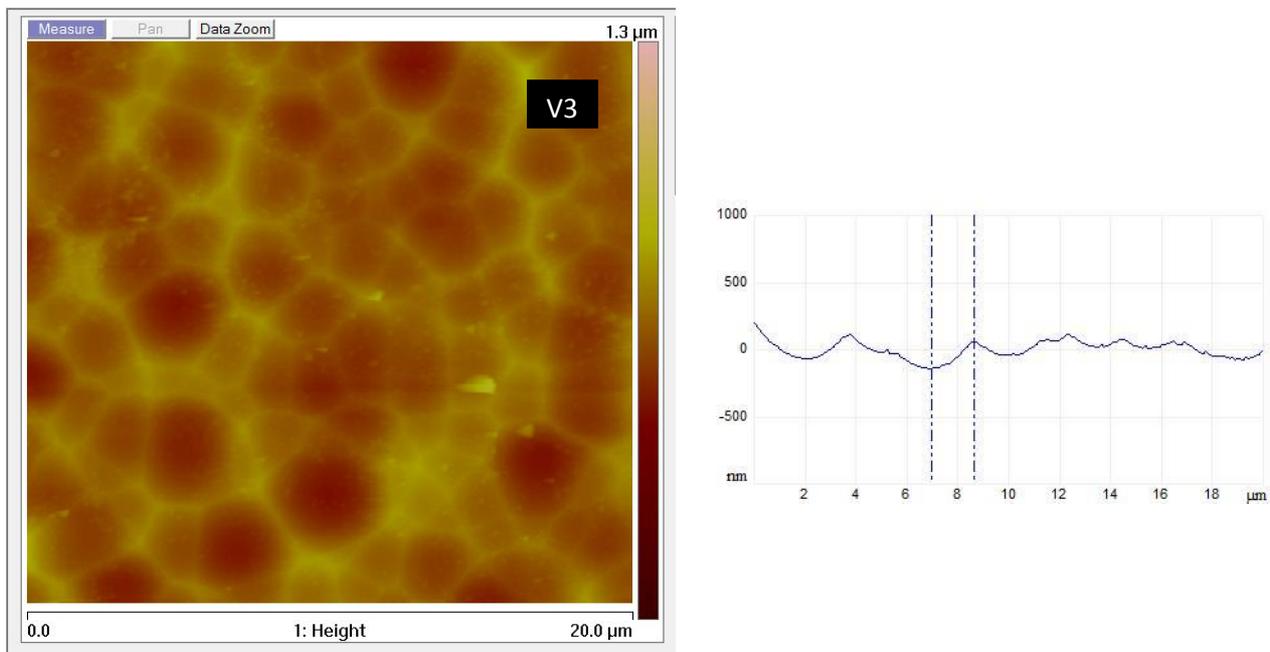


Figura 7. Immagine AFM della superficie testurizzata del vetro di tipo V3 e relativo profilo di scansione della profondità di scavo ($h = 200$ nm).

I profili di scansione della profondità di scavo delle immagini AFM indicano chiaramente che all'aumentare del tempo dell'attacco il valore medio di h diminuisce passando da 407 nm (2 minuti, V1) a 200 nm (8 minuti, V3). Parallelamente la larghezza media dello scavo (l) aumenta passando da 1,2 μm (2 minuti, V1) a 1,8 μm (4 minuti, V2) fino a 2,5 μm (8 min, V3). Questo andamento è chiaramente visibile dal confronto delle immagini SEM illustrate in Figura 8 relative ai vetri di tipo V1 e V2.

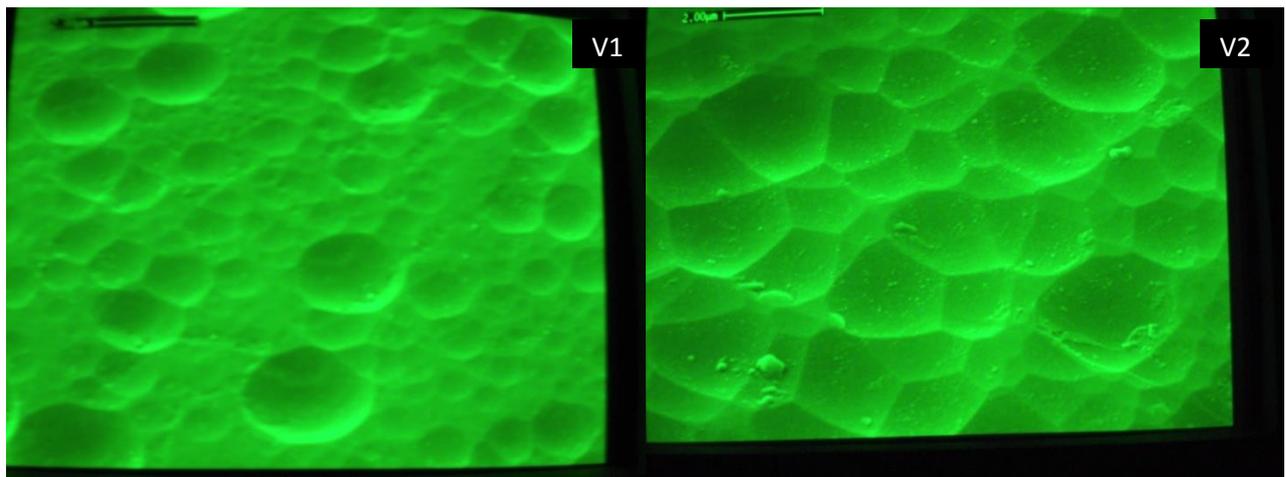


Figura 8. Immagini SEM della superficie del vetro di tipo V1 e V2.

Questi risultati indicano che in modalità statica l'incremento del tempo di attacco favorisce il progredire della reazione (4) più nella direzione parallela alla superficie piuttosto che in quella perpendicolare generando una superficie contraddistinta da bassi valori medi di profondità di scavo.

I risultati dell'analisi morfologica trovano riscontro nell'analisi degli spettri UV-VIS-NIR dei provini. Il confronto tra le curve di trasmittanza totale e diffusa, illustrate in Figura 9 dove per confronto sono anche illustrate le curve relative al vetro non attaccato (V_B), indica in modo evidente che la disomogeneità dell'attacco dei vetri diminuisce all'aumentare del tempo di attacco generando la relativa diminuzione dei

valori del fattore di Haze (H) che passano dal 29,6 al 19,1 %, come indicato nella Tabella 1 dove vengono riassunte le caratteristiche morfologiche e le modalità di trattamento dei vetri.

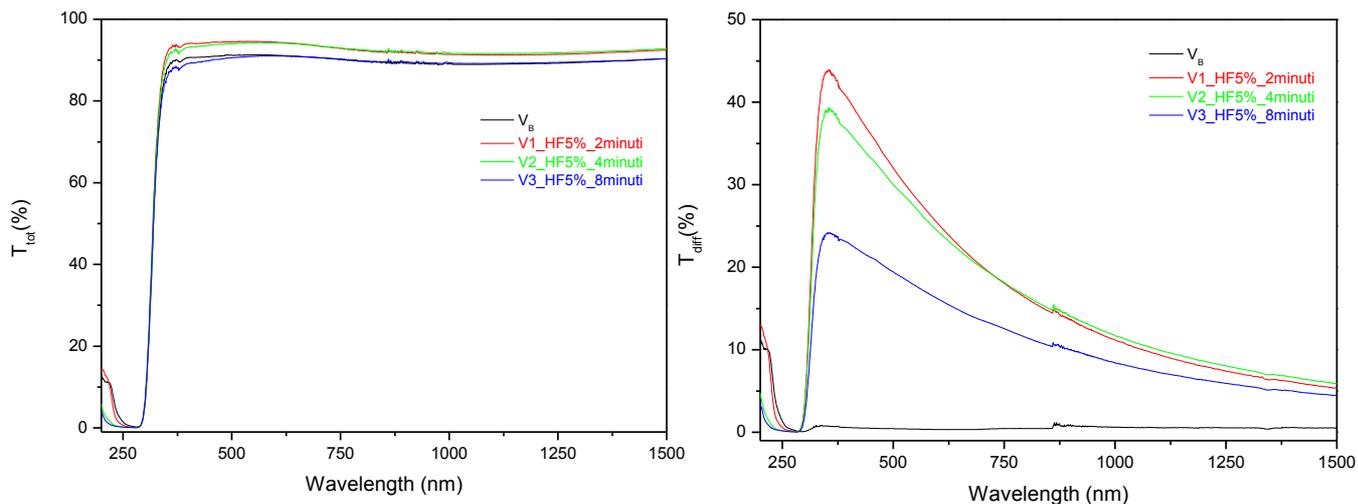


Figura 9. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} (a sinistra) e diffusa, T_{diff} (a destra) dei vetri della serie 1.

Tabella 1. Modalità di attacco dei vetri della serie 1 e relative caratteristiche morfologiche ed ottiche.

Vetrino	HF (%peso)	Tempo attacco (min)	Modalità Lavaggio/Attacco	H(λ) (%)	RMS (nm)	h scavo (nm)	l scavo (μ m)
V1	5	2	Statico	29,6	83	407	1,2
V2	5	4	Statico	28,2	99	308	1,8
V3	5	8	Statico	19,1	76	200	2,5

2.2.2 Vetri della serie 2

In questa serie si è esplorato l’influenza di alcuni parametri riguardanti sia la modalità di lavaggio che di attacco chimico sulle caratteristiche morfologiche ed ottiche dei vetri. Si è utilizzata sia una modalità di lavaggio e di attacco dinamica, ottenuta immergendo i provini in un bagno ad ultrasuoni, che una mista, lavaggio dinamico- attacco statico, apportando anche piccole modifiche alla procedura iniziale di lavaggio del provino che è avvenuta in bagno ad ultrasuoni come di seguito specificato:

- Lavaggio in acqua e sapone (5 minuti);
- Lavaggio in acqua distillata (3 minuti);
- Immersione in una soluzione di NaOH 0,75M (15 minuti);
- Lavaggio in acqua distillata (3 minuti).

Inoltre per alcuni provini l’attacco è avvenuto utilizzando una concentrazione della soluzione di HF doppia rispetto a quella utilizzata per i provini della serie 1, mentre si sono utilizzati solo due diversi tempi di

attacco: 4 ed 8 minuti. Le condizioni di lavaggio e di attacco dei provini di questa serie sono riassunte in Tabella 2, dove vengono anche riportate le caratteristiche morfologiche ed ottiche.

Tabella 2. Modalità di attacco dei vetri della serie 2 e relative caratteristiche morfologiche ed ottiche.

Vetrino	HF (%peso)	Tempo attacco (min)	Modalità Lavaggio/Attacco	H(λ) (%)	RMS (nm)	h scavo (nm)	l scavo (μ m)
V4	5	4	Ultrasuoni	15,9	67	225	1,5
V6	5	8	Ultrasuoni	15,5	76	225	3,0
V8	10	4	Ultrasuoni	9,6	53.4	156	2,5
V9	10	8	Ultrasuoni	4,1	44.8	115	3,7
V11	5	4	Ultrasuoni Statico	29,4	97.5	343	1,8

Le immagini delle superfici dei substrati a seguito dell'attacco con HF, ottenute con il microscopio ottico in trasmissione utilizzando un ingrandimento di 50X, sono illustrate nelle Figure 10 – 12. In particolare in Figura 10 vengono confrontati i vetri V4 e V6 ottenuti utilizzando la stessa concentrazione di HF (5 % in peso) per tempi diversi, in Figura 11 vengono confrontati i vetri V8 e V9 ottenuti utilizzando la stessa concentrazione di HF (10 % in peso) per tempi diversi, mentre nella Figura 12 viene illustrata la morfologia della superficie del vetro V11 ottenuto utilizzando una modalità di lavaggio dinamica e di attacco statica.

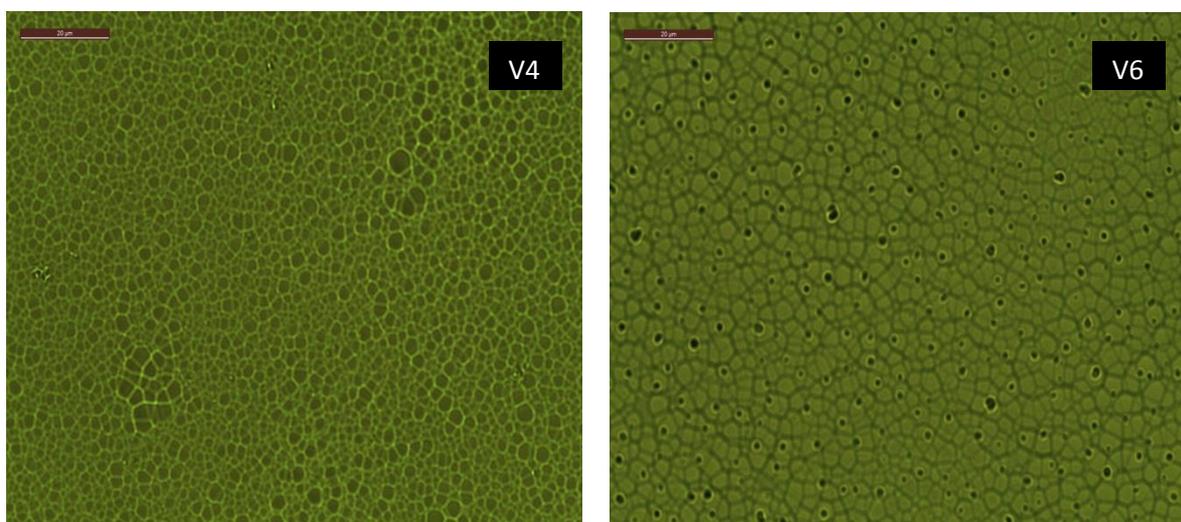


Figura 10. Immagini della superficie testurizzata dei vetri di tipo V4 e V6. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

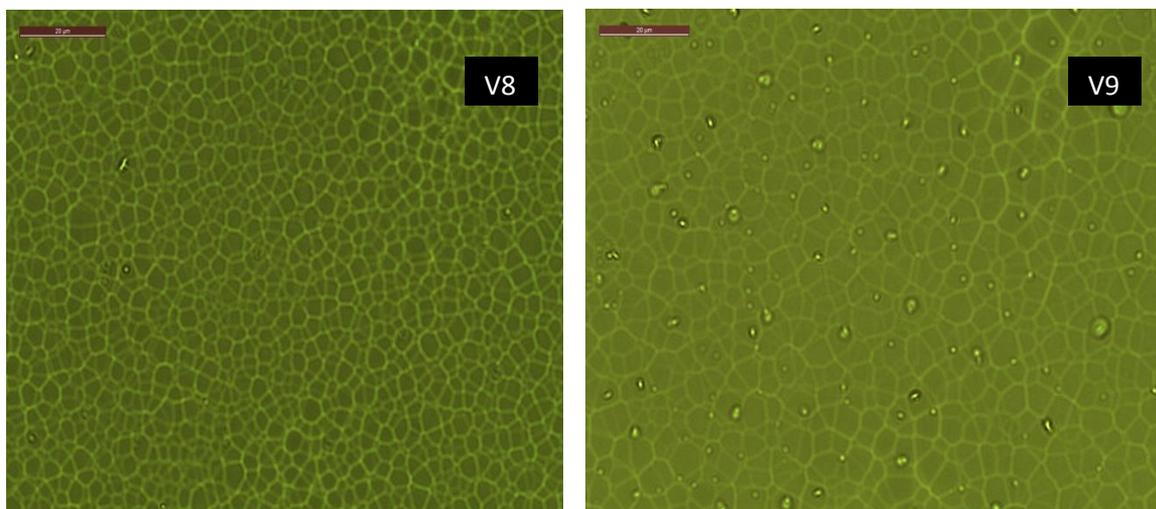


Figura 11. Immagini della superficie testurizzata dei vetri di tipo V8 e V9. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.



Figura 12. Immagine della superficie testurizzata dei vetri di tipo V11. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

Queste immagini dimostrano che la diversa modalità di lavaggio e di attacco utilizzata produce un forte miglioramento dell'uniformità dell'attacco per entrambe le concentrazioni di HF utilizzate, anche se il vetro ottenuto utilizzando una modalità mista (V11), lavaggio in ultrasuoni ed attacco statico, ed un tempo di attacco pari a 4 minuti, sembra esibire la migliore morfologia. Tempi di attacco più prolungati, a parità di concentrazione di HF utilizzata, sembrano incrementare i valori medi della larghezza di scavo e questo risulta più evidente per la concentrazione di HF più elevata.

Questa analisi sembra confermata dallo studio delle immagini AFM. In Figura 13 vengono illustrate le immagini AFM dei provini ottenuti utilizzando la stessa concentrazione di HF (5 % in peso) con i relativi profili di scansione della profondità di scavo.

Anche utilizzando una procedura di lavaggio e di attacco dinamica, l'effetto dell'incremento del tempo di attacco risulta essere analogo a quello precedentemente riscontrato nella serie 1, cioè un attacco preferenziale lungo la direzione parallela alla superficie del vetrino. Infatti l'elaborazione delle immagini AFM dei vetri V4 e V6 fornisce lo stesso valore di h (225 nm) a differenza dei valori medi di larghezza di scavo che per vetro trattato per 8 minuti (V6) risulta essere il doppio di quello del vetro trattato per 4 minuti (V4). La procedura di attacco mista (V11), lavaggio dinamico – attacco statico, fornisce una

superficie uniformemente attaccata caratterizzata dai valori medi di h e l pari rispettivamente a 343 nm ed 1,8 μm ed una rugosità RMS pari a 97,5 nm, la più alta riscontrata nei vetri di questa serie.

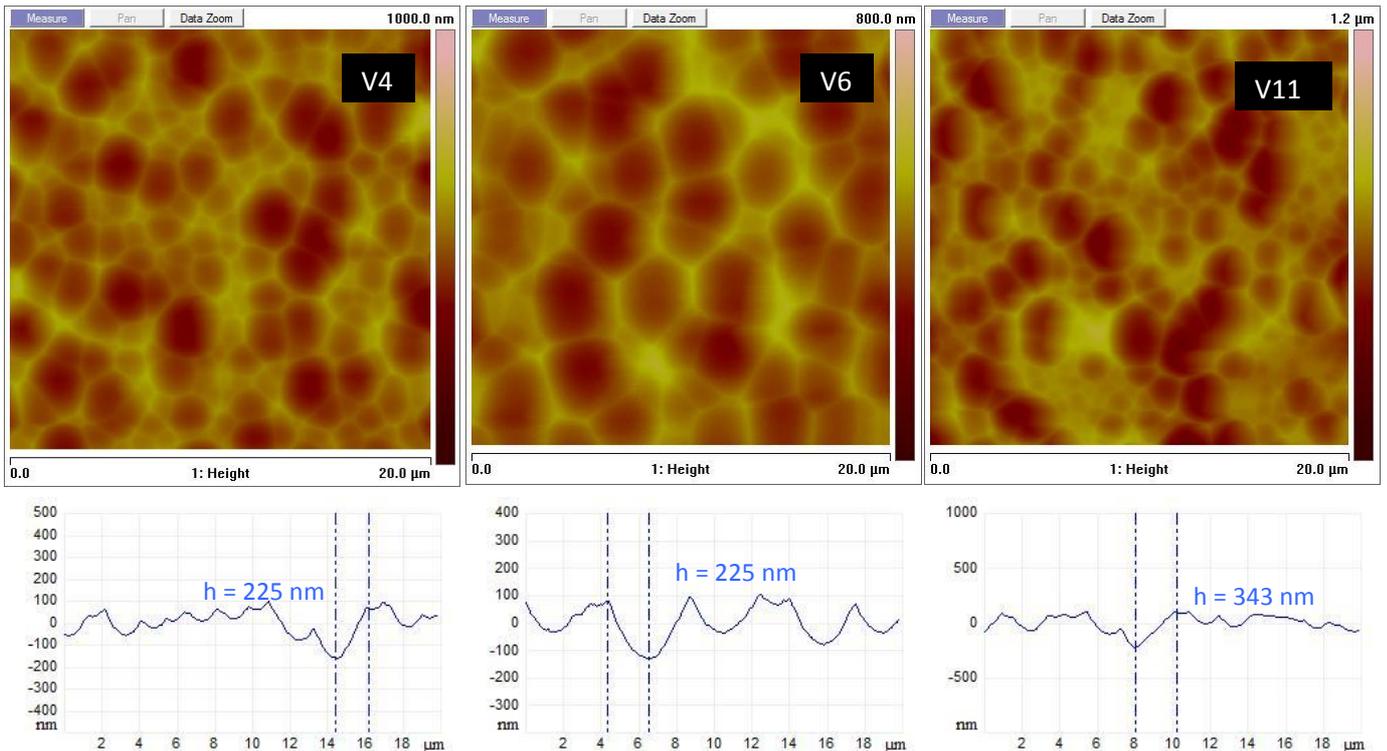


Figura 13. Immagini AFM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V4, V6 e V11 con i relativi profili di scansione della profondità di scavo.

Come si evince dall'analisi delle immagini AFM riportate in Figura 14, che sono relative a vetri sottoposti ad attacco con soluzioni di HF al 10 % in peso per 4 minuti (V8) e 8 minuti (V9), l'utilizzo di una concentrazione

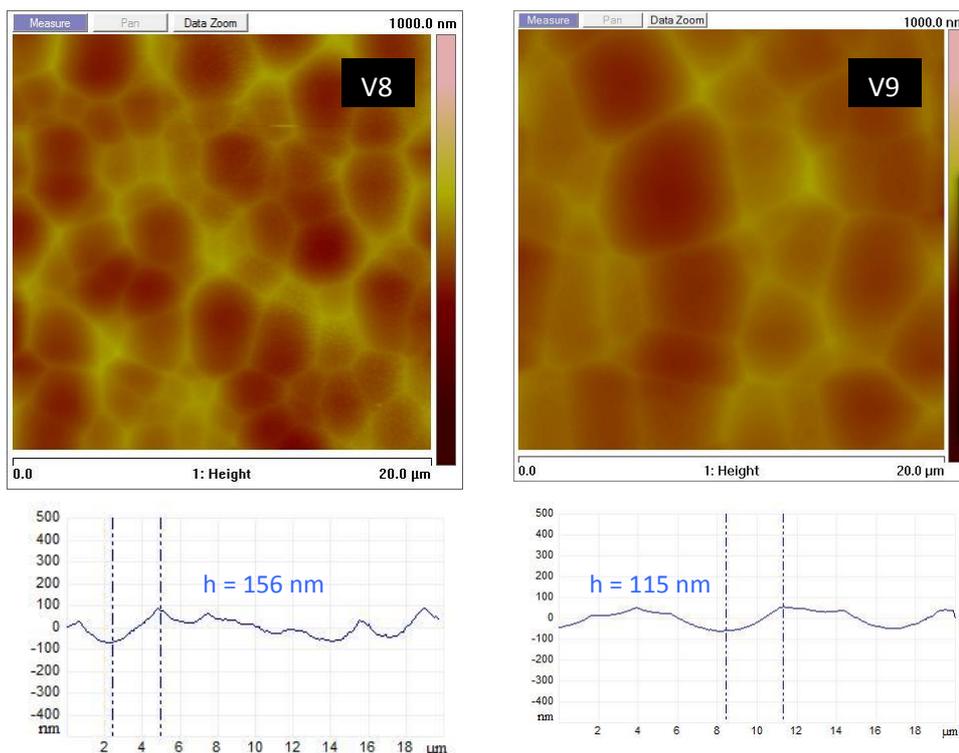


Figura 14. Immagini AFM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V8 e V9 con i relativi profili di scansione della profondità di scavo.

più elevata di HF, a parità di tempi di attacco, rende meno selettivo l'attacco con conseguente diminuzione del valor medio di profondità di scavo, mentre l'incremento del tempo di attacco produce, analogamente a quanto prima riportato, un incremento dei valori medi della larghezza di scavo.

Per ottenere una visione della superficie testurizzata dei diversi vetri contraddistinta da una maggiore profondità di campo si è utilizzata la microscopia elettronica a scansione (SEM). Le immagini SEM relative ai vetri di questa serie sono illustrate nelle Figure 15, 16 e 17.

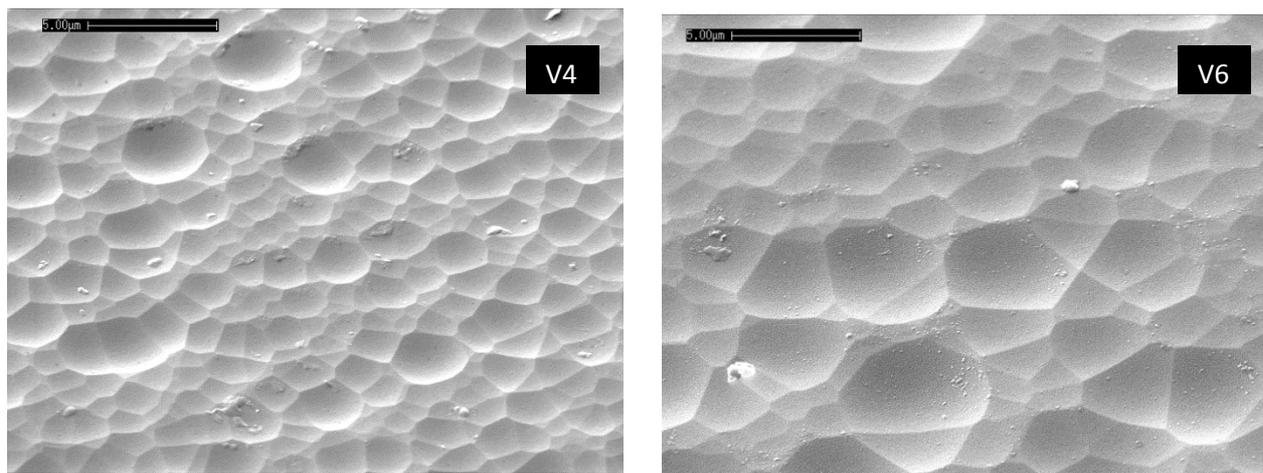


Figura 15. Immagini SEM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V4 e V6.

In Figura 15 si confrontano le superfici testurizzate dei vetri V4 e V6. Risulta più evidente l'effetto di omogeneizzazione dell'attacco chimico della superficie come conseguenza del raddoppio del tempo di attacco, a parità di concentrazione di HF. In Figura 16 si confrontano le superfici testurizzate dei vetri V8 e V9. Il raddoppio della concentrazione della soluzione di HF comporta una omogeneizzazione dell'attacco chimico della superficie provocando scavi meno profondi e più larghi, a parità di tempo di attacco. Questo effetto è ancora più pronunciato nel tipo di vetro ottenuto adoperando il tempo di attacco più lungo (V9).

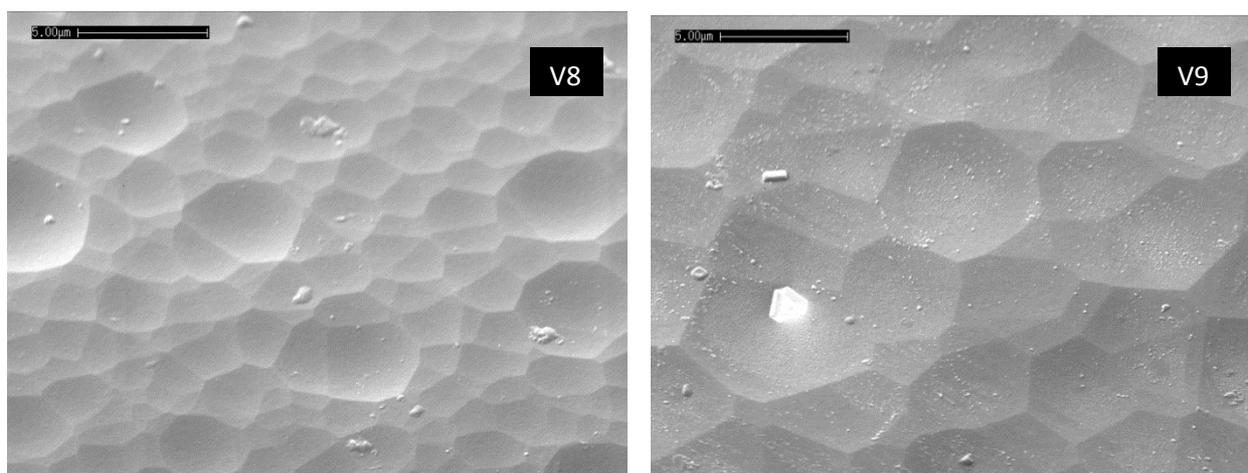


Figura 16. Immagini SEM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V8 e V9.

L'attacco caratterizzato da disomogeneità profonde, e al tempo stesso, da maggiore uniformità è quello ottenuto per il vetro di tipo V11, come conferma la relativa immagine SEM illustrata in Figura 17.

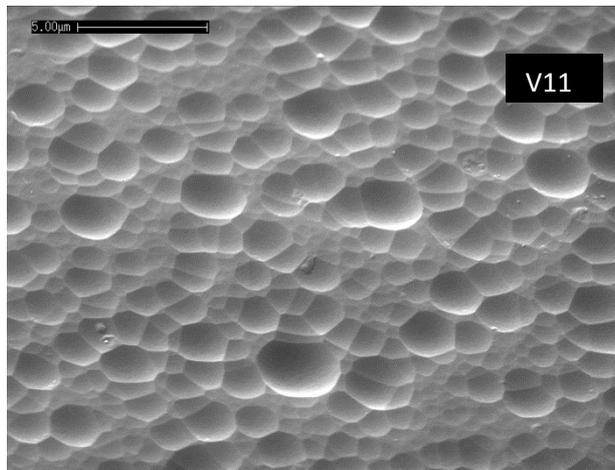


Figura 17. Immagini SEM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V11.

L'analisi degli spettri UV-VIS-NIR dei vetri di questa serie è in accordo con i risultati dell'analisi morfologica. Gli spettri di trasmittanza totale e diffusa dei vetri della serie 2 sono illustrati in Figura 18, dove per confronto sono anche illustrate le curve relative al vetro non attaccato (V_B).

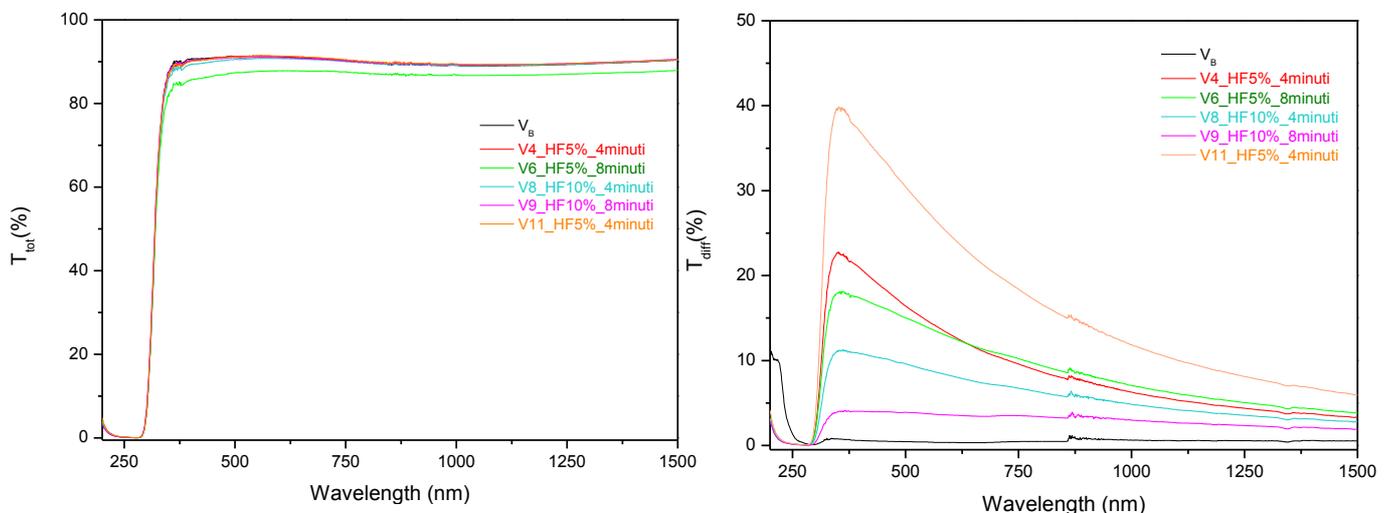


Figura 18. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} , (a sinistra) e diffusa, T_{diff} , (a destra) dei vetri della serie 2.

Tutti i vetri di questa serie presentano valori di trasmittanza totale molto elevati (circa il 90%) nell'intero intervallo spettrale esaminato. Per quanto riguarda la radiazione diffusa questa risulta più elevata per il vetro V11 ($H = 29,4\%$), mentre i valori più bassi si riscontrano per i vetri attaccati con soluzioni di HF al 10% in peso V8 ($H = 9,57\%$) e V9 ($H = 4,09\%$). A parità della concentrazione di HF, tempi di attacco più prolungati producono radiazione diffusa inferiore.

2.2.3 Vetri della serie 3

In base ai risultati ottenuti nella precedente sperimentazione i vetri di questa serie hanno subito la stessa procedura di lavaggio in bagno ad ultrasuoni utilizzata nella serie 2:

- Lavaggio in acqua e sapone (5 minuti);
- Lavaggio in acqua distillata (3 minuti);
- Immersione in una soluzione di NaOH 0,75M (15 minuti);
- Lavaggio in acqua distillata (3 minuti).

Il vetro V13 è stato attaccato nelle stesse condizioni del V11 della serie precedente utilizzando un tempo di attacco doppio (8 minuti). Inoltre, si sono esplorate due diverse strategie di attacco entrambe rivolte a realizzare un controllo più fine delle condizioni e poter quindi modulare il grado di disomogeneità dell’attacco sulla superficie del vetro. La prima si fonda su un approccio di tipo fisico che consiste nel modificare le caratteristiche reologiche della soluzione di HF mediante aggiunte di additivi, quale la glicerina (1,2,3-propantriolo). Pertanto la soluzione di attacco è stata preparata in modo da realizzare una concentrazione di acido pari al 5 % in peso ed una concentrazione di glicerina pari al 30 % in peso. La seconda invece si fonda su un approccio di tipo chimico che consiste di aggiungere un catalizzatore acido quale l’acido cloridrico (HCl) alla soluzione di HF, in quanto è noto che la reazione (4) è catalizzata da acidi [10, 11]. In questo caso la soluzione di attacco è stata ottenuta mescolando nel rapporto volumetrico 1:1 una soluzione di HF al 5 % in peso e una soluzione di HCl al 5 % in peso. Le condizioni di lavaggio e di attacco dei provini di questa serie sono riassunte in Tabella 3, dove vengono anche riportate le caratteristiche morfologiche ed ottiche.

Tabella 3. Modalità di attacco dei vetri della serie 3 e relative caratteristiche morfologiche ed ottiche.

Vetrino	HF (% peso)	Additivo/ (% peso)	Tempo attacco (min)	Modalità Lavaggio/ Attacco	H(λ) (%)	RMS (nm)	h scavo (nm)	l scavo (μm)
V13	5	-	8	Ultrasuoni Statico	12,5	58,4	245	3,2
V14	5	Glicerina 30	16	Ultrasuoni	13,9	57,5	180	4,0
V15	5	HCl 5	4	Ultrasuoni	34,7	111	345	1,8
V16	5	HCl 5	4	Ultrasuoni Statico	26,7	82	340	1,5
V17	5	HCl 5	8	Ultrasuoni Statico	21,5	57,7	232	2,0

L’utilizzo della glicerina nella soluzione di HF comporta l’ottenimento di una testurizzazione molto uniforme come illustrato in Figura 18.



Figura 18. Immagine della superficie testurizzata del vetro di tipo V14. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

In Figura 19 vengono confrontate le immagini delle superfici dei vetri attaccati utilizzando la miscela HF - HCl.



Figura 19. Immagini della superficie testurizzata dei vetri di tipo V15, V16 e V17. Microscopio ottico in trasmissione, ingrandimento 50X.

L'utilizzo di HCl sembra incrementare la profondità dello scavo conservando comunque una buona uniformità.

Nelle Figure 20 e 21 vengono confrontate rispettivamente le immagini AFM e SEM dei vetri di tipo V11 (serie 2) e V13 (serie 3) per evidenziare meglio l'influenza della tempo di attacco a parità di modalità di attacco (statica-ultrasuoni) sulla morfologia delle superfici testurizzate.

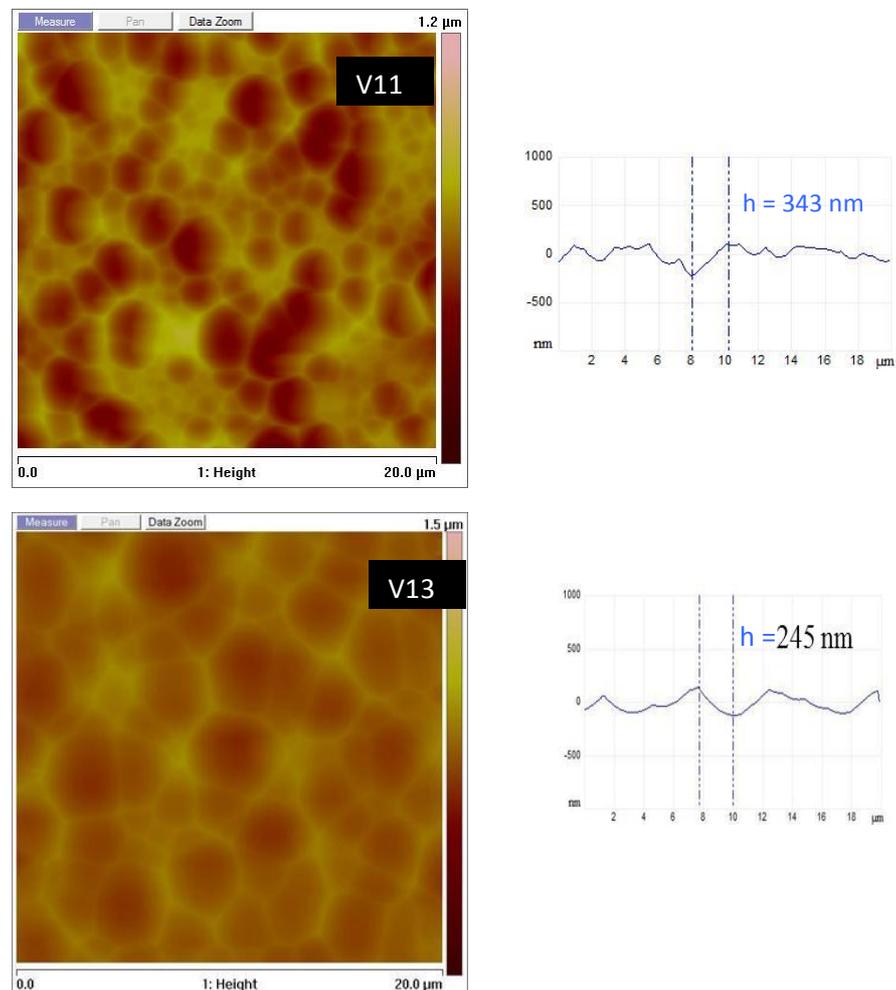


Figura 20. Immagini AFM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V11 e V13 con i relativi profili di scansione della profondità di scavo.

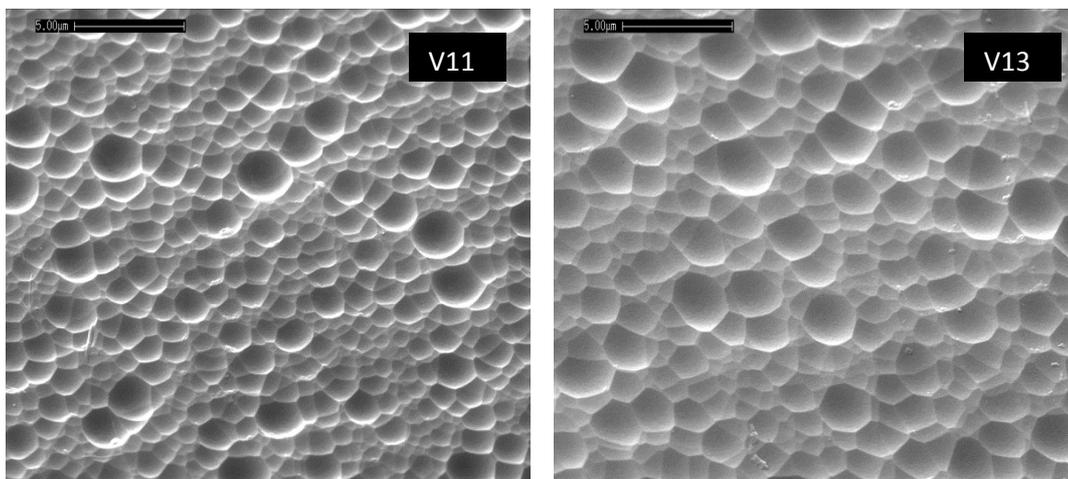


Figura 21. Immagini SEM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V11 e V13.

Anche adottando la procedura di attacco-mista l’effetto del tempo di attacco rimane lo stesso: si riscontra un’omogeneizzazione dell’attacco chimico della superficie con la formazione di scavi meno profondi e più larghi.

L’aggiunta di glicerina alla soluzione di HF produce un attacco molto uniforme ma poco profondo. Infatti, nonostante un tempo di attacco di 16 minuti (il più alto esaminato) la profondità media di scavo risulta essere di 180 nm, come si evince dall’elaborazione dell’immagine AFM del vetro V14 mostrata in Figura 22 dove viene anche riportata l’immagine SEM dello stesso provino.

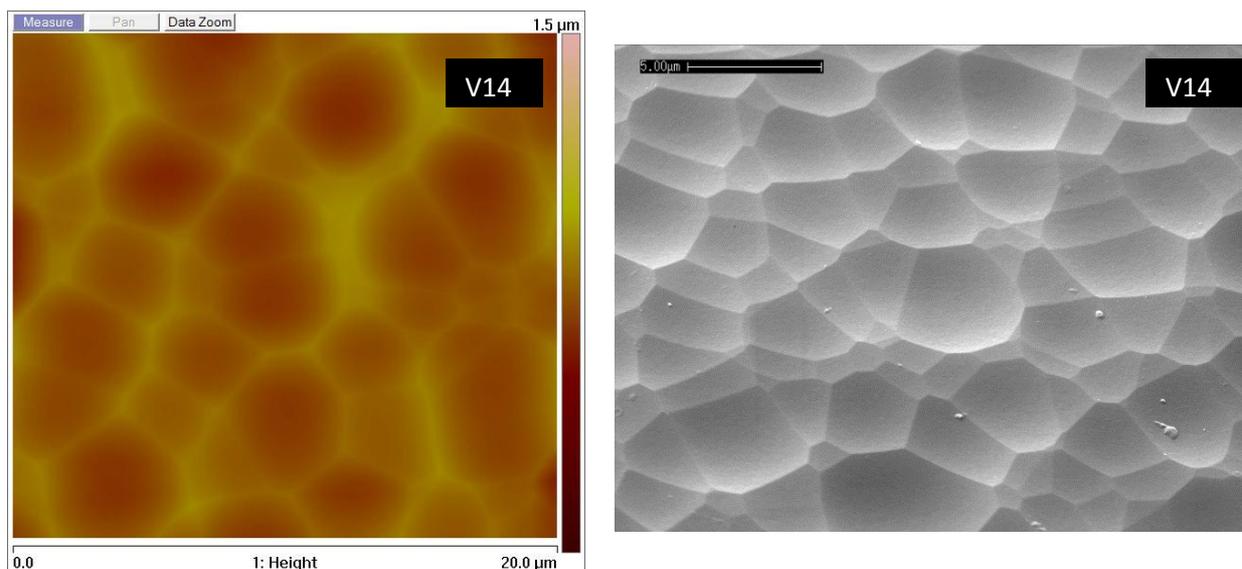


Figura 22. Immagini AFM (a sinistra) e SEM (a destra) della superficie testurizzata del vetro di tipo V14.

L’attacco in presenza di HCl produce profondità di scavo in media più elevate come dimostra la Figura 23 dove sono riportate le immagini AFM e i relativi profili di scansione della profondità di scavo dei vetri V15, V16 e V17. A parità di tempo di attacco (4 minuti) la diversa modalità di attacco non sembra modificare sostanzialmente la morfologia, mentre il raddoppio del tempo di attacco produce sempre una diminuzione della disomogeneità dell’attacco con conseguente diminuzione del valore di h.

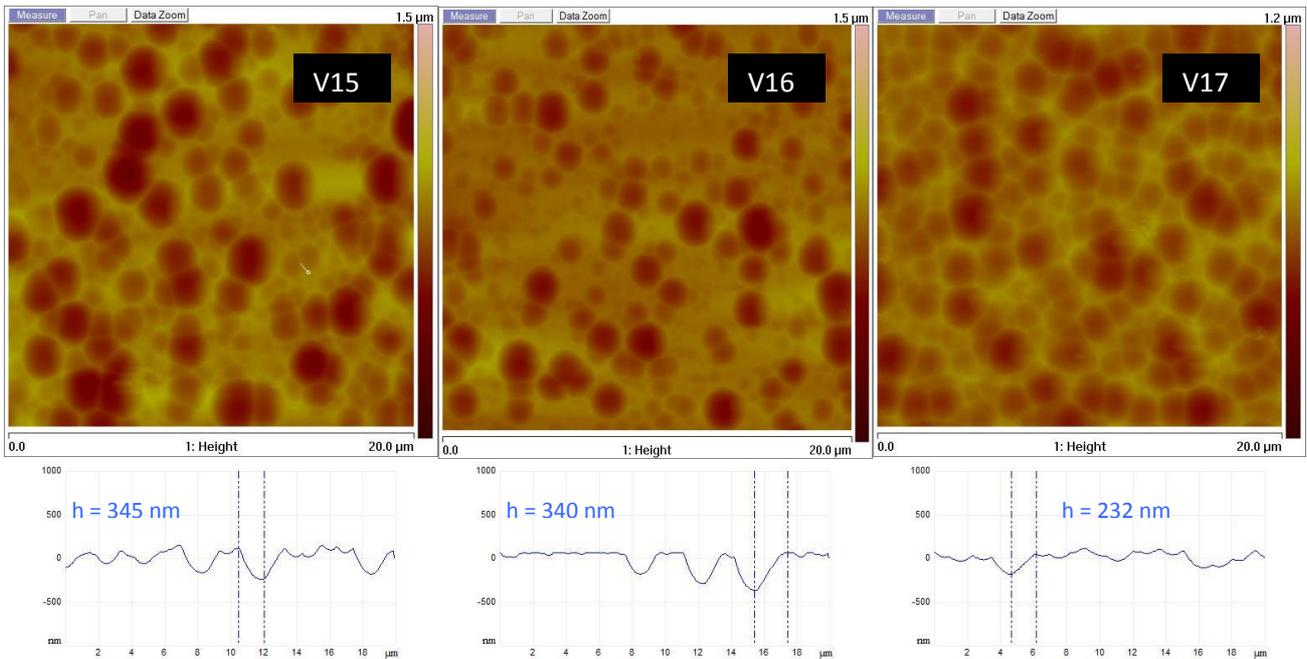


Figura 23. Immagini AFM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V15, V16 e V17 con i relativi profili di scansione della profondità di scavo.

L'esame delle foto SEM dei provini V15, V16 e V17, mostrate in Figura 24, è in accordo con l'analisi delle immagini AFM.

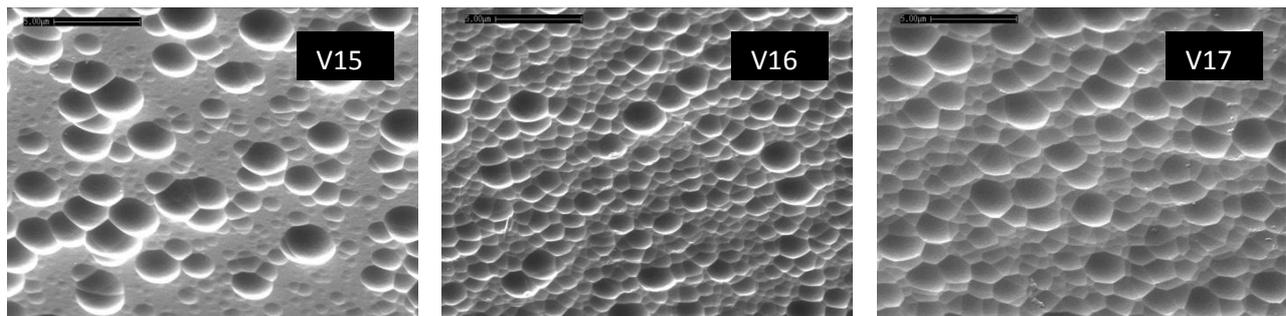


Figura 24. Immagini SEM della superficie testurizzata dei vetri di tipo V15, V16 e V17.

In questo caso si evidenzia meglio l'effetto della modalità di attacco in quanto le superfici dei vetri V16 e V17, entrambi ottenuti con un attacco in condizioni statiche, appaiono più uniformemente attaccate. Gli spettri UV-VIS-NIR dei vetri di questa serie, riportati in Figura 25, dimostrano che i valori di trasmittanza sono tutti molto elevati, paragonabili alla trasmittanza del bianco mostrato per confronto. Il vetro V15, caratterizzato dal valor medio di profondità di scavo più elevato della serie, esibisce la trasmittanza diffusa più elevata e di conseguenza il valore del parametro di Haze più elevato, seguito dagli altri due vetri attaccati con HCl, il V16 ed il V17. Il vetro che presenta il più basso parametro di Haze è quello V13 cioè quello contraddistinto ma una minore disomogeneità di attacco.

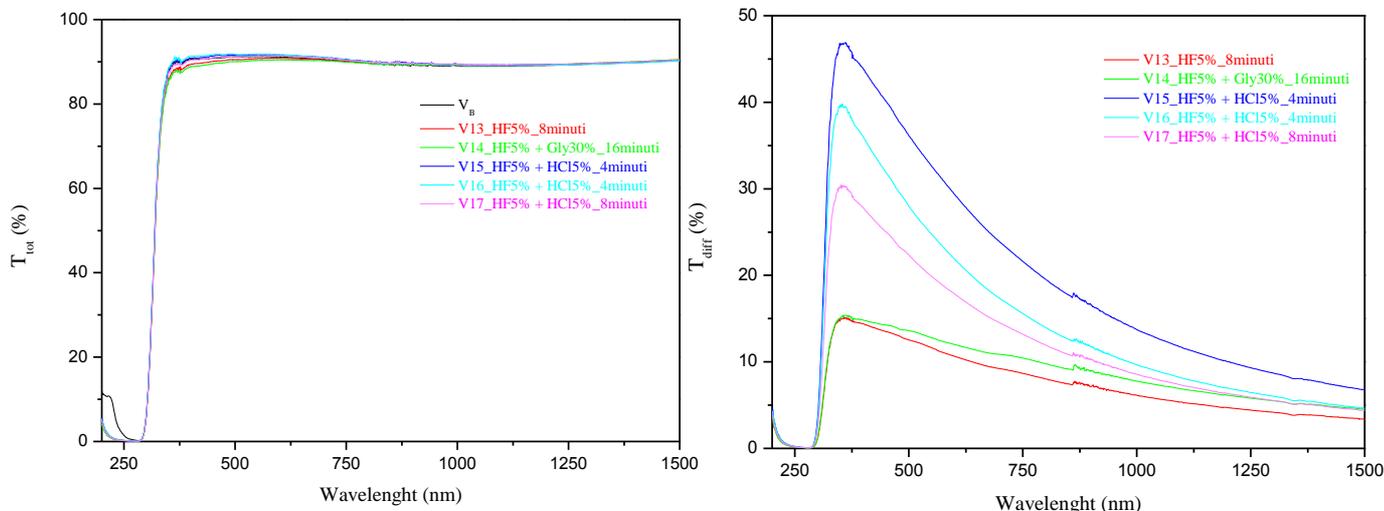


Figura 25. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} , (a sinistra) e diffusa, T_{diff} , (a destra) dei vetri della serie 3.

2.3 Deposizione di TCO su vetri testurizzati

In questo studio si è utilizzato come TCO l'ossido di zinco drogato con gallio (GZO). Film sottili di GZO sono stati depositati mediante sputtering magnetron planare operante in regime RF (MRC 643). Variando opportunamente i parametri di deposizione sono stati realizzati film di spessore diverso le cui caratteristiche sono riassunte nella Tabella 4.

Tabella 4. Caratteristiche dei film GZO ottenuti per sputtering.

Film di TCO	Potenza (W)	Spessore (nm)	R_{sh} (Ω /square)	$T^{(a)}$ (%)
GZO-4	750	800	14,0	79
GZO-6	930	700	14,5	79
GZO-13	930	800	10,6	79

^(a) Valor medio sull'intero intervallo del visibile

Sulla base della caratterizzazione riportata nella precedente sezione sono stati selezionati solo alcuni vetri su cui deporre lo strato di TCO. In particolare per la serie 2 si sono utilizzati i vetri V6, V9 e V11 e per la serie 3 si sono utilizzati i vetri V14, V16 e V17.

In Figura 26 sono riportate le microfotografie SEM dei dispositivi TCO/vetro testurizzato ottenuti depositando GZO-4 sui vetri V6, V9 e V11. Nella parte superiore della Figura 26 vengono riportate le superfici viste dall'alto mentre nella parte inferiore vengono riportate la vista in sezione laterale per evidenziare l'interfaccia GZO-4/vetro testurizzato.

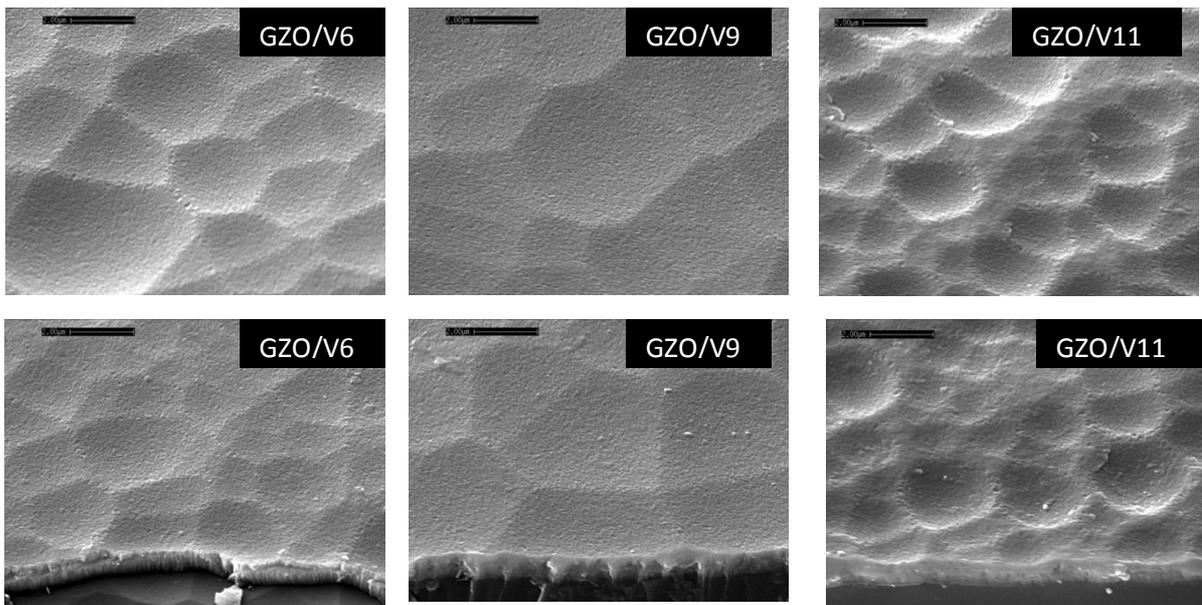


Figura 26. Immagini SEM della superficie testurizzata di strutture GZO-4/vetro testurizzato di tipo V6, V9 e V11. Nella parte superiore vista dall'alto, nella parte inferiore vista laterale.

La caratterizzazione ottica di tali dispositivi è stata eseguita mediante spettroscopia UV-VIS-NIR e le curve di trasmittanza totale sono illustrate in Figura 27 dove viene anche riportato l'andamento del fattore di Haze relativo all'intervallo spettrale del visibile. In Tabella 5 sono riassunte le caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche dei dispositivi ottenuti utilizzando vetri V6, V9 e V11 della serie 2.

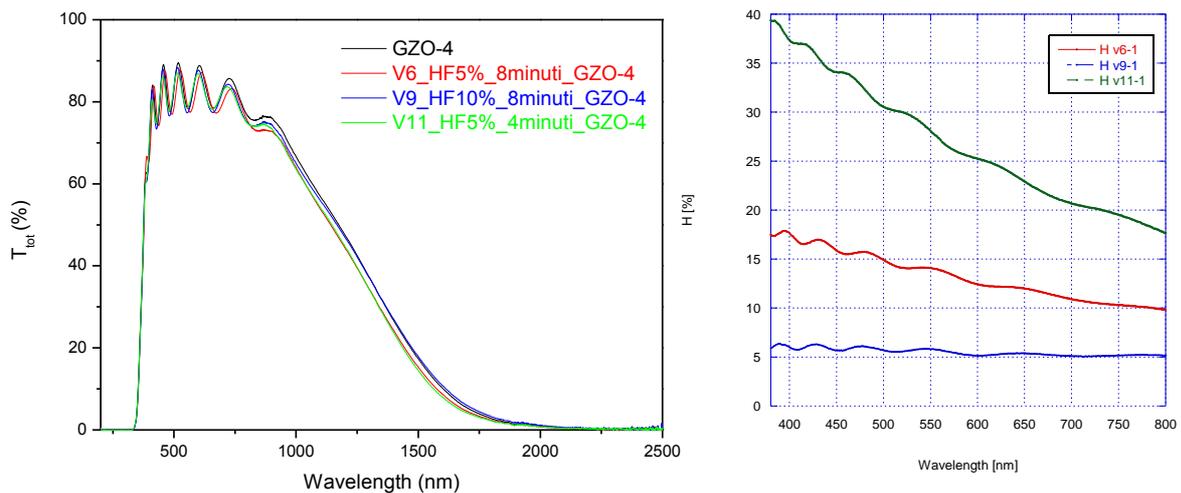


Figura 27. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} , (a sinistra) e andamento del fattore di Haze nell'intervallo spettrale del visibile (a destra) di strutture GZO-4/vetro testurizzato utilizzando i vetri V6, V9 e V11 della serie 2.

Si segnalano il valore elevato di T_{tot} in un ampio intervallo di lunghezze d'onda così come la presenza delle bande interferenziali dovute alla diffusione della luce provocate dalle superfici testurizzate.

Tabella 5. Caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche di strutture GZO-4/vetro testurizzato ottenuti utilizzando i vetrini V6, V9 e V11.

Film di TCO	Potenza (W)	Spessore (nm)	R _{sh} (Ω/sq)	T _{tot} ^(a) (%)	T _{diff} ^(a) (%)	H(λ) ^(b) (%)	H(λ) ^(c) (%)	RMS ^(b) (nm)	RMS ^(c) (nm)
GZO-4	750	800	14,0	79					
GZO-4/V6	750		13,0	78	10	15,5	13,5	76	69,3
GZO-4/V9	750		14,5	79	4,3	4,1	5,5	44,8	59,3
GZO-4/V11	750		13,5	78	21	29,4	27,4	97,5	80,8

^(a) Valor medio sull'intero intervallo del visibile; ^(b) valore del solo vetro; ^(c) valore della struttura GZO/vetro.

I dati riportati in Tabella 5 indicano che le caratteristiche delle strutture GZO/vetro riflettono quelle morfologiche dei vetri. Infatti il vetro V11, ottenuto utilizzando una modalità di attacco statica, presenta la rugosità media più elevata e di conseguenza la relativa struttura esibisce il fattore di Haze più elevato (27.4 %).

In Tabella 6, invece, sono riportati i risultati relativi alle strutture GZO/vetro ottenute utilizzando uno spessore di GZO inferiore pari a circa 700 nm (GZO-6).

Tabella 6. Caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche di strutture GZO-6/vetro testurizzato ottenuti utilizzando i vetri V6, V9 e V11.

Film di TCO	Potenza (W)	Spessore (nm)	R _{sh} (Ω/sq)	T _{tot} ^(a) (%)	T _{diff} ^(a) (%)	H(λ) ^(b) (%)	H(λ) ^(c) (%)	RMS ^(b) (nm)	RMS ^(c) (nm)
GZO-6	930	700	14,5	79					
GZO-6/V6	930		14,8	78	10	15,5	13,5	76	91,9
GZO-6/V9	930		15,3	79	4,3	4,1	5,5	44,8	60,3
GZO-6/V11	930		15,3	78	21	29,4	27,4	97,5	94,4

^(a) Valor medio sull'intero intervallo del visibile; ^(b) valore del solo vetro; ^(c) valore di strutture GZO/vetro.

I dati di Tabella 6 indicano che lo spessore inferiore dello strato di GZO non influenza le caratteristiche del dispositivo fatta eccezione per la rugosità media superficiale che presenta un modesto miglioramento rispetto ai dispositivi ottenuti con uno strato di GZO superiore.

Pertanto per le strutture GZO/vetro testurizzato ottenute utilizzando i vetri V14, V16 e V17 si è scelto di utilizzare per le condizioni di deposizione dello strato di GZO una potenza di 930 W al fine di realizzare comunque uno spessore di circa 800 nm.

La caratterizzazione ottica delle strutture che utilizzano i vetri V14, V16 e V17 della serie 3 è stata eseguita mediante spettroscopia UV-VIS-NIR e le curve di trasmittanza totale e diffusa sono illustrate in Figura 28, mentre in Tabella 7 sono riassunte le caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche di tali strutture.

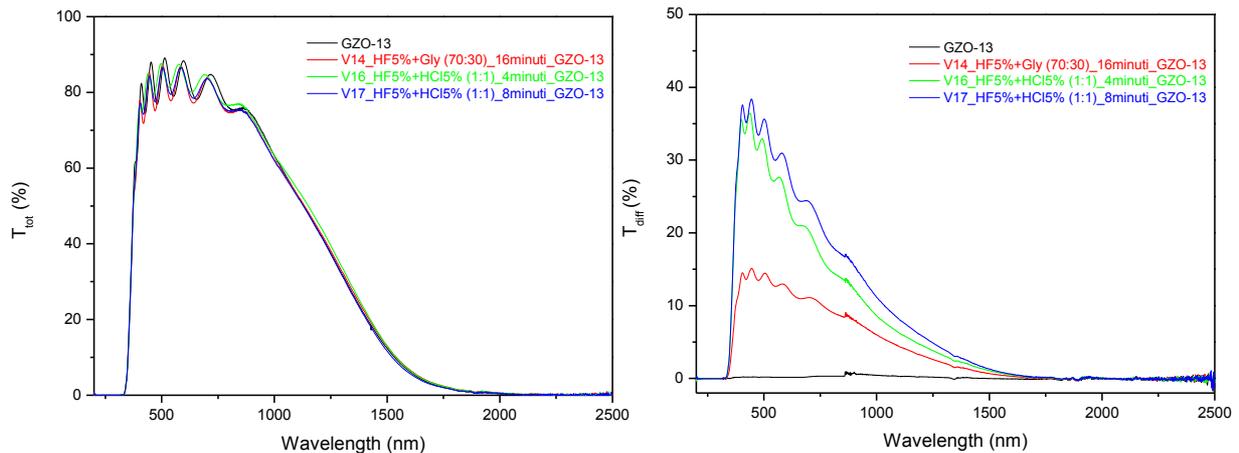


Figura 28. Spettri di trasmittanza totale, T_{tot} , (a sinistra) e diffusa, T_{diff} , (a destra) di strutture GZO-13/vetro testurizzato utilizzando i vetri di tipo V14, V16 e V17 della serie 3.

Tabella 7. Caratteristiche ottiche, morfologiche ed elettriche di strutture GZO-13/vetro testurizzato ottenuti utilizzando i vetri di tipo V14, V16 e V17.

Film di TCO	Potenza (W)	Spessore (nm)	R_{sh} (Ω/sq)	$T_{tot}^{(a)}$ (%)	$T_{diff}^{(a)}$ (%)	$H(\lambda)^{(b)}$ (%)	$H(\lambda)^{(c)}$ (%)	RMS ^(b) (nm)	RMS ^(c) (nm)
GZO-13	930	800	10,6	79					
GZO-13/V14	930		12,2	78	12	13,9	15,7	57,5	77,4
GZO-13/V16	930		13,0	79	25	26,7	32,3	82	78,5
GZO-13/V17	930		11,7	78	28	21,5	36,8	57,7	117

^(a) Valor medio sull'intero intervallo del visibile; ^(b) valore del solo vetro; ^(c) valore delle strutture GZO/vetro.

I risultati ottenuti indicano che la struttura che presenta la capacità più elevata di diffondere la luce è quella ottenuta utilizzando il vetro V17. La morfologia della superficie di questo provino è caratterizzata da una rugosità RMS buona (57,7 %) ma non elevata come quella del vetro V16 (82 %) come conseguenza del diverso valor medio della profondità di scavo che è più elevato per il vetro V16 (vedi Tabella 3). Tuttavia, come mostrato in Tabella 7, il valore di rugosità RMS della struttura GZO-13/V16 è inferiore a quello del solo V16 mentre il valore di rugosità RMS della struttura GZO-13/V17 è quasi il doppio rispetto a quello del solo vetro V17. Questi risultati suggeriscono di orientare la procedura di testurizzazione più all'ottenimento di superfici uniformemente attaccate a scapito della profondità di scavo.

3 Conclusioni

La ricerca aveva come obiettivo la messa a punto di una innovativa procedura di testurizzazione di substrati vetrosi per la realizzazione di strutture TCO/vetro testurizzato per il loro utilizzo come elettrodi frontali di celle fotovoltaiche a film sottile di silicio.

La procedura utilizzata si basa sulla reazione chimica tra l'acido fluoridrico ed il biossido di silicio, che costituisce il componente principale del substrato, e si caratterizza per la sua facilità realizzativa, per l'economicità e per la possibilità di poter essere scalabile a grandi dimensioni per un impiego di tipo industriale. Infatti questa reazione avviene facilmente a temperatura ambiente ed è catalizzata dagli acidi forti, per cui l'efficienza e la riproducibilità del processo di testurizzazione possono essere controllati mediante i parametri che governano la reazione chimica, soprattutto quelli cinetici. In particolare si è reso necessario controllare la reattività di HF in relazione alla composizione chimica del substrato e della soluzione acida iniziale al fine di ottenere una velocità di attacco uniforme e riproducibile del substrato.

L'attività sperimentale si è articolata nei seguenti punti: (a) individuazione preliminare del tipo di supporto vetroso; (b) scelta della metodologia di pretrattamento del substrato; (c) individuazione del tipo di processo di testurizzazione ed i reagenti e gli additivi più idonei ad esso; (d) ottimizzazione del processo.

Per garantire l'economicità del processo si sono utilizzati come substrati vetri commerciali tipo soda-lime per microscopia. Si sono esplorate varie procedure di lavaggio sia in modalità statica che dinamica, e l'ottimizzazione della procedura prevede l'utilizzo combinato di detergenti e di una soluzione alcalina di NaOH di concentrazione pari a 0,75M in modalità dinamica. L'ottimizzazione dei parametri di attacco è avvenuta modulando la concentrazione della soluzione di HF e la sua composizione mediante l'aggiunta di additivi quali glicerina ed acido cloridrico, i tempi e la modalità di attacco. L'incremento del tempo di attacco produce una omogeneizzazione della superficie testurizzata come conseguenza della diminuzione dei valori medi di profondità di scavo ed aumento dei valori medi della larghezza dello scavo sia a parità della concentrazione della soluzione di HF che della modalità di attacco. A parità del tempo di attacco, l'incremento della concentrazione di HF produce un attacco meno selettivo che origina scavi con profondità medie inferiori e larghezze medie superiori. Al contrario passando da una modalità di attacco dinamica (bagno ad ultrasuoni) a quella statica si ottiene un attacco molto più selettivo a parità di concentrazione della soluzione di HF caratterizzato da profondità di scavo maggiori e da larghezze medie di scavo inferiori. L'aggiunta di additivi quali la glicerina e l'acido cloridrico alla soluzione di HF migliora l'omogeneità dell'attacco producendo una testurizzazione della superficie molto uniforme.

Sono state realizzate diverse strutture TCO/vetro testurizzato depositando su alcuni dei vetri testurizzati film di GZO di diverso spessore (700 ed 800 nm) mediante sputtering in radiofrequenza. La rugosità e l'uniformità dei film di GZO sono fortemente dipendenti dalla morfologia del vetro sottostante mentre il diverso spessore dei film non sembra influenzare in modo significativo le caratteristiche ottiche ed elettriche delle strutture TCO/vetro. Utilizzando un film di GZO di spessore pari a 800 nm le strutture che presentano le caratteristiche ottiche più interessanti sono quelli realizzati su vetri testurizzati caratterizzati da un elevato grado di uniformità piuttosto che da un elevato grado di disomogeneità dell'attacco.

I risultati finora ottenuti dimostrano che la procedura di testurizzazione proposta è in grado di produrre i substrati testurizzati che consentono lo sviluppo di strutture idonee ad indurre fenomeni efficaci di diffusione della luce, sebbene il suo grado di ottimizzazione sia solo in una fase iniziale. Infatti esso può essere ampiamente implementato esplorando parametri di processo ed additivi diversi in una futura sperimentazione.

L'ulteriore ottimizzazione di questa procedura di testurizzazione, che è già contraddistinta da importanti caratteristiche di semplicità realizzativa e di elevata economicità, ed una sua implementazione in termini di scalabilità del processo a substrati di grandi dimensioni, consentirebbe una significativa innovazione nel campo della produzione e commercializzazione di elettrodi frontali ad alta efficacia di "light trapping" da utilizzare nell'industria del fotovoltaico a film sottile.

4 Riferimenti bibliografici

1. J. Krc, B. Lipovsek, M. Bokalic, A. Campa, T. Oyama, M. Kambe, T. Matsui, H. Sai, M. Kondo, M. Topic, Potential of thin-film silicon solar cells by using high haze TCO superstrates, *Thin Solid Films*, 518 (2010) 3054-3058.
2. S. Faÿ, L. Feitknecht, R. Schlüchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, "Rough ZnO Layers by LP-CVD Process and their Effect in Improving Performances of Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2960-2967.
3. M.L. Addonizio, C. Diletto, "Doping influence on intrinsic stress and carrier mobility of LP-MOCVD-deposited ZnO:B thin films", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 1488-1494.
4. D. Kim, I. Yun, H. Kim, "Fabrication of rough Al doped ZnO films deposited by low pressure chemical vapor deposition for high efficiency thin film solar cells", *Current Appl. Phys.* 10 (2010) S459-S462.
5. J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek, "TCO and light trapping in silicon thin film solar cells", *Solar Energy* 77 (2004) 917-930.
6. J. I. Owen, J. Hupkes, H. Zhu, E. Bunte, S. E. Pust, "Novel etch process to tune crater size on magnetron sputtered ZnO:Al", *Phys. Status Solidi A* 208 (2011) 109-113.
7. P. I. Widenborg and A. G. Aberle, "Polycrystalline Silicon Thin-Film Solar Cells on AIT-Textured Glass Superstrates", *Adv. Optoelectron.* 2007 (2007) 24584.
8. J. Wang, S. Venkataraj, C. Battaglia, P. Vayalakkara, and A. G. Aberle, "Analysis of Optical and Morphological Properties of Aluminium Induced Texture Glass Superstrates", *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 10NB08.
9. M.L. Addonizio, E. Gambale, A. Antonaia, "RF sputtered ZnO:Ga fabricated on textured glass", *Proceedings of 28th EUPVSEC*, 30 Oct-4 nov 2013 Paris-France, p.2592-2595. ISBN: 3-936338-33-7.
10. A. Somashekhar and S. O'Brien, "Etching SiO₂ Films in Aqueous 0.49% HF", *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2885-2891.
11. G. A. C. M. Spierings, "Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions", *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 6261-6273.

5 Abbreviazioni ed acronimi

AIT: Aluminium Induced Texture (testurizzazione indotta da alluminio)

AFM: Atomic Force Microscope (microscopia a forza atomica).

AP-CVD: Atmospheric Pressure - Chemical Vapor Deposition (deposizione chimica da fase vapore a pressione atmosferica)

EtOH: Alcol etilico anidro.

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

h: valore medio della profondità di scavo della superficie testurizzata.

H(λ): Haze Factor (Fattore di Haze).

l: larghezza media dello scavo della superficie testurizzata.

LP-CVD: Low Pressure-Chemical Vapor Deposition (deposizione chimica da fase vapore a bassa pressione)

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

R_{sh}: sheet Resistance (resistenza di strato).

SEM: Scanning Electron Microscope (microscopia elettronica a scansione).

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

TEA: Triethanolamine (trietanolamina).

TFSC: Thin Film Solar Cells (cella solare a film sottile).

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

6 Curriculum scientifico del gruppo di lavoro impegnato nell'attività

Il gruppo di ricerca coordinato dal prof. Antonio Aronne, operante presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università di Napoli Federico II, ha una consolidata esperienza nel campo della sintesi di materiali amorfi di tipo inorganico e ibridi, organico-inorganico e bio-organico-inorganico, ottenuti sia mediante innovative metodologie di sintesi da bassa temperatura (sol-gel) che attraverso procedure di sintesi tradizionali da alta temperatura (fusione e tempra di miscele di ossidi). L'ottimizzazione della procedura e del tipo di sintesi viene eseguita a seconda della diversa finalizzazione del materiale.

Materiali a diverso grado di porosità, in forma di film sottili trasparenti o polveri, sono stati ottenuti mediante sol-gel, che sono stati utilizzati come sensori, nano-catalizzatori eterogenei, elementi costitutivi di celle fotovoltaiche a film sottile.

Vetri e vetroceramici speciali sono stati ottenuti mediante fusione e tempra di miscele di ossidi al fine di studiare le relazioni che intercorrono tra le trasformazioni strutturali alla nanoscala (nanostructuring) della matrice amorfa e le proprietà ottiche non-lineari, quali la generazione di seconda armonica e l'amplificazione Raman.

Alcune delle più recenti pubblicazioni prodotte vengono di seguito elencate:

1. Sannino, Filomena; Pirozzi, Domenico; Vitiello, Giuseppe; D'Errico, Gerardino; Aronne, Antonio; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Oxidative degradation of phenanthrene in the absence of light irradiation by hybrid ZrO₂-acetylacetonate gel-derived catalyst", *Applied Catalysis, B: Environmental* 156-157 (2014) 101-107.
2. Chieffi, Gianpaolo; Di Girolamo, Rocco; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Fanelli, Esther; Lazzari, Massimo; De Rosa, Claudio; Auriemma, Finizia, "Rapid-flux-solvent-atmosphere method for tailoring the morphology of titania substrates over a large area via direct self-assembly of block copolymers", *RSC Advances* 4 (2014) 16721-16725.
3. Addonizio, Maria Luisa; Aronne, Antonio; Daliento, Santolo; Tari, Orlando; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent conductive films: The role of pH", *Applied Surface Science* 305 (2014) 194-202.
4. Sirleto, Luigi; Aronne, Antonio; Gioffre, Mariano; Fanelli, Esther; Righini, Giancarlo C.; Pernice, Pasquale; Vergara, Alessandro, "Compositional and thermal treatment effects on Raman gain and bandwidth in nanostructured silica based glasses", *Optical Materials*, 36 (2013) 408-413.
5. Micoli, L.; Bagnasco, G.; Turco, M.; Trifuoggi, M.; Russo Sorge, A.; Fanelli, E.; Pernice, P.; Aronne, A., "Vapour phase H₂O₂ decomposition on Mn based monolithic catalysts synthesized by innovative procedures", *Applied Catalysis, B: Environmental* 140-141 (2013) 516-522.
6. Tari, Orlando; Aronne, Antonio; Addonizio, Maria Luisa; Daliento, Santolo; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale, "Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: A critical approach", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 105 (2012) 179-186.
7. Aronne, Antonio; Sannino, Filomena; Bonavolonta, Serena R.; Fanelli, Esther; Mingione, Alessio; Pernice, Pasquale; Spaccini, Riccardo; Pirozzi, Domenico, "Use of a New Hybrid Sol-Gel Zirconia Matrix in the Removal of the Herbicide MCPA: A Sorption/Degradation Process", *Environmental Science & Technology*, 46 (2012) 1755-1763.
8. Fanelli, Esther; Giannetti, Claudio; Aronne, Antonio; Pagliara, Stefania; Esposito, Serena; Ferrini, Gabriele, "Influence of the Devitrification Mechanism on Second Harmonic Generation Efficiency and Transparency in Ba₂NaNb₅O₁₅ Nanostructures", *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 26874-26880.
9. Di Serio, Martino; Turco, Rosa; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio; Sannino, Filomena; Santacesaria, Elio, "Valuation of Nb₂O₅-SiO₂ catalysts in soybean oil epoxidation", *Catalysis Today* 192 (2012) 112-116.

10. Fanelli, Esther; Turco, Maria; Russo, Annamaria; Bagnasco, Giovanni; Marchese, Stefania; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "MnO_x/ZrO₂ gel-derived materials for hydrogen peroxide decomposition" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60 (2011) 426-436.
11. Esposito, Serena; Setaro, Antonio; Maddalena, Pasqualino; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Laracca, Marco, "Synthesis of cobalt doped silica thin film for low temperature optical gas sensor", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 60 (2011) 388-394.
12. Pernice, Pasquale; Sirleto, Luigi; Vergara, Alessandro; Aronne, Antonio; Gagliardi, Massimo; Fanelli, Esther; Righini, Giancarlo C., "Large Raman Gain in a Stable Nanocomposite Based on Niobiosilicate Glass", *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 17314-17319.
13. Aronne, A.; Fanelli, E.; Pernice, P.; Malvestuto, M.; Bergese, P.; Bontempi, E.; Colombi, P.; Depero, L. E.; Bignardi, L.; Giannetti, C.; Ferrini, G.; Parmigiani, F., "Local order and non-linear optical properties in bulk nanostructured niobiosilicate glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 1218-1222.
14. Sannino, Filomena; Pirozzi, Domenico; Aronne, Antonio; Fanelli, Esther; Spaccini, Riccardo; Yousuf, Abu; Pernice, Pasquale, " Remediation of Waters Contaminated with MCPA by the Yeasts *Lipomyces starkeyi* Entrapped in a Sol-Gel Zirconia Matrix", *Environmental Science & Technology*, 44 (2010) 9476-9481.
15. Esposito, Serena; Turco, Maria; Bagnasco, Giovanni; Cammarano, Claudia; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO₂ materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol", *Applied Catalysis, A: General*, 372 (2010) 48-57.
16. Pernice, P.; Paleari, A.; Ferraris, M.; Fokine, M.; Fanelli, E.; Lorenzi, R.; Spinolo, G.; Aronne, A., "Electric field induced structural modification and second order optical nonlinearity in potassium niobium silicate glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2578-2582.
17. Aronne, Antonio; Fanelli, Esther; Pernice, Pasquale; Peli, Simone; Giannetti, Claudio; Ferrini, Gabriele, "Crystallization and second harmonic generation in potassium-sodium niobiosilicate glasses", *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2796-2800.
18. Marenga, Elisa; Aruta, Carmela; Fanelli, Esther; Barra, Mario; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Sol-gel synthesis of nanocomposite materials based on lithium niobate nanocrystals dispersed in a silica glass matrix", *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 1229-1234.
19. Pirozzi, Domenico; Fanelli, Esther; Aronne, Antonio; Pernice, Pasquale; Mingione, Alessio, "Lipase entrapment in a zirconia matrix: Sol-gel synthesis and catalytic properties", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 59 (2009) 116-120.
20. Marenga, Elisa; Aruta, Carmela; Bontempi, Elza; Cassinese, Antonio; Colombi, Paolo; Depero, Laura E.; Pernice, Pasquale; Aronne, Antonio, "Novel sol-gel synthesis of transparent and electrically bistable LiNbO₃-SiO₂ nanocomposites thin films", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49 (2009) 106-111.